

C. N. E. A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 2	AÑO 1981

00.81.17
(03.81.00)
CNEA - NT - 14/81

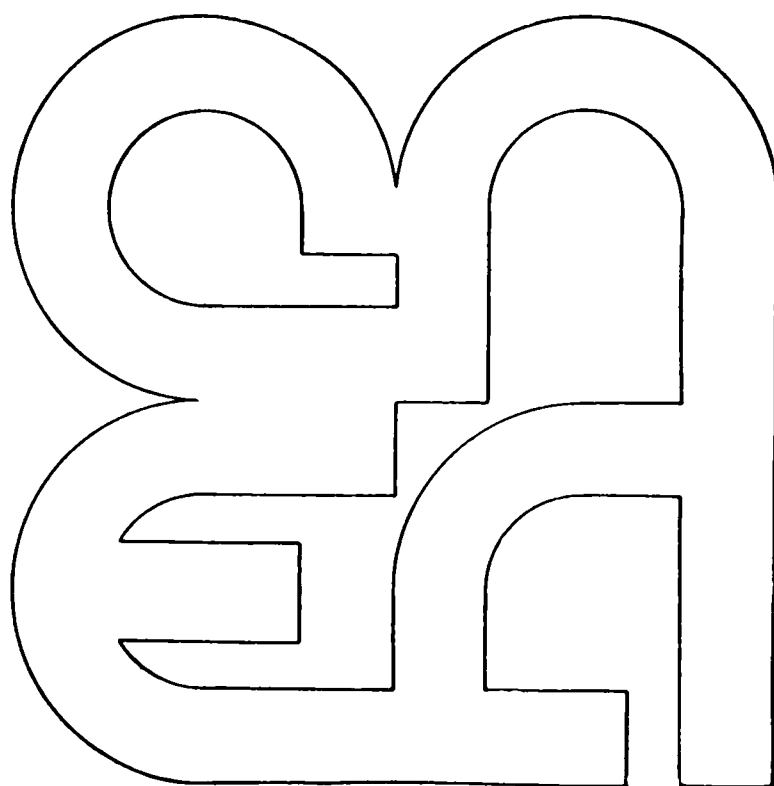
Departamento Química de Reactores

Informe de Actividades
1979 - 1980

Comisión Nacional
de Energía Atómica

Dirección de
Investigación y Desarrollo

Gerencia de
Investigaciones



BUENOS AIRES - FEBRERO 1981

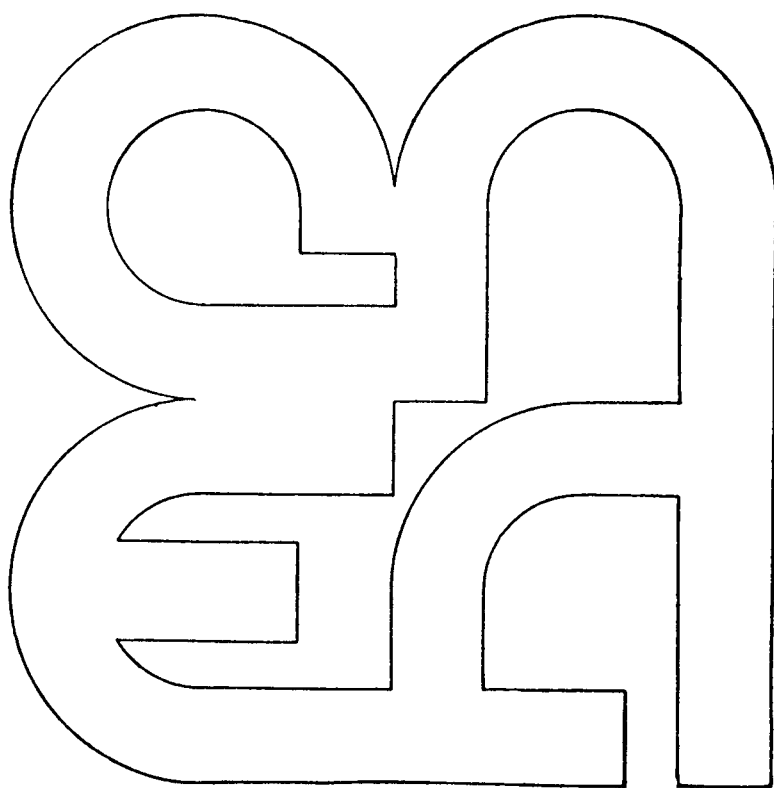
Departamento Química de Reactores

Informe de Actividades
1979 - 1980

Comisión Nacional
de Energía Atómica

Dirección de
Investigación y Desarrollo

Gerencia de
Investigaciones



INTRODUCCION

Este es el segundo Informe de Actividades del Departamento Química de Reactores, que fue creado el 9 de junio de 1976 y que tiene como objetivo fundamental el de resolver problemas químicos y fisicoquímicos que se presentan en el diseño y en la operación de Centrales Nucleares.

Durante el período (1979-1980), el Departamento consolidó algunas de sus líneas de investigación y descartó otras que no respondían a requerimientos de mediano alcance de las Centrales Nucleares. Esta selección pudo lograrse gracias a la modalidad de trabajo que el Departamento ha adoptado desde su creación, la de encarar problemas y proyectos vinculados directamente a las Centrales Nucleares, lo cual permite corregir en forma dinámica sus programas.

El Departamento continuó con sus líneas de investigación básica orientada en electrolitos, coloides, complejos y fenómenos de superficie, pues cree que es el medio más idóneo para formar personal altamente calificado que permitirá resolver los complejos problemas que surgen en las plantas. Siguiendo con esta filosofía, se inició la segunda fase de este proyecto, que consiste en enviar personal previamente entrenado, a Centros de Excelencia extranjeros por períodos largos, para completar su formación en áreas perfectamente definidas. En este contexto se envió a cinco profesionales a diversos Centros de Canadá, Estados Unidos de Norteamérica, Inglaterra y la República Federal Alemana.

En cuanto a los servicios que prestó el Departamento

merecen destacarse: la participación en el estudio de las Ofertas para la Central Nuclear Atucha II, la participación en la descontaminación de la bomba principal del circuito primario de la CNA I, el estudio y la implementación de la descontaminación del circuito primario de la CNA I por el método de ciclaje fisicoquímico.

Como en años anteriores, quisiera destacar el apoyo brindado al Departamento por diversos sectores de la CNEA, entre los que se encuentra el Departamento de Física y Radiobiología (Gerencia de Investigaciones), el Departamento de Materiales y Elementos Combustibles (Gerencia de Desarrollo), el Departamento de Prospectiva y Estudios Especiales y al personal de la Central Nuclear Atucha I.

Quisiera agradecer muy especialmente, el apoyo y la confianza brindada al Departamento por el Dr. H. Erramuspe, Director de Investigación y Desarrollo, al Dr. R. Cabrini, Gerente de Investigaciones, al Ing. J. Cosentino, ex Director de Centrales Nucleares y al Lic. H. Rapaport, Director de la CNA I.

También quisiera agradecer la tarea editorial de la Dra. S. Liberman, quien sin su esfuerzo hubiera sido imposible la preparación de este Informe, a las Sras. S. Steiner, H. Gancedo y O.M. de Orellano quienes realizaron la preparación del manuscrito con gran entusiasmo y dedicación y al Sr. A. Binda por haber aportado su valiosa experiencia durante la elaboración e impresión del mismo.

A.J.G. Maroto

INDICE

INVESTIGACION BASICA ORIENTADA

	página
1 Adsorción de cobalto por productos de corrosión sintéticos.....	1
2 La adsorción de ácido bórico sobre óxidos metálicos en suspensión acuosa.....	9
3 Propiedades electrocinéticas del dióxido de zirconio en agua.....	12
4 Influencia de la temperatura sobre las interfaces óxido metálico-agua.....	19
5 Estudio experimental de la deposición de óxidos de hierro sobre la superficie de elementos combustibles.....	23
6 Deposición de partículas de crud sobre los elementos combustibles: modelo para flujos turbulentos con barrera potencial.....	30
7 Caracterización y propiedades de magnetitas sintéticas.....	35
8 Obtención de hemtatita coloidal monodispersa...	42
9 Estudio de la wustita mediante técnicas electroquímicas de estado sólido.....	46
10 Aplicación de la técnica de difracción de electrones al estudio de óxidos delgados crecidos sobre hierro.....	52

11	Análisis de la microestructura de soldaduras de zircaloy 4 en vainas de elementos combustibles.	60
12	Estudio por SEM de una interfase soldada por explosión.....	67
13	Soluciones acuosas de hidróxido de litio a varias temperaturas: conductividad y coeficientes de actividad.....	74
14	Movilidades y pares iónicos en soluciones acuosas de Li B(OH)_4 y Na B(OH)_4 : un estudio conductimétrico.....	81
15	Determinación de conductividades de electrolitos a alta presión y temperatura: diseño del autoclave y ensayo a alta presión.....	87
16	Conductividad de soluciones acuosas de electrolitos en el rango de presiones entre 0,1 y 60 MPa.	93
17	Utilización de electrodos de Pt, $\text{H}_2(\text{g})/\text{H}^+$ y de Hg(l) , $\text{OHg(crist)}/\text{OH}^-$ para estudios termodinámicos de soluciones acuosas.....	99
18	Solubilidad de gases nobles en H_2O en el rango de temperaturas entre 300 y 600 K.....	105
19	Determinación de constantes de disociación de ácidos y bases débiles por un método simple empleando electrodos sensibles a iones.	111
20	Determinación de productos moleculares en la radiólisis del agua y soluciones acuosas.....	119
21	Transporte a través de membranas sintéticas.....	130
22	Poder protector de revestimientos orgánicos y sus propiedades como membranas.....	136
23	La cinética de la reacción heterogénea de hidracina con cromato de bario.....	137
24	Interacciones de la morfolina con iones metálicos entre el nitrato de cobre (II) y la morfolina....	142

25	Parámetros de activación de la reacción de nitroprusiato con amoníaco en medio acuoso.....	148
26	El mecanismo de las reacciones del ion nitroprusiato $(Fe(CN)_5NO)^{2-}$ con bases.....	152
27	Influencia de la carga del ligando en la cinética de acuación de iones pentacianoligandoferrato (II).....	154
28	La reacción de la cisteína con el ion pentaciano nitrosilferrato (II).....	160
29	Estudio cinético de la reacción de iodo con isonicotinoilhidracida.....	167
30	Complejos de derivados piridínicos de interés farmacológico y aminoácidos con iones metálicos.....	172
31	El intercambio iónico borato-oxhidrilo en resinas aniónicas fuertes de grado nuclear.....	177
32	Descomposición térmica de resinas de intercambio iónico.....	181
33	Aplicación de las resinas de intercambio iónico para la concentración de boro en soluciones acuosas.....	182
34	Filtración de suspensiones de magnetita a través de lechos granulares de grafito a temperatura ambiente.....	186
35	Influencia de la interacción superficial en el depósito de magnetita en filtros granulares de grafito.....	192
36	Efecto de la granulometría del lecho y morfología del depósito en la filtración de magnetita a través de lechos granulares de grafito.....	197

49	Un caudalímetro sencillo para registro continuo de flujos gaseosos.....	248
50	Diseño y construcción de un integrador para un espectrómetro de resonancia paramagnética.....	249

APENDICE

PERSONAL DEL DEPARTAMENTO QUIMICA DE REACTORES..	253
PUBLICACIONES.....	256
ASESORAMIENTOS Y PRESTACION DE SERVICIOS.....	268
SEMINARIOS.....	271
CURSOS Y CONFERENCIAS.....	272

INVESTIGACION BASICA ORIENTADA

1. ADSORCION DE COBALTO POR PRODUCTOS DE CORROSIÓN SINTETICOS.

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

El ^{60}Co es el radionucleído de más importancia en la generación de campos permanentes de radiación y en reactores nucleares. Dicho isótopo se encuentra normalmente asociado a partículas de crud que lo transportan y diseminan en los diversos componentes del circuito primario¹.

La primera etapa de interacción entre cobalto y magnetita involucra la adsorción del ión Co^{2+} y/o de sus especies de hidrólisis. En el presente trabajo se presentan datos sobre la influencia del pH del medio en la magnitud de la adsorción así como los cambios que introduce dicha adsorción en los parámetros que caracterizan la interfaz Fe_3O_4 -solución.

Parte experimental

La magnetita fue preparada siguiendo la técnica propuesta por Blesa et al² (método B). El óxido obtenido fue lavado repetidamente con agua de conductividad hasta que el pH del líquido sobrenadante no cambió en 10 lavados sucesivos ($\Delta\text{pH} < 0.1$), luego fue filtrado a través de filtros de acetato de celulosa de $0,45\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro de poro y secado en estufa de vacío durante 12 horas a $70 - 75^\circ\text{C}$. El óxido fue caracterizado por difracción de rayos X, microscopía electrónica y área superficial B.E.T.. Se obtuvieron partículas cúbicas de $0,26\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro promedio. El área específica B. E.T. de la magnetita obtenido fue $5.0\text{ m}^2/\text{g}$.

La magnitud de la adsorción de cobalto sobre la superficie de las partículas de magnetita fue determinada a través de mediciones químicas.

Aproximadamente 0,2 g de óxido fueron suspendidos en una solución de KNO_3 0,1 M y de concentración de cobalto y pH adecuados. Estas suspensiones se equilibraron a 30°C durante 60 minutos (ensayos preliminares mostraron que la velocidad con que el cobalto se adsorbe es rápida). Luego la magnetita fue filtrada a través de filtros de 0,1 μm de diámetro de poro y el pH de la solución en equilibrio fue determinado empleando un peachímetro Orion Ionanalyzer 901. La concentración de cobalto en equilibrio con el óxido fue determinada a través de la técnica fotocolorimétrica de la sal nitroso- R^3 . En todos los casos se realizaron experimentos blancos.

La influencia de la adsorción de cobalto sobre los parámetros que caracterizan la interfaz Fe_3O_4 -solución fue estudiada mediante técnicas de titulación potenciométrica y mediciones electrocinéticas.

Las titulaciones potenciométricas fueron realizadas empleando un titulador automático Mettler DK-10-DK11. Aproximadamente 2 g de magnetita fueron dejados equilibrar durante 90 minutos a la temperatura de trabajo (30°C) con una solución de concentración de cobalto determinada; posteriormente fueron titulados con KOH 0,1 M, el pH fue leído entre 45 y 60 minutos después de cada agregado de titulante. En todos los casos se realizaron curvas de titulación blanco y no se sobrepasó el pH de precipitación de hidróxido de cobalto. La fuerza iónica del medio fue mantenida constante con KNO_3 0,1 M.

La movilidad electroforética de las partículas de magnetita fue medida empleando un citoferómetro Karl Zeiss. El gradiente de potencial aplicado fue de 5 Volt/A y la temperatura se mantuvo constante en 25°C. La magnetita fue suspendida en soluciones de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ de distinta concentración y KNO_3 10^{-3} M (excepto en el caso de $(\text{Co}) = 10^{-3}$ M. El pH de estas suspensiones fue ajustado con KOH y HNO_3 ; luego fueron dejadas equilibrar durante la noche. Antes de medir la movilidad de las partículas se determinó el pH de las suspensiones empleando un peachímetro Orion Ionanalyzer 901.

En todos los casos se empleó agua de conductividad menor que 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y se usaron reactivos de grado analítico. Siempre se tuvo especial cuidado en mantener atmósfera de nitrógeno (libre de CO_2) sobre las suspensiones.

Los electrodos fueron calibrados a la temperatura de trabajo con buffers Orion y el pH fue medido con un error de $\leq 0,02$ unidades.

Resultados y discusión

El efecto de pH del medio en la magnitud de la adsorción de cobalto sobre la superficie de las partículas de magnetita es ilustrado en la Figura 1, donde se muestra la variación de la adsorción en función del pH a concentración inicial de cobalto y concentración de área constantes. La flecha mostrada en la Figura indica el pH de precipitación del hidróxido de cobalto en esas condiciones. En esta Figura se puede apreciar un abrupto incremento en la magnitud de la adsorción cuando el pH del medio varía en aproximadamente una unidad, mientras que a valores menores que ese rango (7-8) esta es prácticamente nula y a valores más alcalinos se mantiene en el 100 %. Por encima de pH = 8,58 es imposible distinguir entre precipitación y adsorción, sin embargo la Figura 1 muestra claramente que la adsorción máxima puede lograrse a valores de pH menores que el indicado por la flecha.

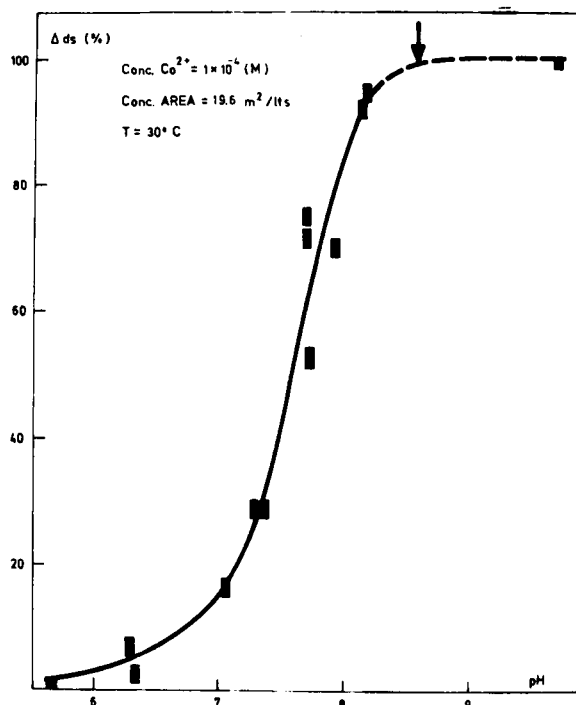


Figura 1.- Porcentaje de adsorción en función del pH.

En la Figura 2 se ilustra la dependencia de la adsorción con la concentración de cobalto en equilibrio a pH constante ($7,00 \pm 0,02$). Nótese que el intervalo estudiado no se observa la presencia del plateau característico de la saturación de la superficie, obteniéndose valores de densidad de adsorción superiores al valor que corresponde a una monocapa de iones Co^{2+} totalmente hidratados ($4,12 \times 10^{-4} \mu \text{ moles/cm}^2$).

Los resultados aquí presentados concuerdan satisfactoriamente con los publicados para el caso de magnetita y otros óxidos metálicos⁴⁻⁷, en donde el intervalo de pH en el cual se produce el abrupto incremento de adsorción de cobalto se encuentra entre valores de pH 6 y 8. Por otra parte la tendencia que presenta la adsorción de cobalto (Figura 1) también la presentan otros iones hidrolizables^{7,8}, mostrando que el incremento de la adsorción tiene lugar a aproximadamente dos unidades de pH por debajo del primer pK de hidrólisis. De lo aquí presentado se aprecia que la adsorción de cobalto y otros iones hidrolizables está gobernada por la facilidad con que estos iones originan productos de hidrólisis independientemente de las propiedades de la interfaz óxido-solución; de este modo se llegó a postular que la especie que promueve la adsorción de cobalto sobre óxidos es $\text{Co}(\text{OH})^+_{3,6}$; de todos modos la adsorción de las especies Co^{2+} y probablemente $\text{Co}(\text{OH})_2^0$ no debe ser despreciada.

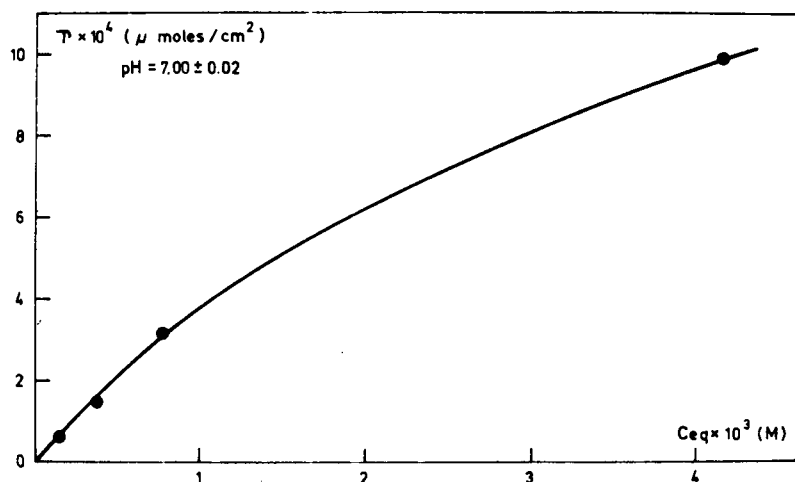


Figura 2.- Isoterma de adsorción de Co(II) sobre Fe_3O_4 .

La variación de la densidad de carga superficial de magnetita con el pH del medio se muestra en la Figura 3 para tres concentraciones de cobalto. En esta Figura puede verse un desplazamiento del punto de carga cero (pH pcc), pH en el cual $\sigma_s = 0$, hacia valores de pH más ácidos conforme se incrementa la concentración de cobalto, lo que también produce un incremento en la velocidad de generación de carga superficial negativa, concordando con las medidas directas de adsorción. El desarrollo de esta carga negativa indica la presencia de un exceso de carga positiva en el plano de Stern donde se sitúan los iones adsorbidos, esto último también es sostenido por los resultados obtenidos a través de movilidades electroforéticas, los que son mostrados en la Figura 4.

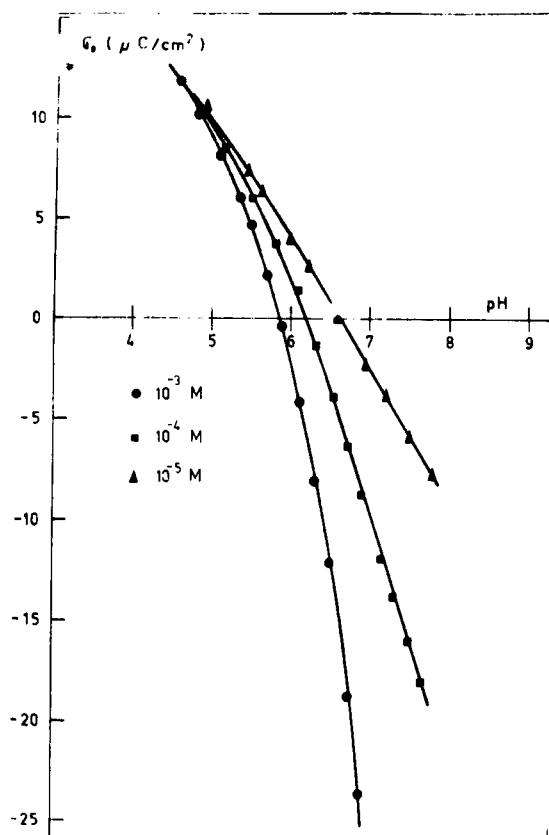


Figura 3.- Carga superficial de Fe_3O_4 en presencia de $\text{Co}(\text{II})$.

En esta Figura se muestra como referencia la curva obtenida en ausencia de cobalto, y pueden notarse con facilidad los cambios que intro-

duce la adsorción de cobalto en el comportamiento de la interfaz Fe_3O_4 -solución. La forma de las curvas mostradas corresponde al efecto competitivo entre las fracciones de superficie libre y aquella recubierta por $\text{Co}(\text{OH})_2$; debe notarse que el punto isoeléctrico de magnetita se desplaza hacia valores de pH próximos a 10 valor cercano al punto isoeléctricos de $\text{Co}(\text{OH})_2$ (pH pcc = 11,5)¹⁰.

Lo aquí presentado muestra claramente la fuerte adsorción de cobalto sobre la superficie de las partículas de magnetita, lo que introduce cambios notables en las propiedades de la interfaz Fe_3O_4 -solución, cuya capa difusa tiende a comportarse de igual manera que la de la interfaz $\text{Co}(\text{OH})_2$ -solución.

Una de las posibles consecuencias de la adsorción de $\text{Co}(\text{II})$ serían posibles cambios en la adhesión de partículas de magnetita a una superficie de dióxido de circonio

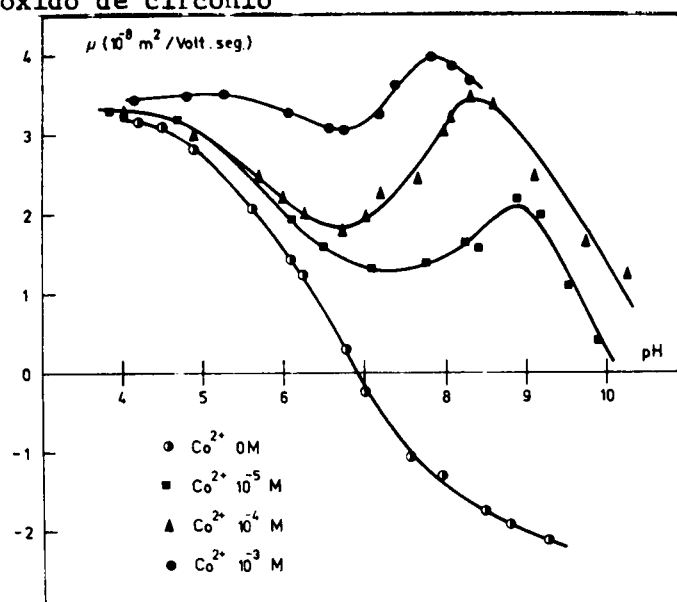


Figura 4.- Movilidad electroforética de Fe_3O_4 en presencia de $\text{Co}(\text{II})$.

En la Tabla se presentan los valores de la energía de interacción entre partículas-superficie calculadas según el modelo de interacción DLVO propuesto por Maroto¹¹ en presencia de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 10^{-5} \text{M}$ y en ausencia de este. Puede notarse como la presencia de cobalto favorece la adhesión; de todos modos lo presentado en la Tabla es sólo especulativo ya que la presencia

de cobalto en el medio debe también alterar las propiedades de la interfaz ZrO_2 -solución.

Tabla

pH	V_t	$V_t (\text{Co} = 10^{-5} \text{ M})$	
6.00	-82.4	-71.9	$h = 10 \text{ nm}$
7.00	-113.3	-169.9	$I = 10^{-3} \text{ M}$
8.00	-46.6	-218.0	$H = 1.3 \times 10^{12} \text{ erg.}$
9.00	-19.2	-297.1	

Sin embargo, en reactores nucleares no son esos cambios los más importantes ya que las concentraciones de Co (II) son sumamente bajas y no cabe esperar cambios grandes en los valores de V_t ; en cambio los fenómenos de adsorción son de gran importancia, en la comprensión de las etapas de formación de fases tipo espinel de $\text{Co Fe}_2\text{O}_4$, sustancia que se cree representa la forma química del ^{60}Co en los reactores.

- 1.- P Cohen; "Water Coolant Technology of Power Reactors", Gordon and Breach Sci. Pub. New York 1969.
- 2.- A.E. Regazzoni, G.A. Urrutia, M.A.Blesa y A.J.G. Maroto; J. Inorg. Nucl. Chem. (en prensa).
- 3.- A. Vogel "Química Analítica Cuantitativa" Vol. II, Kapeluz, Buenos Aires, 1960.
- 4.- P.H. Tewari, A.B. Campbell, W.Lee; Can. J. Chem., 50, 1642 (1972).
- 5.- P.H. Tewari, R.H. Tuxworth, W. Lee; Proc. Symp. "Oxide-Electrolyte Interface" 91 (1973).

- 6.- P.H. Tewari, W. Lee; J. Colloid Interface Sci. 52, 77 (1975).
- 7.- R.O. James, T.W. Healy; J. Colloid Interface Sci. 40 (1972).
- 8.- D. G. Kinniburgh, M.L. Jackson, J.K. Syers; Soil Sci. Soc. Amer. J. 40 796 (1976).
- 9.- P.H. Tewari, N.S. McIntyre; AIChE Symp. Ser. 71, 134 (1975).
- 10.- G.A. Parks; Chem. Revs. 65, 177. (1965).
- 11.- A.J.G. Maroto, M.A. Blesa, S.I. Passaggio y A.E. Regazzoni; "International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems" BNES, 1980
pág. 177.

2. LA ADSORCION DE ACIDO BORICO SOBRE OXIDOS METALICOS EN SUSPENSION ACUOSA.

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

Cuando se estudió la factibilidad del empleo de BO_3H_3 para control de reactividad¹ en reactores de agua presurizada con uranio enriquecido, se intentó determinar la adsorción de BO_3O_3 sobre óxidos simples de hierro y mixtos tipo ferritas². Los resultados fueron negativos, demostrándose así que en ese tipo de reactores la importancia de la adsorción era despreciable.

En reactores PHWR, como la C.N. Atucha I y II, la adsorción de BO_3H_3 sería un inconveniente mucho más serio, dado el escaso margen de exceso de reactividad de los mismos. Por ello, se decidió caracterizar en detalle dicha adsorción sobre Fe_3O_4 (crud) y sobre ZrO_2 (superficie de los elementos combustibles).

Por otro lado interesaba conocer en general las características generales de los fenómenos de adsorción sobre estas superficies, de iones sencillos³, de iones hidrolizables como el Co(II) ⁴, de compuestos inorgánicos sencillos como el H_3PO_4 ⁵, y de moléculas orgánicas quelantes como el EDTA⁵.

Experimental

Se determinaron las curvas de movilidad electroforética de ambos óxidos en presencia de cantidades variables de H_3BO_3 empleando un citoferómetro Karl Zeiss, según técnica detallada en trabajos previos³.

Los valores de densidad de carga superficial (σ_o) se determinaron por el método de las titulaciones rápidas de Breewsmay Lyklema⁶ según de-

talles dados en otros trabajos³.

Las determinaciones químicas se llevaron a cabo equilibrando durante dos horas cantidades definidas de óxido con volúmenes fijos de soluciones de H_3BO_3 de concentración conocida (entre 10^{-1} y $10^{-4}M$). Por filtración a través de membranas de nitrato de celulosa se separaba una alícuota de la solución límpida, en la que se valoraba H_3BO_3 por la técnica usual.

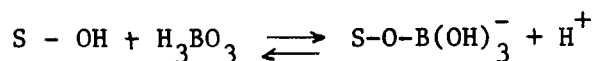
Resultados y Discusión

Los resultados de valoración química de H_3BO_3 sobre las soluciones equilibradas señalaron que la adsorción es en todos los casos menor que el 1% (indetectable por este método).

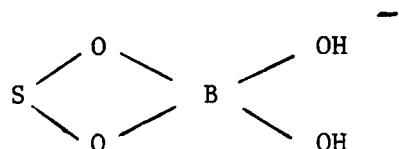
En cambio, la curva de movilidad electroforética se desplaza claramente hacia valores más bajos de pH, indicando una interacción en el plano de Stern que implica liberación de protones (ver Figura 1).

Un fenómeno similar ocurre con la densidad de carga σ_0 en el plano superficial: el punto de carga cero se desplaza también hacia el lado ácido (ver Figura 2).

Normalmente, la adsorción de aniones en el plano de Stern va acompañada por la adsorción de protones en el plano superficial, por lo que el punto isoeléctrico y el punto de carga cero se desplazan en direcciones opuestas. Dado que esto no ocurre en los sistemas estudiados, queda demostrado que el fenómeno responsable de los cambios observados es una esterificación superficial:



similar a la que ocurre en medios homogéneos con polialcoholes⁷. (es posible que en la interacción intervenga más de un sitio superficial, generando, por ejemplo grupos



Dado este mecanismo de interacción es razonable esperar para la constante del equilibrio (1) un valor mayor cuando se trabaja con ZrO_2 , y esto se observa en la realidad a través de un mayor desplazamiento. En cuanto al valor absoluto de las cantidades adsorbidas, éste es muy pequeño por lo que no puede crear problemas en la operación de reactores del tipo PHWR.

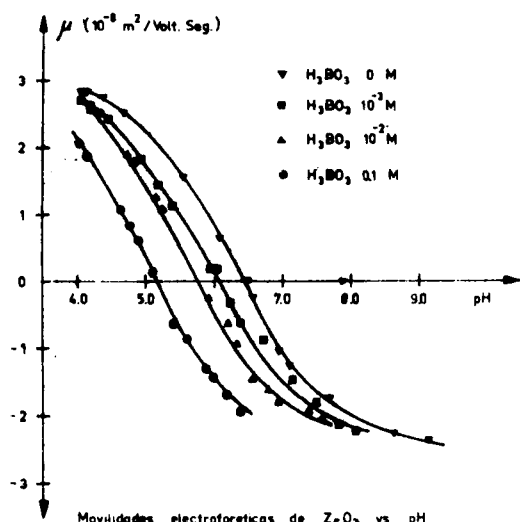
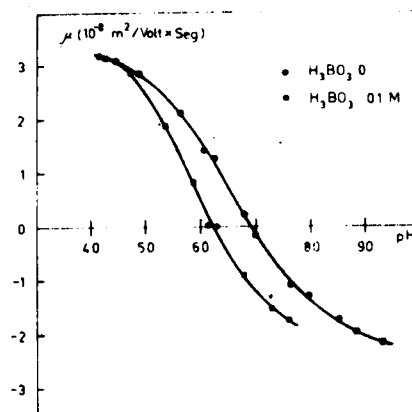


Fig 1 A Movilidades electroforéticas de ZrO_2 vs pH en presencia de KNO_3 10^{-3} M y H_3BO_3



MOVILIDADES ELECTROFORETICAS DE Fe_2O_3 vs pH EN PRESENCIA DE H_3BO_3 y KNO_3 10^{-3} M

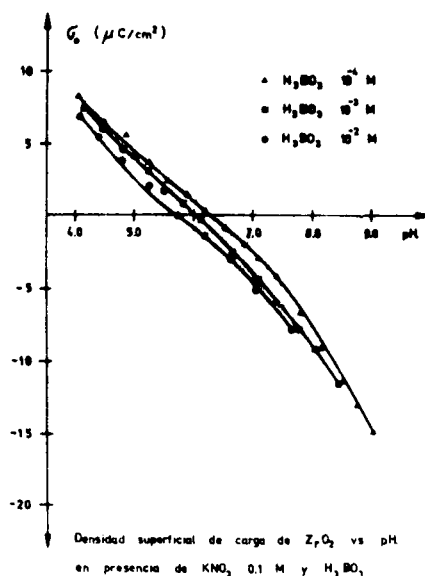


Fig. 2

3. PROPIEDADES ELECTROKINETICAS DEL DIOXIDO DE ZIRCONIO EN AGUA.

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

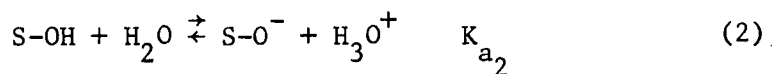
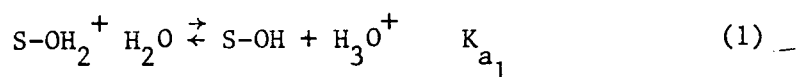
Uno de los mecanismos más importantes que gobiernan el crecimiento del campo de radiación en centrales nucleares, es el transporte de productos de corrosión a través del circuito primario y en particular la deposición y liberación de estos productos de las vainas de Zircaloy que recubren los elementos combustibles.

Entre las distintas formas en que este problema fue encarado figura el modelo de interacción de dobles capas eléctricas (DLVO) entre partícula superficie propuesto por Maroto¹.

Se ha demostrado que las vainas de Zircaloy están recubiertas por una capa de ZrO_2 , de aquí la importancia del estudio y caracterización de la interfaz ZrO_2 /solución acuosa, cuyas propiedades gobiernan en parte las interacciones partícula-superficie.

Un esquema de la doble capa se presenta en la Figura 1 según el modelo de disociación de grupos superficiales propuesto por James², donde ψ_0 , σ_0 ; ψ_β ; ψ_δ son el potencial y la densidad superficial de carga en los planos superficial, de Stern y de Gouy-Chapman respectivamente. En esta Figura también se muestra el perfil del potencial en función de la distancia a la superficie.

El plano superficial, es el plano en donde se encuentran los grupos superficiales OH hidrolizables, que son los que dan origen a la carga de la superficie. La existencia de estos grupos fue determinada por estudios de absorción en el infrarrojo y su densidad superficial puede ser determinada a través de medidas de intercambio de tritio, adsorción y desorción de agua entre otros métodos. Del esquema de disociación de grupos superficiales,



$$K_{a_1} = \frac{a_{\text{S-OH}} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{S-OH}_2^+}} \exp(-e_0 \psi_0 / KT) \quad (1')$$

$$K_{a_2} = \frac{a_{\text{S-O}^-} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{S-OH}}} \exp(-e_0 \psi_0 / KT) \quad (2')$$

puede verse que la existencia de grupos cargados depende fuertemente del pH de la solución. El estado de carga de la superficie (σ_0) está dado por el balance de los grupos superficiales cargados, por lo tanto existirá un pH característico llamado Punto de Carga Cero donde el valor de dicho balance es nulo. En ausencia de adsorción específica este pH es también el Punto Isoeléctrico, que es el punto donde el potencial Zeta(ζ) es cero.

El plano de Stern, está situado a una distancia β del plano superficial y es ésta la distancia de máxima aproximación de los contraiones y/o de los iones que se adsorben específicamente. Su densidad de carga está dada por el balance de las cargas de dichos iones. Este plano define junto al superficial una zona de permitividad ϵ_1 y de capacidad c_1 .

El plano de Gouy-Chapman, está situado a una distancia δ del plano superficial, a partir de la cual la doble capa se comporta siguiendo el modelo de la doble capa difusa. Este plano y el de Stern definen una zona de permitividad ϵ_2 y capacidad c_2 .

Por último, existe un plano dentro de la capa difusa, muy próximo al de Gouy-Chapman que define una superficie de cizalla que separa la parte fija de la móvil de la doble capa, donde el potencial es ζ . Este potencial es accesible a través de la medida de cualquier propiedad electrocinética (movilidad electroforética, como en el presente trabajo, potencial de flujo, etc.).

Experimental

El ZrO_2 empleado fue provisto por el INVAP. Este fue lavado repetidamente y secado a 80°C . Su area B.E.T. es de $5.72 \text{ m}^2/\text{gr}$. y el diámetro promedio de sus partículas (determinado por microscopía electrónica) es de $0.18 \mu\text{m}$.

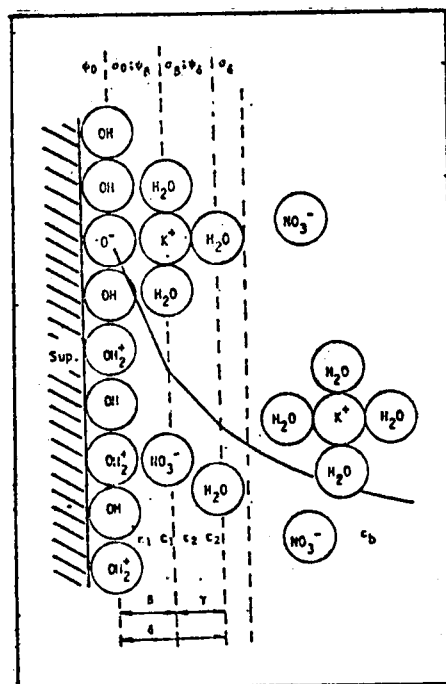


Figura 1.- Esquema de la doble capa eléctrica.

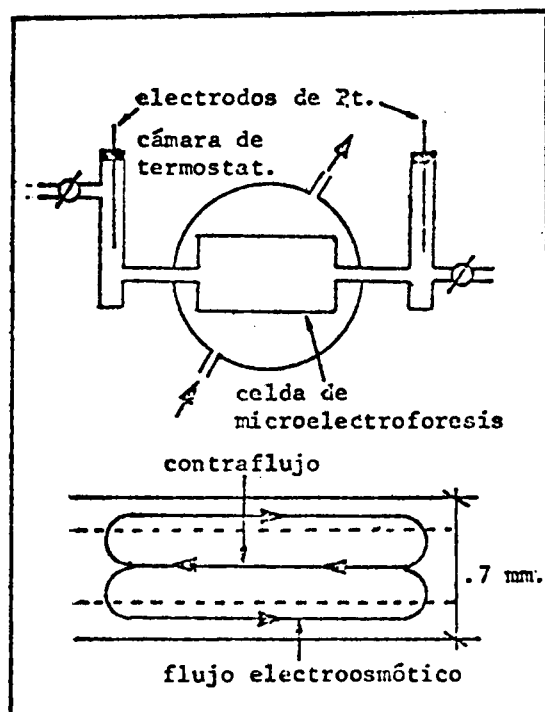


Figura 2.- Esquema de la celda de medición electroforética.

El ZrO_2 fue suspendido en H_2O , KCl , KNO_3 , KClO_4 10^{-3} M. El pH de las suspensiones fue ajustado con KOH y el ácido correspondiente, y fueron dejadas equilibrar durante toda la noche. En todos los casos se empleó agua de conductividad y reactivos de grado analítico; se tuvo especial cuidado para evitar la carbonatación de las suspensiones durante la manipulación de las mismas.

El pH medido con un error de 0.02 unidades, empleando un peachímetro digital Orion 801.

Para las medidas de movilidad electroforéticas se empleó un citóferómetro Karl Zeiss provisto de una celda termostatzada de microelectroforesis sección rectangular, cuyo esquema se muestra en la Figura 2.

En esta muestra también un corte visto desde arriba, donde se ven las líneas de flujo de la solución. El flujo electroosmótico creado sobre la superficie de la celda al aplicar un campo eléctrico genera un flujo en sentido contrario (al ser este un sistema cerrado), por lo que se hace necesario para determinar la verdadera movilidad electroforética localizar los planos donde el flujo neto es cero (representados en la Figura como líneas de puntos), cuya ubicación es función de la geometría y de las dimensiones de la celda.

El gradiente de potencial aplicado fue del orden de 5 Volt/cm, y la temperatura mantenida en 25°C .

La movilidad electroforética fue tomada como el promedio de 30 pares de lecturas realizadas alternando la polaridad.

Resultados y discusión

En la Figura 3 se muestran las curvas de la movilidad electroforética en función del pH para el agua y los distintos electrolitos estudiados. Como puede verse de esta, el punto isoeléctrico se encuentra a $\text{pH}=6.50$ para todos los casos presentados. Esto nos permite concluir que los electrolitos estudiados se comportan como indiferentes. En esta Figura, también puede verse el efecto de las contracciones cuando la superficie está positivamente cargada. La mayor movilidad se encuentra en suspensiones de KCl , siguiendo la

la secuencia $KCl > KNO_3 > KClO_4$.

Ahmed³ en un estudio de adsorción de iones determinantes del potencial (H^+ y OH^-) en la interfase ZrO_2/KNO_3 reporta la adsorción específica del ión NO_3^- . Si este fuera el caso cabría esperar un desplazamiento de la curva de movilidad en presencia de KNO_3 hacia valores de pH más ácidos, lo cual claramente no ocurre en el presente trabajo.

Tewari⁴ reportó un valor de punto isoeléctrico de 6.80 en KNO_3 10^{-2} M., el cual está en buen acuerdo con el aquí obtenido. Los valores de movilidad electroforética reportados por este autor en la zona ácida son compatibles con los nuestros, sin embargo y teniendo en cuenta que el valor absoluto de la movilidad disminuye con el aumento de la fuerza iónica del medio, obtiene valores llamativamente superiores en la zona de carga negativa; de cualquier modo esta diferencia puede asociarse a la presencia de impurezas, o al pretratamiento de la superficie.

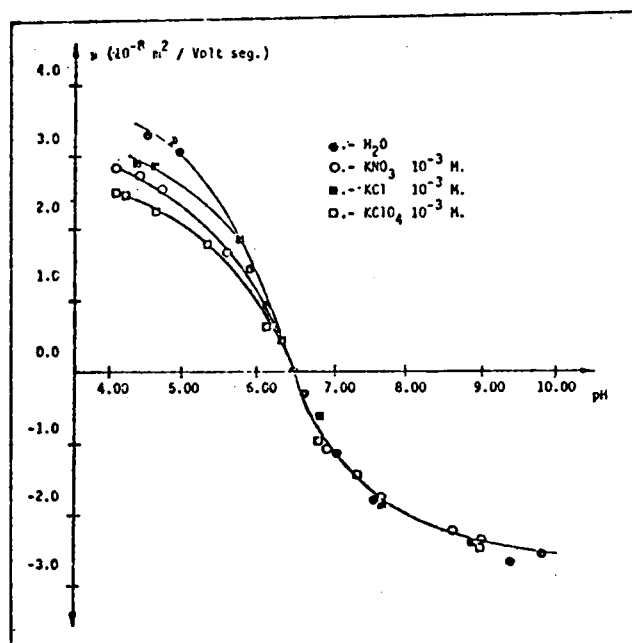


Figura 3.- Movilidades electroforéticas en función del pH.

En la Tabla 1 se presentan los parámetros electrocinéticos obtenidos para la interfase $\text{ZrO}_2/\text{KNO}_3$ 10^{-3} M.

Tabla 1

Parámetros electrocinéticos de la interfase $\text{ZrO}_2/\text{KNO}_3$ 10^{-3} m.			
pH	μ ($10^{-8}\text{m}^2/\text{V}.\text{seg.}$)	ζ (mV.)	σ_δ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
4.06	2.85	48.3	0.40
4.38	2.73	46.0	0.37
4.69	2.50	41.6	0.33
5.54	1.55	24.4	0.18
6.51	0.00	0.0	0.00
6.95	-1.08	-16.7	-0.12
7.73	-1.74	-27.8	-0.21
8.65	-2.26	-37.0	-0.29
9.09	-2.35	-38.5	-0.30

Para el cálculo del potencial ζ se empleó el tratamiento propuesto por Wiersema⁵, en donde se tienen en cuenta el efecto de relajación y conductancia superficial de la doble capa. Para el cálculo de la densidad de carga en el plano de cizalla se siguió el tratamiento de la doble capa difusa de Gouy-Chapman⁶.

Los datos así obtenidos permiten calcular adecuadamente la interacción de partículas de magnetita con la superficie de los elementos combustibles, de esa manera se puede corroborar experimentalmente la validez de los resultados previos¹ que indican como varía con el pH la barrera que se opone a la deposición de partículas.

- 1.- Passaggio, S.I.; Blesa, M.A.; Maroto, A.J.G.; Actas VII Reunión A.A.T.N., San Rafael, 1978.
- 2.- Davis, J.A.; James, R.O.; Leckie, J.O.; Colloid and Interface Sci. 63, 480 (1978).

- 3.- Ahmed, S.M.; Can. J. Chem. 44, 1663 (1966).
- 4.- Tewari, P.H.; Tuxworth, R.H.; Lee, W.; Proc. Symp. Oxide/Electrolyte Interface (1973).
- 5.- Wiersema, P.H.; Loeb, A.L.; Overbeek, J. Th. G.; J.Colloid and Interface Sci. 22, 78 (1966).
- 6.- Overbeek, J. Th. G.; "Colloid Science" Krut H.R. ed. vol. 1 Elsevier Pub. (1952).

4. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LAS INTERFACES OXIDO METALICO-AGUA.

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

El análisis de los fenómenos coloidales que intervienen en la deposición de partículas suspendidas en fluídos a altas temperaturas y presiones requiere la determinación de parámetros tales como densidad de carga superficial, potenciales zeta, etc, en las condiciones de trabajo. Se presentan aquí los resultados obtenidos mediante titulaciones potenciométricas de suspensiones acuosas de magnetita de circonio en el intervalo de temperatura 25 - 80°C.

Los resultados obtenidos se presentan gráficamente en las Figuras 1 y 2. En ellas se presenta la densidad de carga superficial determinada a partir de los datos experimentales en función del pH del medio. La Figura 1 corresponde al dióxido de circonio y la Figura 2 a la magnetita.

En las Figuras se ha incluido la representación de las densidades de carga en función de la diferencia $\text{pH} - \text{pH}_{\text{pcc}}$ para varias temperaturas, donde pH_{pcc} es el pH del punto de carga cero.

Los aspectos mas salientes son:

- 1.- El pH_{pcc} se desplaza hacia valores más bajos al aumentar la temperatura. En el caso del dióxido de circonio el desplazamiento es igual al que sufre $(1/2) \text{pK}_W$, de forma que la diferencia $(1/2) \text{pK}_W - \text{pH}_{\text{pcc}}$ permanece constante en el intervalo de medición. Para la magnetita en cambio dicha diferencia aumenta con la temperatura.
- 2.- La densidad de carga superficial de ambos óxidos, a un dado pH aumenta al aumentar la temperatura.
- 3.- Como era de esperar, la densidad de carga superficial aumenta al aumentar la concentración de electrolitos en el medio.

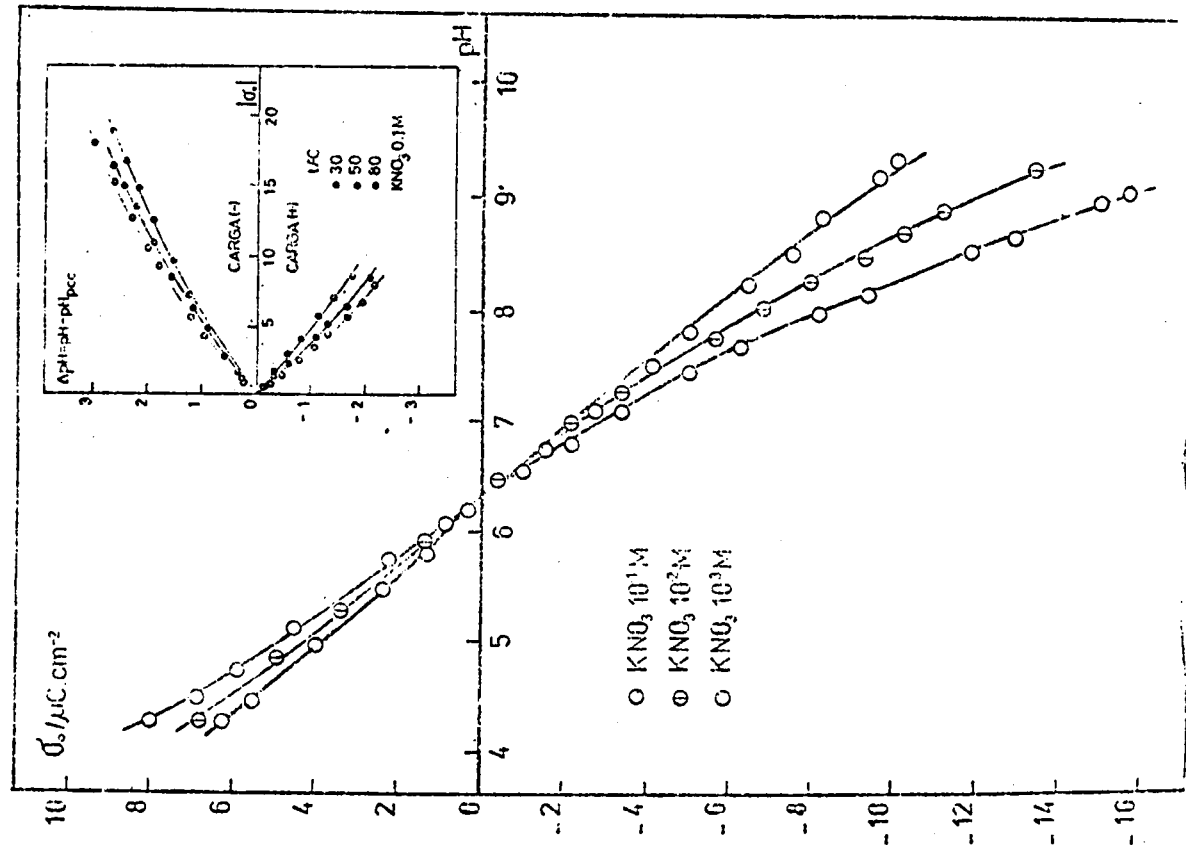


Figura 1.- Titulación de suspensiones de ZrO_2 .

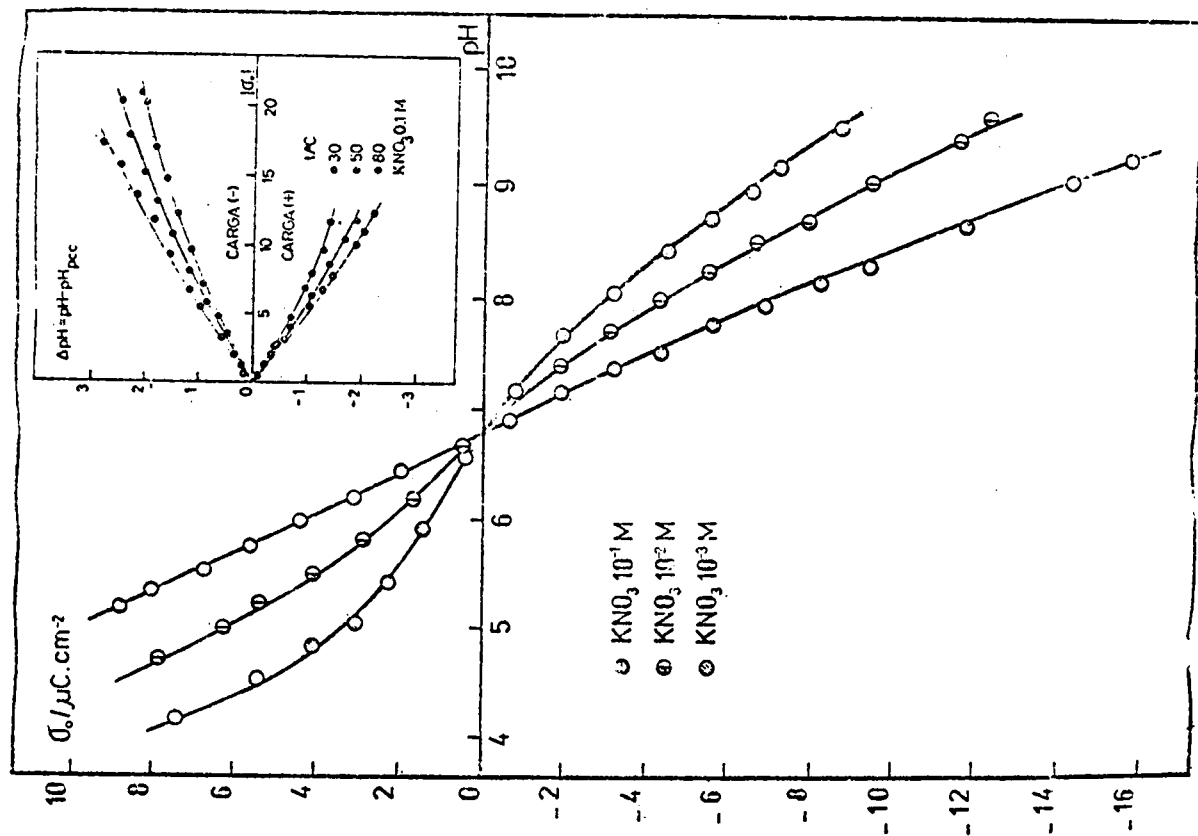


Figura 2.- Titulación de suspensiones de Fe_3O_4

Ambos óxidos se cargan mediante un intercambio de protones con el medio, según las ecuaciones:



Los parámetros termodinámicos del intercambio de H^+ (y OH^-) entre el seno de la solución y la interface están relacionadas según Berubé y DeBruyn con el corrimiento en pH_{pcc} mediante la ecuación:

$$4,6 R \left(\frac{1}{2} \text{pK}_W - \text{pH}_{\text{pcc}} \right) = (\Delta H^*/T) - \Delta S^* \quad (3)$$

Donde ΔH^* y ΔS^* corresponden a la diferencia entre los valores de transferencia del protón y del ión hidróxido. En la Figura 3 se grafica la ecuación (3).

En la literatura se encuentran valores de ΔH^* para $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (46 kJ mol^{-1}), $\text{Co}(\text{OH})_2$ (42 kJ mol^{-1}), Co_3O_4 (0), NiO (0), Al_2O_3 (0), TiO_2 (14 kJ mol^{-1}) y Fe_3O_4 ($-18,4 \text{ kJ mol}^{-1}$). Para los hidróxidos, según el método experimental, se han informado valores muy diferentes, por los mismos autores (0 kJ mol^{-1}), atribuyéndose la diferencia entre óxidos e hidróxidos a diferencias en la estructura y/o a la penetración de agua en los hidróxidos.

Nuestros resultados indican que la afinidad relativa de la superficie por protones y iones hidróxidos no cambia al aumentar la temperatura; esta situación es bastante común y muestra una relativa insensibilidad de la estructura de la interfase a los cambios térmicos. En cambio, el caso de la magnetita es bastante peculiar ya que es el único óxido que presenta valores negativos de ΔH^* , indicando que aumenta el carácter ácido de la superficie al aumentar la temperatura

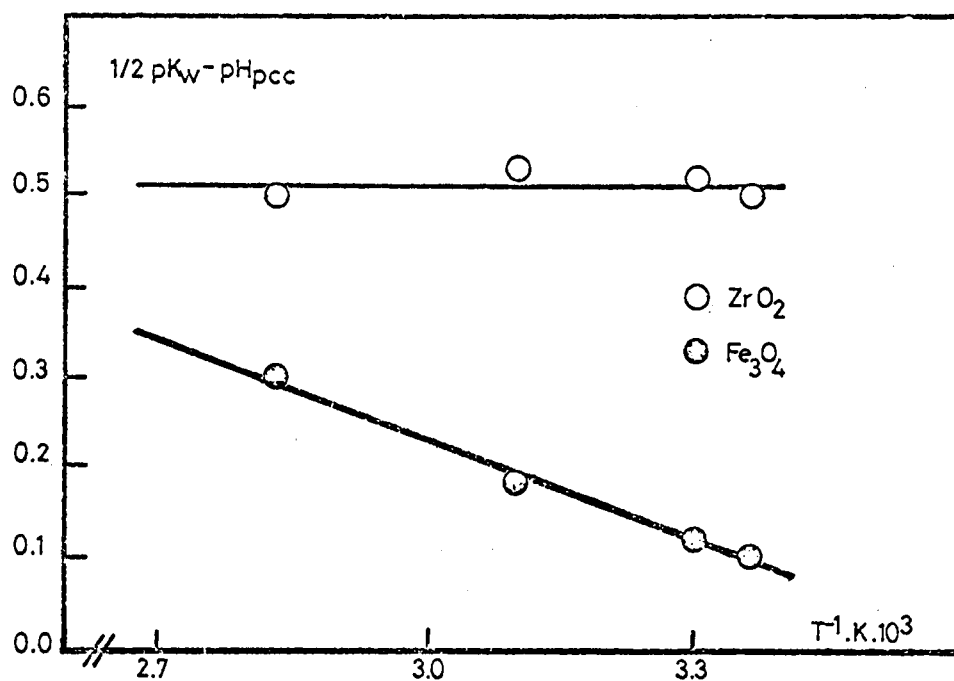


Figura 3.- Variación de pH_{pcc} con la temperatura.

- 1.- Y. G. Berubé y P. L. de Bruyn, J. Colloid Interf. Sci, 27, 305 (1968).
- 2.- P. H. Tewari y A. W. McLean, J. Colloid Interf, Sci, 40, 267 (1972).
- 3.- P. H. Tewari y A. B. Cambell, J. Colloid Interf. Sci, 55, 531 (1976).

5. ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA DEPOSICION DE OXIDOS DE HIERRO SOBRE LA SUPERFICIE DE ELEMENTOS COMBUSTIBLES.

S.I. Passaggio, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto.

En trabajos anteriores se presentó un modelo que predecía la influencia del pH en la deposición de magnetita sobre la vaina de elementos combustibles¹. En el presente trabajo se compara la teoría desarrollada con experiencias llevadas a cabo en el laboratorio.

Los experimentos consistieron en determinar la cantidad de hematita adherida en un lecho de dióxido de circonio, en función del pH de la suspensión que atravesaba dicho lecho. Para representar las condiciones reales, se trabajó con partículas de hematita mucho más pequeñas que las de dióxido de circonio. La curva así obtenida fue comparada con la predicha por el modelo, encontrándose un acuerdo sumamente satisfactorio.

Experimental

El trabajo consistió en hacer pasar suspensiones de hematita de concentración conocida y distinto pH por un lecho de partículas de dióxido de circonio. Después de atravesar el lecho, la suspensión era colocada en ultrasonido y luego determinada la concentración de hematita en ella por dispersión de luz, y la retenida en el dióxido de circonio, por diferencia.

Las sustancias usadas fueron hematita grado laboratorio y dióxido de circonio dopado con un 5 % de calcio y sinterizado a alta temperatura. Los diámetros promedio de las partículas fueron 100 nm las de hematita y 0,5 μ m las de dióxido de circonio para asegurar la validez de la aproximación plano-esfera en la teoría de DLVO.

El dispositivo experimental consta de una columna de vidrio Pyrex de 1 cm de diámetro que posee una malla de tamiz 400 ASTM en su parte

inferior cuyo objeto es sostener el lecho de dióxido de circonio, todo el sistema es purgado con una corriente de nitrógeno 4 bandas.

Las suspensiones fueron preparadas con agua bidestilada ajustando el pH con NaOH y ClH. El volumen de líquido empleado en cada experiencia fue de 50 ml. Después de cada medida el lecho de dióxido de circonio era lavado con abundante agua bidestilada en ultrasonido. Las experiencias se efectuaron a temperatura ambiente.

La Figura 1 representa las movilidades electrocinéticas medidas de las dos sustancias empleadas. Estas se determinaron en un citoferómetro Carl Zeiss.

Se determinaron las concentraciones de hematita adherida por light scattering en un equipo Brice-Phoenix 2000 Universal, para lo cual se hizo primeramente una curva de calibración de turbidez de la suspensión versus concentración.

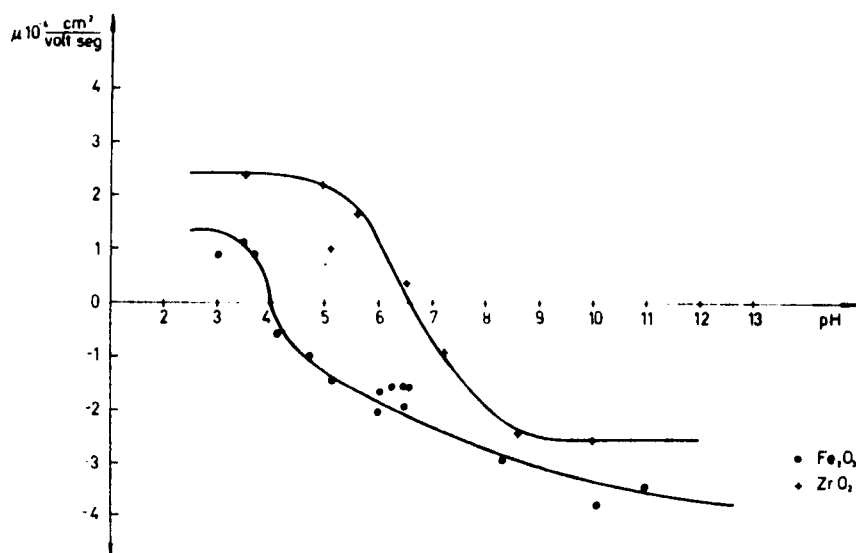


Figura 1.- Movilidades Electroforéticas de Fe_3O_4 y ZrO_2 .

$$V_R = \epsilon a/4 (\psi_1^2 + \psi_2^2) \{ [2 \psi_1 \psi_2 / (\psi_1^2 + \psi_2^2)] \ln [(1 + e^{-\kappa h}) / (1 - e^{-\kappa h})] + \ln (1 - e^{-2\kappa h}) \}$$

Donde Ψ_A y V_R son respectivamente las energías potenciales debidas a las fuerzas de London -Van der Waals y a las fuerzas de interacción de las dobles capas eléctricas de las dos sustancias, ambas para el sistema plano-esfera. Los parámetros que aparecen en las fórmulas son: a radio de la partícula de hematita, h distancia partícula plano; ϵ constante dieléctrica del medio; ψ_1 potencial superficial de la partícula; ψ_2 potencial superficial del plano; $1/\kappa$ espesor de la doble capa.

Se calculó la energía potencial de interacción para el sistema partícula de hematita, pared de dióxido de circonio en función de la distancia de separación entre ambas y en función del pH del medio.

La Tabla.1 muestra los valores de los potenciales ψ empleados y obtenidos a partir de las movilidades electrocinéticas medidas, usando la expresión que es válida en las condiciones de nuestra experiencia.

$$\mu = \epsilon \psi / 6 \pi \eta$$

siendo μ la movilidad electrocinética medida, ϵ la constante dieléctrica y η la viscosidad.

Tabla I : Potenciales superficiales de hematita y dióxido de circonio.

pH	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂
3	27,84	45,85
4	0,0	44,88
5	-23,34	40,08
6	-35,90	20,35
7	-46,46	-12,82
8	-54,50	-38,47
9	-61,56	-47,45
10	-67,33	-49,05
11	-70,22	-49,05
12	-70,22	-49,05

La Figura 2 representa el porcentaje de partículas de hematita adheridas al lecho en función del pH de la suspensión, y allí se observa que la adhesión óptima se registra en una zona donde los potenciales superficiales de ambas sustancias son de signo opuesto.

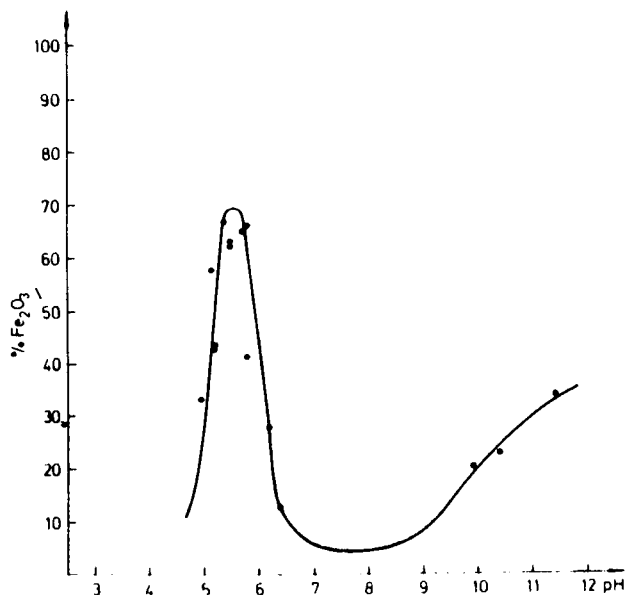


Figura 2.- Porciento de Fe_2O_3 adherido en función del pH.

Cálculos teóricos

Suponiendo que la interacción hematita-dióxido de circonio está gobernada por fuerzas debidas a la interacción de las dobles capas eléctricas de ambas sustancias, y por fuerzas del tipo London -Van der Waals, la energía potencial que describe el sistema, está dada por:

$$V_T = V_A + V_R \quad \text{con}$$

$$V_A = A \left\{ \frac{1}{6} \ln \frac{(h + 2a)}{h} - \frac{1}{3} \left(\frac{a}{h} \right) \left[\frac{(h+a)}{(h+2a)} \right] \right\}$$

La Figura 3 muestra la variación de la energía total de interacción con la distancia para distintos pH.

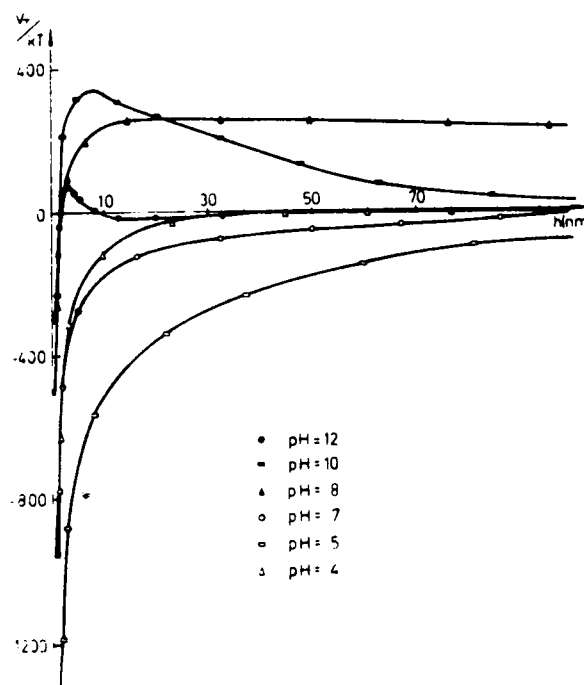


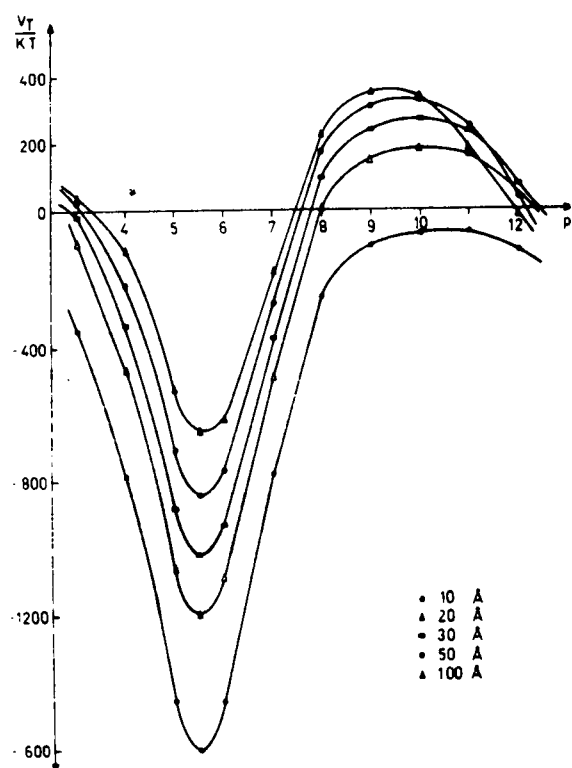
Figura 3.- Energía de interacción en función de la distancia.

La Figura 4 representa la energía total de la interacción en función del pH del medio para distintas distancias partícula-plano. En ella se observa claramente que para todas las distancias existe una zona de pH donde la energía potencial es netamente atractiva y la misma coincide con la que corresponde a la oposición de signos de los potenciales y a la zona de deposición óptima de las partículas sobre el lecho, según las mediciones experimentales.

Conclusiones

En las Figuras se observa que la energía de interacción puede ser positiva (repulsión) ó negativa (atracción), según la distancia de acercamiento de las partículas a la pared. Es razonable suponer que en el equili-

brio la distancia de acercamiento debe ser menor que 10 Å, pero para alcanzar esa posición las partículas de hematita deben superar una barrera repulsiva del orden de varios cientos de kT; esto sería un fenómeno extremadamente lento durante la elución de la suspensión la fracción de partículas adheridas es mínima. En las zonas de pH altos la barrera repulsiva disminuye debido a que las dobles capas se comprimen por efecto de la fuerza iónica y por tanto se observa alguna adhesión en dicha zona. Estos resultados están en buen acuerdo con los de otros autores, sobre adhesión de látex⁴ y de óxidos sobre vidrio y acero.



Figurs 4.- Energía de interacción en función del pH.

- 1.- S.I. Passaggio, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto. Actas de la A.A.T.N. (1980) Pag.41/95.
S.I. Passaggio, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto. British Nuclear Every Soc. 1980- 1777.

- 2.- R. Hogg, T.W. Healy y D.W. Fuerstenau, Trans. Far. Soc., 62, 1639 (1966).
- 3.- H.C. Hamaker, Physica. 4, 1058 (1937).
- 4.- M. Hull y J.A. Kitchener, Trans. Far. Soc. 65, 3093 (1969)
- 5.- E. Matijevic y R.Kuo,

6. DEPOSICION DE PARTICULAS DE CRUD SOBRE LOS ELEMENTOS COMBUSTIBLES: MODELO PARA FLUJOS TURBULENTOS CON BARRERA POTENCIAL.

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

La deposición de partículas en componentes y cañerías de un reactor es gobernada por dos factores principales:

- a) la interacción partícula-superficie
- b) los factores hidrodinámicos

En el caso particular del efecto de la hidrodinámica bajo condiciones de flujo turbulentos el primer modelo, que es además el más simple, ha sido desarrollado por Friedlander y Johnstone (1957). En él, la deposición es debida a fuerzas de turbulencia del fluido. El modelo desprecia las fuerzas Brownianas, por consiguiente no puede usarse para partículas de muy pequeño diámetro y se introduce el concepto de distancia de frenado, S , como la distancia que debe alcanzar la partícula para su velocidad radial le permita atravesar la capa estanca de fluido venciendo la resistencia viscosa y alcanzar la pared con velocidad nula. Los autores antes mencionados encuentran para S la expresión.

$$S = \frac{V_o d^2 \rho_p}{18\eta} + \frac{d}{2}$$

Beal (1971) introdujo correcciones a este modelo que permitieron extenderlo a partículas más chicas teniendo en cuenta la difusión browniana y también a partículas grandes (al considerar que la etapa controlante es el tiempo que tarda la partícula en llegar desde la distancia de frenado hasta la pared).

A los fines del presente trabajo la corrección que tiene mayor peso en el modelo es tomar la distancia que la partícula debe alcanzar como $d/2$ de la pared y no la pared misma.

La definición de Beal de distancia de frenado resulta:

$$S = \frac{V_o^2 d^2 \rho_p}{18\eta} + \frac{d}{2}$$

V_o es en ambos casos la raíz media cuadrática de la componente radial de la velocidad de fluctuación turbulenta en el seno del fluido y vale:

$$V_o = 0,9 \bar{V} (f/2)^{1/2}$$

donde $\bar{V}$ es la velocidad media del fluido y f el factor de fricción.

En esta comunicación se discuten las correcciones que deben introducirse en los modelos como consecuencia de la existencia de una barrera de altura K que se opone a la deposición. El objetivo es poder predecir la velocidad de redeposición de partículas en los elementos combustibles así como en las tuberías y componentes del circuito primario de los reactores PWR.

Diversos enfoques han desarrollado este problema, todos ellos incluyendo el modelo de Beal para la deposición de partículas: el transporte de actividad en reactores Candu de Lister (1978) y Burriel (1978) y el código PACTOLE presentado por Beslu, Frejaville y Lalet (1978).

Para un PHWR como la C.N.A. la hidrodinámica es tal que la difusión puede ser ignorada para el tamaño de partícula presente en el crud (Blesa y otros). Por otra parte la existencia de una barrera de potencial repulsiva proveniente de interacciones de doble capa es de suma importancia (Passaggio, Maroto y otros) (1980).

Para el planteo que se propone se asume la existencia de una barrera de altura K , por consiguiente para superarla y alcanzar la pared la partícula deberá tener una energía cinética tal que $1/2 mV_c^2 = K$.

Donde V_c (límite superior de integración de la ecuación) no es la velocidad nula como Friedlander y Johnstone sino una velocidad crítica para superar K .

La distancia de frenado se calcula entonces como:

$$-\frac{\delta V}{\delta t} = 3\eta m d V$$

que por integración entre V y V_o resulta

$$\ln \frac{V}{V_o} = -3\eta m d t$$

y nuevamente

$$S = \int_0^{t_c} \delta t = \int_0^{t_c} V_o e^{-3\eta m d t} \delta t$$

si se reemplaza

$$t_c = \frac{1}{3\eta m} \ln \frac{V_c}{V_o}$$

se obtiene

$$S = \frac{V_o d^2 \delta p}{18\eta} \left(1 - \left(\frac{2K/m}{V_o} \right)^{1/2} \right) + \frac{d}{2}$$

En el caso de interacción de doble capa descrito por Maroto (1980) es posible mostrar que $K = K'd$ lo cual conduce a:

$$S = \frac{V_o d^2 \delta p}{18\eta} \left(1 - \frac{d_c}{d} \right) + \frac{d}{2}$$

En esta ecuación d_c está definido como diámetro crítico

$$d_c = \frac{1}{V_o} \left(\frac{12 K'}{\delta \pi p} \right)^{1/2}$$

Cualitativamente, la ecuación significaría que partículas de diámetro igual o menor que d_c no se pueden redepositar. Este hecho muestra una inconsistencia del modelo que el mismo Beal hace notar; sin embargo resulta valiosa la indicación cualitativa del rango de partícula donde se convierte en importante el efecto de la barrera de potencial.

Para las condiciones químicas y fluidodinámicas de la C.N.A.d_c es de aproximadamente 0,5 μm, valor que está en buena coincidencia con las medidas experimentales de partículas de crud en suspensión en la Central que oscilan entre 3 y 0,1 μm. Debe destacarse el rol del pH en la deposición de partículas por la variación acentuada que induce en la altura de la barrera K.

El coeficiente de deposición dado por Friedlander y Johnstone es

$$\frac{K}{\bar{V}} = \frac{f/2}{1 + f/2 \left(\frac{1525}{S^{+2}} = 50.6 \right)} \quad \text{con } S^{+} \quad S^{+} = \frac{S \cdot \bar{V} \delta}{\mu} \quad \frac{f/2}{\mu}$$

Cálculos mediante esta fórmula dan coeficientes de deposición que superan los de la C.N.A. en un factor 10. No obstante es de señalarse que existe una buena correspondencia cualitativa con efectos tales como la variación de las viscosidades y velocidades en paradas y arranques de la Central.

Conclusiones

Se ha desarrollado un modelo que vincula la interacción entre fuerzas hidrodinámicas y coloidales en la deposición de partículas. El mismo parece comportarse cualitativamente bien con la experiencia operativa en Centrales Nucleares

δ_p = densidad de las partículas

d = diámetro de las partículas

$\bar{V}$ = velocidad media del fluido

V = velocidad de la partícula

η = viscosidad

δ = densidad del fluido

- 1.- S.K. Friedlander and H.F. Johnstone, Ind. Eng. Chem., 49, 1151 (1957).
- 2.- S.K. Beal, Nucl. Sci. and Eng. 40, 1, 1970
- 3.- K.A. Burrill, Can S. Chem. Eng. 55, 54 (1977).
- 4.- D.H. Lister, Nucl. Sci. and Eng. 59, 406 (1976).
- 5.- M.A. Blesa, R. Fernández Prini, J.H. García, A.J.G. Maroto, F.M. Roumigiére y R.A. Sainz. Actas de la Reunión Científica de la A.A.T.N., Alta Gracia (1977).
- 6.- A.J.G. Maroto, M.A. Blesa, S.I. Passaggio y A.E. Regazzoni. Actas de la Second International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor System, British Nuclear Energy Society (1980).

7. CARACTERIZACION Y PROPIEDADES DE MAGNETITAS SINTETICAS

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

La corrosión de materiales estructurales pone en circulación en el circuito primario de las Centrales Nucleares partículas de óxidos que plantean problemas importantes en la operación de las mismas.

En el circuito primario, dichas partículas se depositan sobre los elementos combustibles, y esto da origen a la formación de radionucleídos que son posteriormente liberados y diseminados a lo largo del circuito. Además, la deposición de partículas sobre los elementos combustibles puede, si es severa producir restricciones en el flujo del refrigerante en los canales y en el flujo térmico hacia el refrigerante, poniendo en riesgo la integridad del elemento combustible.

El problema del movimiento de partículas a lo largo del circuito primario requiere para su adecuada comprensión y dominio la realización de mediciones experimentales, empleando para ello circuitos de prueba adosados a reactores de experimentación donde se simulan las condiciones de operación y diseño de la Central en estudio. El objetivo último de tales estudios es el dominio del crecimiento de los campos de radiación dentro de límites razonables.

En la literatura puede encontrarse numerosos ejemplos de estudios experimentales llevados a cabo en diversos países.¹⁻⁵ Estos estudios permitieron determinar algunos de los rangos más salientes de la deposición de partículas sobre los elementos combustibles: la dependencia con el flujo térmico, con la concentración de hierro, y con la velocidad de flujo, así como parcialmente

los rasgos de la dependencia con el pH. Dentro de los planes de trabajo del Departamento Química de Reactores, se ha volcado un esfuerzo importante en el estudio detallado de estos fenómenos, y se consideró de mucha importancia definir adecuadamente el material sintético a emplear para simular el crud natural.

En el presente trabajo se presenta los resultados de una evaluación crítica de ese problema, así como los resultados experimentales que condujeron a la síntesis de la magnetita de estequiometría perfectamente definida y de morfología (y tamaño de partícula) uniforme.

Experimental

En la síntesis de magnetita por diversas vías se emplearon siempre drogas de calidad analítica y agua de conductividad. En general, y salvo indicación en contrario, se trabajó en ausencia de aire para prevenir la formación de óxidos de hierro (III) en la medida en que ello es posible.

La Tabla I resume los distintos métodos de síntesis empleado en nuestros laboratorios. Se buscó cubrir una gama amplia de métodos de síntesis. La mayoría de los métodos se basa en la transformación oxidativa que sufre con relativa facilidad el óxido ferroso hidratado, " $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ", por acción de los iones de nitrato, del aire, o aun de la propia agua. Las ecuaciones están resumidas en la Tabla II, donde se advierte que se sintetizó magnetita también por reducción de hematita con hidrógeno en presencia de vapor de agua, y por pirólisis de hematita con hidrógeno en presencia de vapor de agua, y por pirólisis de oxalato ferroso.

Las muestras obtenidas fueron caracterizadas por análisis químico convencional (valoración espectrofotométrica de hierro con ácido tioglicólico), por difracción de rayos X (método de pol-

vos) y por espectroscopía Mossbauer. La forma y tamaño de las partículas fué determinada por microscopía electrónica, y el área superficial por adsorción de gases a baja temperatura (método B.E.T.).

Resultados y Discusión

En estudios realizados sobre comportamiento de crud sintético en circuitos de prueba, se ha prestado mucha atención al problema de la composición química; en estudios referidos a reactores de agua en ebullición (BWR) se han empleado óxidos de hierro (III), como la hematita y la goetita, y óxidos mixtos de hierro (II)/hierro (III), con cantidades variables de otros iones. Magnetita y ferritas de níquel han sido empleados también para simular productos de corrosión de reactores de agua presurizada.³⁻⁷

La Tabla III muestra un resumen de las características de los óxidos preparados por nosotros. En lo que a composición química se refiere, es de interés destacar la facilidad con que otras fases aparecen acompañando a la magnetita; si bien la proporción en peso puede ser baja, en ciertos casos, la fracción del área específica total asociada a la impureza puede ser alta: tal es el caso que se muestra en la Figura 1, preparada por el método 2, y contiene gran cantidad de pequeñas partículas de goetita. Un problema más sutil asociado con la composición química de las muestras surge de la no-estequiometría de la magnetita, que puede variar su composición, llegando incluso a formar $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ sin cambios muy notables en su diagrama de difracción de rayos X. Dado que estos cambios pueden ser muy significativos para las propiedades de los óxidos, es importante disponer de un criterio experimental sencillo para determinar desviaciones de la estequiometría, y la espectroscopía Mossbauer es muy adecuada en ese sentido, ya que detecta los cambios de la estequiometría

como cambios en la relación de intensidades de los sextuples característicos de los sitios A y B de la red cristalina.⁷

Como hemos demostrado en trabajos anteriores, la morfología y el tamaño de las partículas es por lo menos tan importante como la composición química para definir las características del transporte de actividad en reactores nucleares. Lo mismo ocurre en los problemas que se plantean durante la descontaminación química de Centrales Nucleares, por el papel que juega el área sobre la velocidad de disolución.^{8,9}

En el curso del presente trabajo se logró sintetizar magnetita formada por partículas de tamaño muy distinto, como puede apreciarse en la Tabla III. Particularmente importante para nuestros fines fué la obtención de muestras constituídas por esferas de tamaño uniforme ($0,16\mu\text{m}$), por reducción de hematita monodispersa. De esta manera se simplifica notablemente la interpretación de los resultados de deposición y disolución de óxidos, donde al trabajar con muestras polidispersas debe recurrirse a diversas hipótesis para tomar en cuenta la distinta contribución de partículas de tamaño diferente a la magnitud medida. Las partículas obtenidas por esta vía (método 6) pueden apreciarse en la Figura 2.

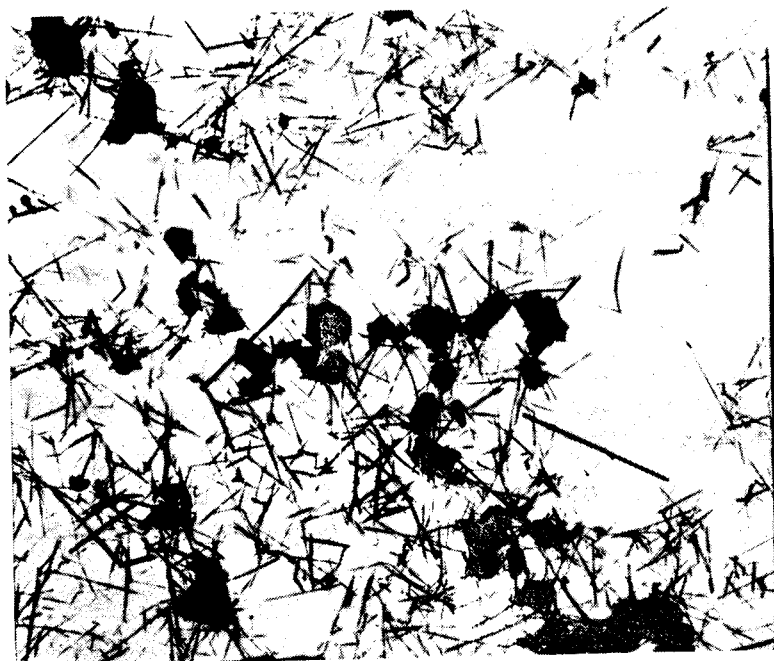


Figura 1.- Mezcla de magnetita y goetita

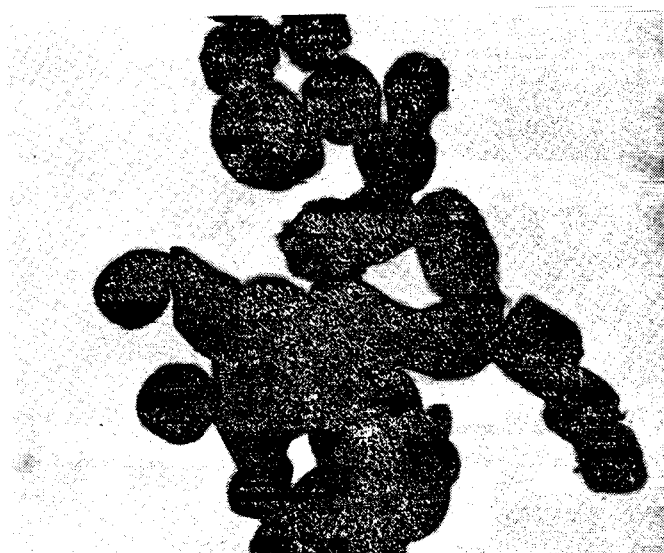


Figura 2.- Magnetita monodispersa

Tabla I

Método N°	Reactivos	Temperatura
1	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NaOH (en ciertos experimentos, O_2)	Calcinación del $\text{FeO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a 500°C
2	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NaOH, NaNO_3	Ambiente y 100°C
3	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, KOH, KNO_3 , N_2H_4	Ambiente y 100°C
4	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, NaNO_3	93°C
5	$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_4$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, NaOH	25°C
6	$\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$, H_2/Ar , H_2O (v)	400°C
7	FeC_2O_4	1000°C

Tabla II

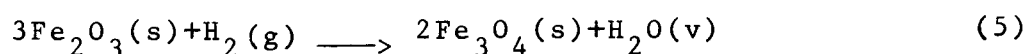
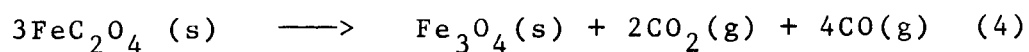
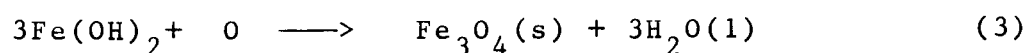
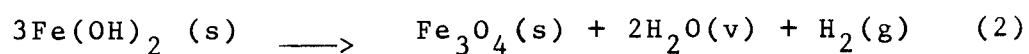
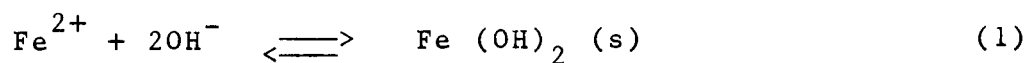


Tabla III

Método	Componente Mayoritario	Impurezas	Radio Promedio partícula (μm)	Forma
1a	Fe_3O_4	n.d.		cubos (poli-dispersos)
1b	$\text{Fe}_3\text{O}_4, \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$		Variable	"
1c	$\text{Fe}_3\text{O}_4, \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	otros óxidos		"
2	Fe_3O_4	$\alpha\text{-FeOOH}$ ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	0,5	
3	Fe_3O_4	n.d.	0,25	"
4	Fe_3O_4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,15	"
5	Fe_3O_4	---	<0,05	Partículas primarias muy pequeñas
6	Fe_3O_4	---	0,16	esferas (monodispersas)
7	Fe_3O_4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	> 1	cubos

8. OBTENCION DE HEMATITA COLOIDAL MONODISPERSA.

E.K. de Blanco y S.J. Liberman.

Para estudiar el mecanismo de retención de partículas de crud en filtros de grafito granular o electromagnéticos, es necesario disponer de un "crud sintético" de morfología bien definida. Con ese objeto se hizo una serie de ensayos de obtención por precipitación homogénea de dispersiones coloidales de partículas de hematita, envejeciendo soluciones de sal férrica a temperatura elevada¹.

Cabe destacar que dado el gran número de parámetros que intervienen en el proceso (concentración de ion férrico, pH, temperatura y tiempo de envejecimiento, entre otros), la reproducibilidad de un dado sol es sumamente dificultosa.

Experimental

Todas las soluciones fueron preparadas con drogas de grado analítico y agua destilada y se las filtró por Millipore de 0,2 μm antes de su envejecimiento.

Se partió en todos los casos, de una solución stock de cloruro férrico, suficientemente concentrada (3,0 M) como para evitar la hidrólisis a temperatura ambiente. De acuerdo con la concentración final deseada, se mezclaron las cantidades adecuadas de solución stock y HCl concentrado, diluyendo después.

Todo el material de vidrio utilizado en la preparación se limpió con HCl $\sim$ 6N, se enjuagó cuidadosamente con agua destilada, se hirvió y secó en estufa. Para el envejecimiento, con control permanente de la temperatura ($105 \pm 3^\circ\text{C}$), se utilizaron frascos Pyrex fabricados especialmente con tapón esmerilado para asegurar un buen cierre, pero en calentamientos prolongados (10 a 15 días) no siempre resultaron herméticos.

Una vez terminado el envejecimiento, las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente y se separó el sólido depositado en el fondo. Se dializó el sólido suspendido en agua destilada en tubos de celofán, hasta reacción negativa de cloruro. Se llevó a sequedad a 50 - 60°C.

Variando la concentración de los reactivos y el tiempo de envejecimiento, se pudieron obtener partículas de distintos tamaños.

Las muestras fueron analizadas por rayos X y espectro Mössbauer y se vio que su composición correspondía a α -Fe₂O₃. En el caso de las partículas más pequeñas, el espectro Mössbauer mostró que contenían un 6 % de β -FeOOH. La forma y tamaño de las partículas se determinó por microscopía electrónica.

Resultados

Partiendo de $[\text{FeCl}_3] = 0,018 \text{ M}$ y $[\text{HCl}] = 0,001 \text{ M}^1$ calentando en estufa a 103 - 106°C durante 24 horas, se obtuvieron las esferas de 0,16 μm de diámetro promedio que se muestran en las Figuras 1 y 2.

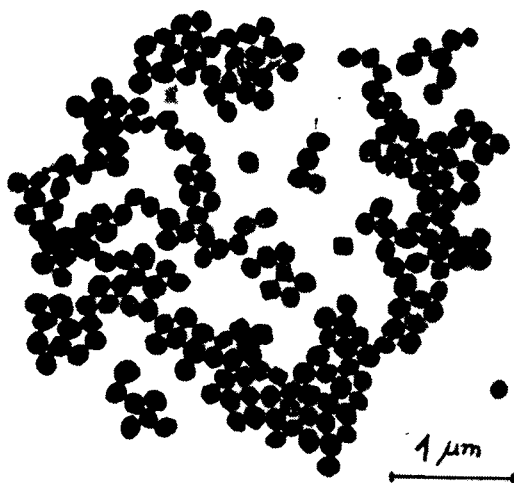


Figura 1.

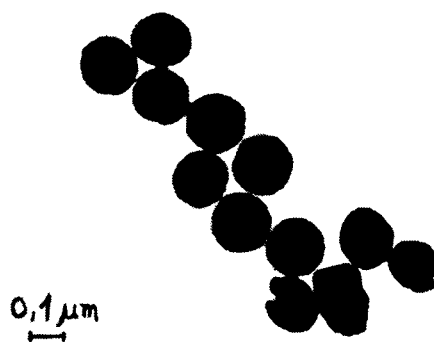


Figura 2.

En los ensayos que se hicieron calentando en baño de aceite con agitación, se obtuvieron partículas de diámetro algo menor ($0,11\text{ }\mu\text{m}$). Si bien trabajando con estas concentraciones se obtuvieron siempre soles monodispersos reproducibles, para los estudios de filtración es necesario disponer de partículas más grandes; se intentó obtener soles de $0,5\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro con las concentraciones que propone Matijević¹.

Después de envejecer a 100°C durante 10 días en estufa una solución $[\text{FeCl}_3] = 0,0315\text{ M}$ y $[\text{HCl}] = 0,005\text{ M}$, se obtuvo cubos de aristas redondeadas cuyos diámetros variaban entre $0,25$ y $0,75\text{ }\mu\text{m}$ (Figura 3).



Con el mismo envejecimiento pero aumentando un poco la concentración de ion férrico ($0,040\text{ M}$) se obtuvieron cubos entre $0,40$ y $0,70\text{ }\mu\text{m}$. Con esas mismas concentraciones calentando durante 15 días, se obtuvo el mismo resultado, o sea que un mayor tiempo de envejecimiento no tuvo influencia en el tamaño de partículas.

Aumentando aún más las concentraciones de los reactivos, $[\text{FeCl}_3] = 0,050\text{ M}$ y $[\text{HCl}] = 0,010\text{ M}$ se obtuvieron cubos de diámetro equivalente entre $0,5$ y $0,9\text{ }\mu\text{m}$.

En muchos otros ensayos que se hicieron con calentamientos prolongados, se observó evaporación durante el envejecimiento y eso no permitió comparar los resultados con los de las experiencias anteriores.

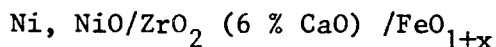
- 1.- E. Matijević & P. Scheiner - J. y Colloid & Interface Science 63 (3), 509, 1978.

9. ESTUDIO DE LA WUSTITA MEDIANTE TECNICAS ELECTROQUIMICAS DE ESTADO SOLIDO.

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

La wustita ("FeO") existe en realidad como un compuesto no estequiométrico, FeO_{1+x} , donde x es un número mayor que cero. Su campo de estabilidad comienza alrededor de los 600°C. Aún cuando existe abundante información sobre este compuesto, todavía persisten discrepancias, en cuanto a los límites de su campo de estabilidad, especialmente en la curva de coexistencia con la magnetita (Fe_3O_4). Tampoco está resuelto el problema de la posible existencia de subfases dentro del campo de estabilidad.

Las mediciones que se presentan ahora clarifican parcialmente dicho panorama, para ello se hicieron mediciones sumamente precisas de la FEM de la pila.



en el intervalo de temperatura 590 - 1050 K, dado que en este intervalo las dificultades experimentales llevan a una mayor dispersión de la información existente.

La fuente más importante de error en este tipo de mediciones proviene de la falta de control adecuado de los electrodos, que pueden experimentar cambios en la estequiometría, alterando así los valores obtenidos. En el intervalo de temperatura 1000 - 1500°C, esta dificultad ha sido resuelta por Takayama y Kimizuka¹ quienes combinaron mediciones termogravimétricas con mediciones de fugacidad de O_2 para garantizar así la composición de las muestras. En nuestro caso, se recurrió a la determinación química precisa de las muestras empleadas antes y después de la medición, des-

cartándose aquellas en las cuales se determinó una variación en la composición. Además, la superficie de los electrodos fue controlada por microscopía electrónica de barrido, a fin de detectar posibles heterogeneidades en la superficie de contacto.

Resultados:

Los resultados obtenidos se presentan en forma de gráficos en las Figuras 1 - 4. En la Figura 1 se presentan los resultados en forma de $\Delta\bar{G}$ en función de la temperatura. Los valores de $\Delta\bar{G}$ se calcularon directamente del valor de la fem, al igual que los valores de presión (fugacidad) de oxígeno:

$$\Delta\bar{G} = -nFE = -RT \ln fO_2 \quad (1).$$

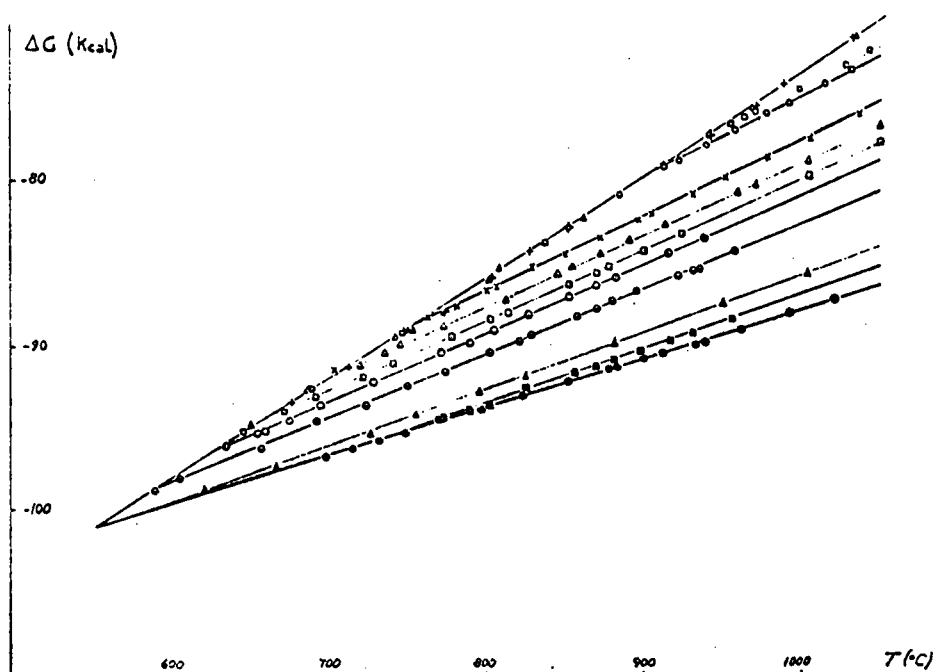


Figura 1.- Variación de $\Delta\bar{G}$ con la temperatura para diversos valores de x.

En la Figura 2 se presenta el gráfico de los f_{O_2} en función de la inversa de la temperatura, del cual se calculan directamente los parámetros $\Delta\bar{H}$ y $\Delta\bar{S}$ para la disolución de oxígeno en el óxido, para cada composición de la fase sólida.

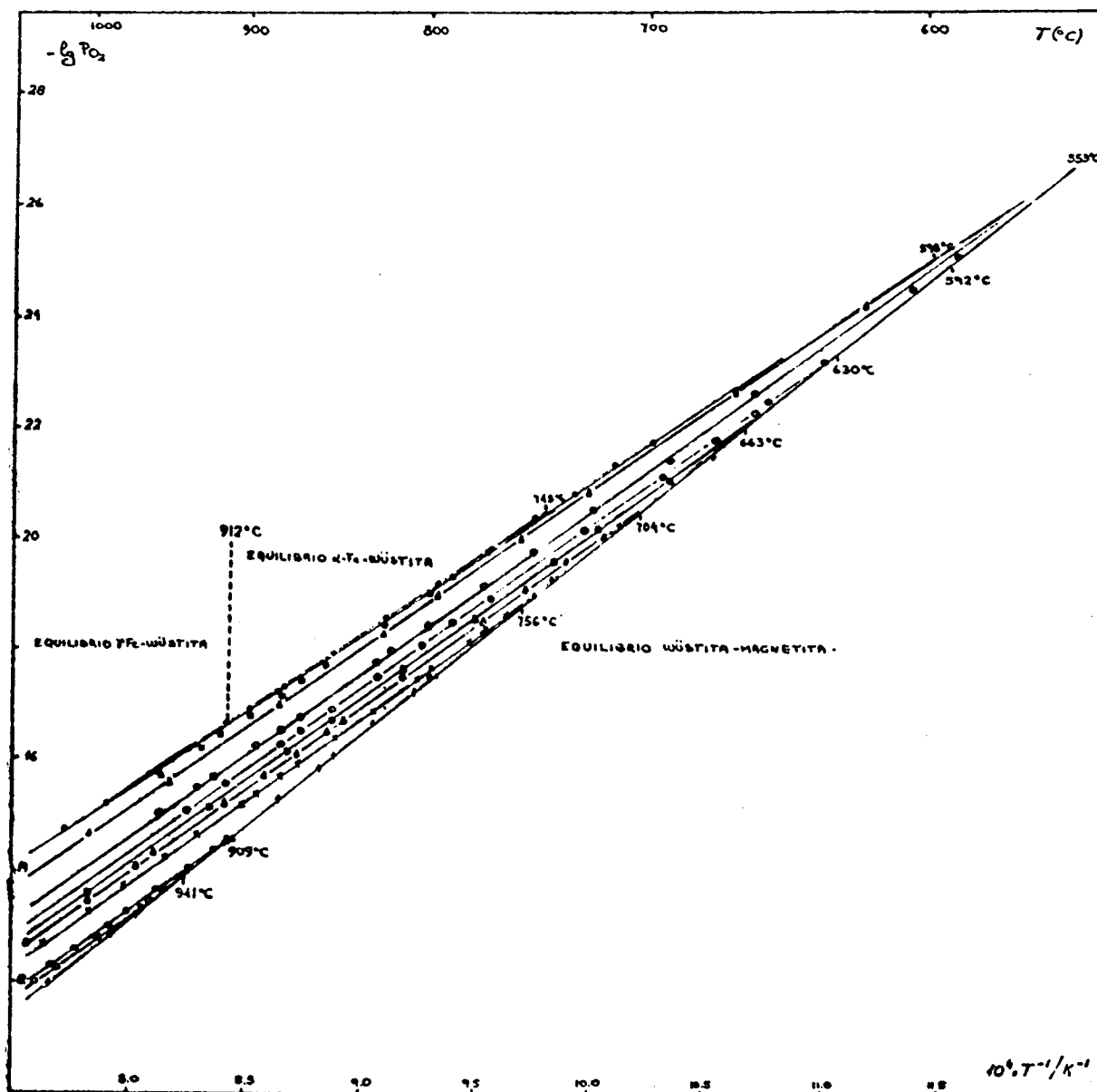


Figura 2. Variación del $\log P_{O_2}$ con la inversa de la temperatura.

En la Figura 3 se muestra la variación de la FEM con la composición. Se ha tomado como valor cero el correspondiente a la Wustita de composición igual a la de equilibrio con Fe.

El diagrama de fases en la región de estabilidad de la wustita se presenta en la Figura 4, junto con valores de la literatura.

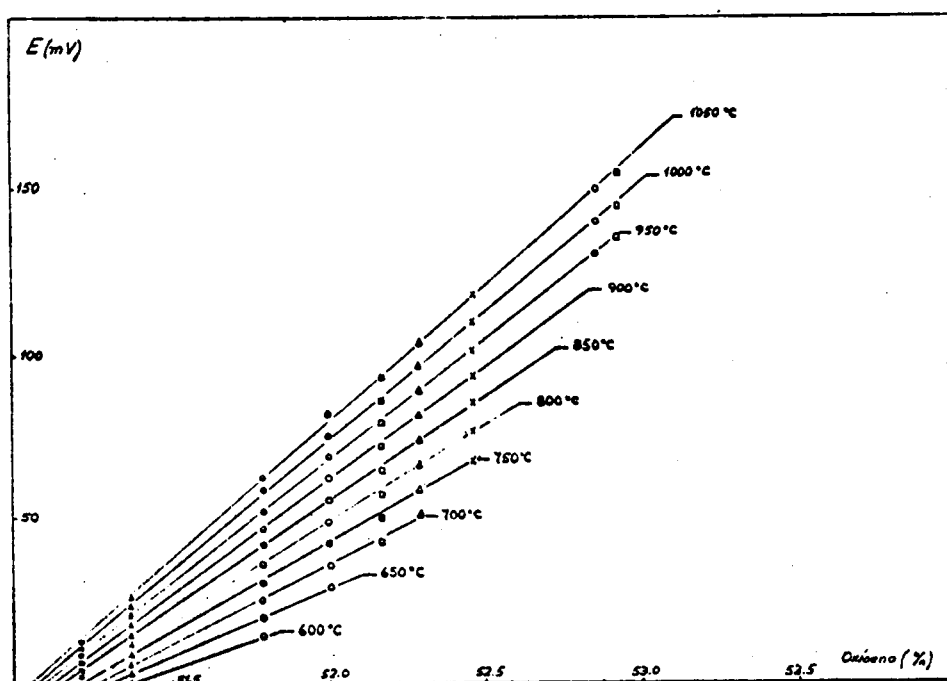


Figura 3. Variación de la FEM con la composición.

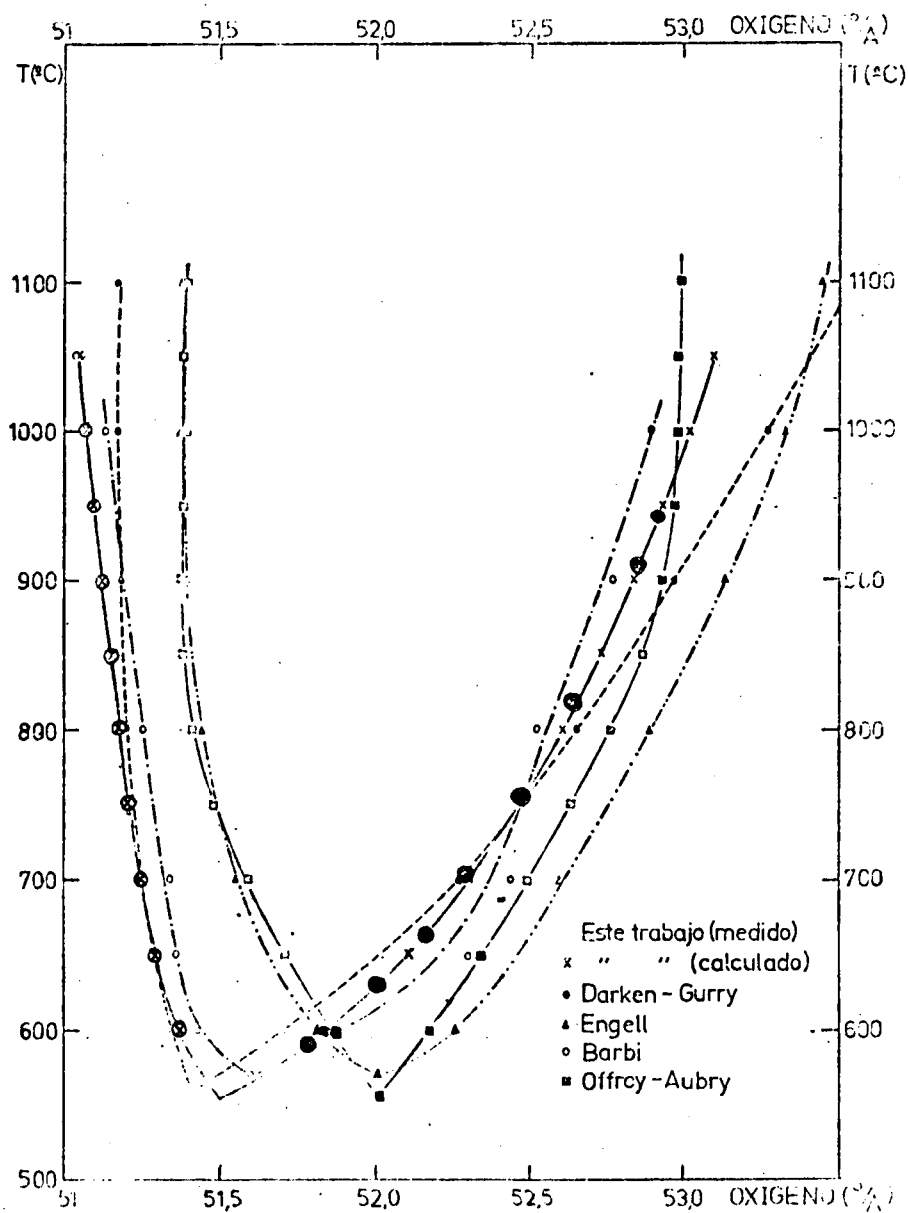


Figura 4. Diagrama de fases.

Discusión

Se encuentran a disposición de los interesados los valores de las magnitudes termodinámicas ya mencionadas, así como también los valores de la energía de Gibbs, entalpía y entropía de formación de la fase de composición FeO_{1+x} . En todos los casos, la evidencia está en favor de una distribución al azar de los iones Fe^{2+} en los huecos octaédricos de la red de los aniones O^{2-} .

Los límites de coexistencia de wustita y magnetita que señalan nuestros datos en la Figura 5 muestran una coincidencia aceptable con los datos de Barbi², no así con otros valores extraídos de la literatura, que aparentemente no representan adecuadamente la línea de coexistencia. Es particularmente notable las diferencias en la ubicación del punto eutectoide, para el cual el presente trabajo señala 554°C y $x = 0,062$.

La existencia de subfases: Diversos autores han postulado transiciones de segundo orden dentro de la región monofásica, basándose en análisis de pequeños cambios en las pendientes de FEM vs T, o en la dispersión no aleatoria de puntos experimentales alrededor de la recta. Con tales análisis se puede llegar a señalar algunos posibles límites entre subfases, en coincidencia con los publicados, pero las diferencias detectadas son siempre menores que los errores experimentales, y en nuestra opinión no existe evidencia realmente valedera de la existencia de tales subfases. De cualquier manera, aún cuando tales subfases existieran, las diferencias estructurales deberían ser casi insignificantes.

1.- Takayama y Kimizuka, J. Electrochem. Soc. 127, 970 (1980).

2.- Barbi, J. Phys. Chem. 68, 2912 (1964).

10. APLICACION DE LA TECNICA DE DIFRACCION DE ELECTRONES
AL ESTUDIO DE OXIDOS DELGADOS CECIDOS SOBRE HIERRO.

Ana M. Olmedo.

La mejor resistencia de los metales y aleaciones se debe a la formación, sobre los mismos, de una película delgada - generalmente de unos cientos de nm-como resultado de su interacción con el medio.

En el caso del hierro, es importante determinar la estructura del óxido formado ya que todos los procesos de corrosión en hierro y aceros en contacto con soluciones acuosas o aguas naturales involucran reacciones de transferencia de carga a través de dichas capas de óxidos.

Muchos investigadores han trabajado para dilucidar la estructura y composición de las películas pasivas sobre hierro en diferentes medios y con diferentes técnicas. El análisis termodinámico (1) de la película anódica de óxido propone un modelo de doble capa interna de magnetita (Fe_3O_4) y una externa de óxido férrico ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Resultados obtenidos empleando difracción de electrones están de acuerdo con esta visión (2,3). Sin embargo otras experiencias, usando la misma técnica, llevaron a la conclusión de que la película pasiva formada sobre hierro consistía sólo de $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$. Usando reducción catódica combinada con elipsometría, Sato, Kuda y Noda (5,6) demostraron que la película de óxido de hierro formada en solución neutra era una capa de óxido parcialmente hidratado más que de una capa compuesta de Fe_3O_4 y $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$. En trabajos posteriores (6,9) ellos mostraron que la película anódica sobre hierro consistía en una capa interna de óxido férrico anhidro y una capa externa de óxido férrico

hidratado, cuyo grado de hidratación dependía de la solución.

Los resultados de otros autores que emplean técnicas diversas, como elipsometría o análisis Auger, muestran que este tema no es una materia cerrada y que no hay una comprensión total del problema.

En este trabajo se estudiaron los óxidos crecidos sobre hierro en soluciones alcalinas de NaOH empleando la técnica de difracción de electrones, conjuntamente con dos técnicas electroquímicas para el crecimiento del óxido.

Experimental

Preparación de las muestras:

Las probetas fueron preparadas a partir de una lámina de hierro policristalino de grado espectroscópico, recocido. La preparación de la superficie de la muestra para este tipo de estudios es de gran importancia para obtener reproducibilidad debido a la presencia de un óxido inicial (10).

Previamente a cada experiencia la superficie fué preparada mediante un electropulido en una solución de butylcellosolve + ácido perclórico, siguiendo con abundante lavado en metanol.

Las superficies electropulidas lavadas con metanol daban origen a diagramas de difracción de puntos correspondientes a Hierro. La muestra así preparada era rápidamente transferida a una celda electroquímica convencional de 3 electrodos, conteniendo una solución alcalina de NaOH 3M y usando como electrodo de referencia Hg/HgO/1m NaOH donde se crecían los óxidos. Las soluciones de NaOH eran deaereadas con N_2 4N previo a cada experiencia. Los óxidos crecidos electroquímicamente tienen un espesor de unas decenas de Angstroms como se ha mencionado en un

trabajo anterior (11). De trabajos anteriores se vió que es posible preparar superficies pasivadas reproducibles en el rango de potencial -0.4 a 0.65 V (respecto al electrodo de referencia antes mencionado). El límite anódico corresponde a la reacción de evolución de O_2 y el límite catódico corresponde al rango de potencial donde comienza a producirse una reducción parcial de la película:

- i) El hierro fué pasivado empleando un barrido de potencial simple desde evolución de H_2 hasta 300 mV, ciclando varias veces entre esos límites.
- ii) El hierro fué pasivado empleando la técnica de salto de potencial.

También se ha hecho una comparación con óxidos crecidos en aire a 700°C durante 1 hora. En este último caso el óxido es grueso y se despega fácilmente del metal base. Los óxidos crecidos electroquímicamente no se aislaron del metal base para evitar los cambios que se pueden producir por las técnicas de "strip-ping" (11).

Técnica de difracción de electrones:

La técnica de difracción de electrones es un método adecuado para estudiar superficies y reacciones superficiales, especialmente en fenómenos que involucran películas delgadas. En este último caso es más valiosa que los rayos X, porque es posible examinar la película de óxido sin la interferencia del metal base debido al espesor de los mismos.

En el estudio de películas delgadas se pueden emplear dos técnicas: a) por transmisión, b) por reflexión.

La técnica por reflexión tiene la ventaja de que no

es necesario despegar el film, no produciéndose posibles modificaciones del mismo, pero tiene la desventaja de que es muy difícil detectar las reflexiones débiles, las cuales pueden ser enmascaradas por aquellas más fuertes del film o las del metal base.

En este trabajo el haz se hace incidir rasante a la superficie (unos pocos grados) de tal modo que la penetración es de algunas capas atómicas. Si el haz incide sobre una superficie rugosa, los electrones pueden penetrar a través de las protuberancias superficiales. Si la muestra es un monocristal, o el tamaño de grano del policristal es suficientemente grande, se formará un diagrama de puntos; si la muestra es policristalina el diagrama estará formado por una serie de anillos (o semi anillos) concéntricos alrededor del haz principal. En los casos en que la película es muy delgada, con un adecuado ángulo de incidencia, es posible obtener un diagrama de la película superpuesta con algunas reflexiones del metal base.

Resultados

Cuando un metal puede presentar varios estados de oxidación, como el hierro, el óxido formado puede ser muy complejo, como es bien conocido en el caso del hierro oxidado en aire a temperatura (p.ej.). Este presenta una capa cuya estructura se muestra en la Figura 1. La wustita (FeO) es normalmente inestable por debajo de esta temperatura puede formar una capa muy delgada de este último entre el metal y la magnetita (12). Este espesor disminuye. En la Figura 2 se muestra el diagrama de difracción correspondiente a la cara de óxido en contacto con el aire. En la Tabla 1 están listados los valores de d medidos, ellos concuerdan con los de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ASTM Card 13-534).

En la Figura 3 se muestra el diagrama de difracción correspondiente al electrodo de hierro ciclado varias veces entre evolución de H_2 y 0.3V. En la Tabla 2 se presentan los valores de d medidos. Este diagrama es perfectamente consistente con $Fe_2O_3 \cdot 1.2 \cdot H_2O$ (ASTM Card 22.117). El diagrama muestra que el mismo está compuesto de microcristalitos orientados al azar.

La presencia de un oxidrato está de acuerdo con el hecho de que la carga que ha pasado para formar la película en forma cíclica es mayor que la requerida para formarlo mediante la técnica del escalón.

En la Figura 4 se muestra el diagrama de difracción correspondiente al film crecido durante 2 horas a 0.2V anódicos respecto del electrodo antes mencionado.

Los valores de d medidos se presentan en la Tabla 3. El anillo más interno, el cual es débil y está enmascarado por la sombra de la muestra, corresponde a un espaciado 2.52-2.53 Å°, el cual no solo está presente en el óxido hidratado antes mencionado sino también en Fe_3O_4 y γFe_2O_3 . Los otros dos anillos más intensos corresponden a valores de hierro. A medida que la muestra se rotaba dentro de la cámara los anillos aparecían más débiles y en algunos casos se observan los puntos correspondientes al sustrato.

En el presente trabajo la capa interna anhidra de óxido férrico puede no ser detectada por las siguientes razones:

- i) Los electrones penetran solo unas pocas capas atómicas debido al ángulo de incidencia.
- ii) Una de las líneas más intensas del γFe_2O_3 ($\alpha = 2.95 \text{ Å}^\circ$) puede estar enmascarada por la sombra de la muestra.
- iii) Otra de las líneas intensas puede estar superpuesta a una de las correspondientes del óxido férrico hidratado antes

mencionado, otras de las líneas correspondientes al γ Fe_2O_3 se detecta muy débil en el diagrama.

- 1.- K.J. Vetter, Electrochemical Kinetics, Academic Press Inc. N. York (1967).
- 2.- M. Nagayama, M. Cohen, J. Electrochem. Soc. 109.(1962) 781.
- 3.- P.B.Sewell, M. Cohen, J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 508. 110 (1963) 670.
- 4.- C.L. Foley, J. Kruger, C.J. Bechtoldt, J. Electrochem. Soc. 114 (1967) 994.
- 5.- N.Sato, K. Kuda, T. Noda, Corros. Sci. 30 (1970) 785.
- 6.- N.Sato, K. Kuda, Electrochem. Acta 16 (1971) 447.
- 7.- N. Sato, K. Kuda, T. Noda, Electrochem. Acta 16 (1971) 1909.
- 8.- N. Sato, K. Kuda, T. Noda Electrochem. Acta 19 (1974) 471.
- 9.- N. Sato, K. Kuda, R. Nishimura, J. Electrochem. Soc. 123 (1976) 1419.
- 10.- B. Kabanov, R. Burstein, A.M. Frumkin, Discuss. Faraday Soc. 1 (1974) 259.
- 11.- C. Leygraf, S. Ekelund, G. Schon, Scandinavian J. of Metallurgy 2 (1973) 313.
- 12.- P. Kofstadt, High Temperature Oxidation of Metals, Wiley N. York (1966).

La autora de este trabajo agradece al Prof.Ing. Galloni y al Dr. D.J. Schiffrin por la valiosa ayuda brindada.

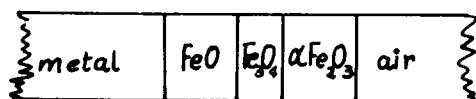


Figura 1.- Oxido crecido en hierro a 700°C.

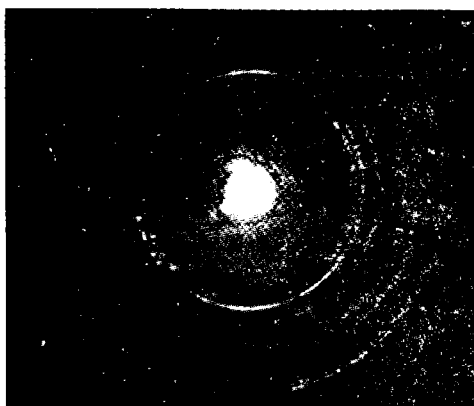


Figura 2.- Diagrama de difracción correspondiente al hierro calentado en aire a 700°C. Cara en contacto con aire.

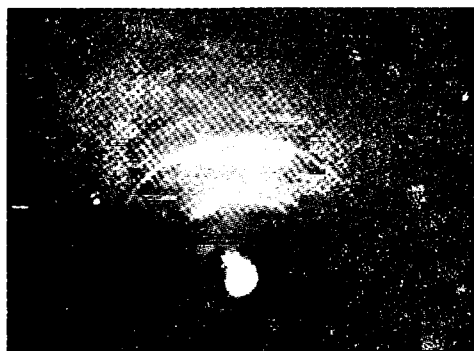


Figura 3.- Diagrama de difracción de hierro pasivado ciclicamente 75 KV.



Figura 4.- Diagrama de difracción de hierro pasivado mediante la técnica de escaló durante 2hs.-100 KV.

Tabla 1

$d(A^\circ)$

3.62
2.69
2.52
2.20
1.84
1.69
1.48
1.45
1.37
1.27
1.22
1.13
0.95
0.87
0.84
0.83

Tabla 2

$d(A^\circ)$

2.53
2.23
1.69
1.48
1.23
1.10
0.95
0.87
0.84

Tabla 3

$d(A^\circ)$

2.52
2.02
1.41
1.14
0.88
0.74
0.67
0.64
0.59
0.55

11. ANALISIS DE LA MICROESTRUCTURA DE SOLDADURAS DE ZIRCALOY 4 EN VAINAS DE ELEMENTOS COMBUSTIBLES

R. Bordoni* y A.M. Olmedo.

Uno de los mayores problemas para soldar Zircaloy es la contaminación del mismo a alta T, especialmente con oxígeno y nitrógeno. Estas impurezas en altas concentraciones lo fragilizan y el nitrógeno produce una pérdida en la resistencia a la corrosión. La difusión de estos elementos es muy rápida a las temperaturas requeridas para soldar el Zircaloy, y por lo cual deben emplearse procesos que impliquen soldaduras en atmósfera controlada, vacío o de duración de unos milisegundos.

Son dos los procesos comunmente empleados:

- i) El proceso de soldadura por resistencia es de un tiempo muy breve con velocidad de calentamiento y enfriamiento del orden de 10^3 °C/s.
- ii) En el proceso TIG (soldadura por arco con electrodo no consumible y protección de gas inerte) la velocidad de enfriamiento es del orden de 10 - 10^2 °C/s. El propósito del trabajo fue caracterizar y relacionar las microestructuras asociadas a ambos procesos con los ciclos térmicos correspondientes.

Experimental

Las muestras utilizadas fueron tapones soldados a vainas (proceso TIG) y patines soldados a vainas (soldadura por resistencia). Las soldaduras fueron realizadas bajo especificaciones.

* Departamento de Combustibles Nucleares C.N.E.A.

Se hicieron diferentes ensayos de control comunmente empleados (explosión, corrosión en autoclave, arranque). Las soldaduras no presentaban porosidades o fisuras. Para su examen metalográfico se prepararon mediante un pulido mecánico con papel esmeril hasta 600 y luego con un pulido químico con H_2O ; HNO_3 :HF, posteriormente a algunas de las soldaduras por resistencia se les realizó un anodizado.

Resultados y discusión

a) TIG

La Figura 1 muestra la soldadura tapón-vaina tipo Atucha mediante este proceso. El cordón de soldadura contiene grandes granos β columnares transformados y placas α representativos de la zona de fusión, Figura 2. En una zona adyacente a la soldadura, tanto en el tapón como en el tubo, la temperatura subió hasta el rango β pero no hasta el punto de fusión, Figuras 2 y 3. Esta zona contiene granos β transformados de menor tamaño que los correspondientes a la zona fundida. Una estructura Widmanstätten típica de la ZAT (zona térmicamente afectada) se muestra en la Figura 4. La estructura β transformada es esencialmente la misma en las diferentes partes de la soldadura, pero difiere fundamentalmente en el tamaño de placas debido a sus diferentes velocidades de enfriamiento. Otra parte de la ZAT es una región, tanto en el tubo como en el tapón, en la cual la máxima temperatura alcanzó el rango $\alpha + \beta$. Esta estructura consiste en islas de matriz α junto con placas α resultantes de la transformación desde la fase β Figura 5. En la Figura 6 muestra una parte de esta zona con nucleación de placas en borde de grano. Debido a la velocidad de enfriamiento relativamente lenta hay una transformación con difusión dando origen a una estructura Widmanstätten heterogénea con precipitación intercristalina de los elementos de aleación.

Las partículas de 2ª fase y los bordes de grano β producen la nucleación de estas placas y la difusión de los elementos de aleación controla la velocidad de crecimiento de las mismas (1 y 2).

Finalmente la última parte de la ZAT es aquella zona donde la temperatura no excedió la de transformación pero fue suficientemente elevada para producir recristalización y crecimiento de los granos α , Figura 7. El tubo no afectado estará caracterizado por granos α con una elongación preferencial debido a la deformación plástica producida durante la fabricación de los mismos, mientras que el tapón no afectado presenta una estructura de granos α equiaxiales.

b) Soldadura por resistencia

La Figura 8 muestra una soldadura de patin-vaina mediante este proceso en una vaina tipo Atucha. La Figura 9 corresponde a parte de la ZAT en la zona central de la vaina, La Figura 10 muestra parte de la ZAT correspondiente al patin. Ambas micrografías revelan una microestructura mucho más fina que en el proceso TIG. en la Figura 11 se observa la zona de transición entre la ZAT antes mostrada y la estructura del tubo no afectado. Se pueden ver pequeños granos posiblemente recristalizados, siendo esta zona mucho más pequeña que en el proceso TIG. Tanto la microestructura de la zona de unión como la correspondiente a la ZAT son similares consistiendo en granos β transformados. La Figura 12 muestra una zona adyacente a la unión, entre patín y vaina, ya observada por microscopía óptica. En la Figura 13 se ve la interfase de unión donde alternan zonas con y sin fusión. El cambio de morfología a ambos lados de la línea de soldadura se nota en una región donde no hay fusión pero sí unión, Figura 14.

El análisis realizado con microsonda indicó que no había segregación de Fe, Cr y Sn en la zona de soldadura y los valores de microdureza fueron mayores en la soldadura y ZAT que en el material no afectado. El análisis de gases indicó que

no hubo adsorción apreciable de oxígeno y nitrógeno en dicha zona.

La morfología de la fina estructura acicular encontrada en las soldaduras por resistencia mostradas en las micrografías, Figuras 9 y 10, es similar a la microestructura encontrada por Holt (1) en una probeta enfriada desde el campo β a una velocidad de $2 \cdot 10^3$ °C/s a la cual denomina estructura martensítica ; en un trabajo posterior (3) encuentra estructuras parcialmente martensíticas enfriando a velocidades de aproximadamente 600 °C/s. Woo y Tangri (4) reportan la presencia de una estructura martensítica con un espesor entre 0.5-0.8 μ en muestras enfriadas desde el campo β a 1300 °C/s aproximadamente. Bodmer et al.(5) también señalan la presencia de martensita en Zircaloy 2 en probetas soldadas mediante el proceso de electron beam.

Conclusiones

La microestructura de la región soldada y ZAT tapón-vaina realizada por el proceso TIG es significativamente diferente del material base; la ZAT penetra unos cuantos mm dentro del tubo. El cordón de soldadura se caracteriza por una estructura de grado columnar representativa de la fusión. La ZAT presenta un tamaño de grano intermedio entre el cordón y el material base y puede dividirse en tres partes caracterizadas por la máxima T alcanzada en cada zona.

En el caso de la soldadura por resistencia de patines la unión entre ambas partes puede producirse sin fusión significativa de las mismas. La ZAT es muy estrecha (mucho menor que en el TIG) y consiste fundamentalmente de estructura tipo martensítico o Widmanstätten muy fina como consecuencia del rápido ciclo térmico asociado al proceso.

Desde el punto de vista microestructural el proceso de soldadura por resistencia tiene las siguientes ventajas frente

al TIG:

- menor tamaño de la ZAT
- menor tamaño de grano
- menor probabilidad de contaminación con impurezas
- mejor posibilidad de una distribución homogénea de partículas de 2ª fase.

No obstante la transición brusca de microestructura entre la zona de soldadura y tubo no afectado puede producir una mayor sensibilización de la corrosión bajo tensiones.

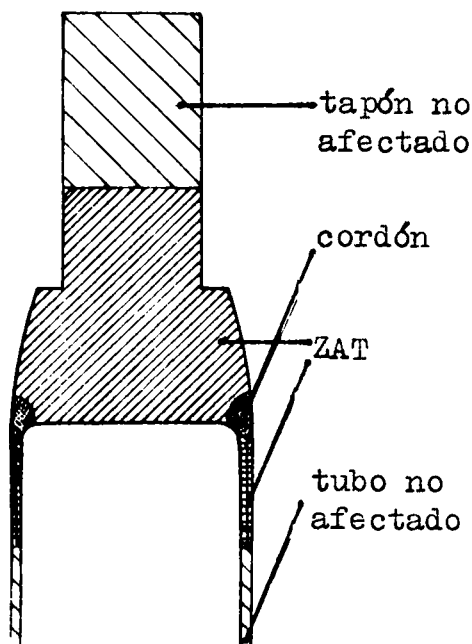


Figura 1.

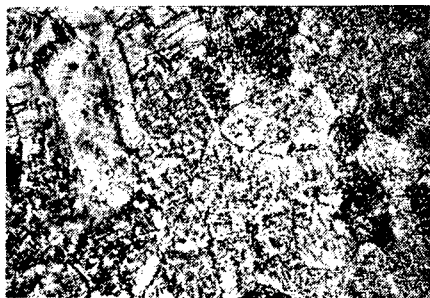


Figura 2.

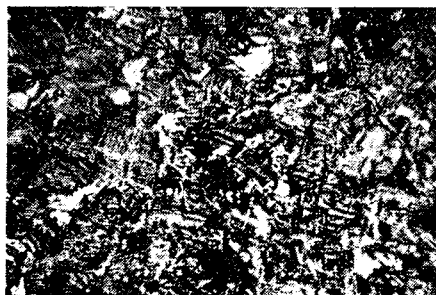


Figura 3.



Figura 4.



Figura 5



Figura 6.



Figura 7.

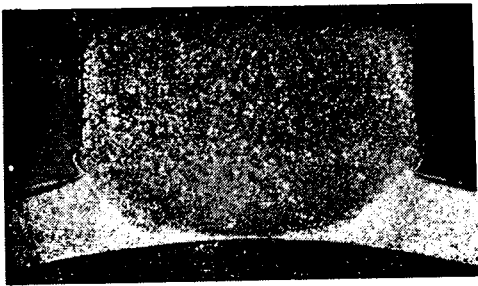


Figura 8.

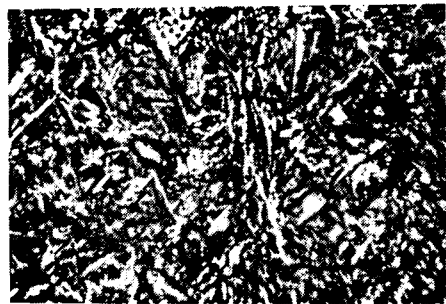


Figura 9.



Figura 10.

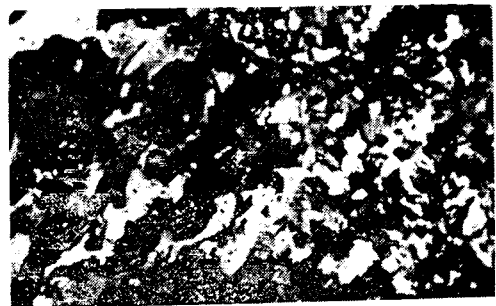


Figura 11.

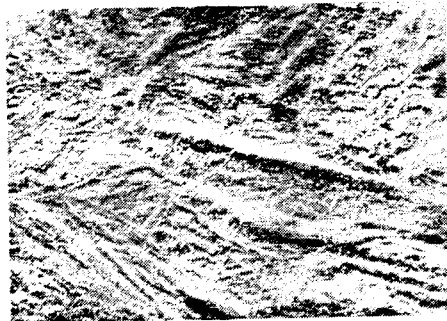


Figura 12.

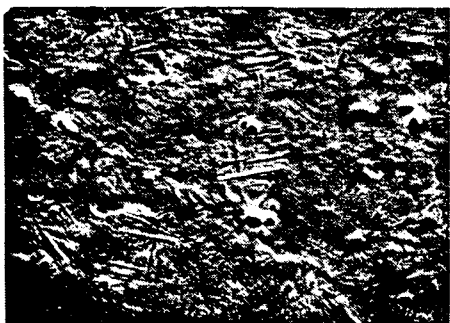


Figura 13.

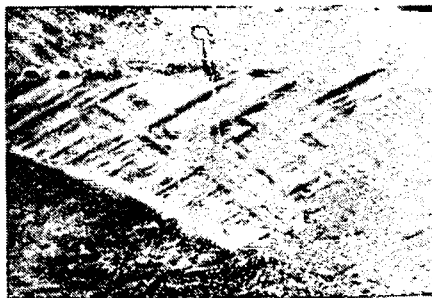


Figura 14.

- 1.- R.A. Holt; J. Nuclear Mater 35 (1970) 322
- 2.- G. Okvist, K. Kallstrom ; J. Nuclear Mater 35 (1970) 316
- 3.- R.A. Holt ; J. Nuclear Mater, 47 (1973) 262
- 4.- O.T. Woo, K. Tangri ; J. Nuclear Mater. 79 (1979) 82
- 5.- E. Bodmer, J.J. Chene, R.O. Erikson y R. Ferrarini ;
Proc. 3rd Int. Conf. ou the Peaceful Uses of Atomic
Energy, Geneva Set. (1964) vol 9 173.

Los autores agradecen al Sr. J.M. Falcone, a la División Técnicas Especiales del Dto. Materiales-C.N.E.A. y al Servicio de Microscopía de Barrido del Instituto de Neurobiología por la asistencia técnica brindada.

12. ESTUDIO POR SEM DE UNA INTERFASE SOLDADA POR EXPLOSION.

Ana M. Olmedo

Se ha demostrado actualmente que el procedimiento de soldadura por explosión es una tecnología práctica para la soldadura tubo a placa-tubo de intercambiadores de calor y para la obturación de los mismos, que permite soldar una gran variedad de metales (1-6). Una de sus principales ventajas es la posibilidad de unir metales disímiles entre sí, ya que esencialmente se trataba de un proceso de unión en estado sólido, si bien algunos autores consideran que el mecanismo de unión podría ser la fusión de la interfase a escala submicroscópica. La temperatura que se alcanza en este proceso se ha medido mediante la colocación de termopares dispuestos en zonas lo más cercanas posible al área de soldadura; otro método consiste en la medición de voltaje producido entre dos metales disímiles al unirse. En realidad ambos métodos miden la temperatura media del área soldada, por lo cual no se puede descartar la posibilidad de una fusión localizada. Los detalles del proceso se han descrito en un trabajo anterior (7).

El objeto de este trabajo es mostrar los rasgos característicos que se encuentran en un plaquero realizado por el procedimiento de soldadura por explosión, entre cobre y acero bajo en carbono, mediante el uso de metalografía óptica y microscopía de barrido.

Preparación de la probeta

La probeta se obtuvo a partir de un plaquero realizado con una placa de acero dulce y otra de cobre, ambas con un

espesor de unos 5mm. La interfase ondulada característica de este proceso se observa mas claramente cuando se corta en secciones paralelas a la dirección al chorro metálico. Las probetas se prepararon, tanto para microscopía óptica como de barrido, mediante un pulido mecánico con papel esmeril (carburo de silicio) hasta 600. Luego el pulido se continuó en un disco rotatorio, con pasta de diamante lubricando con alcohol etílico. Finalmente la probeta fué atacada con Nital al 2% para observar los aspectos microestructurales. El cobre no fué atacado debido a que el reactivo empleado para tal fin manchaba el acero.

Se empleó microscopía óptica y luego microscopía de barrido para obtener mejor resolución.

Resultados

La Figura 1 muestra una visión panorámica de una interfase ondulada que se encuentra comunmente en un plaqueado. La dirección de propagación de la soldadura es desde la derecha hacia la izquierda. En ella se puede observar que a menos de 1mm de la interfase de soldadura, el acero presenta su estructura original de laminación. La Figura 2 es una ampliación de una de las crestas, se puede observar que sólo hasta aproximadamente 0,2 mm de la interfase los granos ferríticos presentan una estructura alargada.

Uno de los rasgos más característicos de este proceso de soldadura es que en la vecindad de la interfase de unión se produce una gran deformación longitudinal de los granos y que ésta aumenta a medida que se acercan a la interfase. Esto se puede observar mejor en la Figura 3 obtenida mediante microscopía de barrido. En cambio la Figura 4 muestra la deformación de los granos ferríticos a 100 μ m aproximadamente de la interfase y la Figura 5, los granos ferríticos y colonias perlíticas de la estructura original.

En la interfase de soldadura se alternan generalmente regiones de soldadura en estado sólido y pequeñas zonas de fusión localizada; y debido a alta velocidad de enfriamiento en conjunción con una deformación plástica severa se desarrolla una microestructura generalmente compleja. Alejándose de la cresta de las ondas se forman zonas turbulentas en las cuales los metales se mezclan en complejas líneas de flujo. Las figuras 6 y 7 son una muestra de lo anteriormente expuesto. Las Figuras 8 y 9 muestran distintas configuraciones de los alargamientos que se observan en la parte superior de las crestas, en tanto que la Figura 10 es una vista de gran aumento de cómo se observa el metal dentro de los mismos.

Otro aspecto característico del proceso de soldadura por explosión es la presencia de maclado producido por la propagación de las ondas de choque a través de la placa metálica. En la Figura 11 se puede observar el maclado producido en la ferrita en una zona situada entre 400-500 μm de la interfase.

La morfología de la interfase de soldadura es típica de una soldadura por explosión y los aspectos esenciales se ajustan perfectamente a lo descrito por el modelo propuesto por Bahrani y col (8). Hay tres fuentes de calentamiento localizado en la interfase (1); (a) el calor proveniente de la detonación del explosivo, (b) el calentamiento interno de ambos materiales resultante de las ondas de choque y la deformación plástica (c) y el calentamiento adiabático de los gases comprimidos entre placas. Después de la propagación de las ondas de choque el calor es conducido rápidamente desde la interfase por la gran masa del metal próximo a la soldadura, hablándose de velocidades de enfriamiento del orden 10^5 - 10^6 °C/seg.. Sin embargo, la cantidad de calor generada es muy pequeña para permitir la formación de zonas térmicamente afectadas tan extensas como las encontradas

en los procesos convencionales de soldadura. Esta es una de las ventajas del proceso.

En los plaqueados comerciales donde la interfase de unión presenta las ondas características, la mayor parte de la interfase está caracterizada por una transición abrupta de un material a otro. La deformación plástica severa que se produce cerca de la interfase se hace evidente por el alargamiento considerable de los granos, que es el resultado directo del flujo producido por la acción del chorro metálico. La interfase se presenta continua en su contorno, con el mismo aspecto que el producido por el contorno de un borde de grano. Las condiciones de flujo turbulento producidas por el choque entre placas provoca una distribución anisotrópica de las tensiones a lo largo de la interfase ondulada pudiendo causar recristalización y fusión a escala submicroscópica. También es posible la formación localizada de capas de aleación y de compuestos metaestables, ya que debido a las velocidades tan altas de enfriamiento sufridas hace que no haya tiempo para su separación en fases estables. No obstante, para detectar estos últimos aspectos se hace necesario el uso de la microsonda electrónica y microscopía de láminas delgadas.

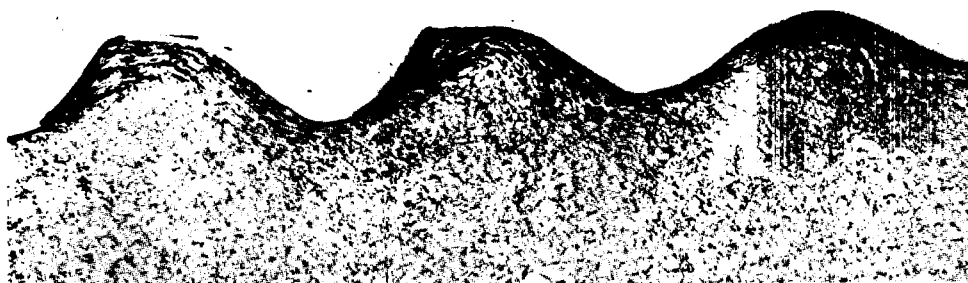
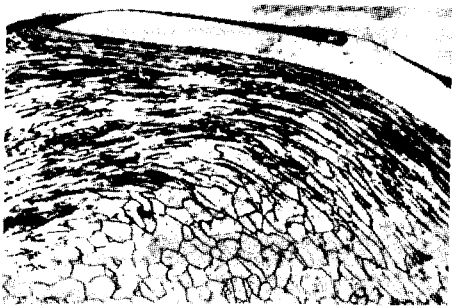


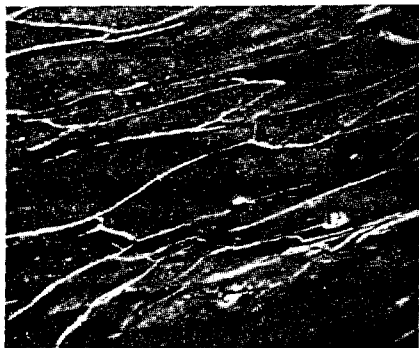
Figura 1.- Soldadura por explosión de cobre acero dulce 25 X.



Ampliación de una cresta
de la Fig. 1 110 X.



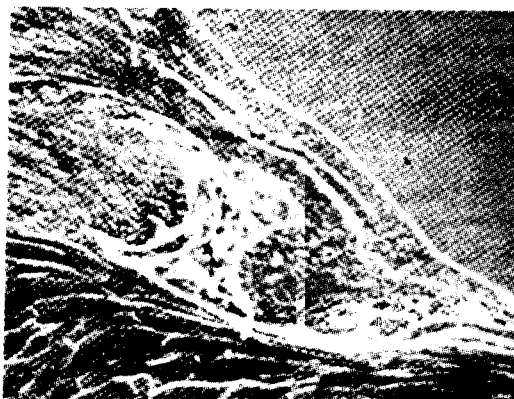
Micrografía de barrido de
una cresta 800 X.



Micrografía de barrido
de los granos ferríticos
alargados por efecto de
la soldadura 1200 X



Micrografía de barrido del
acero en su estado inicial
1200 X.



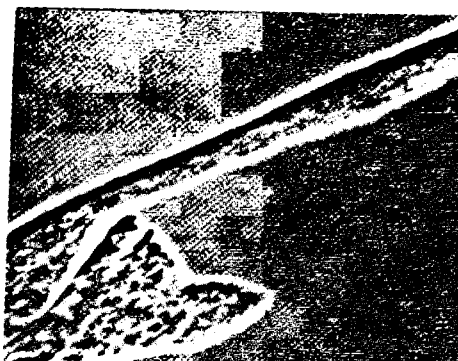
Micrografía de barrido de
una onda de la interfase
de soldadura 300 X



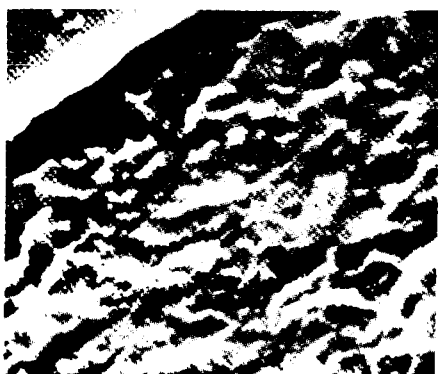
Micrografía de barrido de
un valle 450 X



Micrografía de barrido de la parte superior de una cresta del plaquero 800 X.



Micrografía de barrido de otra cresta 1600 X.



Mayor aumento en las zonas de las Fig.8 y 9. 12.000 X (micrografía de barrido)



Maclado producido en la ferrita a causa de la propagación de las ondas de choque. 215 X (micrografía de barrido)

- 1.- Crossland, B. y Williams, J.D.; Met.and Mater, 4 (1970) 79.
- 2.- Wittman, R.H.; Proc. of an Interamerican Conference on Materials Technology, Texas USA. 1968. American Soc. of Mech. Eng. (pub) N York 326.
- 3.- Hardwick, R.; Weld. J. abril (1975) 238.
- 4.- Otto, H.E. y Carpenter, S.H..; Metals and Materials, feb. (1973) 75

- 5.- Crossland, B.; Metals Tech. ene. (1976) 8.
- 6.- Crossland, B. Bahrani, A.S. y Townsley, W.J.; Mater.and Fabrication (1977) 971.
- 7.- Olmedo, A.M.; Rev. Sold. (CENIM) 9 (1979) 1.
- 8.- Bahrani, A.S., Black, T.J. y Crossland, B.; Proc. Roy Soc. (London) A 296 (1967) 123.

La autora de este trabajo expresa su agradecimiento a la División de Metalografía y Técnicas Especiales del Dto. de Materiales (CNEA).

13. SOLUCIONES ACUOSAS DE HIDROXIDO DE LITIO A
VARIAS TEMPERATURAS: CONDUCTIVIDAD Y COEFICIENTES
DE ACTIVIDAD

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

Las propiedades fisicoquímicas de las soluciones acuosas diluídas de LiOH no se pueden considerar bien conocidas. Los datos de conductividad no son lo suficientemente buenos para proveer la información que de ellos cabría esperar utilizando la teoría de conductividad electrolítica.

Además, Pitzer y Mayorga², en su extensiva y cuidadosa compilación de datos termodinámicos para soluciones acuosas de electrolitos señala que los datos de coeficiente de actividad para las soluciones acuosas de LiOH son contradictorias y requieren confirmación.

Las diferencias entre los coeficientes de actividad de LiOH 0,1 molar llega hasta el 6 %.

Nosotros estamos interesados en las propiedades de las soluciones acuosas de LiOH y sus mezclas con ácido bórico debido a la importancia que ellas tienen en tecnología nuclear.

Se han medido las conductividades de soluciones acuosas de LiOH a 15, 25 y 45°C debido a que las medidas conductimétricas de gran precisión constituyen una técnica muy versátil que permite obtener no sólo las movilidades de los iones en el electrolito, sino también parámetros termodinámicos de los que se sabe que permiten el cálculo preciso de coeficientes de actividad y osmóticos para electrolitos hasta 0,1 m^{3,4}.

Los parámetros determinados por análisis de los datos aquí obtenidos permiten calcular los coeficientes de soluciones de LiOH acuosas que están en concordancia con los obtenidos de medidas de equilibrio obtenidos

por Guggenheim y Turgeon⁵.

Los datos de conductividad de soluciones acuosas de NaOH medidos por Mash y Stokes⁶ proveen una prueba muy interesante a la validez del método de cálculo utilizado para las soluciones de LiOH.

Experimental

Soluciones de hidróxido de litio: Las soluciones fueron preparadas por hidrólisis de amalgama de litio (aprox. 0,1%). La solución stock de LiOH así obtenida y manipulada siempre con Argón (aprox. 0,4 m) se titulaba con biftalato de potasio utilizando buretas de pesada. Para mejorar la resolución, el punto final se obtenía con solución diluida de LiOH (aprox. 0,03 m). Este proceso tiene una reproducibilidad mejor que el 0,05 %. Todas las buretas de pesada y los frascos de reserva de las soluciones de LiOH nunca está en contacto directo con vidrio hasta su introducción en las celdas de conductividad. Todos los recipientes se protegieron cuidadosamente del CO₂ atmosférico.

Celdas de conductividad y puente de medida: Hemos empleado celdas de tipo Erlemeyer y también una celda agitada magnéticamente cuyo diseño sugerido por Barthel¹³, permite una agitación continua de las soluciones que fluyen continuamente a través del comportamiento del electrodo. Si bien es muy conveniente al permitir un rápido equilibrio químico y térmico del contenido de las celdas. Sin embargo, esta celda presenta una dependencia anómala con la frecuencia para valores altos de resistencia de las soluciones de electrolitos. Por ello, esta celda solo se empleó para mediciones que tuvieran una resistencia menor de 8000 Ω .

Se emplearon termostatos de aceite cuya temperatura se conocía dentro de 0,03°C. El control de temperatura fue a 25°C de $\pm 0,002^\circ\text{C}$ y de $\pm 0,005^\circ\text{C}$ a 15 y 45°C. Las resistencias se midieron en un puente Tinsley modelo 4846 energizado con un generador de audiofrecuencia. La señal se

amplificaba y finalmente enviaba a un osciloscopio. El puente se calibró con resistores standart dentro de 0.01%. La resistencia de las soluciones de LiOH se obtuvo por extrapolación de la resistencia aparente a frecuencia infinita.

Procedimiento empleado en las mediciones de conductividad:

Las tres celdas empleadas fueron calibradas a 25°C en soluciones de KCl para las que se conoce la conductividad en función de la concentración⁸. Las constantes de la celda a 15 y 45°C no difirieron del valor de la constante a 25°C en más de 0.03 %.

Todas las corridas se comenzaron midiendo la conductividad del agua utilizada y luego agregándole a ésta sucesivas cantidades de solución stock pesadas. Con la medida de la conductividad del solvente se corrige, como recomienda Marh y Stokes¹² por el CO₂ disuelto que reacciona con el LiOH dando el correspondiente carbonato.

La concentración de CO₂ normalmente es de 0.5 a 2.0 10⁻⁶ m y se consideró que todo reaccionaba con el hidróxido de litio para dar iones CO₃⁻² que tienen una conductividad menor. Aún en las menores concentraciones de LiOH esto es de 0.2%. La conductividad del LiOH variaba con el tiempo, debido a disolución y/o intercambio con el vidrio, sólo en las soluciones más diluídas y a las temperaturas más altas. Las soluciones molales de LiOH se convirtieron a molares considerando la densidad de las soluciones en función de la concentración.

Resultados:

En la Tabla I se dan los resultados de haber procesado por la ecuación (1) los valores de la conductividad y la concentración molar de las soluciones LiOH a cada temperatura. Los datos considerados corresponden a por lo menos dos preparaciones diferentes de amalgamas de litio.

En la literatura existen dos mediciones previas de la conductividad de soluciones acuosas de LiOH^{9,10}.

Tabla I
PARAMETROS DE CONDUCTIVIDAD

t °C	10°Δc	Λ (S-cm ² -mol ⁻¹)	K_A dm ² -mol ⁻¹)	$\frac{d}{A}$	σ_Δ
LiOH					
15	0.9-12	195.78	0.21	(3.54)	0.15
		195.78	----	2.77	0.15
25	1.4-14	237.89	0.97	(3.57)	0.15
45	0.4-19	325.72	1.99	(3.67)	0.38
NaOH					
15	1.4-18	205.65 ^α	----	3.4	0.05
		205.70	----	3.32	0.07
25	1.4-43	249.33 ^α	----	3.20	0.03
	1.4-16	249.29	----	3.35	0.03
50	0.8-25	364.56 ^α	----	3.15	0.08
		364.67	----	3.10	0.11
		364.56	0.14	(3.70)	0.10
75	1.1-19	483.90 ^α	----	2.9	0.09
	1.1-15	483.89	----	2.91	0.07
		483.77	0.29	(3.84)	0.07

α parámetros de la referencia ⁶ usando la ecuación de Pitts completa

La segunda columna da el intervalo de concentraciones utilizado en el cálculo numérico. Cuando el electrolito se consideraba asociado, d se fijaba y esto se nota en la Tabla III pues los valores correspondientes están entre paréntesis.

Se ha considerado la distancia de Bjerrum $d = (ze)/2\epsilon kT$ para el cálculo pues se quería mantener el significado físico del parámetro.

Los valores de Λ_{Li}^+ a las tres temperaturas son 29.8₅, 38.7₁ y 58.4₉ Scm²mol⁻¹ calculados usando los Λ_{OH}^- dados por Marsh y Stokes⁶, comparan bien con los valores previamente existentes en literatura¹⁴.

Hasta fuerza iónica menor que 0.1 m vale el tratamiento de Guggenheim

$$\ln \gamma_{\pm}^*(MX) = - \frac{Az + |z_-| I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + 2\beta_{MX}^m \quad (2)$$

donde $\gamma_{\pm}^*$ es el coeficiente de actividad estequiométrico del electrolito.

En la Figura 1 se dan los resultados obtenidos para el coeficiente de actividad habiendo usado los parámetros de conductividad.

$$\gamma_{\pm}^* = \alpha \gamma_{\pm}$$

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

$$K_A = \frac{1 - \alpha}{\alpha^2 C \gamma_{\pm}^2}$$

$$\text{con } d = 3.57 \text{ \AA} \quad K_A = 0.97 \pm 0.06 \text{ dm}^2\text{mol}^{-1}$$

De la misma forma se comparan los datos para NaOH con $\beta_{NaOH} = 0.06 \pm 0.03$ $d = 3.35 \pm 0.04 \text{ \AA}$, completamente disociado.

La Tabla II resume los valores de K_A para los hidróxidos y fluoruros litio y sodio.

Los valores de K_A que se emplearon para calcular la distancia de máximo acercamiento según la teoría de Bjerrum.

Estos valores figuran en la tercera columna de la Tabla II.

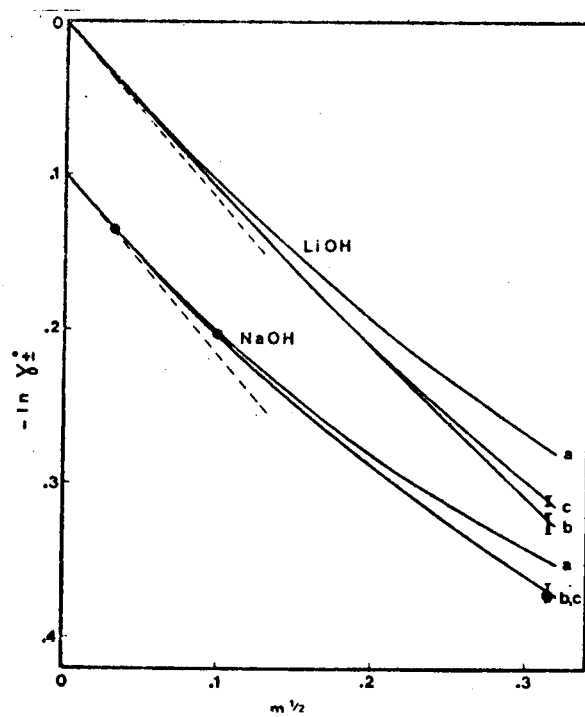


Figura 1

Tabla II

Sal	t(°C)	K_A dm ² -mol ⁻¹)	a(A°)
LiOH	15	0.21	3.25
	25	0.97	2.31
	45	1.99	1.62
NaOH	15	α	3.32
	25	α	3.35
	50	0.14	3.45
	75	0.29	3.43
LiF	25	1.78	1.6
NaF	25	0.47	2.9

- 1.- R. Fernández Prini. The Physical Chemistry of Organic Solvent Systems, A.K. Convington y T. Dickinson, eds. (Plenum Press, New York 1973) cap.5.
- 2.- K.S. Pitzer y G. Mayorga. J. Phys. Chem. 77 2300 (1973).
- 3.- R. Bury, M.C. Justice y J.C. Justice, Compt. Rend. 268 670 (1969).
- 4.- R. Fernández Prini. Trans Faraday Soc. 64 2146 (1968).
- 5.- E.A. Guggenheim y J.C. Turgeon. Trans. Faraday Soc. 51 747 (1955).
- 6.- K.N. Marsh y R.H. Stokes. Aust.J. Chem. 17 740 (1964).
- 7.- J. Barthel y G. Schwitzgebel. Z. Phys Chem. (N.F.) 54 173 (1967) .
- 8.- G.J. Janz y R.P.T. Tomkins. J. Electrochem. Soc. 124 55c (1977).
- 9.- L.S. Darken y H.F. Meier, J.Am. Chem.Soc. 64 621 (1942).
- 10.- M. Randall y C.C. Scalione. J. Am. Chem Soc. 49 1486 (1927)
- 11.- R. Fernández Prini y J.E. Prue. Z.Phys Chem. (Leipzig) 228 373 (1965).
- 12.- R. Fernández Prini. Trans Faraday Soc. 65 3311 (1969).
- 13.- M.S. Chen. J. Phys. Chem. 81 2022 (1977).
- 14.- R.A. Robinson y R.H. Stokes. Electrolyte Solutions (Betterworths, London, 1968) p. 483.
- 15.- J.M. Wright, W.T. Lindsay y T.R. Druga, WAPD-TM-204, Bettis Atomic Power Lab. (1961).

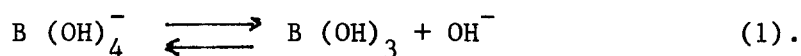
14. MOVILIDADES Y PARES IONICOS EN SOLUCIONES ACUOSAS DE Li B(OH)_4
Y Na B(OH)_4 : UN ESTUDIO CONDUCTIMETRICO.

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

Las soluciones de boratos alcalinos son de interés en tecnología nuclear por lo cual es importante establecer sus propiedades físico-químicas, en particular en lo que respecta a las interacciones ión-ión y ión-agua en soluciones diluidas a varias temperaturas.

No se han realizado hasta el momento medidas precisas de conductividad de boratos alcalinos en soluciones acuosas. Los valores límites que se informan en la literatura son muy diferentes, encontrándose valores de 39-40 (25°C)¹ y de 60 $\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$ (20°C)².

Hemos estudiado la conductividad de soluciones acuosas de borato de sodio a 25°C y de borato de litio a 15, 25 y 45°C, en un rango de concentración donde el grado de hidrólisis de los iones borato por la reacción:



es siempre menor que 0,1 y no existen poliboratos en cantidades significativas.

Parte experimental

Las soluciones de borato fueron preparadas por neutralización de los correspondientes hidróxidos con ácido bórico (0,1 % en exceso). Este último fue agregado como sólido a la solución valorada de hidróxido contenida en un recipiente de polietileno. Las soluciones eran luego cuidadosamente protegidas del CO_2 atmosférico y podían usarse alrededor de una semana sin cambios de concentración.

El equipo experimental ya ha sido descripto³ y la única modificación consiste en un mejor ajuste de la capacidad de la celda de flujo que permite usarla en todo el rango de concentraciones estudiado.

Cada corrida comenzó con la medida de la conductividad del solvente para evaluar la cantidad de CO₂ presente en la solución, y corregir por su contribución a la conductividad³. Esta corrección nunca superó el 0,4% del valor de la resistencia de la solución.

El ligero exceso de B(OH)₃ sobre la cantidad estequiométrica disminuye la conductividad medida pues según (1) se reemplaza iones OH⁻ muy móviles por los iones B(OH)₄⁻ mas lentos. Las correcciones fueron determinadas experimentalmente para varias concentraciones de borato total en solución y siempre concordaron con los cambios de conductividad esperadas por el equilibrio (1).

Las correcciones mas grandes por exceso de ácido bórico fueron del 0,12% de la conductividad total. La molalidad de las soluciones fueron calculadas teniendo en cuenta el cambio de densidad de la solución con la concentración. Se estimó que la precisión global de las conductividades era de ± 0,03%.

Resultados

Las soluciones diluidas de borato no son electrolitos binarios en virtud de la hidrólisis (1). El efecto de la hidrólisis sobre los valores de conductividad puede estimarse con la suposición de la conductividad total de las soluciones es igual a la suma de las conductividades de los electrolitos binarios: MB (OH)₄ y MOH. Esto es justificable pues las soluciones son diluidas y la relación de hidróxido a borato es menor que 0,10. La corrección por hidrólisis se hizo mediante la expresión:

$$\Lambda \text{ MB(OH)}_4 = \frac{\Lambda \exp -\beta (\lambda(\text{OH}^-) + \lambda(\text{M}^+))}{(1 - \beta)}$$

donde β es el grado de hidrólisis del ión borato. Las conductividades iónicas que aparecen en (2) se calcularon usando la ley límite de Onsager pues se verificó que los términos de mayor orden no afectan las conductividades calculadas dentro del error experimental. Las pendientes límites fueron tomadas de Onsager y Kim⁴ pues las soluciones tenían tres especies iónicas.

La Tabla I de los valores de Λ (MB(OH)_4) en función de la concentración.

Tabla I
Resultados experimentales para Λ vs c.

Li B(OH) ₄ (15°C)		Li B(OH) ₄ (25°C)		Na B(OH) ₄ (25°C)		Li B(OH) ₄ (45°C)	
10 ³ c	Λ	10 ³ c	Λ	10 ³ c	Λ	10 ³ c	Λ
2,7695	54,74	4,1769	69,32	2,0535	81,55	5,9250	101,37
2,8567	54,20	5,9664	67,96	3,7548	80,52	9,6930	98,73
5,6645	53,17	7,8622	67,24	4,8875	79,66	11,212	97,79
6,1951	52,73	9,7588	66,34	7,2866	78,92	13,712	96,91
11,242	51,49	11,775	65,78	9,6586	77,86	16,016	95,70
14,383	50,66	14,918	64,69	13,876	76,53	16,949	95,16
18,649	49,86	16,901	64,18	15,539	76,18		
20,699	49,30			19,896	75,19		
22,446	49,04			22,509	74,50		
				23,530	74,75		
				28,003	73,70		
				29,189	72,98		
				39,948	71,21		

Unidades de Λ : $\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$, c mol/litro

Para la evaluación de Λ° y de la constante de asociación, K_A , se empleó la ecuación usual⁵.

Esta ecuación se reduce a solo dos parámetros ajustables los que se obtuvieron por un análisis de cuadrados mínimos.

Los valores de Λ y K_A mostrados en la Tabla II resultan de haber usado la expresión teórica de los coeficientes de ajuste deducidos del tratamiento de Pitts.

Tabla II

Parámetros de conductividad para Li B(OH)_4 y Na B(OH)_4 acuosos.

Sal	t (°C)	$\Lambda^\circ (\text{Scm}^2\text{mol}^{-1})$	d (Å)	$K_A \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}$	$a_{B_J}^\circ (\text{Å})$	σ_Λ
Li B(OH)_4	15	$57,59 \pm 0,12$	(3,54)	$1,51 \pm 0,19$	$1,7_4$	0,17
	25	$74,21 \pm 0,16$	(3,58)	$2,15 \pm 0,28$	$1,4_2$	0,14
	45	$110,43 \pm 0,28$	(3,67)	$2,12 \pm 0,29$	$1,5_6$	0,17
Na B(OH)_4	25	$85,17_8 \pm 0,092$	(3,58)	$0,70 \pm 0,09$	$2,6_2$	0,16

Los valores de las conductividades iónicas para el ión B(OH)_4 de la Tabla III fueron calculadas sustrayendo las conductividades iónicas límites para Li^+ y Na^+ de los valores de Λ° de los correspondientes boratos.

Tabla III

Conductividad a dilución infinita y radio de Stokes del ion borato

sal	t (°C)	$\lambda (\text{Scm}^3\text{mol}^{-1})$	$r_S^\circ (\text{Å})$
Li B(OH)_4	15	27,74	2,60
Li B(OH)_4	25	35,50	
Na B(OH)_4	25	35,03	
Promedio		$35,27 \pm 0,23$	2,61
Li B(OH)_4	45	52,00	2,65

Discusión

Los valores de $\lambda^\circ(\text{B}(\text{OH})_4^-)$ dados en la Tabla III son pequeños comparados con los otros aniones univalentes y su radio de Stokes (r_s) correspondientes es muy cercano a su radio cristalográfico (2,44 Å) y varía muy poco con la temperatura, a diferencia de lo que ocurre con aniones univalentes.

El ion H_2PO_4^- tiene una movilidad similar a la del borato y su radio hidrodinámico y cristalino son cercanos a 25°C (285 Å y 250 Å° respectivamente).

La asociación del ion con los iones litio y sodio muestra el mismo tipo de dependencia con el radio catiónico que la observada para soluciones de hidróxido y fluoruros³, siendo inversa a la de soluciones de haluros y oxiácidos alcalinos. La asociación encontrada para los boratos es aún mayor que para las correspondientes hidróxidos y fluoruros.

Los valores de la distancia de máxima aproximación de iones de cargas opuestas ($a_{B,J}$) calculados con la expresión de Bjerrum, y reportados en la Tabla II, r_s son mucho menores que la suma de radios cristalinos, lo que indica un gran apareamiento iónico en estas soluciones electrolíticas.

Sobre la base del estudio de otras propiedades del ion borato⁸, se ha podido establecer la naturaleza de las interacciones borato-agua. El $\text{B}(\text{OH})_4^-$ se comporta como un ión "Structure-maker", pero al contrario de lo que ocurre por ejemplo con el Li^+ , no hay evidencias de fuerte hidratación electrostática ni de promoción de estructura en el solvente en la vecindad del $\text{B}(\text{OH})_4^-$.

El ión borato aparece como una esfera rígida cargada y con su radio cristalográfico. La interacción con el agua es a través de iones hidrógeno lo cual se ve facilitado por la estructura tetrahédrica del ión borato. Esto explica la similitud encontrada entre el ión borato y el H_2PO_4^- .

En términos de las coesferas de Gurney⁹, el hecho de que $K_A(\text{Li}^+ \text{B}(\text{OH})_4^-) > K_A(\text{Na}^+ \text{B}(\text{OH})_4^-)$ indica que la atracción entre las coesferas del anión

y el catión decrece cuando el tamaño del catión aumenta.

El Li^+ al aproximarse a la carga negativa del ión borato solo percibe la estructura del agua líquida con una probable atracción adicional debido a la orientación preferencial de los dipolos del agua cercanos a B(OH)_4^- . Así el Li^+ puede acercarse hasta una distancia del orden de la observada en la Tabla II para a_{BJ} . Al aumentar el radio del catión, la aproximación no será tan cercana como consecuencia de la repulsión estérica con los átomos de oxígeno.

Existen distintos valores de $\gamma_{\pm}$ para el borato de sodio en la literatura ^{10,12}. Utilizando como antes normalmente ^{3,13} valores de K_A obtenidos por medidas de conductividad se obtiene para el borato de sodio a 25°C $\gamma_{\pm} (0,1 \text{ m}) = 0.736 \pm 0.004$ en buen acuerdo con los resultados de Pitzer, confirmándose una vez más la utilidad de este procedimiento para obtener coeficientes de actividad en soluciones electrolíticas binarias.

- 1.- D.E. Byrness, Wcap-3713, Westinhouse Electric. Cop. Sep. 1962.
- 2.- V. Frei y A. Ustianovicova. Russ. J. Phys.Chem. 37, 612 (1963).
- 3.-H. Corti, R. Crovetto y R.Fernández Prini. J. Solution Chem 8 891 (1979).
- 4.-L.Onsager y S.K. Kim. J. Phys. Chem. 61 215. (1957).
- 5.-R. Fernández Prini en "The Physical Chemistry of Organic Solvents"
Ed. by. A.K. Covinton (Plenum Press, New York, (1973). Cap. 5.
- 6.-R. Fernández Prini y J.E. Prue. Z. Phys Chem (Leiprig) 228, 373 (1965).
- 7.-M. Selvaratnam y M. Spiro. Trans. Faraday Soc. 61, 360 (1965).
- 8.-H. Corti, R. Crovetto y R. Fernández Prini. J. Chem. Soc. Faraday I
(en prensa).
- 9.-R.W. Gurney. "Ionic Processes in Solution" (Mc. Graw Hill, New York 1953)
p. 256.
- 10.-R.F. Platford. Can J. Chem. 47, 2272 (1969).
- 11.-A.K. Covington y K.E. Newman. J. Inorg. Nucl.Chem. 35, 3257 (1973).
- 12.-K.S. Pitzer y G. Mayorga. J. Phys. Chem. 77, 2300 (1973).
- 13.-R. Fernández Prini. Trans. Faraday Soc. 64, 2146 (1968).

15. DETERMINACION DE CONDUCTIVIDADES DE ELECTROLITOS A ALTA PRESION Y TEMPERATURA: DISEÑO DEL AUTOCLAVE Y ENSAYO A ALTA PRESION.

R. Crovetto.

El estudio de las propiedades fisicoquímicas de soluciones a presión y temperatura es de interés en los circuitos primarios de los reactores de agua presurizada. El interés por el estudio de los efectos de temperatura y/o de presión sobre las propiedades de soluciones es común a otros campos como la geoquímica, la oceanografía y a muchos procesos modernos de la tecnología química.

Una de las propiedades que puede ser medida con precisión y relativa facilidad y que además se relaciona con las propiedades termodinámica y de transporte de soluciones de electrolitos, es la conductividad eléctrica¹.

Por ello, se encara el diseño de un sistema experimental que permita realizar mediciones de conductividad a presiones de hasta 100 MPa y 350°C de temperatura en soluciones de electrolitos.

Las mediciones de prueba, de las que se informa en el presente trabajo, se han realizado a 25°C y a presiones de hasta 60 MPa en soluciones de cloruro de potasio.

EXPERIMENTAL:

Los diseños experimentales utilizados para la medición de conductividades a presión y temperatura superiores a las ambientes, se pueden dividir en dos tipos: (a) celdas metálicas en las que se coloca el electro-

lito y en las que uno de los electrodos es la misma celda^{2 3}; (b) un recipiente presurizado que soporta temperatura y presión y que contiene varias celdas de conductividad. Por su versatilidad elige un diseño del segundo tipo.

Se ha construido un autoclave en acero inoxidable (AISI 316) cuyas características se ilustran en la Figura 1.

El cierre de la tapa del autoclave se asegura con un pequeño desnivel interno en la misma que sirve para aprisionar una junta de aluminio (0,2 mm de espesor). Los contactos eléctricos se logran con pasantes de acero para cuerda de piano (0,2 mm de diámetro) a través de teflón que los aísla entre sí y del autoclave y además asegura el cierre mecánico. Cada pasante se atornilla en un distribuidor de fibra sintética que los sujeta y los conecta a los electrodos de la celda.

Las celdas de conductividad son de vidrio Pyrex con electrodos de platino platinado de 2 mm de diámetro (ver Figura 2).

El llenado de las celdas se realiza en atmósfera de nitrógeno y las soluciones se preparan con cloruro de potasio seco y agua de conductividad. Las celdas se calibran con las soluciones de cloruro de potasio a 25°C y la atmósfera de presión antes de cada corrida en presión del autoclave. La termostización del recipiente completo se realiza en un termostato de aceite y el control es de $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$.

La presurización del autoclave se logra con una prensa hidráulica. La presión se mide con un manómetro verificador calibrado contra una balanza de presión en la que se aprecian $\pm 2 \text{ kg cm}^{-2}$. La presión es transmitida por aceite de silicona purificada. Luego de realizar una presurización debe esperarse hasta que alcance nuevamente el equilibrio térmico; la diferencia de temperatura inducida por aumentos de presión de 10 MP puede llegar a $1,5^{\circ}\text{C}$.

Las mediciones de conductividad se realiza con un puente tipo Wheatstone activado con un oscilador de radio frecuencia y con un osciloscopio como detector final. Las resistencias de las soluciones estudiadas con este diseño de celda, dependen linealmente de la inversa de la raíz cuadrada de la frecuencia. Las mediciones se efectuaron en el ámbito de 2000 a 7000 Hz y se extrapola a frecuencia infinita.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla I. Las concentraciones, determinadas experimentalmente como molalidades, se convirtieron a molaridad considerando la variación de la densidad de la solución, la densidad del agua⁵ y la compresibilidad isotérmica de las soluciones de cloruro de potasio.

Tabla I.

CONDUCTIVIDADES DE SOLUCIONES ACUOSAS DE KCl A 25°C Y A DISTINTAS PRESIONES

P	$10^3 \cdot c$	Λ	P	$10^3 \cdot c$	Λ
(MPa)	(mol.dm ³)	(Scm ² mol ⁻¹)	(MPa)	(mol.dm ³)	
10	3,2183	145,08 (144,87)	20	3,2327	145,64 (145,37)
	9,074	142,20		9,1137	142,57
	13,604	140,44		13,662	140,85
	21,745	138,40		21,836	138,93
30	3,2458	146,16 (146,17)	40	3,2587	146,46 (146,47)
	9,1517	142,73		9,1888	143,15
	13,719	141,28 (141,39)		13,775	141,66
	21,927	139,35		22,016	139,60
50	3,2718	146,79 (146,81)	60	3,2847	146,95 (146,96)
	9,2259	143,47 (143,19)		9,2621	143,65
	13,829	141,94 (142,04)		13,884	142,10
	22,105	139,85		22,191	140,06

Los valores que en la Tabla I figuran entre paréntesis corresponden a los resultados obtenidos en el proceso de despresurización, y sir-

ven para evaluar la reproducibilidad de las medidas, la que en todos los casos es mejor que 0,1 %.

Los datos de conductividad fueron analizados y procesados por computadora con la ecuación expandida para expresar la variación de la conductividad de las soluciones con la concentración⁶.

Tabla II

PARAMETROS DE CONDUCTIVIDAD EN SOLUCIONES ACUOSAS DE KCl A 25°C Y DISTINTAS PRESIONES.

P (MPa)	Λ° (Scm ² mol ⁻¹)	z (A°)
10	150,25	3,61
20	150,65	3,73
30	151,11	3,66
40	151,54	3,50
50	151,90	3,38
	(151,89)	--(7)
60	152,03	3,44
0,1	(149,93)	3,32 ⁽⁶⁾
	(149,97)	3,23 ⁽⁶⁾

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla II donde Λ° es la conductividad a dilución infinita, z la distancia de máxima aproximación de dos iones libres. La concordancia con datos anteriores se señala entre paréntesis.

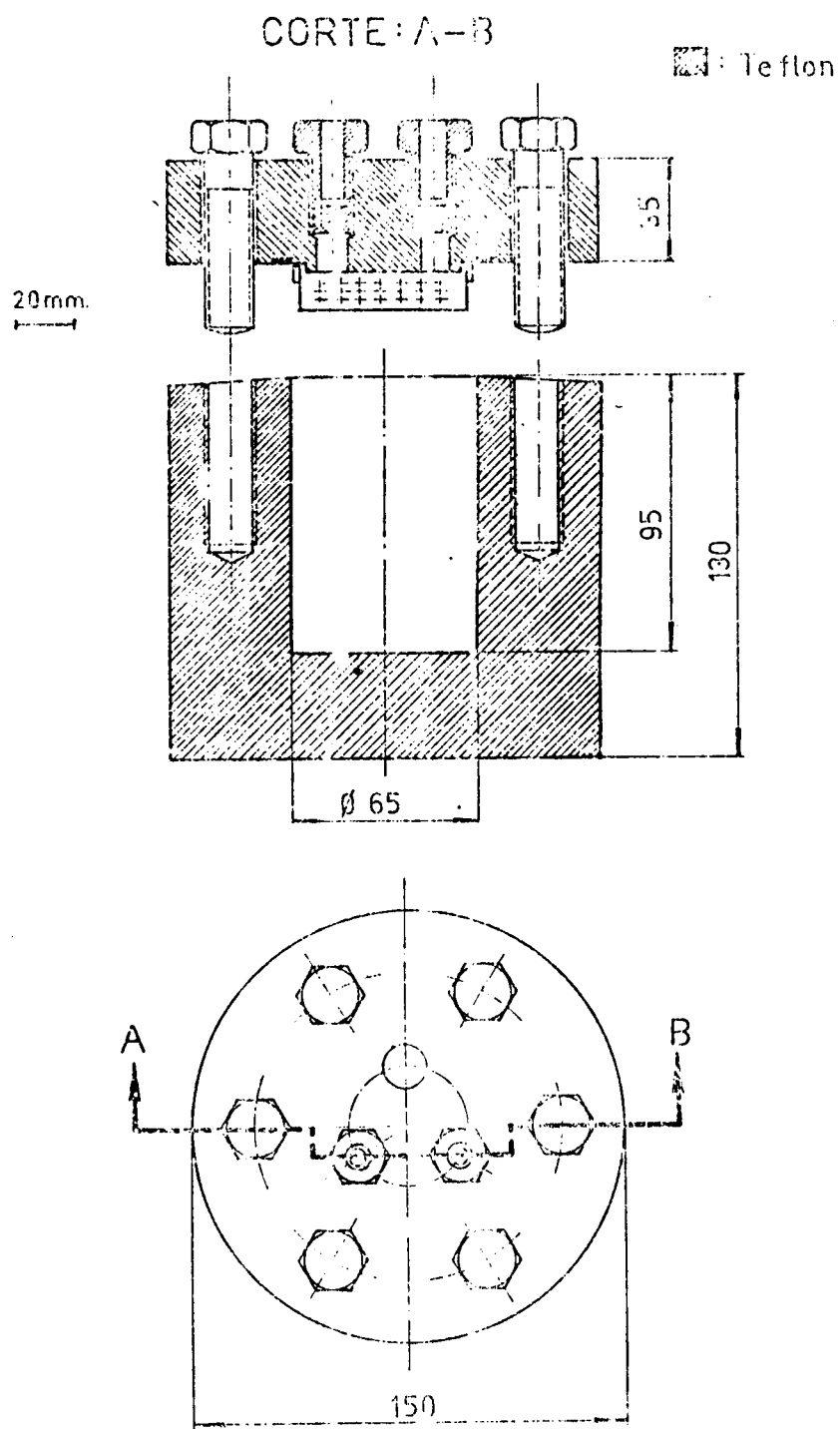


Figura 1. Autoclave para realizar las medidas de conductividad a alta presión.

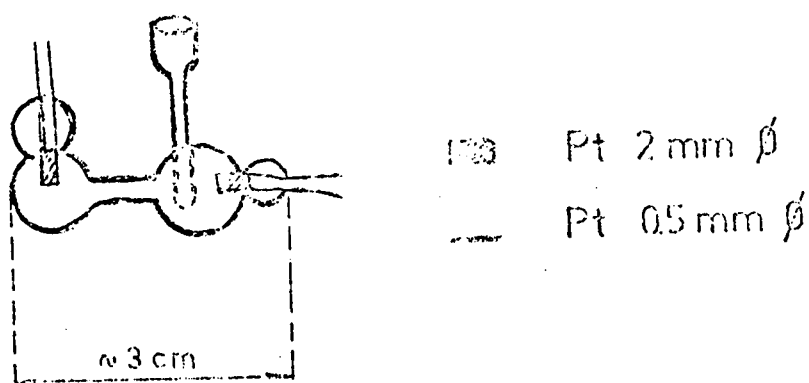


Figura 2. Detalle de las celdas de conductividad.

- 1.- H. Corti, R. Crovetto, y R. Fernández Prini, J. Solution Chemistry, en prensa.
- 2.- E. U. Franck, J. Sovolaine, W. Marshall. Rev. Sci Instruments, 33, 115 (1962).
- 3.- J.M. Wright. W. T. Lindsay, and I. R. Druga, WAPD-TM 204, Bettis Atomic Lab. 1961
- 4.- A. Gancy, and B. Brumer, J. Electrochem. Soc., 115 804 (1968); S. Brumer and G. Hills, Trans. Faraday Soc., 57 1816, 1823 (1961)
- 5.- G. S. Kell and E. Whalley, Phil. Trans. Royal Soc., 258A, 565 (1965)
- 6.- R. Fernández Prini, en The Physical Chemistry of Organic Solvents, Ed. E. K. Covington y T. Dickinson, Plenum, (1973), Capítulo 5; R. Fernández Prini and J. E. Prue, Z. Physik. Chem., (Leipzig), 228, 373 (1965).
- 7.- R. L. Kay, en Water, a comprehensive treatise, Ed. F. Franck, Plenum, Vol. III, Capítulo 4, 1972.

16. CONDUCTIVIDAD DE SOLUCIONES ACUOSAS DE ELECTROLITOS EN EL RANGO DE PRESIONES ENTRE 0,1 Y 60 MPA.

R. Crovetto y R. Fernández Prini.

La necesidad creada por la falta de datos precisos de soluciones de electrolitos en condiciones de alta temperatura y/o presión nos condujo a intentar la implementación de un método y la sistemática para lograrlos.

La propiedad elegida fue la conductividad debido a la versatilidad que presenta para el estudio de propiedades físico químicas de estos sistemas, especialmente si se las compara con las técnicas potenciométricas que también son de gran interés en este campo.

La precisión requerida de las medidas para poder obtener de ellas la información que se busca es del orden del 0.1 %.

Método y sistemática de las mediciones

Conductividad del solvente: Se utiliza para la preparación de las soluciones agua destilada y desionizada. La conductividad de la misma se mide directamente a la salida de la columna de desionización (K#).

La determinación de la contribución del agua de conductividad por medida directa en las celdas a presión y temperaturas o aún a temperatura ambiente, es muy delicada y discutible (resistencias del orden de 20 Megaohms), por lo que adopta como corrección:

MX: electrolito de comportamiento medio y disociado.

$$c_{MX} = 1000 (k\# - k \text{ de ionización del agua a } 298 \text{ K}^{(1)}) / \Lambda_{MX} \text{ a } 298 \text{ K}$$

$$k_{MX} = \Lambda_{MX} (T) c_{MX} (T) \cdot 10^3$$

$$k \text{ corrección a aplicar} = k \text{ de ioniz. agua a } T^{(1)} + k_{MX} (T).$$

La contribución de este efecto a la magnitud medida es, en el peor de los casos, del orden de 0.1 %.

Preparación de las soluciones y llenado de las celdas: Ensayos previos demostraron que el llenado de las celdas debe ser muy cuidadoso para evitar la formación de burbujas al aumentar la temperatura.

Por ello las celdas en vacío se llenan con soluciones desgasadas de distintas concentraciones preparadas por pesada con agua de conductividad (#) y solución stock aprox. 0.1 M de KCl secado en estufa. Con las concentraciones de las soluciones en mol/kilo de solvente se calculan las correspondientes a mol por litro de solución a otras presiones y temperaturas con los datos de Millero para la sal y los de agua de Kell en (2).

Calibración de las celdas: Las medidas de conductividad de KCl a temperatura de 298 K y distintas presiones, se realizaron utilizando los valores de conductividad a presión ambiente³ para calibrar las celdas.

Para el estudio a otras temperaturas son necesarios datos precisos como para determinar la variación de constantes de celda con la temperatura, pero estos datos no existen. Este hecho requiere una consideración cuidadosa de los sistemas en estudio de las constantes de celda.

Para tener una idea de ellas se realizan mediciones de cocientes de resistencias de celdas, conteniendo la misma solución de KCl, a distintas temperaturas. Las variaciones observadas de este cociente están dentro del 0.1 a 0.2 %.

Se construye una celda de vidrio cuya constante responda a una geometría lo mejor definida posible de tal forma que las variaciones de su constante se puedan estimar geométricamente con los coeficientes de expansión térmica del vidrio y del platino. Se la utiliza como "patrón" repitiendo el estudio de los cocientes de resistencias anteriormente mencionados incluyendo una celda ya estudiada. De esta manera, por carácter transitivo las constantes de las celdas calibradas a 298 K pueden ser corregidas por una variación así estimada a las otras temperaturas de trabajo.

Secuencia experimental: Las celdas llenas y colocadas en el autoclave se calibran a 298 K y luego se presuriza el sistema. Antes de la medición de las re-

sistencias se espera constancia de temperatura en el interior del autoclave (de 50 a 90 minutos). una vez alcanzada así la presión máxima de medida, 60 MPa, se despresuriza.

Ensayos previos muestran que 298 K la comparación entre los resultados obtenidos durante la presurización y la despresurización son mejores que 0.1 %.

Para cada temperatura estudiada, 298, 318, 348, y 373 K se mide el valor de la resistencia a 0,1, 20, y 50 MPa para 298 y 0,1, 25 y 50 MPa para las otras temperaturas. Antes de pasar a la temperatura siguiente se repite la medición a presión atmosférica. La reproducibilidad así obtenida para 318 y 348 K es mejor que el 0.05 %. Para 373 K si bien las resistencias permanecen constantes por intervalos de horas permitiendo realizar medidas luego de una conveniente equilibración de las celdas, en soluciones más diluídas la reproducibilidad entre el valor de antes y después de presurizar puede ser de hasta 0.5 % pero en general se supera 0.2 %.

Un ensayo cíclico completo de este tipo demanda unos nueve a once días. Las resistencias electrolíticas dependen linealmente de la inversa de la raíz cuadrada de la frecuencia en el rango de 2 a 7 KHz usándose esta dependencia como extrapolar su valor a frecuencia infinita.

El rango de las concentraciones utilizadas es de $0.7 \cdot 10^{-3}$ a $12 \cdot 10^{-3}$ molar

Todos los datos de conductividad obtenidos para distintas concentraciones han sido procesados utilizando las expresiones teóricas que dan la dependencia de la conductividad con la concentración de la solución¹².

Resultados

A continuación se dan los datos obtenidos hasta el momento.

En la primera etapa de este trabajo se han obtenido datos de conductividad de KCl a 298 K y hasta 60 MPa que sirvieron para probar el diseño, el proceso de los cuales se da en la Tabla siguiente junto con el producto de Walden correspondiente:

298 K

P/PMa	0,1	10	20	30	40	50	60
$\Lambda^\circ/\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$	(149,92) ³	150,25	150,65	151,11	151,54	151,90	152,03
"						(151,89) ⁵	
"						(151,77) ⁴	
z/A°	(3,49)	3,61	3,73	3,66	3,50	3,38	3,44
$\sigma_\Lambda/\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$	0,017	0,15	0,12	0,018	0,09	0,09	0,09
($\Lambda^\circ \eta^\circ$)	1,3360	1,3363	1,3381	1,3397	1,3435	1,3464	1,3480

Los valores entre paréntesis corresponden a citas de bibliografía.

La segunda etapa se centró en la medición de las conductividades de KCl a temperatura y presión atmosférica con las celdas fuera y dentro del autoclave.

Estos resultados se suman a continuación

T/K	318	348	373
$\Lambda^\circ/\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$	213,19	316,20	406,58
"	(212,58) ⁶		(407) ⁷ (406) ⁸
$\sigma_\Lambda/\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$	0,20	0,37	0,73
z/A°	2,62	3,05	3,33
($\Lambda^\circ \eta^\circ$)	1,2718	1,1968	1,1471

La tercera etapa introduce presión y temperatura. Alguno de los primeros datos procesados se reproducen a continuación.

298 K

P/MPa	20	50
$\Lambda/\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$	150,43	151,55
$\sigma_\Lambda/\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$	0,11	0,16

318

P/PMa	25	50
$\Lambda^\circ/\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$	212,70	212,52
$\sigma_\Lambda/\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$	0,14	0,50
($\Lambda^\circ \eta^\circ$)	1,2762	1,2836

348

P/PMa	25	50
$\Lambda^\circ/\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$	312,70	310,45
$\sigma_\Lambda/\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$	1,52	1,91
($\Lambda^\circ \eta^\circ$)	1,204	1,217

Conclusiones

De los ensayos hasta ahora realizados, como puede verse de la Tabla expuesta, la precisión obtenida y la reproducción lograda respecto de datos de bibliografía existentes medidos con precisión, los de 298 K y hasta 60 MPa cumplen con el objetivo propuesto.

Lo mismo puede decirse de las temperaturas 318, 348 y 373 K salvo que sólo existen valores precisos de comparación para 318.

En cambio, un análisis de los datos a presión y temperatura mayores de 298 K indican que la mayor dispersión de resultados observada pueda deberse a un problema experimental.

Será necesario resolver esta dificultad en el futuro para poder lograr la precisión necesaria en los datos de conductividad como para obtener de ellos la información buscada.

- 1.- Trans. Faraday Soc. 67 (8).
- 2.- Water..., Edited by Franks Bol 1, Capítulo 10 Plenum Press (1973).
- 3.- M. Fuoss, Hsia, Proc. Nati. Acad. Sci., 57, 1550 (1970).
- 4.- Fisher, Fox, J. Solution Chem. 8 (9), 627, (1967).
- 5.- Water... Editor by F. Franks, Volumen 3 Capítulo 4 Plenum Press (1973).
- 6.- Gunnington, Gordon, J. Chem. Phys. 10, 126, (1942).
- 7.- Electrolyte Solutions, R. Robinson, R. Stokes, 2rd, Edition Butterworths (1968).
- 8.- Quist, W. Marshall, E.U. Frank, W.Osten, J. Phys Chem. 74 (10) 224.
- 9.- Viscosidad del agua: J. Kestin, E. Khalifa, Ber. Bunsengen. Phys.Chem. 82, 180, (1978); Nagashima, J.Phys. Chem. Ref. Data. 6 (4) (1977).
- 10.- Constante dieléctrica del agua: Ref. 7 , M. Uematsu, E.U. Frank, Water and Steam Properties, Meeting, September 1979, Munich West Germany. Millero, Capítulo 15 de Structure and Transport Processes in Water and Aqueous solutions, Ed. by R.A. Horne, John Wiley, New York (1970).
- 11.- AATN (1979).
- 12.- R. Fernández Prini, en The Physical Chemistry of Organic. Solvents, E.K. Covington y T. Dickinson (1973) Cap. 5.
- 13.- R. Fernández Prini y Y.E. Prue Z. Physical Chem. (Leipzig) 228, 373 (1965).

17. UTILIZACION DE ELECTRODOS DE Pt, $H_2(g)/H^+$ Y DE Hg(l), OHg(crist)/OH⁻ PARA ESTUDIOS TERMODINAMICOS DE SOLUCIONES ACUOSAS A ALTAS TEMPERATURAS.

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

La fisicoquímica de electrolitos, a alta temperatura y presión es importante en relación con una serie de problemas naturales (geotermia y geoquímica) y tecnológicos. Entre estos últimos son de fundamental importancia los procesos de transferencia de calor involucrados en la producción de energía y, en particular, en centrales nucleares por las características del agua y materiales utilizados. Estos sistemas trabajan en medio alcalino y en condiciones de alta temperatura y presión, donde hay escasa información experimental disponible sobre la termodinámica del electrolito utilizado.

Las celdas galvánicas permiten la obtención de las propiedades termodinámicas de electrolitos siempre y cuando se cuente con electrodos de referencia capaces de trabajar en condiciones de alta temperatura. Trabajos previos permiten suponer que el electrodo de Hg, OHg/OH⁻ es un buen candidato para realizar mediciones en medio alcalino a alta temperatura. El objetivo de este trabajo consiste en la evaluación detallada del comportamiento de este electrodo con vistas a su utilización para la determinación de propiedades termodinámicas de soluciones de electrolitos a alta temperatura.

Parte experimental

Se utilizaron los siguientes electrodos:

$E_1 = Pt, H_2(g)/H^+$; $E_2 = Hg, HgO(crist)/OH^-$ $E_3 = Ag(crist), AgCl(crist)/Cl^-$
y la celda puede esquematizarse con: $E_i/NaOH_{(ml)}, KCl_{(M2)}/E_j$.

Para evitar que el HgO se deposite sobre la superficie de platino se debió encapsular al electrodo de óxido de mercurio como se indica en la

Figura 1.

TABLA I

Celda I:

Pt; H₂/NaOH (m), KCl(m)/OHg/Hg

Reacción:

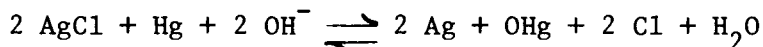


$$E_I = E_{\text{OH/Hg}}^\circ - \frac{RT}{F} \ln K_w - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1)$$

Celda II:

Ag/AgCl/NaOH (m), KCl (m)/OHg/Hg

Reacción



$$E_{II} = (E_{\text{Ag/AgCl}}^\circ - E_{\text{OHg/Hg}}^\circ) - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{HO}^-}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2)$$

$$E_{II} = E_{\text{Ag/AgCl}}^\circ - (E_I + \frac{RT}{F} \ln K_w) - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{HO}^-}} \quad (3)$$

En la Tabla I se dan las expresiones de la FEM y las reacciones correspondientes a dos celdas de interés en este trabajo. A partir de E_I , E_{II} y $E_{\text{Ag/AgCl}}^\circ$ es posible determinar el valor de $E^\circ(\text{OHg}, \text{Hg})$ y el producto iónico del agua haciendo suposiciones razonables sobre las actividades en las expresiones (1) y (3).

El conjunto de los electrodos se dispuso en una autoclave de presión con paredes recubiertas de teflon (Fig.2). El volumen de la celda y su variación con la temperatura fue determinado por expansión de hidrógeno hasta 200°C, en razón de que el potencial del electrodo de hidrógeno debe ser

corregido a presión unitaria. Además se hizo necesario realizar correcciones por temperatura y solubilidad de hidrógeno en agua. Los principales inconvenientes experimentales se presentaron en la unión líquida de teflon poroso (alta impedancia y/o contaminación) y por pérdidas que aparecieron en algunos casos por encima de los 150°C.

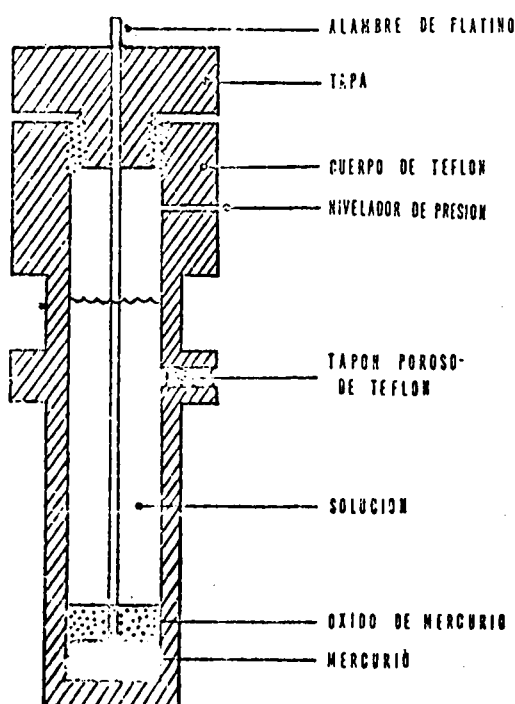


Figura 1.- Encapsulado del electrodo de Hg/OH.

Celda I: Se realizaron una serie de experiencias previas hasta 90°C usando electrodos de Hg/OHg montados en tubos de vidrio y cápsulas de teflon similares a las utilizadas en la autoclave. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3. La concordancia con los valores calculados es buena; la dispersión de los datos en vidrio no sobrepasan ± 0.3 mV y la reproducibilidad se encuentra dentro de ± 0.1 mV; en teflon la reproducibilidad fue menor y la dispersión llegó en algunos casos a ± 0.4 mV. En la autoclave se realizaron tres series de mediciones que deben considerarse preliminares (Fig.4)

los resultados obtenidos hacen suponer que el electrodo de Hg/OHg se comporta más satisfactoriamente que lo que resultaba de estudios previos.

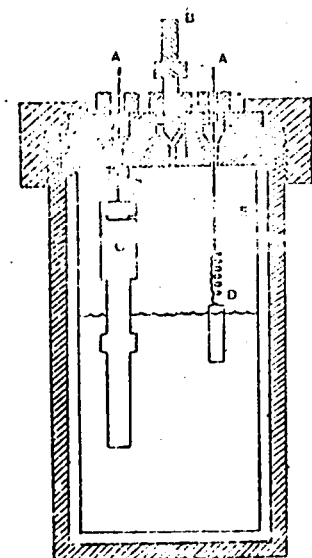


Figura 2.- A: Alambres de platino; B: Válvula de cierre; Electrodo de Hg, OHg; D: Electrodo de hidrógeno; E: Recipiente interno de teflón.

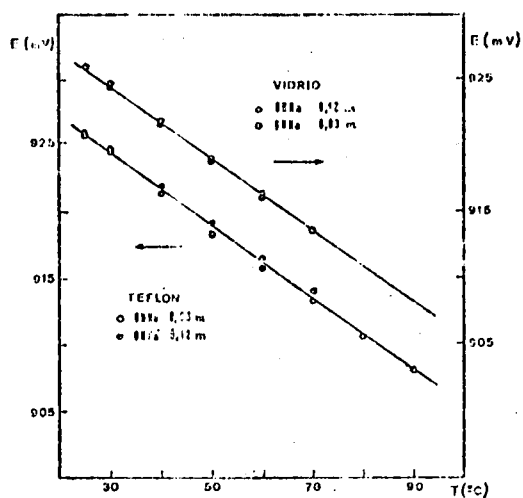


Figura 3.- Celda: $\text{Pt}; \text{H}_2/\text{NaOH (m)} \text{OHg}/\text{Hg}$.

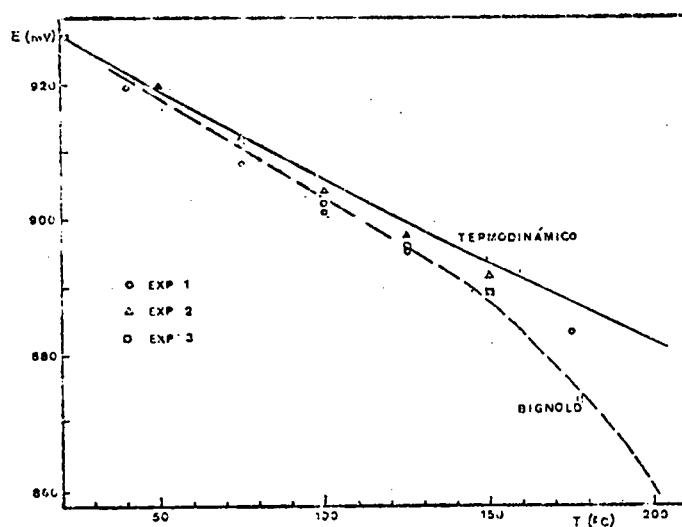


Figura 4.- Celda: Pt; H_2 / NaOH (m) OHg/Hg.

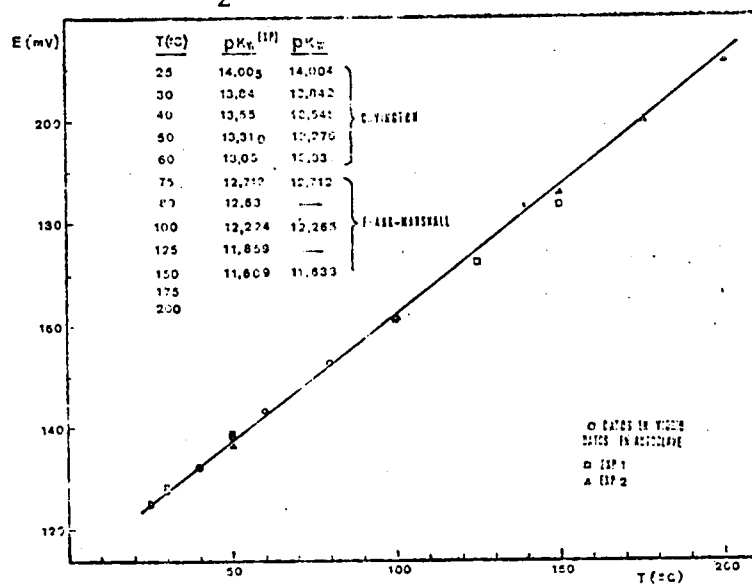


Figura 5.- Celda: Hg/OHg/KCl, NaOH (m) AgCl/Ag

Celda II: Se realizaron una experiencia en celda de vidrio y dos en autoclave. Los datos experimentales se muestran en la Figura 5 usando los valores experimentales de E_I y E_{II} juntamente con los valores de $E_{Ag/AgCl}^\circ$

se calculó la constante de disociación del agua entre 25°C y 200°C siendo bueno el acuerdo con los valores más aceptables hasta el presente (2 y 3).

- 1.- G. Bignold, B. Case, J. Appl. Electrochem, 1 , 141 (1971).
- 2.- A. Covington, M. Ferra, R. Robinson; J. Chem. Soc. Faraday I, 73
1721 (1977).
- 3.- E. Franck, W. Marshall; Procc. 9th Int. Conf. Prop. Steam. Munich (1979).

18. SOLUBILIDAD DE GASES NOBLES EN H_2O Y D_2O EN EL RANGO DE TEMPERATURAS ENTRE 300 y 600 K.

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

En los circuitos primarios de las Centrales Nucleares, es común la existencia de gases apolares en el fluido refrigerante, tales como gases nobles, oxígeno, nitrógeno, hidrogeno (deuterio). Estos gases se incorporan al sistema primario por distintas razones: por fallas en los elementos combustibles, entradas accidentales al circuito primario y por procesos de corrosión y radiólisis en el medio refrigerante. El conocimiento de la solubilidad de estos gases en el medio refrigerante y su variación con la temperatura son importantes para la operación de sistemas auxiliares tales como el sistema desgasificación y el sistema de detección de los elementos combustibles fallados, así como también para el estudio y evaluación de algunos procesos fisicoquímicos que tienen lugar en el circuito primario (velocidad media de corrosión, entradas de aire, etc.)

Además los valores de los parámetros termodinámicos correspondientes al proceso de disolución de gases nobles en distintos líquidos a temperatura ambiente, han jugado un importante papel en la caracterización distintiva de las soluciones acuosas respecto a las soluciones en otros líquidos.

La solubilidad de gases nobles en el rango de temperaturas entre 300 y 600 K en H_2O y D_2O no ha sido estudiada con suficiente detalle siendo de interés analizar si en todo el rango de temperaturas se continúan observando diferencias entre el comportamiento de los gases en estos líquidos respecto de otros: especialmente teniendo en cuenta que aún en el punto

crítico las moléculas de agua poseen una fuerte correlación orientacional.

Por otra parte, las diferencias entre D_2O y H_2O son importantes puesto que se tiene al primer líquido como más "estructurado" que el segundo.

Parte experimental

Para determinar la solubilidad de los gases nobles, se construyó una celda capaz de trabajar en ese rango de temperaturas y presiones de 50 MPa.

La celda de acero inoxidable puede agitarse para garantizar el equilibrio entre las dos fases. Además posee un sensor interno de temperatura y un toma muestra construido por un capilar que pesca en la fase líquido (diámetro del mismo aproximadamente 0,2 mm). Un detalle de la celda puede apreciarse en la Figura 2. La celda se termostatiza a ± 0.1 °C y las medidas de presión se realizan en un banco de manómetros calibrados con una precisión del orden de 0,5 %. El esquema general de todo el sistema se muestra en la Figura 1.

Con esta celda se han ensayado y evaluado tres metodologías experimentales para determinar la constante de Henry, k_2 , en estos sistemas, los que han sido estudiados en condiciones en que cumplen con la ley de Henry corregida:

$$f_2 = k_2 \cdot x_2.$$

donde f_2 es la fugacidad del gas en equilibrio con la solución y x_2 la fracción molar del gas disuelto.

Para la determinación de k_2 , se hace necesario conocer la fugacidad del gas y la fracción molar de la solución saturada. La determinación de la primera es común a todos los métodos y se calcula fácilmente por medio de la presión total medida, la presión de vapor del solvente a esa temperatura y presión total y del coeficiente de fugacidad correspondiente.

En cambio para la evaluación de la fracción molar se desarrollaron tres métodos:

- i) La medición de la variación de la presión de una cantidad conocida de gas que se va disolviendo en una determinada masa de líquido previamente desgasado y mantenido a la temperatura deseada, permite calcular la fracción de gas disuelto. Requiere un buen conocimiento del volumen gaseoso (que debe ser el menor posible) y mayor exactitud en la lectura manométrica. Es un método sencillo y rápido con el que no se obtuvo mucha precisión (8 al 15 % según la temperatura de trabajo).
- ii) La fracción molar se calcula por análisis de una muestra extraída de la fase líquida del sistema equilibrado. La misma se toma a través del capilar especialmente adosado a la celda de equilibración que, para esta operación, se mantiene en posición vertical. La muestra contenida en una celda de vidrio previamente evacuada se analiza midiendo la presión luego de condensar el solvente a una temperatura adecuada a cada gas en estudio. Este método es el adoptado en esta etapa del trabajo y permite una precisión del 2 al 6 %.
- iii) En este caso la cantidad de gas disuelto se evalúa por determinación del punto de burbuja mediante la variación del volumen ocupado por la fase gaseosa, ya sea a volumen total constante por cambio de la temperatura de medida o a temperatura constante por variación del volumen total hasta llegar a la desaparición completa de dicha fase detectada como punto de inflexión de la curva correspondiente.

Este último método, que por ahora se encuentra en una primera etapa de prueba permitiría obtener una muy buena precisión. En una etapa futura se intentará desarrollar esta técnica utilizando para ello una celda de alta presión especialmente construída, de volumen total variable por medio de un pistón móvil, con ventana de zafiro, que permitiría además la detección de la desaparición de la fase gaseosa también visualmente. Con este método y esta celda se probará la posibilidad de evaluar volúmenes parciales molares de disolución, de modo de tener así el mayor número de datos termodinámicos utilizables para verificar el cumplimiento de algún modelo mecanico-

estadístico en todo el rango de temperatura estudiado.

La incertidumbre sobre la presión de vapor del solvente debida a oscilaciones de la temperatura del sistema comienza a hacerse crítica alrededor de los 450 K. Este efecto limita la precisión de las medidas y aumenta la incertidumbre con la temperatura, siendo su influencia mayor en el método i).

La empaquetadura de las válvulas de alta presión utilizadas obliga a mantener la temperatura de las mismas por abajo de los 100°C. Esto hace necesario la refrigeración de las mismas. El perfil de temperaturas resultante en el sistema es el esquematizado en la Figura 1.

Resultados y conclusiones

Se han medido ya las solubilidades del neón, argón y xenón en H_2O y D_2O . En el Gráfico 1 se dan los resultados obtenidos conjuntamente con los datos de bibliografía para agua y agua pesada, sacados de la recopilación de Battino¹ y además los datos de Potter² para agua y gases nobles que comprende hasta 570 K.

Para los distintos gases, los gráficos se encuentran desplazados en el valor de ordenadas.

Los tres gases muestran máximos en k_2 , mínimos en solubilidad, que van desplazándose a temperaturas mayores a medida que aumenta la polarizabilidad y el tamaño del gas. Las temperaturas a las que aparece el máximo en cada sistema son:

gas noble- H_2O	T/°C	gas noble- D_2O	T/°C
Ne	45	Ne	60
Ar	93	Ar	97
Xe	130	Xe	130

Las diferencias en solubilidades de un mismo gas noble en ambos solventes van disminuyendo a medida que aumenta el peso molecular del gas. Así, para el sistema neón-agua y neón-agua pesada se puede observar una di-

ferencia de solubilidades que se mantiene aún a temperaturas del orden de 400 K, donde la incertidumbre experimental no permite precisar mejor la diferencia entre ambos líquidos. En el caso del argón las medidas efectuadas denuncian diferencias en solubilidad hasta 370 K y éstas no fueron apreciadas en los sistemas xenón-agua y xenón-agua pesada.

Los resultados obtenidos se utilizan para verificar en todo el rango de temperaturas el cumplimiento de un modelo mecanicoestadístico, la Teoría de la Partícula Escalada (Scaled Particle Theory)^{8 9 10} (SPT), considerando el carácter de sondas moleculares de los gases en el estudio de propiedades estructurales de los líquidos. Esta teoría tiene la característica de ser semi-empírica y contemplar dichas propiedades estructurales a través de α , el coeficiente de dilatación térmica del solvente. La SPT predice los datos experimentales a bajas temperaturas razonablemente bien.

En este trabajo se decide calcular a partir de las solubilidades obtenidas el parámetro de potencial de interacción (ϵ_{12}) para el solvente a partir de:

$$\ln K_2^{\text{exper}} = \frac{-G_c/RT}{\frac{6y}{1-y} - 2 \frac{a_{12}}{a_1} - \frac{a_{12}^2}{a_1^2} - 18 \frac{y^2}{(1-y)} - 2 \frac{a_{12}}{a_1} - \frac{1}{4} + \frac{1}{4}}$$

$$+ \ln(1-y) = \underbrace{\frac{4}{3} \frac{N \pi}{R} \frac{\mu_1 \alpha_2}{\sigma_{12}^3} \frac{\rho}{T}}_{-G_i, \text{ ind } RT} - \ln \frac{RT}{V_1} = \underbrace{-\frac{32}{9} \frac{\pi \sigma_{12}^3}{k} \frac{\epsilon_{12}}{T} \frac{\rho}{T}}_{G_i, \text{ disp } RT}$$

Los resultados obtenidos se observan en los gráficos 2 y 3 donde se representa $\ln K_2^{\text{exper}} - G_c/RT - G_{i,\text{ind}}/RT - \ln RT/V_1$ vs ρ/T . De ellos se puede apreciar un comportamiento no lineal especialmente a alta temperatura.

Como conclusión se ha obtenido en este trabajo:

a) Datos experimentales correspondientes al equilibrio de solubilidad de gases nobles en ambos solventes y se juzga que estos datos cum-

plen con la precisión necesaria como para intentar el cálculo de propiedades termodinámicas de la disolución a altas temperaturas.

b) La evidencia de un no cumplimiento de SPT en la zona de altas temperaturas lo que haría necesario una revisión crítica de la hipótesis que esta teoría incluye.

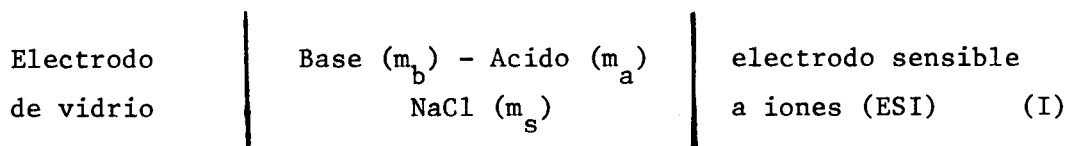
- 1.- E. Wilhelm, R. Battino, R. Wilcock, Chem. Rev. 77, 219, (1977).
- 2.- R.W. Potter II, M.A. Clyne, J. Solution Chem. 7 837, (1978).
- 3.- D.M. Himmelblau, J. Chem Eng Data 5, 10 (1960).
- 4.- N.E. Dorsay, Properties of Ordinary Water-substances. Reinhold, New York, 1940.
- 5.- P.G. Hill, R.D. Mc Millan, Thermodynamic Properties of D₂O in Liquid - Vapour Equilibrium - Water and Steam Conference, Munich, Sept 1979.
- 6.- J.R. Woolf, Complete Thermodynamic Property Equations for the Coexistence Line of Water Substance. Water and Steam Conference, Munich, Sept. 1979.
- 7.- J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley, New York (1954).
- 8.- H. Reiss, H.L. Frisch, J.L. Lebowitz, J. Chem Phys 31, 369, (1959).
- 9.- H. Reiss, H.L. Frisch, E. Helfand, J.L. Lebowitz, J. Chem Phys. 32, 119, (1960).
- 10.- R.A. Pierotti, J. Phys. Chem. 67, 1840, (1963); ibid 69, 281, (1965).

19. DETERMINACION DE CONSTANTES DE DISOCIACION DE ACIDOS Y BASES DEBILES POR UN METODO SIMPLE EMPLEANDO ELECTRODOS SENSIBLES A IONES.

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

Tanaka y Bates¹ han propuesto un método sencillo para la determinación potenciométrica rápida del pK de ácidos y bases débiles con una precisión de 0.01 unidad de pK.

El método que permite la determinación de pK con pocos puntos experimentales, se basa en el empleo de celdas galvánicas del tipo



con combinaciones apropiadas de electrodos sensibles a iones (ESI).

La expresión general de la FEM de la celda anterior es

$$E = E^\circ + \frac{2.3 RT}{F} pK - \frac{2.3 RT}{F} \log \frac{m_a m_s^p}{m_b} - \frac{2.3 RT}{F} \log \frac{\gamma_a \gamma_j^p}{\gamma_b} \quad (1)$$

Para base aniónica: Electrodo sensible a cloruro (ESCl)

(v.gr. Acetato = A^-) $p = 1$; $j = Cl^-$

$$E = E^\circ + \frac{2.3 RT}{F} pK - \frac{2.3 RT}{F} \log \frac{m_{AH} m_{Cl^-}}{m_{A^-}} - \frac{2.3 RT}{F} \log \frac{\gamma_{AH} \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{A^-}} \quad (2)$$

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

Para ácidos catiónicos: Electrodo sensible a Na^+ (ESNa)

(v.gr. amonio = TH^+) $p = -1; j = \text{Na}^+$

$$E = E^\circ + 2.3 \frac{RT}{F} pK - 2.3 \frac{RT}{F} \log \frac{m_{\text{TH}^+}}{m_{\text{Na}^+} m_{\text{T}}} - \frac{2.3 RT}{F} \log \frac{\gamma_{\text{TH}^+}}{\gamma_{\text{Na}^+} \gamma_{\text{T}}} \quad (3)$$

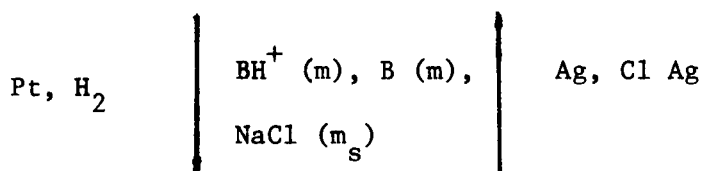
Reordenando (1) y reemplazando el término de coeficiente de actividad por βI tenemos

$$Y \equiv \frac{E \cdot F}{2.3 RT} + \log \frac{m_a m_s^p}{m_b} = pK - \beta I + \frac{E^\circ F}{2.3 RT} \quad (4)$$

La extrapolación de Y a $I = 0$ permite calcular el pK una vez sustraída la contribución de E° .

La ventaja de este método consiste en que debido a que en la expresión de la FEM aparecen cocientes de coeficientes de actividad de iones de igual carga, el valor de β es pequeño, siendo en general menor que ± 0.2 unidades de pK . Esto permite una simple extrapolación con pocos puntos experimentales para determinar el pK verdadero.

La utilización de las clásicas celdas del tipo Harned² con electrodo de H_2 y de $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{Cl}^-$



conduce a una expresión en la que Y depende del coeficiente de actividad medio $\gamma_{\pm}$

$$Y \equiv \frac{EF}{2.3 RT} + \log \frac{m_{\text{Cl}} m_{\text{BH}^+}}{m_{\text{B}}} = \frac{E^\circ F}{2.3 RT} + pK - \log \gamma_{\pm}^2 \quad (5)$$

lo que implica una mayor dependencia de Y con la fuerza iónica. Comparando con la expresión (3).

La Figura 1 ilustra esta situación para los datos experimentales de TRIS/TRISD⁺, NaCl (0.01):

(a) Celda: vidrio vs ESNa

(b) Celda: vidrio vs ESCl

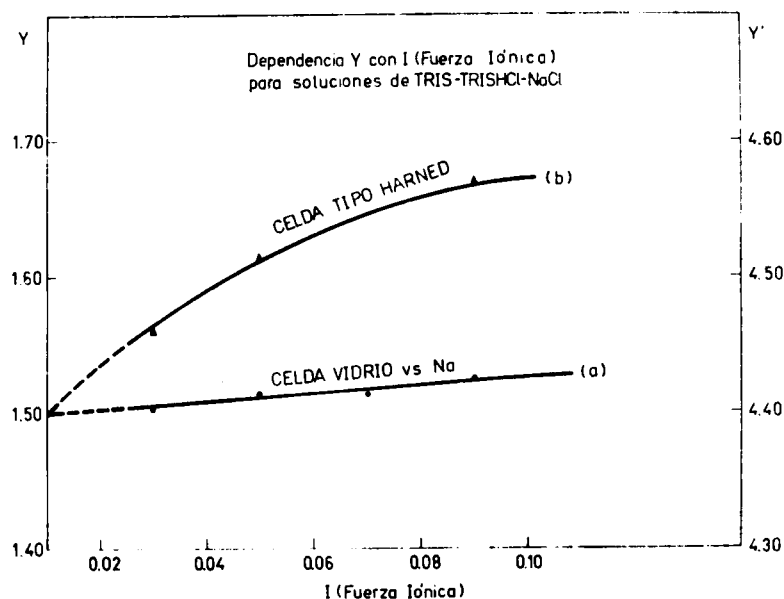


FIGURA 1

Puede verse claramente que la variación de Y con I (fuerza iónica) es mucho mayor en el segundo caso.

Parte experimental

El presente trabajo es una aplicación del método de Tanaka y Bates a la determinación del pK de los ácidos catiónicos TRISD⁺, Morfolinio, hidrazonio y ciclohexilamonio en D₂O.

La determinación del E° de la celda (I) para medidas en H₂O o con ácidos débiles en ambos solventes, se realiza utilizando como referencia

un sistema ácido/base de pK bien conocido.

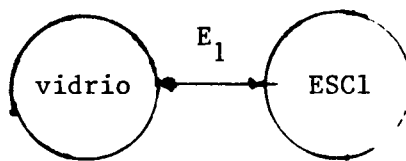
Para las bases débiles en D_2O no se cuenta con ningún sistema de referencia, pues no hay valores de pK en esemedio. Fue necesario elegir, un patrón y determinar su pK cuidadosamente

La elección del $TRISD^+/TRIS$ como patrón se basó en su fácil purificación, su estabilidad, baja higroscopicidad, débil tendencia a fijar CO_2 y a formar complejos con la Ag lo que permite usar el electrodo selectivo al cloruro (ESCl) en sus soluciones.

El pK $TRISD^+/TRIS$ se determinó por dos procedimientos diferentes que condujeron a un mismo resultado:

a) Usando una celda con dos electrodos:

Vidrio vs ESCl



Normalizando con el sistema ($KH_2PO_4 + Na_2HPO_4 + NaCl$) en D_2O

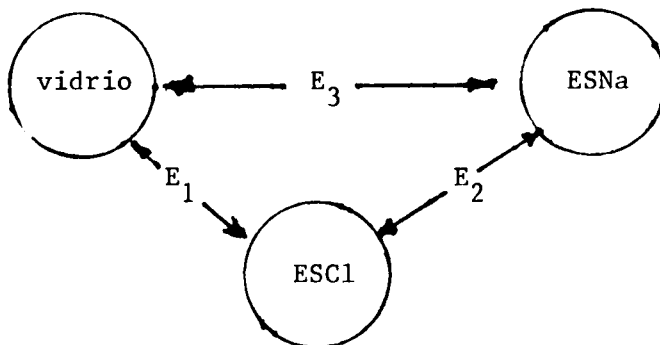
se determina $E_I^o = E_{Ref}^1 - E_{ClAg/Ag}^2 - E_1$. Sustituyendo este valor en ⁴ y calculando $\gamma_{\pm}$ por Debye-Huckel con $\bar{a} = 4\text{\AA}$ resulta

$$pK'a = \frac{E_I - E^o}{59.158} + \log m_{Cl^-} - \frac{1.086\sqrt{I}}{1+B\bar{a}\sqrt{I}}$$

pKa se obtiene extrapolando esta expresión para $I = 0$.

b) Usando una celda con 3 electrodos:

Vidrio-ESCl-ESNa:



El par vidrio-ESCl se normaliza como en el caso anterior y el par vidrio-ESCl con solución 0.01 molal NaCl en D₂O, calculando el $\gamma_{\pm}$ por Debye-Huckel con un valor $a = 4.4 \text{ \AA}$.

Con estos dos valores se calcula E_3°

$$E_3^{\circ} = E_2^{\circ} - E_1^{\circ}$$

Reemplazando en (2) y reordenando

$$pK' = pK_a - \beta I = \frac{E_3 - E_3^{\circ}}{59.157} - \log m_{Na^+}$$

se obtiene el pK verdadero extrapolando $p/I = 0$

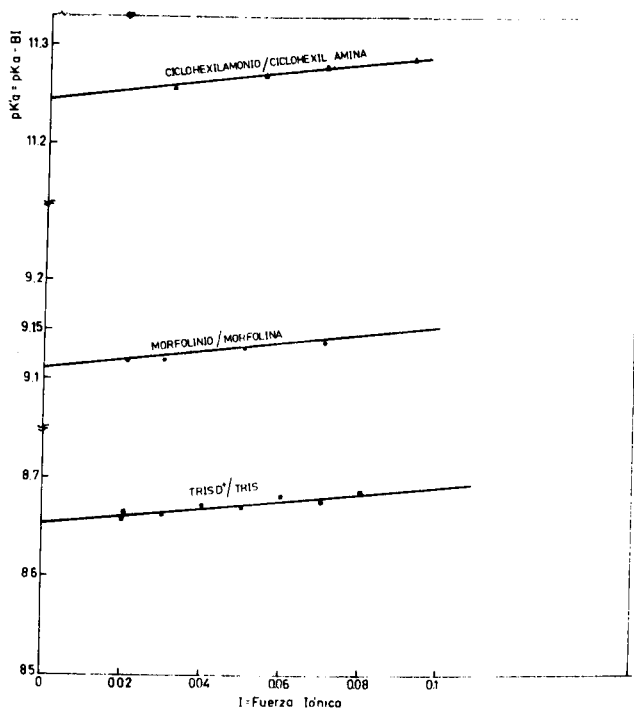


FIGURA 2

Una vez obtenido el pK_{TRISD^+} se procede a determinar el pK_{BD^+} de otras bases deuteradas del siguiente modo: Se mide la FEM (E_A) de la celda (I) para dos o más concentraciones del buffer $TRISD^+/TRIS$ en NaCl (0.01).

Se mide la FEM (E_B) de la celda (I) para dos o más concentraciones del buffer $(BH^+/B)^+$ NaCl (0.01), se extrapolan los valores de E_A y E_B a

$I \rightarrow 0$ obteniéndose E'_A y E'_B

$$E'_A = E^\circ + 59.157 (\log m_{Na^+} + pK_{TD^+}) - \beta_A I$$

$$E'_B = E^\circ + 59.157 (\log m_{Na^+} + pK_{BD^+}) - \beta_B I$$

Cuando $I \rightarrow 0$

$$pK_{BD^+} = pK_{TD^+} - \frac{E'_A - E'_B}{59.157}$$

E'_A puede calcularse directamente del valor de E_A correspondiente a una solución de TRIS elegida como referencia y de la pendiente de la recta ilustrada en la Figura 3.

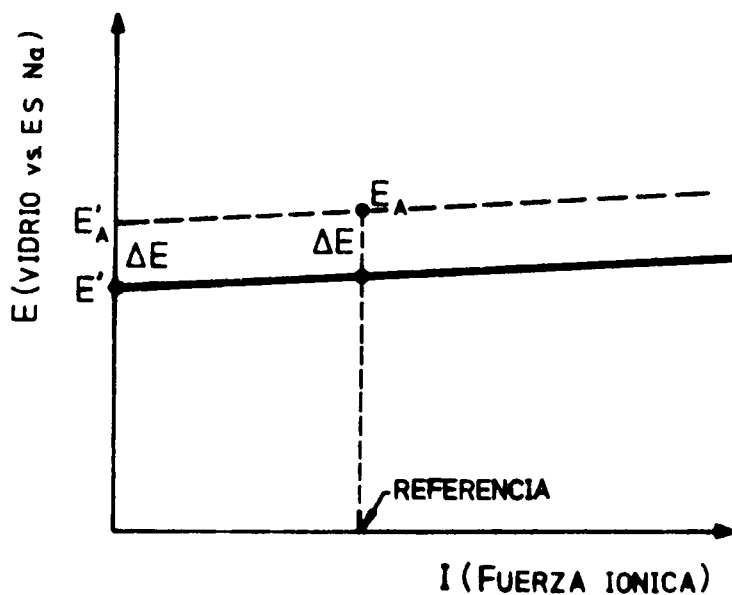


FIGURA 3

Resultados y conclusiones

Los resultados obtenidos figuran en la Tabla I. Se hicieron al-

gunas medidas en H₂O a efectos comparativos (Tabla I).

ACIDO	pKa (H ₂ O)		pKa (D ₂ O)		ΔpKa	
	Presente	Literatura	Presente	σ _i	Presente	Literatura
TRISD ⁺	8.06	8.075	8.65	0.005	0.57	0.62
MORFOLINIO	8.43	8.492	9.11	0.004	0.62	0.64
CICLO HEXIL AMONIO	10.51	10.56 ■■ 10.64 ■■	11.25	0.002	0.74	0.80
HIDRAZONIO ■	7.86	7.98				

TABLA 1

■ ESTE SISTEMA ESTÁ SIENDO REESTUDIADO POR DIFICULTADES QUE SURGIERON DURANTE LAS MEDIDAS CON EL ELECTRODO ESC1.

■■ NO EXISTE COINCIDENCIA EN LOS VALORES DE LITERATURA.

Los valores de pKa para cada sistema se obtuvieron por extrapolación a I = 0 de pK'a de soluciones buffer en el rango de concentraciones 0.08 a 0.01 molal en el que son válidas las ecuaciones para γ_i utilizadas.

El valor de pKa así como la pendiente de la recta de extrapolación, se determinaron por cuadrados mínimos y la desviación standard figura en la Tabla I. El método es enteramente satisfactorio permitiendo obtener en forma rápida y sencilla valores de pKa dentro de 0.01. Es conveniente reunir las características del método aquí empleado con el método clásico de celdas de Harned.

Celda pH vidrio/ESNa

Celda tipo Harned

Ventajas

Pocos puntos experimentales.

Baja impedancia.

Extrapolación lineal (Fig.1)
Estable frente a las aminas.
Respuesta rápida llega a su
estabilización en menos de
15'.

Respuesta rápida si se usa ESCl.

Desventajas

Alta impedancia, se resuelve
con adaptadores.

Muchos puntos experimentales
porque aparece $\gamma_{\pm}$ en la FEM
(Fig.1).

La hidracina reduce al elec-
trodo de AgCl a Ag metálica.
Formación de complejos con las
aminas que producen cambios lo-
cales de concentración de Cl^- .

- 1.- Tanaka y R. Bates (en prensa).
- 2.- Harned y Ehlers, J. Am. Chem. Soc. 54, 1350 (1932).
- 3.- R. Gary y R.G. Bates, Journal of Physical Chemistry.
68, 3806 (1964).

20. DETERMINACION DE PRODUCTOS MOLECULARES EN LA RADIOLISIS DEL AGUA Y SOLUCIONES ACUOSAS.

M.H. de Pahissa, R.V.A. Gabarain, J. Pahissa Campá,
D. Clein*, A.E. Goldschmidt y L.C.A. Tramontini.

En la actualidad es importante poder evaluar y controlar los procesos de radiólisis del agua y soluciones acuosas, por la implicancia que las entidades resultantes de este fenómeno, puedan tener sobre los sistemas en que se producen (circuitos primarios de centrales nucleares), tanques de decaimiento de soluciones radiactivas, etc).

La radiólisis del agua origina productos moleculares y radicales.

En el caso de agua liviana: H_2 , H_2O_2 , como productos moleculares y OH, e-aq, H, HO $_2$ (perhidróxilo), como radicales. Cualitativamente en el agua pesada se encuentran los mismos productos de radiólisis pero con mayor disponibilidad de radicales para producir reacciones secundarias.

Estos productos primarios de radiólisis reaccionan de diversas maneras.

El número de reacciones de segundo orden que tienen lugar es de alrededor de 50, dependiendo de las condiciones de estudio: temperatura, velocidad de dosis, pH, etc.¹

El oxígeno es un producto resultante de las reacciones entre las especies primarias de radiólisis.

El rendimiento de las especies producidas por radiólisis se representa por "G" y se define como el número de moléculas, radicales, etc. producidos por 100 eV de energía absorbida.

En la bibliografía se encuentran tabulados los valores de "G" para las distintas entidades producidas por radiólisis, pero estos "G" son ob-

* Departamento Ingeniería de Plantas Químicas.

tenidos en general, utilizando "scavengers", con lo cual se obtiene un valor que si bien tiene suma importancia para establecer mecanismos teóricos, no reflejan la realidad de sistemas prácticos como los que nos ocupan. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo, fue desarrollar una metodología que permita la evaluación de productos moleculares de radiólisis en sistemas particulares. Dicha metodología se ensayó en el sistema agua liviana a presión y temperatura normales, con y sin presencia de oxígeno y en diferentes condiciones de pH, de velocidad de dosis y tipos de radiación.

Parte experimental

El agua bidestilada fue purificada por destilación de soluciones ácida y alcalina de permanganato de potasio y finalmente se redestiló sin ningún aditivo. Se almacenó en recipientes previamente tratados con una mezcla caliente de ácidos nítrico y sulfúrico seguido por lavado abundante con agua tridestilada. En algunos casos se pre-irradió con una dosis de 1 Mrad de ^{60}Co . No hubo diferencias, por lo que se obvió el segundo tratamiento.

Las ampollas, de vidrio neutro, empleadas para la irradiación de las muestras, sufrieron el mismo tratamiento.

Las ampollas se colocaron en ampollas de 5 cc, cerradas al vacío, al aire o con atmósferas inertes de argón o nitrógeno.

Las irradiaciones se efectuaron con radiación γ y campos mixtos de neutrones y γ con dosis entre 0.01 y 10 Mrad utilizando un Gammacell 220, la Planta de Irradiación Semiindustrial y la columna térmica del RA-3.

El H_2O_2 se evaluó por espectrofotometría de acuerdo al método de Ghormley, basado en la oxidación del IK en medio ácido.

El ácido nitroso o nitritos, provenientes de las soluciones nítricas se determinó por dos métodos, según se empleara "scavenger" o no. En el primer caso se usó p-nitroanilina para formar un ion diazonio, el cual se acopló con azuleno para dar una coloración púrpura (a 515 nm). En el segundo caso se empleó ácido sulfanílico y luego el acoplamiento con dicloruro de

N-1-naftiletilendiamino.

El hidrógeno se determinó por cromatografía gaseosa, para lo cual se diseñó y construyó un equipo que permite desgasificar el contenido de las ampollas irradiadas e inyectar al cromatógrafo los gases producidos (Fig.1).

Dicho equipo consiste fundamentalmente, en una bomba con pistón de mercurio y una valvula multivía de 6 puertos que permite la inyección selectiva de los gases muestreados al cromatógrafo. Posee además un "loop" de muestreo perfectamente calibrado.

La relación entre el volumen de inyección de muestra gaseosa al cromatógrafo y el volumen total ocupado por el gas, se determinó midiendo la variación de presión, con una precisión de 1 mm de Hg, obteniéndose una relación de 6.85.

Para efectuar la cromatografía gaseosa, se utilizó un equipo Varian de la serie 1800, provisto de una columna separativa de Cu de 5.2 m de longitud y 1/4" de diámetro, rellena con tamiz molecular 5 A (50 a 60 mesh) y un detector de conductividad térmica. Se utilizó Argón como gas portador dado que permite una muy buena separación de hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. La corriente aplicada a los filamentos se fijó en 100 mA y el flujo de gas portador a través de la columna es de 30 ml/h.

Calibración de H_2 : Se utilizó como patrón de calibración hidrógeno electrolítico purificado a través de membranas de Pd, de una pureza mayor que 99,999%.

En el rango de masas de H_2 (0.000 a 2,500 μg), la curva de calibración tiene un factor de correlación de 0.999 con una sensibilidad de 4.5×10^{-6} μg /cuenta y un límite de detección de 4.5×10^{-3} μg de H_2 .

Resultados:

Se analizaron más de 2500 muestras, con un promedio de 5 muestras por dato y en muchos casos hasta 10.

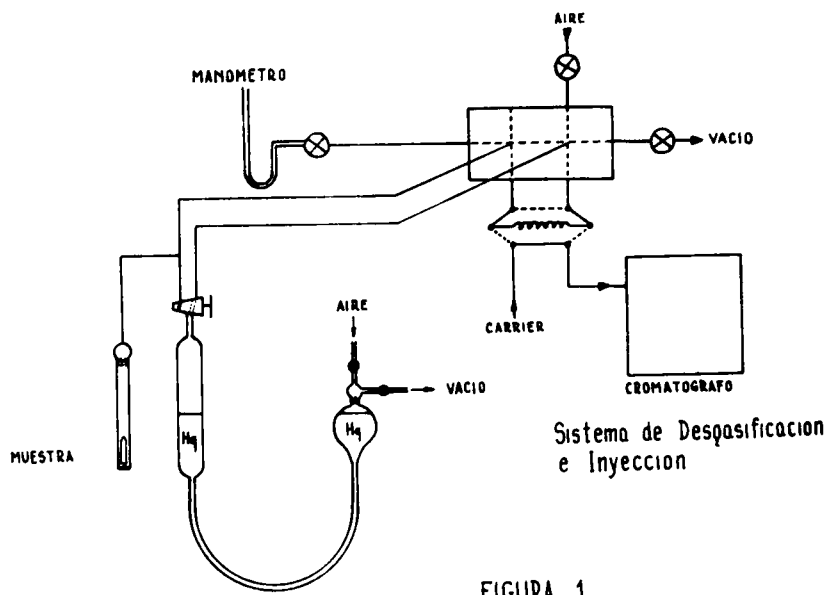


FIGURA 1

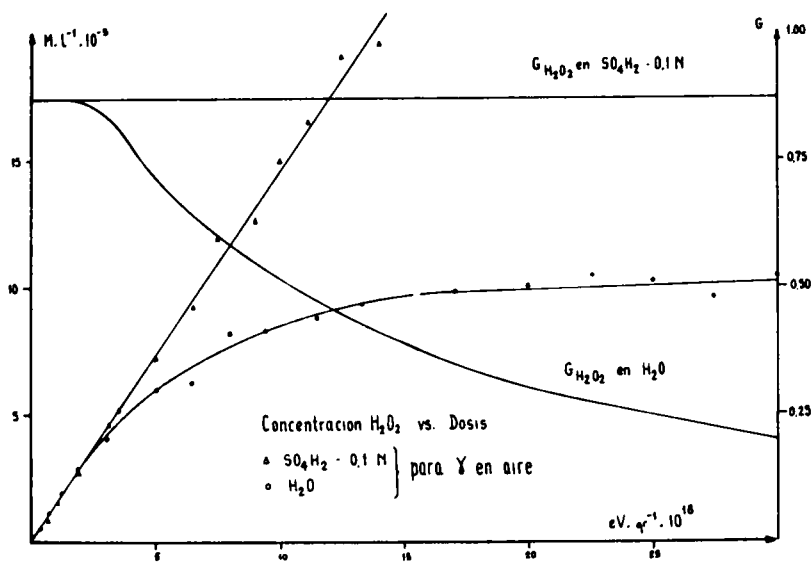


FIGURA 2

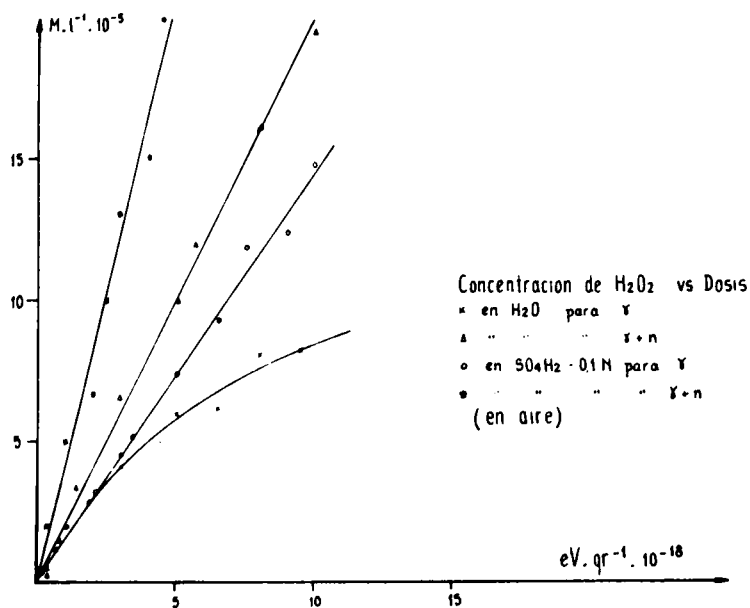
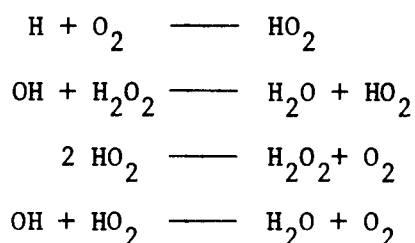


FIGURA 3

En la Figura 2 se representa la concentración de H_2O_2 en función de la dosis para diferentes condiciones de trabajo. Se puede observar que la concentración de H_2O_2 aumenta linealmente con la dosis hasta aproximadamente $2 \times 10^{18} \text{ eV}$; luego tiende a estabilizarse, de modo que se puede calcular un G en la fase lineal de 0.87, que coincide con el G obtenido para la solución sulfúrica 0.1 N. Este valor resulta ser ligeramente mayor que el de la literatura.

En las muestras que se irradiaron en atmósfera de N_2 o Ar, no se detectó H_2O_2 dentro de la sensibilidad del método.

En consecuencia puede deducirse que la presencia de O_2 favorece la formación de la misma.



El efecto de campos mixtos de irradiación sobre la concentración de H_2O_2 respecto a la radiación gamma, producido en el sistema agua pura y en solución sulfúrica, puede verse en la Figura 3. Es evidente, el efecto de la transferencia lineal de energía (LET), ya que un aumento del mismo trae aparejado un incremento en la densidad de eventos primarios que ocurren en el seno del líquido, favoreciendo así las reacciones de recombinación radical-radical, de modo que el mismo se traduce en un aumento en el rendimiento de productos moleculares (G_M) y una disminución en el rendimiento de los radicales (G_R). Igual que en el caso anterior no se detectó H_2O_2 en las soluciones irradiadas en presencia de nitrógeno o argón.

En la Figura 4 se representa la concentración de H_2 en mol l^{-1} en función de la dosis, para irradiación en atmósfera de aire. El G para hidrógeno en este sistema, para una velocidad de dosis de $10^{-3} \text{ W.cc}^{-1}$ y con dosis superiores al Mrad fue de 0.015, valor que es coherente con el obtenido

por Burns en el programa de simulación Facsimil para el sistema agua irradiada con γ a 25°C y con una velocidad de dosis de 1 W.cc^{-1} y que fue de 0.15'. Si bien el valor de Burns es de un orden de magnitud mayor que el consignado, el haber empleado en el modelo una velocidad de dosis tres ordenes de magnitud mayor, explica la diferencia ya que las velocidades de dosis muy altas se comportan como radiaciones de alto LET.

En agua pura, sin la presencia de oxígeno, la concentración de hidrógeno fue ligeramente mayor como se ve en los siguientes cromatogramas. F(Figuras 4_A, 4_B, 4_C).

Se puede observar en la Fig.5 el GH_2 y el GH_2O_2 en función del pH, obtenidos irradiando soluciones de ácido sulfúrico de distinta molaridad.

Coincidiendo con la literatura esos rendimientos son independientes del pH dentro de un amplio rango. Para H_2O_2 el G en el extremo ácido ($\text{pH} < 1$), disminuye, así también en soluciones muy alcalinas ($\text{pH} > 10$). El G H_2 no ha mostrado cambios detectables en solución sulfúrica de bajo pH.

Aunque la situación en los extremos no es muy clara, debe tenerse en cuenta la concentración de soluto, pues cuando se irradian soluciones diluidas, prácticamente toda la energía absorbida se deposita en las moléculas de agua y los cambios químicos observados son producidos por vía indirecta a través de los productos moleculares y radicales del agua.

En este caso, la acción directa sobre el soluto es prácticamente despreciable p.ej. a concentraciones de soluto menores que 0.1 M. En cambio a concentraciones mayores la acción directa puede ser significativa, como es el caso de una acidez o de una alcalinidad extremadamente alta (soluciones multimolares de ácidos y bases respectivamente).

En la Fig. 6 podemos observar el efecto de la naturaleza del ácido sobre el H H_2 . Este baja bruscamente a medida que aumenta la normalidad del ácido nítrico. Los valores en cuentas de la ordenada (proporcionales a la cantidad de hidrógeno), se traducen en valores de G de 0.046; 0.045; 0.035 y 0.008 para las respectivas normalidades de 0.01; 0.1; 1.0 y 2.5.

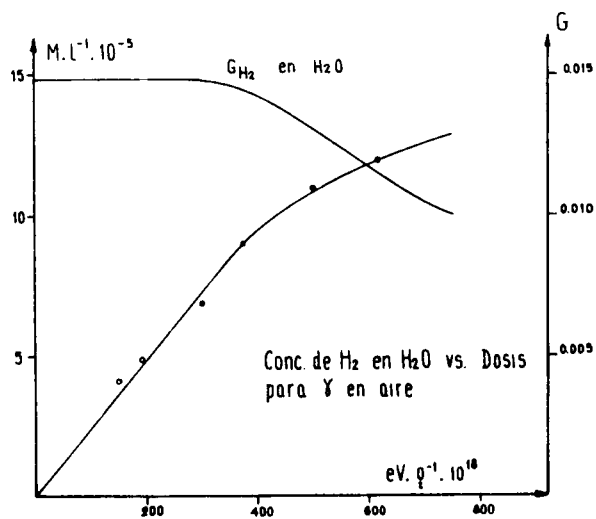


FIGURA 4

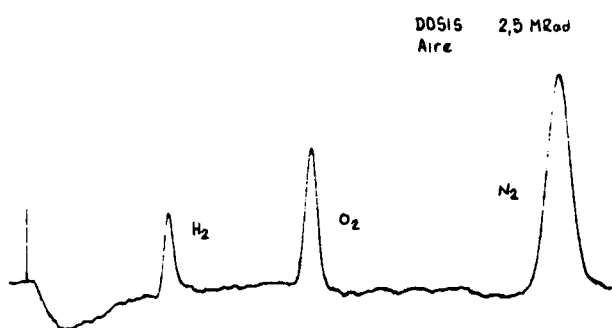
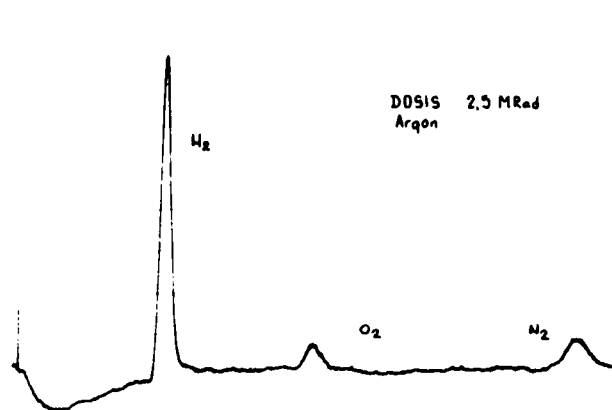


Figura 4 A.

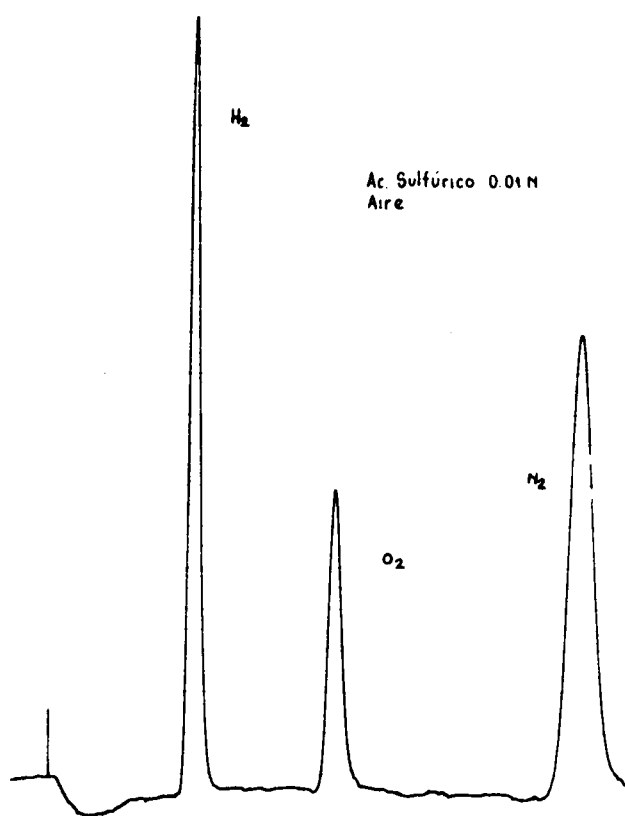


Figura 4 B.

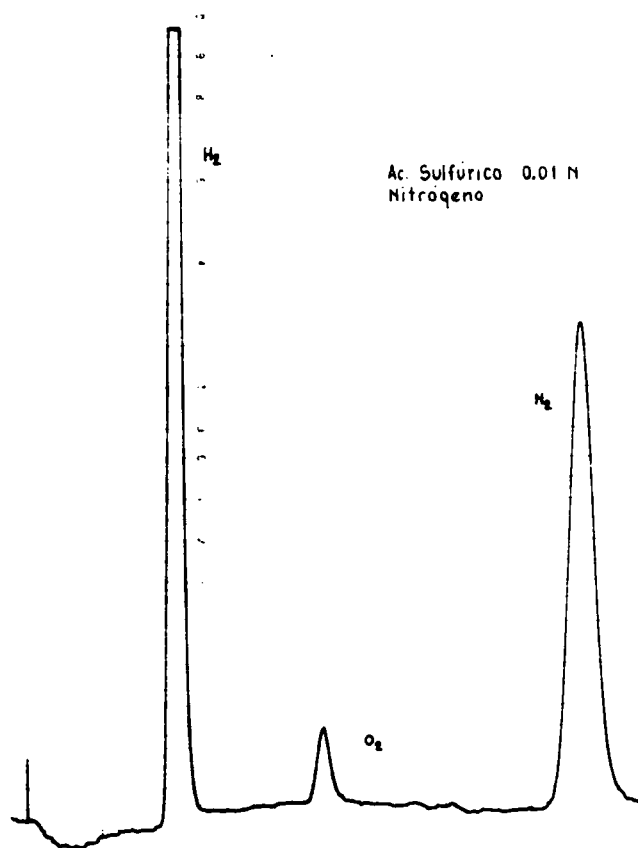


Figura 4 C

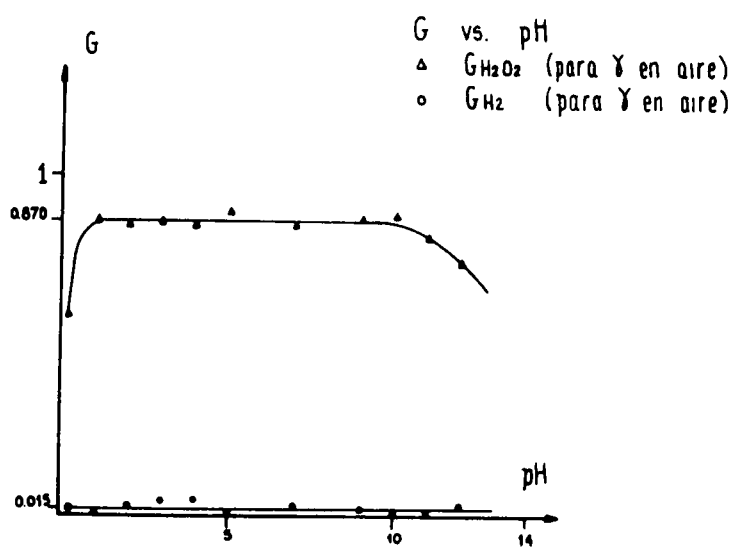


FIGURA 5

Se corrobora de esta manera la dependencia del G con el pH a diferencia de lo que ocurre con las soluciones de ácido sulfúrico.

Existe una alta afinidad del ion NO_3^- por el radical H



lo que justificaría que el G H_2 llegue a valores cercanos a 0.008 para soluciones concentradas mayores que 1 N.

En la Figura 7 se observan los datos para HNO_2 que es un producto de radiólisis del HNO_3 . Otros productos radiolíticos son H_2O_2 , O_2 y H_2 ya mencionados. Como se sabe, el HNO_2 reacciona con el H_2O_2 en solución ácida, de modo que es en extremo dificultoso estimar los rendimientos de estos productos. Además, el ion NO_2^- no solo reacciona con el H_2O_2 , sino que también se descompone en medio ácido.

Los G resultantes de medir la concentración de NO_2^- directamente post-irradiación fueron de 0.40 a 0.21.

Los rendimientos obtenidos en atmósfera de argón fueron más altos, 1.10 a 0.5, lo cual se explicaría sobre la base de las siguientes reacciones



la segunda reacción sería significativa en presencia de aire pues dificultaría la formación de HNO_2 por efecto indirecto.

En la Fig. 8 se aprecia que el G de HNO_2 , para las muestras a las que se añadió "scavenger" (p-nitroanilina), previamente a la irradiación, es mucho mayor, como era de preveer.

Los rendimientos de NO_2^- para normalidades de HNO_3 por debajo de 1, presentan la misma tendencia que se observó en otros trabajos para solu-

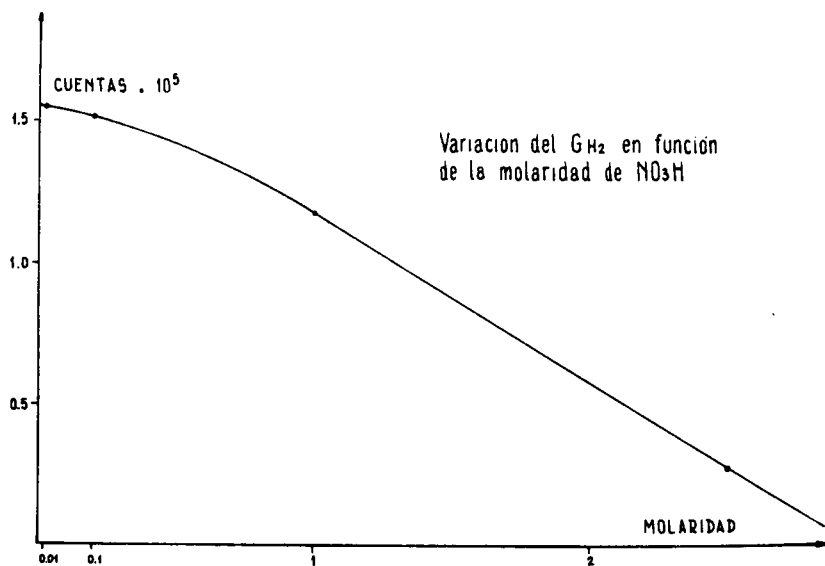


FIGURA 6

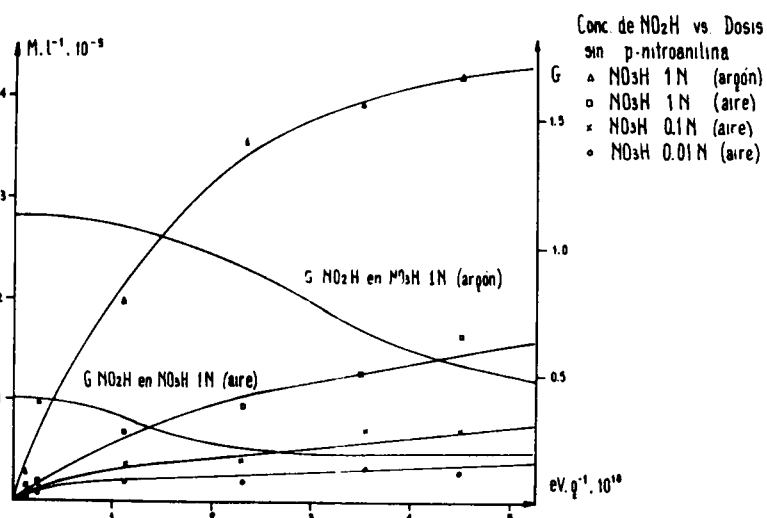


FIGURA 7

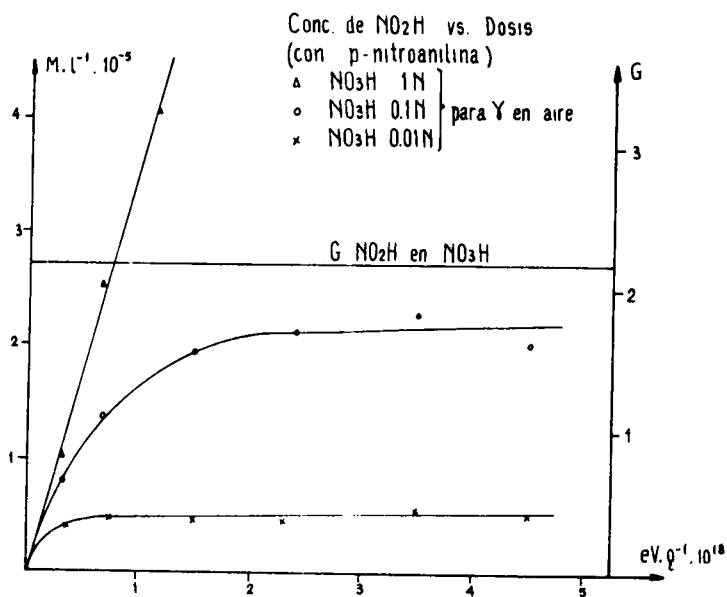
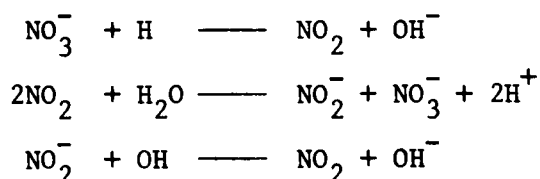


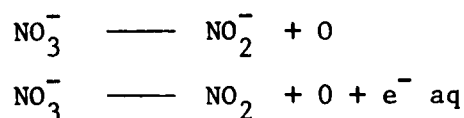
FIGURA 8

ciones neutras de nitrato. En soluciones ácidas diluídas, donde el agua absorbe la mayor parte de la energía de radiación, el G de NO_2^- se determina por la reacción de los radicales formados por radiólisis del agua (efecto indirecto).



De modo que el aumento del G de NO_2^- con el aumento de la concentración de ion NO_3^- es consistente con el mecanismo.

El G de NO_2^- en solución de HNO_3 1 N es diferente sin embargo, de las soluciones de nitrato neutras. Aquí intervendría el efecto directo



No se detectaron diferencias en los rendimientos de los productos moleculares por variación de temperatura (0 a 80°C).

Tampoco hubo diferencias significativas con las experiencias realizadas a distintas velocidades de dosis (0.2 a 0.8 Mrad/h).

Conclusión

Los resultados obtenidos son coherentes con el sistema elegido, lo cual indica que esta metodología es utilizable para cualquier otro sistema que se quiera estudiar.

1.- A.B. Ross NSDRDS-NBS 51 (1975); Farharaziz et al NSRDS-NBS 59 (1977).

21. TRANSPORTE A TRAVES DE MEMBRANAS SINTETICAS

H.R. Corti y R. Fernández Prini.

Se trata de correlacionar los distintos parámetros que afectan el transporte a través de membranas, correlación que estará limitada por las variadas estructuras y funcionalidades del material que compone la membrana. Sin embargo, para el transporte en medio acuoso de especies pequeñas (iónicas y no iónicas) a través de membranas, dos parámetros de gran importancia son la carga fija y su contenido en agua.

Se observa que la difusión de iones y solutos no iónicos a través de membranas intercambiadoras de iones, es en todo similar al observado en polímeros lineales con igual densidad de carga. En polielectrolitos lineales hay un coeficiente de fricción de origen electrostático que provoca disminución del coeficiente de difusión de los contraiones, pero afecta poco el desplazamiento de coiones. Este efecto se conoce como efecto polielectrolito¹.

El efecto electrostático modifica frecuentemente más al coeficiente de participación de iones entre membrana y solución acuosa que al coeficiente de difusión en sí. Por ello cuando se mide la permeabilidad P_i , la que

$$P_i = Q_i D_i$$

está dada por el producto del coeficiente de participación y el de difusión, alteraciones en P_i pueden originarse tanto en Q_i como en D_i .

La otra variable de importancia es el contenido en agua del sistema. En este caso debe distinguirse el comportamiento de distintas membranas.

A las membranas hidrofílicas, la expresión general para la variación del coeficiente de difusión es²,

$$\frac{D_i}{D_i^0} = \frac{G(\phi)}{Z_i} \cdot (V_p)$$

donde el primer factor da cuenta del efecto polielectrolito y el segundo depende de la fracción de volumen de agua ($1-V_p$) en la membrana. Dos de las teorías más frecuentemente empleadas son las de Mackie y Meares y la de Yasuda. La Figura 1 ilustra el éxito de la segunda para explicar variaciones de D_{Na^+} y D_{Cs^+} en polielectrolitos. Este efecto obstructivo de la cadena polimérica es puramente estérico y caracteriza el transporte de solutos a través de membranas hidrofílicas. Estos procesos de transporte tienen energías de activación típicamente de $15-20 \text{ kJ mol}^{-1}$.

En membranas mixtas (matriz hidrofóbica y grupos ionogénicos) se observa que la microheterogeneidad de las membranas es responsable de muchas de sus propiedades. La Tabla I muestra resultados en membranas mixtas (PVC-poliestirensulfonato) pudiéndose apreciar que no existen relaciones tan estrictas entre contenido en agua y propiedades de transporte como en el caso anterior.

En las membranas típicamente hidrofóbicas son los desplazamientos brownianos de los segmentos macromoleculares, los que determinan la cinética de transporte, teniendo energías de activación de $40-90 \text{ KJ mol}^{-1}$. El agua a bajos Q_i difunde como los solutos no polares en estas membranas; sin embargo puede observarse disminución de D_{H_2O} con el contenido de agua si se disuelve en la membrana suficiente agua como para que se agreguen sus moléculas formando dímeros o trímeros.

En la Tabla II se da una clasificación de materiales de membranas así como el comportamiento de D_{H_2O} con C_{H_2O} . Las membranas de acetato de celulosa de tanta importancia práctica, presentan una situación conflictiva porque se han determinado para las mismas membranas valores de D_{H_2O} que varían hasta un factor 1000. Recientemente se ha aclarado por espectroscopía que en dichas membranas no hay agregados mayores que trímeros de H_2O y a ello se deberá su capacidad desalinizadora. En estos materiales es necesario un estudio detallado del transporte de H_2O y de iones

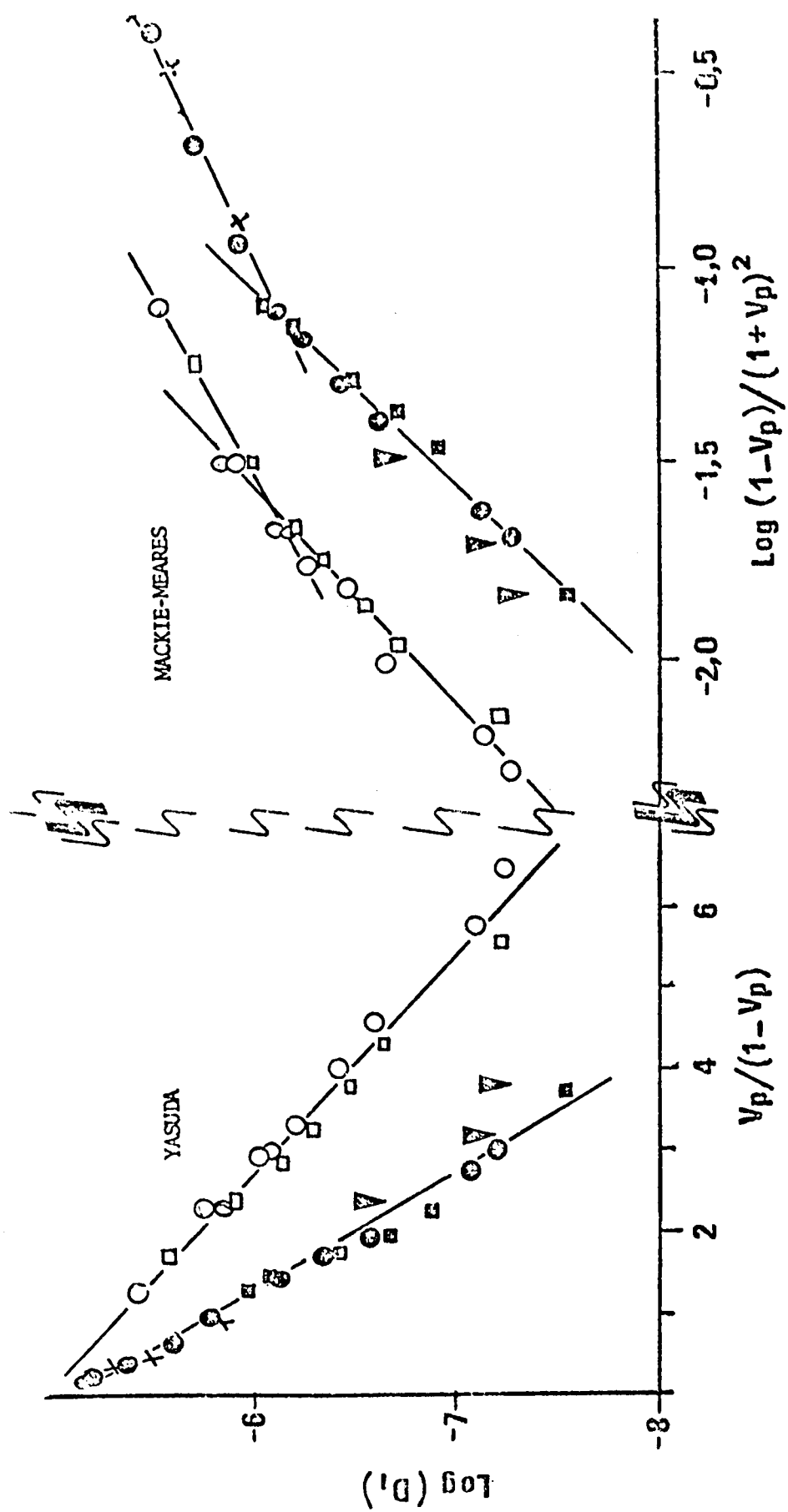


Figura 1.- Efecto obstructivo en el transporte de iones a través de polímeros con grupos ionogénicos.

Tabla 1

PROPIEDADES DE MEMBRANAS DE PVC-PSS A 25°C

Membrana	C^M (mol kg ⁻¹)	% H ₂ O	$\kappa \cdot 10^9$. (S cm ⁻¹)	$10^{11} \cdot P$ (cm ² s ⁻¹)	t_K^+
1	0,49	6,4	3,4	1,3	0,87
2	0,39	8,1	1,5	0,40	0,93
3	0,33	-	3,1	-	1,00
4	0,30	-	0,6	-	0,92
5	0,25	7,9	240	-	0,92
6	0,195	3,6	49	-	0,85
7	0,11	8,3	4,2	0,85	0,92
8	0,045	3,0	11	6,0	0,87

Tabla II

CLASIFICACION DE POLIMEROS SEGUN EL TIPO DE DEPENDENCIA DE D_{H_2O} CON EL CONTENIDO DE AGUA

A) D_w crece con C_w :	Materiales ionogénicos Nylon Alcohol Polivinílico Fibras Naturales
B) D_w no varía con C_w :	Polivinil-Acetato Polietilen-Tereftalato Polietileno Polipropileno
C) D_w decrece con C_w :	Polialquilmacetacrilatos Etilcelulosa Goma siliconada Caucho clorado

- 1.- E. Baumgartner y R. Fernández Prini, en Polielectrolitos Ed. D.E. Klempner y A.V. Patis, Technonic Publ. (1976), Capítulo 1.
- 2.- R. Fernández Prini y M. Philipp, J. Phys Chem. 80 2041 (1976).

22. PODER PROTECTOR DE REVESTIMIENTOS ORGANICOS Y SUS PROPIEDADES COMO MEMBRANAS.

H. Corti, R. Fernández Prini y D. Gomez.*

Se ha resumido la información disponible sobre estos sistemas, especialmente con referencia a los revestimientos o pinturas más modernos.

Se ha analizado el comportamiento electroquímico de metales protegidos por películas protectoras, concluyéndose que los estudios electroquímicos han sido muy provechosos para desarrollar los mecanismos de protección. Si embargo, siempre que se detecta el comienzo de la corrosión en el sustrato, ya se ha producido la falla en el recubrimiento. En situaciones especiales (medios muy agresivos), los estudios electroquímicos permiten la predicción de la vida del recubrimiento protector.

Se analizó la importancia que tienen las propiedades de membrana de películas orgánicas en la vida útil del recubrimiento protector. En particular, se ve que la microheterogeneidad de las películas, su reacción elástica frente al medio ambiente (especialmente humedad y temperatura) afectan, a veces marcadamente, la adhesión de la película al sustrato.

En base a estas observaciones fue posible describir ensayos que pueden utilizarse para predecir el comportamiento de películas protectoras aplicadas sobre metales. Estos ensayos deben seleccionarse y adecuarse a la situación funcional que sufrirá el metal protegido, pudiéndose distinguir:

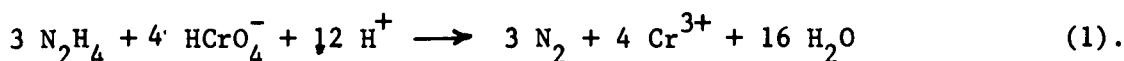
- a) inmersión en agua de baja salinidad.
- b) inmersión en agua salina o en medios muy agresivos.
- c) exposición en atmósfera húmeda.

*INTI.

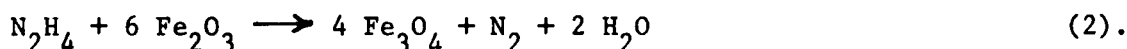
23. LA CINETICA DE LA REACCION HETEROGENEA DE HIDRACINA CON CROMATO DE BARIO.

E. Baumgartner, M.A. Blesa, R. Larotonda, J.H. Lesk y A.J.G. Maroto.

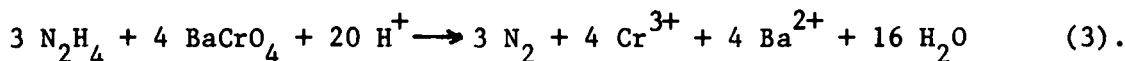
El mecanismo de las reacciones homogéneas de hidracina en solución frente a diversos agentes oxidantes ha sido motivo de diversos estudios. En particular, se ha estudiado^{1,2} el mecanismo de la reacción con cromato, cuya estequiometría es la siguiente:



Es también conocida en capacidad de reducir óxidos férricos, aunque en este caso la información sobre los mecanismos es más escasa^{3,4}



Como primera etapa de un estudio de las reacciones de hidracina con sólidos oxidantes, hemos estudiado la reacción con cromato de bario en suspensión acuosa:



La estequiometría de la reacción (3) se demostró midiendo el volumen total de N_2 desprendido a 25°C. El pH se mantuvo constante en el valor 4,70, mediante mezclas $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$. La cinética se siguió midiendo el aumento de presión en la fase gaseosa, a volumen y temperatura constantes. Para ello se empleó el aparato esquematizado en la Figura 1.

A partir de esos valores se calculó la velocidad inicial de reacción (V_1) para diversas condiciones. Se exploró en particular la influencia de la concentración de hidracina y de la masa de cromato al bario.

Los resultados se presentan graficados en las Figuras 2 y 3, que muestran la variación de la velocidad inicial con la masa de cromato de bario y con concentración de hidracina.

FIGURA 1

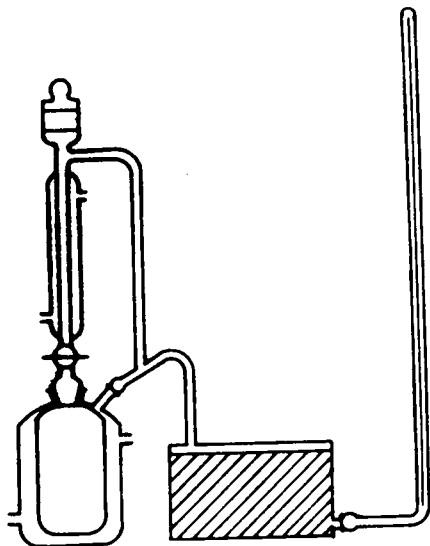


Figura 1. Esquema del aparato

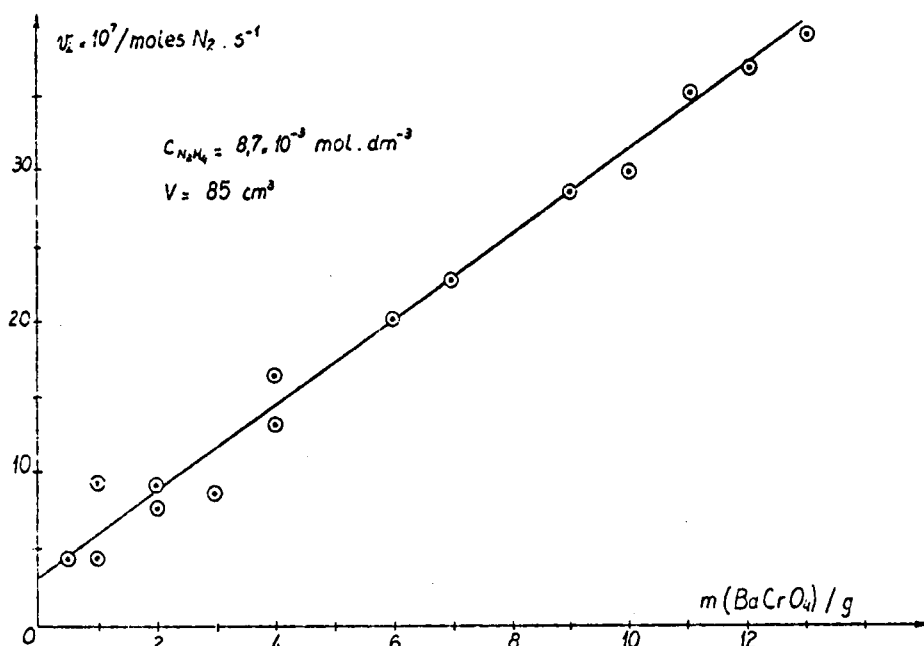


Figura 2. Dependencia de la velocidad con la masa de BaCrO_4 .

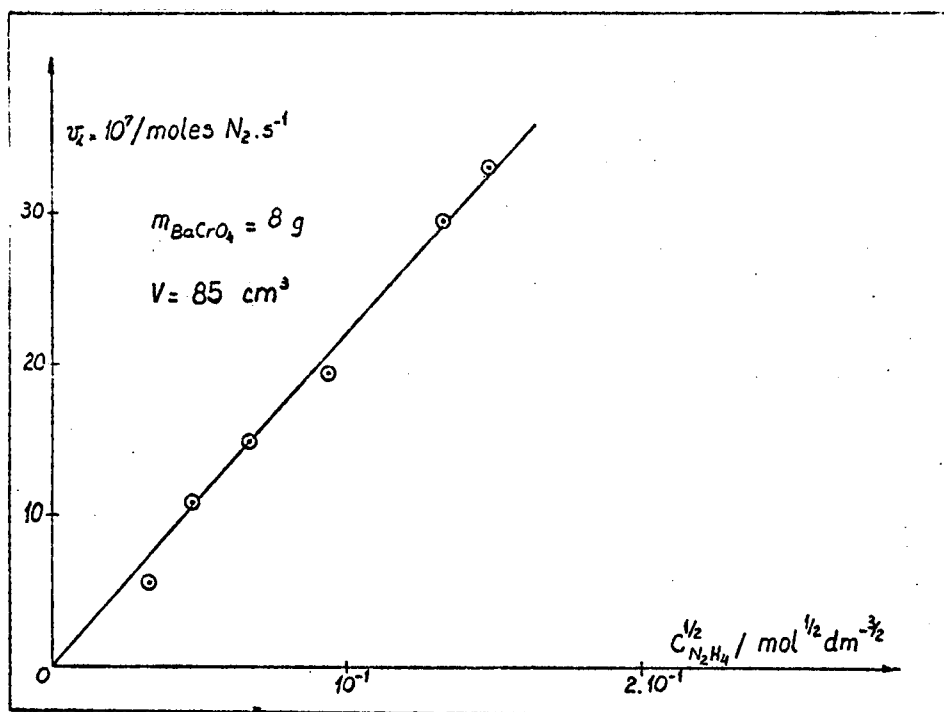


Figura 3. Dependencia de la velocidad con la concentración de N_2H_4 .

El ataque de sólidos por soluciones acuosas ha sido motivo de muchos estudios, especialmente la disolución de metales por ácidos⁵. En muchos casos el mecanismo consiste simplemente en una etapa de adsorción, que obedece a la isoterma de Langmuir, y una reacción química competitiva de las especies adsorbidas con la superficie. Esto conduce a una ley cinética de la forma

$$v = (S/V) \left(\frac{k}{k + k_{-A}} \right) k_A c \quad (4).$$

Donde S es la superficie total, V el volumen de la solución, k_A y k_{-A} las constantes de velocidad de los procesos de adsorción y desorción, k constante de la reacción química de la especie adsorbida con la superficie, y c la concentración del reactivo en la solución. Se acepta que k_A es aproximadamente difusional, pudiendo (k_{-A}/k) variar entre amplios límites según prevalezca la probabilidad de adsorción o de reacción química; en la Figura

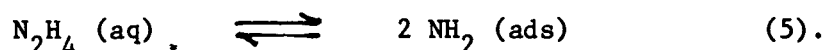
3 se esquematiza este mecanismo.

La ecuación (4) es válida siempre que la superficie presente un grado de adsorción bajo y que el fenómeno de adsorción pueda representarse mediante una isoterma de Langmuir.

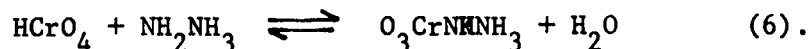
En nuestro caso, la Figura 2 demuestra que la fracción de moléculas adsorbidas es pequeña, pues no se observan desviaciones de la linealidad en todo el rango medido.

La Figura 3 demuestra una dependencia lineal de la velocidad con la raíz cuadrada de la concentración de hidracina. Este hecho admite en principio dos interpretaciones distintas:

1) Que la adsorción sea eminentemente disociativa, ecuación (5).



2) Que la adsorción no obedezca a la ecuación de Langmuir, y que en cambio sea aplicable la isoterma de Freundlich, con $n = 2$. El mecanismo propuesto para la reacción homogénea es el siguiente²



que involucra la formación del dinitrógeno desde una sola molécula de hidracina. Esto es bastante razonable, ya que el carácter reductor de la hidracina está determinado por la alta energía de la unión N-N. Por este motivo preferimos la segunda interpretación de la Figura 3, aún cuando no sea descartable la primera hipótesis, de la cual existen ejemplo bien conocidos para el caso de adsorción y posterior reacción de gases en sólidos⁶.

Al comparar las velocidades de reacción de N_2H_4 con BaCrO_4 (s) y con HCrO_4^- (aq) se encuentra en nuestras condiciones un factor de aceleración que puede llegar a valer más de 10^5 , en ausencia de otras sustancias que puedan catalizar la reacción. Este notable incremento debe atribuirse a la mayor adsorción de la hidracina sobre el sólido en comparación con la esterificación en solución (Reacción (6)).

- 1.- M. T. Beck y D. A. Durham, J. Inorg. Nucl. Chem 32, 1971 (1970).
- 2.- G. P. Haight, Jr, T. J. Huang y H. Platt, J. Amer. Chem. Soc. 96, 3137 (1974).
- 3.- S. R. M. Ellis, Chem. Proc. Engng. 1955, 79.
- 4.- W. F. Stones, Chem. & Ind. 1957 120.
- 5.- U. R. Evans, "The Corrosion and Oxidation of Metals", Ed Arnold, Londres (1960).
- 6.- E. A. Moelwyn-Hughes, "Physical Chemistry", 2nd Revised Edition, Mac Millan, N. Y. (1964).

24. INTERACCIONES DE LA MORFOLINA CON IONES METALICOS.
ENTRE EL NITRATO DE COBRE (II) Y LA MORFOLINA.

N. H. Piacquadío, E. Baumgartner y M.A. Blesa.

Los métodos del control químico de la calidad del agua en circuitos secundarios de centrales nucleares pueden basarse en el agregado de fosfato de sodio, que el tratamiento convencional, o en el agregado de aminas básicas volátiles, como la morfolina y la ciclohexilamina¹.

Por otra parte, los tubos de los condensadores se hacen generalmente con aleaciones ricas en cobre y la morfolina, por su caracter de amina puede esperarse que interactúe con el mismo en forma análoga al amoníaco.

El presente trabajo busca obtener información fundamental sobre la química de coordinación de la morfolina.

En la literatura están descriptos los complejos mixtos que la misma forma con los haluros (Cl^- , Br^- , I^-) de diferentes cationes: Mn(II) , Co(II) , Cu(II) , Zn(II) y Cd(II) . La información existente es eminentemente estructural^{2,3,4,5,6}.

La información que aquí se presenta está todavía incompleta y se refiere a la composición de los sólidos formados cuando no se excluye agua y a la naturaleza y propiedades de los iones complejos que forma el Cu^{++} con la morfolina en solución acuosa:

Caracterización de los complejos en estado sólido:

Parte experimental. Se usó $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ u.c.b. p/a y morfolina Sintorgan p/a sin purificar. Los compuestos de este trabajo se prepararon disolviendo $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en morfolina pura, digiriendo a 80-90°C en Bo. Ma.

por 15 min, centrifugando 5-10 min. a 3500 RPM para una separación previa del hidróxido formado, filtrando por filtro de vidrio, enfriando sobre hielo, filtrando nuevamente el precipitado azul, lavando con éter sulfúrico y dejando secar sobre placa porosa en desecador donde se ha hecho vacío y creado una atmósfera de la amina.

b) Análisis químicos: Se efectuó semi-micro determinación de C, H, N, por los métodos corrientes. Se determinó el porcentaje cúprico por absorción atómica en la División Química Analítica de la C.N.E.A.

c) Métodos físicos: Se realizaron espectros de absorción por reflectancia en el uv y visible utilizando un espectrofotómetro Shimadzu UV-210 A con esfera integradora desde 350 a 900 nm.

Se realizaron espectros de absorción en el ir en un equipo Beckman IR 33 barriendo desde 4000 hasta 600 cm^{-1} . Se realizaron análisis termogravimétricos de peso, DTA y DTG entre 25 y 350°C , en un Mettler Recording Vacuum Thermoanalyzer en Tecnología de Plutonio de la C.N.E.A.

Se realizó difracción de rayos X sobre polvo en un equipo Philips con radiación entre 2 y 80°C .

Resultados y discusión

La precipitación de fases de composición reproducible en condiciones donde ex-profeso no se elimina cuidadosamente el agua, es difícil. Con las técnicas preparativas descriptas se han podido identificar dos fases sólidas, cuya composición corresponde a $\text{Cu M}_2 (\text{NO}_3)_2$ y $\text{Cu M}_4 (\text{NO}_3)_2$.

Las bandas de absorción en el espectro ir del sólido $\text{Cu M}_2 (\text{NO}_3)_2$ muestran algunas características interesantes, comparándolas con las del ligando libre⁷ (Tabla 1).

1) La banda correspondiente al stretching N-H que para la amina pura aparece en 3340 cm^{-1} , sufre un corrimiento en el compuesto con el metal, apareciendo en 3190 y 3235 cm^{-1} . Esto indica la coordinación del átomo de N con el Cu y fue observando también en la caracterización de los complejos con haluros de metales^{2,3}.

Tabla 1.- Bandas de absorción en el espectro ir.

Complejos	Morfolina libre
3235 cm^{-1}	3340 cm^{-1}
3190 cm^{-1}	
2910 cm^{-1}	2910 cm^{-1}
2860 cm^{-1}	2860 cm^{-1}
2710 cm^{-1}	2710 cm^{-1}
1380 cm^{-1}	
1255 cm^{-1}	1256 cm^{-1}
1225 cm^{-1}	1225 cm^{-1}
1190 cm^{-1}	1200 cm^{-1}
1099 cm^{-1}	1099 cm^{-1}
1061 cm^{-1}	1060 cm^{-1}
1030 cm^{-1}	1030 cm^{-1}
872 cm^{-1}	870 cm^{-1}
820 cm^{-1}	820 cm^{-1}

2) Las bandas de stretching C-O-C⁴ que aparecen en la amina libre y en el compuesto en las mismas frecuencias (1099 y 870 cm^{-1}) son buena evidencia de que la coordinación se produce a través del N y no del O, siendo aquél mejor donador que el O etéreo.

3) La aparición en el espectro del complejo de una nítida banda en 1380 cm^{-1} que puede asignarse al NO_3^- stretch ν_3 (E^1) en la frecuencia característica de los compuestos con iones NO_3^- ⁸.

El espectro ir del compuesto $\text{CuM}_4(\text{NO}_3)_2$ muestra también dos picos correspondientes al stretching N-H, en 3190 y 3270 cm^{-1} , es decir con un desplazamiento relativo mayor.

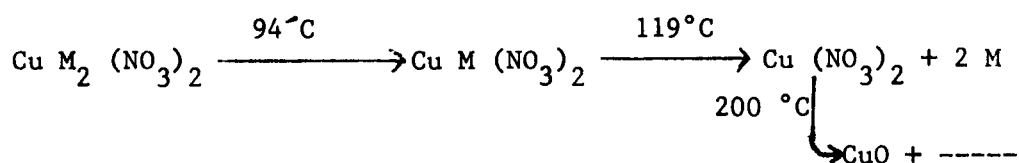
No se observan corrimiento apreciables en el stretching C-O-C y el pico del NO_3^- se mantiene también en 1380 cm^{-1} .

El espectro de absorción en el visible obtenido por reflectancia del sólido II presenta una banda asimétrica con un máximo de 590nm.

Esto podría indicar una estructura de octaedro distorsionada y es similar al espectro en solución acuosa.

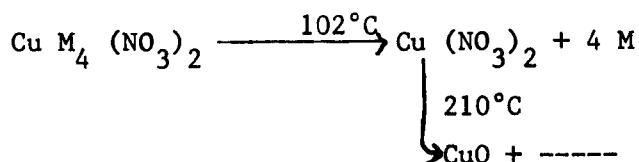
Las difractometrías de rayos X presentan diagramas complicados, indicadores de estructuras cristalinas de baja simetría.

El análisis termogravimétrico del complejo precipitado I presenta dos saltos endotérmicos a 94 y 119°C, que representan una pérdida del 47,1 % del peso de la muestra y un salto exotérmico a 200°C que representa una pérdida del 54,9 % del producto anterior. Esto puede explicarse como la pérdida de dos moléculas de ligando en los dos pasos sucesivos endotérmicos para dar el nitrato de cobre anhidro (pérdida teórica: 48,1 %) y la descomposición final de éste para dar el óxido (pérdida teórica: 57,6 %).



La pérdida de las moléculas ligadas a distintas temperaturas y la aparición de dos bandas de stretching N-H en el espectro ir nos hacen pensar que ambas ocupan posiciones diferentes en el octaedro.

El segundo complejo que es más inestable variando su color de azul a verde presenta una pérdida de peso endotérmica a 102°C y un salto exotérmico a 210°C. Las pérdidas en ambos no se pueden precisar claramente pero la pérdida total corresponde al 85 % de la muestra, siendo que el valor teórico de la pérdida de cuatro moléculas de ligando para dar el nitrato anhidro y la descomposición del mismo en óxido es del 84,8 %.



Los resultados del análisis químico de Cu, N, C, H, están de acuerdo con la existencia de los dos complejos cuyas fórmulas presentamos anteriormente.

Introducción al estudio de los equilibrios de complejos Cu (II) morfolina en solución acuosa.

Parte experimental:

Se utilizaron drogas(reagent grade) y se determinó el título de las soluciones utilizadas, en el caso de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, por absorción atómica y en el caso de morfolina, por titulación potenciométrica utilizando un pH metro ORION 901 con electrodo combinado de vidrio. Los ácidos diluïdos, por titulación con bórax patrón y el ClH conc por destilación según técnica analítica.

Se realizaron espectros de absorción en el visible con un espectrofotómetro Shimadzu UV -210 - A a distintos pH. Estos se realizaron en soluciones 2 M en morfolina y 10^{-3} M en Cu^{++} para evitar la precipitación del $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

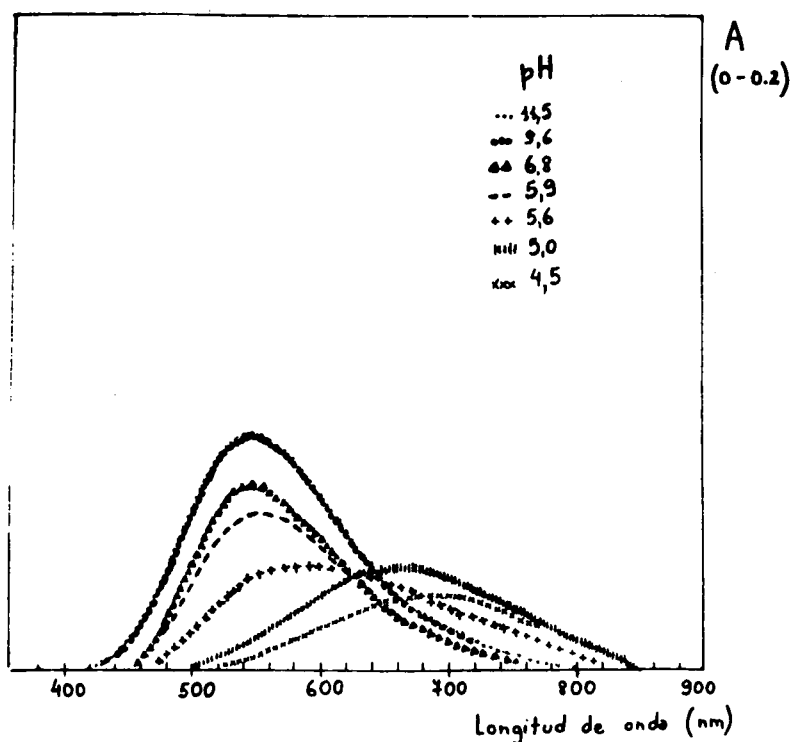


Figura 1.- Absorción en función del pH.

Resultados y discusión: De la comparación de los espectros de absorción obtenidos a distintos pH se infiere la existencia de por lo menos dos complejos Cu (II) morfolina en solución:

Un complejo de color violeta estable desde pH muy alcalinos (11,5) hasta aproximadamente pH 5,9 con una banda de absorción asimétrica con un máximo en 550 nm.

Esta banda se va ensanchando y corriendo hacia la zona de mayor longitud de onda y a pH: 5,5 la solución ya es de color azul.

La fórmula correspondiente al primer complejo sería $\text{Cu M}_2 (\text{H}_2\text{O})_x^{++}$ y el complejo violeta correspondería a $\text{CuM}_4 (\text{H}_2\text{O})_y$, análogo al tretamino cúprico. Se hicieron estudios de absorbancia vs (Cu^{++}) a $(\text{M}) = \text{cte} = 2 \text{ M}$ para 550nm y se observó el cumplimiento de la ley de Beer en el rango de soluciones en que el catión permanecía en solución, presentando una absorción específica igual a $67 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a pH 11 y pH: 8 decreciendo algo a pH = 6-7.

Manteniendo constante la $(\text{Cu}^{++}) = 10^{-3} \text{ M}$ y bajando la de morfolina hasta aparición de precipitado de $\text{Cu} (\text{OH})_2$, se estimó la constante de equilibrio para la formación de: Cu M_4^{++} en el orden de 10^{11} .

- 1.- P.V. Balakrishnan, Can J. of Chemistry, 56 2620, (1978).
- 2.- I.S. Ahuja, J. Inorg Nucl Chem, 29, 2091 (1967).
- 3.- E.A. Allen and W. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 3135 (1973).
- 4.- E.A. Allen, N.P. Johnson, D.T. Rosevear, And W. Wilkinson, J. Chem Soc. (A), 2141, (1971).
- 5.- R.A. Walton, Inorg Chem, 5, N° 4, 643 (1966).
- 6.- B.R. James y R.J.P. Williams - J. Chem Soc, 2007, (1961).
- 7.- K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganics and Coordination Compounds, J. Willey and Sons, NY, London (1963).
- 8.- Addison y Gatehouse, J. Chem Soc. 613 (1960).

25. PARAMETROS DE ACTIVACION DE LA REACCION DE NITROPRUSIATO CON AMONIACO EN MEDIO ACUOSO.

S.A. Puntarulo*, I.A. Roy*, P.J. Morando* y M.A. Blesa.

Se ha postulado¹ que a bajas concentraciones de NH_3 y $\text{pH} < 12,5$ la reacción del título involucra un primer paso en que el nitroprusiato es atacado por OH^- , y posteriormente ocurre una sustitución en el intermediario para dar el ion $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$. También se observó, que a $\text{pH} > 13$ o altas concentraciones de NH_3 se presenta un camino diferente, proponiéndose un ataque directo del NH_3 sobre el grupo NO^+ .

Se presentan aquí resultados de un estudio espectrofotométrico de la reacción a distintas concentraciones de NH_3 en función de la temperatura, los que apoyan decididamente la hipótesis de los dos caminos de reacción.

Parte experimental

Todos los reactivos fueron de grado analítico. Las determinaciones cinéticas se realizaron en un espectrofotómetro Hitachi Perkin Elmer 139. Se trabajó a fuerza iónica $I = 1\text{M}$ (NaCl) y $\text{pH} \approx 12.0$. La temperatura se varió entre 15 y 35°C y las concentraciones de NH_3 utilizadas fueron $0,1$ y 6M y de nitroprusiato 10^{-3}M .

Los valores de las constantes cinéticas fueron calculados a partir de datos de absorbancia en función del tiempo, para cada mezcla de reac-

* Facultad de Farmacia y Bioquímica, U.B.A.

ción, por ajustes sucesivos hasta lograr buena concordancia con la curva experimental.

Resultados

En la Tabla I se presentan los valores de k_{exp} a distintas temperaturas para ambas concentraciones de NH_3 . A partir de estos datos se determinaron los valores de $\Delta H^\ddagger$ que resultaron ser 98,7 y 76,5 K J mol⁻¹ para concentraciones de amoníaco 0,1 y 6M respectivamente.

TABLA I

T/°K	$10^4 \times k_{\text{exp}} ([\text{NH}_3] = 0,1\text{M}) / \text{S}^{-1}$	$10^4 \times k_{\text{exp}} ([\text{NH}_3] = 6\text{M}) / \text{S}^{-1}$
307,5	102,0	123,0
302,9	63,8	74,8
298,0	33,3	50,8
293,0	16,1	27,9
288,3	7,3	13,7

Valores de k_{exp} en función de la temperatura para ambas concentraciones de amoníaco.

Discusión

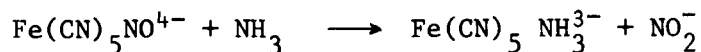
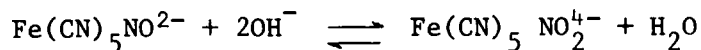
De acuerdo a los trabajos anteriores^{1,2} los caminos a postular en casos de altas y bajas concentraciones de NH_3 son

a) Soluciones diluídas de NH_3

reacción global



Mecanismo



b) Soluciones concentradas de NH_3

ecuación global



esto implica un ataque directo del NH_3 sobre NO o NO(OH) .

En la Tabla II se presentan los valores de entalpía de activación para la reacción de salida de distintos ligandos unidos a Fe(CN)_5^{3-} . En todos estos casos se ha comprobado que para la salida de ligandos neutros y cargados negativamente los parámetros de activación de éstos últimos son siempre mayores.

TABLA II

Complejo	$\Delta H^\ddagger / \text{KJ mol}^{-1}$	Referencia
$[\text{Fe(CN)}_5\text{inh}]^{4-}$	120	3
$[\text{Fe(CN)}_5\text{Hinh}]^{3-}$	109	3
$[\text{Fe(CN)}_5\text{nic}]^{4-}$	116	3
$[\text{Fe(CN)}_5\text{Hnic}]^{3-}$	96	3
$[\text{Fe(CN)}_5\text{isonic}]^{4-}$	115	4
$[\text{Fe(CN)}_5\text{Hisonic}]^{3-}$	94	4
$[\text{Fe(CN)}_5\text{SO}_3]^{5-}$	125	5
$[\text{Fe(CN)}_5\text{SO}_3\text{H}]^{4-}$	117	5

inh = isoniácida, nic = nicotinato, isonic = isonicotinato.

Si se observan los valores de los parámetros de activación aquí obtenidos para $(\text{NH}_3) = 0,1$ y 6M , se notará que existe buena correspondencia con los mecanismos propuestos. Esto es, los resultados se explican bien si la reacción estudiada corresponde a la salida de NO_2^- en un caso y a la salida de N_2 en otro. Queda por dilucidar si la etapa previa incluye el ataque directo de NH_3 sobre NO^+ y posterior desprotonación o, como se ha sugerido sin aportar demasiada evidencia, primeramente el NO^+ es atacado por OH^- generando $-\text{NO}(\text{OH})$ y es a esta especie a la que ataca el NH_3 .

- 1.- N.E. Katz, M.A. Blesa, J.A. Olabe y P.J. Aymonino; J. Inorg. & Nucl. Chem., 42, 581 (1980).
- 2.- M.I. Beck, L. D'zsa y C. Szilassy, J. Ind. Chem. Soc.; 51, 6 (1974).
- 3.- M.A. Blesa, I.A. Funai, P.J. Morando y J.A. Olabe; J. Chem.Soc. (Dalton) 1977, 2092.
- 4.- M.A. Blesa y P.J. Morando. Resultados no publicados.
- 5.- J. Legros, J. Chim.Phys. 1964, 61, 923.

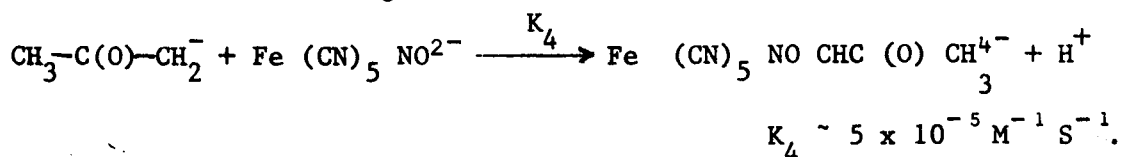
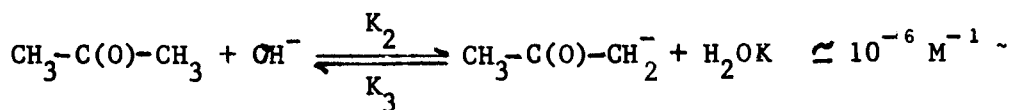
26. EL MECANISMO DE LAS REACCIONES DEL ION NITROPRUSIATO
(Fe (CN)₅ NO)²⁻ CON BASES.

P.J. Morando, E.B. Borghi, L.M. de Schteingart* y M.A. Blesa.

Las sales conocidas como nitroprusiats contienen el anión (Fe (CN)₅ NO)²⁻. Nosotros nos hemos interesado en la dilucidación del mecanismo de la reacción con diversas bases. Entre estas reacciones se incluyen las de las cisteína y la de la acetona o cetonas en general. La interacción da lugar a compuestos coloreados, que permiten la detección de dichas bases por ejemplo de cuerpos cetónicos en orina.

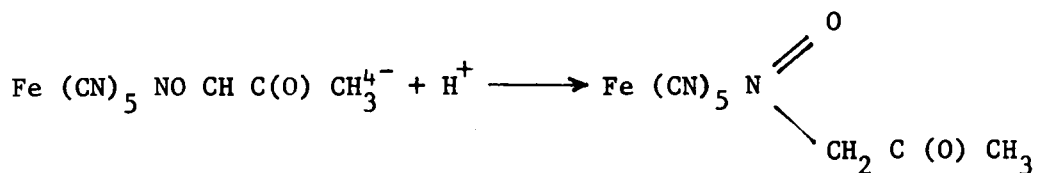
En este trabajo se presentan resultados de nuestros estudios de mecanismos de reacción, que junto con los de autores previos, permite aclarar la influencia de las distintas variables sobre la características del desarrollo del color.

La acetona reacciona con el nitroprusiato dando como productos finales el ión Fe (CN)₅ (H₂O)³⁻ y la acetoxima. En etapas intermedia se genera un compuesto rojo que en ciertas condiciones se transforma en azul. La reacción tiene lugar en medio levemente alcalino y el mecanismo es:



* Orientación Fsicoquímica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, U.B.A.

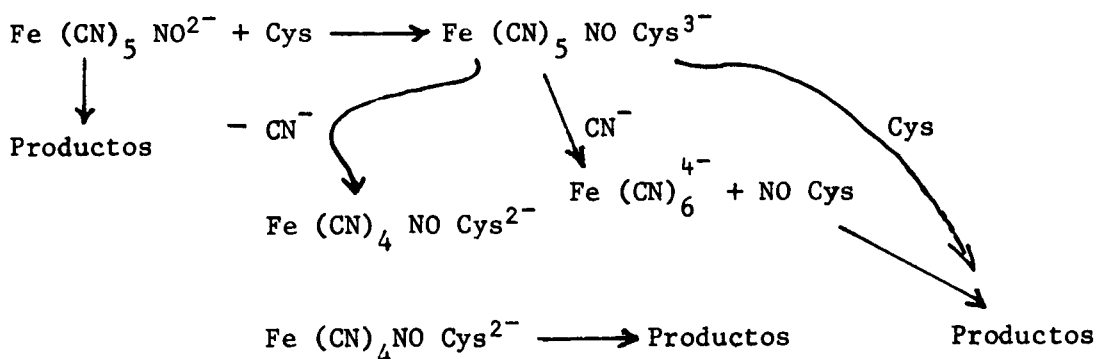
El aducto de color rojo se descompone para dar la oxima correspondiente. La acidificación con ácido acético conduce a un aducto de color azul, por la reacción ácido-base,



que se encuentra en equilibrio con su forma tautométrica.

Existen otros factores que pueden afectar notablemente esta reacción (naturaleza del solvente, presencia de CN^- , fuerza iónica) que se están estudiando.

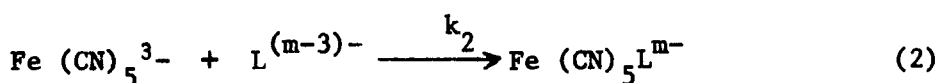
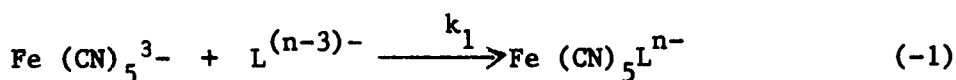
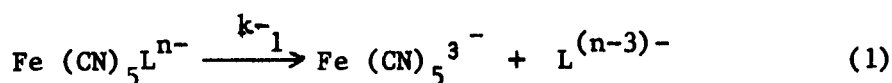
Se ha dilucidado también el complejo mecanismo de la reacción con cisteína que da lugar a la formación rápida del aducto coloreado, y la posterior descomposición de éste por una serie de caminos paralelos en los que pH, CN^- , concentración de reactivos y temperatura juegan un papel fundamental. Un esquema del mismo sería:



27. INFLUENCIA DE LA CARGA DEL LIGANDO EN LA CINÉTICA DE ACUACION DE IONES PENTACIANOLIGANDOFERRATO (II).

Pedro J Morando* y Miguel A Blesa.

Las propiedades termodinámicas, estructurales y cinéticas de los complejos que forman derivados piridínicos y pirazínicos con el agrupamiento $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$ ha sido el objeto de diversos estudios por nosotros y por otros autores. Para las reacciones de sustitución de un ligando L por otro L se ha establecido el siguiente esquema: ^{1,3}



para el cual hemos propuesto un mecanismo de intercambio disociativo es decir que la especie $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$ tiene en realidad coordinada una molécula de agua en la sexta posición. Se ha encontrado que para una serie amplia de ligandos (sulfito, dimetilsulfóxido, agua, etc.). Existe una correlación directa entre los valores de k_{-1} y la energía total de interacción ($\sigma + \pi$) Fe-L. Dentro de la serie de derivados piridínicos y pirazínicos la variación total en k_{-1} es pequeña, por operar los efectos σ y π en forma opuesta.

* Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires.

Sin embargo existe una correlación directa entre los valores de k_{-1} y la energía de transición $t_{2g}^+ \pi^*$ típica de estos complejos. A mayor energía de la transición (lo que implica menor energía de interacción π) mayor es el valor de la constante k_{-1} .

Nosotros hemos determinado los valores de k_{-1} y de $v_{\max}$ para varios ligandos susceptibles de desprotonarse en solución de pH adecuado^{3,5}. Los resultados, presentados como k_{-1} en función del pH se muestran en la Figura 1. El proceso de ionización del ligando también va acompañado por un corrimiento del máximo de la banda de transferencia de carga, pero la correlación entre corrimiento espectral y cambio en la reactividad de la misma carga.

En la Figura 2 se muestra precisamente la correlación típica para ligandos de la misma carga (en este caso, nicotinato e isonicotinato), se ha graficado allí la variación de la absorbancia con el tiempo (proceso regido por k_{-1}) y el espectro de absorción visible de ambos aniones. En la Figura 3 se muestra la correlación inversa existente entre ácido nicotínico y anión nicotinato.

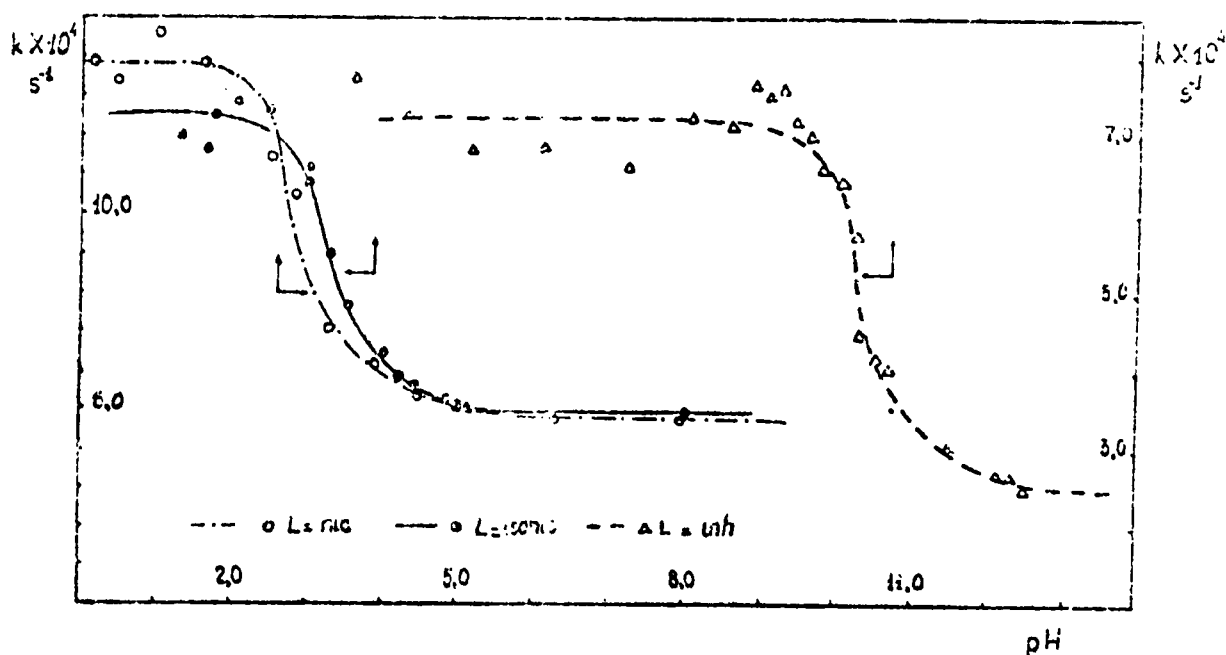


Figura 1.- constante de velocidad en función del pH.

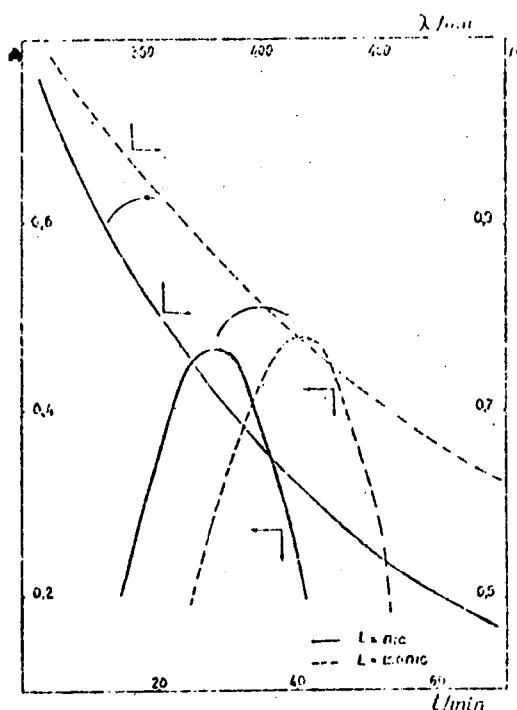


Figura 2.- Cambios espectrales y de reactividad típicos

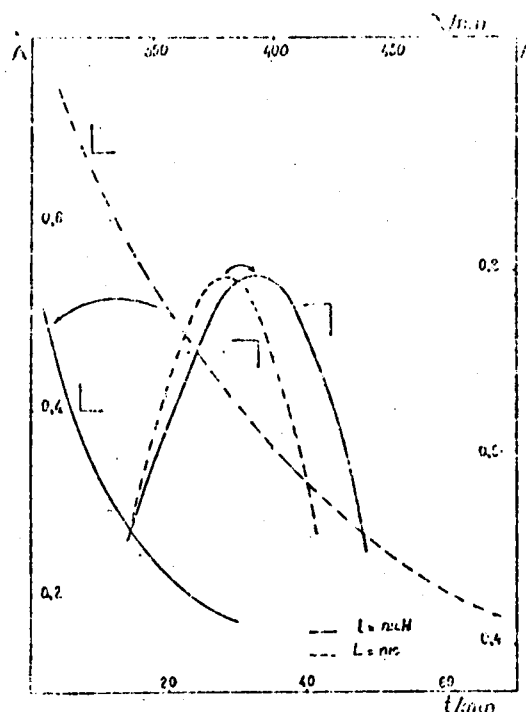


Figura 3.- Cambios espectrales y de reactividad por protonación del ligando

Los valores de constantes de acuación de diversos ligandos se muestra en la Tabla I, y en la Tabla II se destacan los valores de ligandos que constituyen pares ácido-base .

Las diferentes curvas para ligandos con distinto tipo de carga puede explicarse muy bien sobre la base de las ideas que hemos desarrollado previamente en relación a la influencia de la estructuración del agua alrededor de reactantes y complejo activado disociativo. Los cambios observados al cambiar el tipo de carga se deben a los cambios en la energía de solvatación que acompaña al ligando en el proceso de activación.

Al no depender el cambio en la reactividad de cambios en la energía de las interacciones σ y/o π desaparece la correlación esperada con los cambios espectrales; esta influencia del solvente es detectable precisamente por la escasa sensibilidad de la cinética de acuación hacia la estabilidad

Tabla I

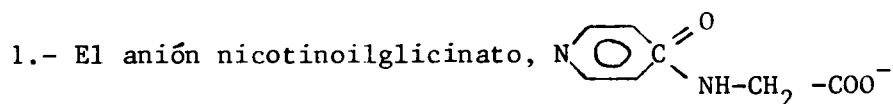
<u>Ligando</u>	<u>k x 10⁴/s¹</u>	<u>vm^{ax}/kK</u>	<u>Referencias</u>
Mepz ⁺	2,8	15,1	1
NOpz	9,0	19,3	2
pz	4,2	22,2	1
Hinh	7,2	22,9	3
Isonida	7,3	23,0	1
Hisonic	7,1	23,4	2
4CNpy	10,2	23,9	4
Hnic	14,2	25,5	3
nicgly	7,6	25,3	2
nida	9,0	25,5	2
cora	5,8	25,5	2
py	11,0	27,6	1
γpic	11,5	28,1	1

Tabla II

<u>Ligando</u>	<u>k x 10⁴/s¹</u>	<u>vm^{ax}/kK</u>
Hinh	7,2	22,9
inh	2,6	24,1
Hnic	14,2	25,5
nic	4,8	26,3
Hisonic	7,1	23,4
isonic	2,9	23,9

de la unión Fe-L.

En la Figura 4 pueden observarse varios de ligandos que se apartan de las correlaciones señaladas:

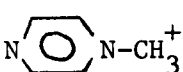


se comporta cinéticamente como ligando neutro que como anión, por la localización lejana de la carga negativa. El mismo efecto se observa en la ecuación de α,ω -diaminas alifáticas cuando la longitud de la cadena aumenta.

2.- La coramina (niquetamida) demuestra la operación de efectos estéricos.

3.- No es posible dar una explicación razonable para el caso del ácido nicotínico.

4.- El mono N-óxido de pirazina se comporta cinéticamente como un catión; este comportamiento es explicable a través de los efectos de la presencia del átomo de oxígeno terminal sobre la distribución electrónica y niveles π del ligando. La similitud entre oxidación y protonación de la pirazina ha sido señalada en un trabajo previo. No es posible medir la cinética de salida del ion pirazino (a fin de confirmar estas ideas) por el bajo valor del pKa.

En la Figura 4 se demuestra que existe una correlación razonable entre k_{-1} y $v_{\max}$ si se acepta la existencia de dos familias, una de ligandos neutros y otra de ligandos aniónicos. Se ha señalado además en forma tentativa la posibilidad de una tercera familia para ligandos catiónicos, sobre la cual hay una escasa información, y que explicaría las anomalías detectadas en el comportamiento del ligando iónico metalpirazinio, 

Esta posibilidad será explorada en futuros experimentos.

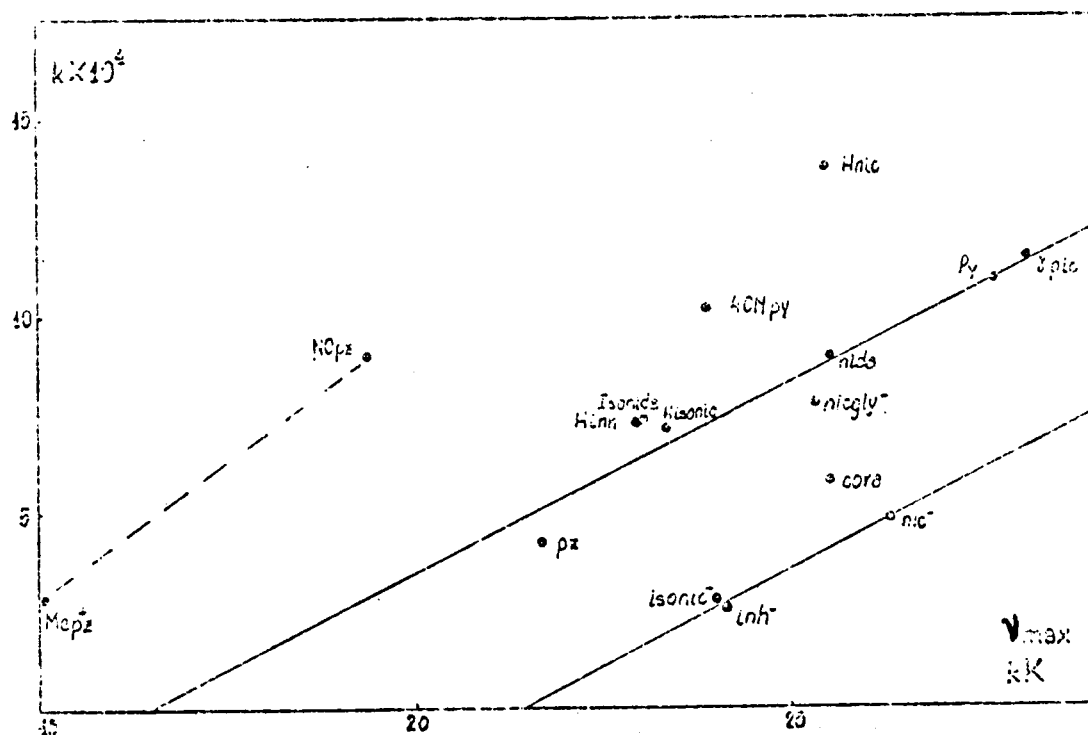


Figura 4.- Correlación entre k_{-1} y $v_{\text{máx}}$

Finalmente, cabe mencionar que la protonación de los ligandos "inocentes" CN^- produce un efecto inverso al de protonación del ligando que sale, hecho que encaja bien en el modelo aquí presentado de influencia de la solventación en el proceso de activación.

- 1.- H.E. Toma y J.M. Malin, Inorg. Chem., 12 2080 (1973)
- 2.- Este trabajo
- 3.- M.A. Blesa, I.A. Funai, P.J. Morando y J.A. Olabe. J. Chem. Soc. (Dalton) 1977, 2092.
- 4.- A.P. Szecsy, S.S. Miller y A. Hain. Inorg. Chim. Acta 28 (1978) 189.
- 5.- N.E. Katz, M.A. Blesa, J.A. Olabe y P.J. Aymonino. J. Chem. Soc. (Dalton) (1979) 1603.

28. LA REACCION DE LA CISTEINA CON EL ION PENTACIANO-NITROSILFERRATO (II).

P.J. Morando, E.B. Borghi, L.M. de Schteingart* y M.A. Blesa.

En este trabajo se presenta un estudio del mecanismo de la reacción del aminoácido cisteína (Cys) con el anión nitroprusiato (Npr^{2-}). Esta reacción, pese a haber sido propuesta como test para el aminoácido¹, nunca fue estudiada en profundidad en sus aspectos cinéticos, ni aún en lo estequiométrico.

Parte experimental

Se usaron en todos los casos drogas p.a. y agua bidestilada. Dado que las soluciones de cisteína pierden título con el tiempo y son además propensas a la oxidación se trabajó siempre con soluciones frescas preparadas con agua bidestilada hervida y/o burbujeada con N_2 .

Los espectros visibles se obtuvieron en un espectrofotómetro Cary 14 y los infrarrojos en un Perkin Elmer 427. Los pH se midieron en un peachímetro Radiometer M52.

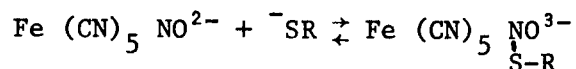
Las experiencias cinéticas se realizaron en espectrofotómetro Hitachi Perkin Elmer 139 provisto de portaceldas por el que circulaba agua proveniente de un termostato Vicking que aseguraba una temperatura de $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Se usaron celdas de vidrio Pyrex de 1 y 0,5 cm de camino óptico. La fuerza iónica fue mantenida a 1,5 M por agregado de NaCl.

* Facultad de Farmacia y Bioquímica, U.B.A.

Resultados y discusión

La cisteína reacciona con el ión nitroprusiato^{1,2,3} en el rango de pH comprendido entre 7,5 y 11, dando un intenso color rojo con $\lambda_m = 522$ nm, que posteriormente se decolora.

El color es debido a la formación de un aducto (eq.1).



Este aducto se decolora para dar como productos $\text{Fe}(\text{CN})_5 \text{NO}^{3-}$ y cistina. Esto se puede poner en evidencia por una serie de observaciones:
- Si se acidifica una mezcla de reacción envejecida se observan los cambios de color marrón $\rightarrow$ verde $\rightarrow$ azul.

Estos cambios espectrales se observan en la Figura 1.

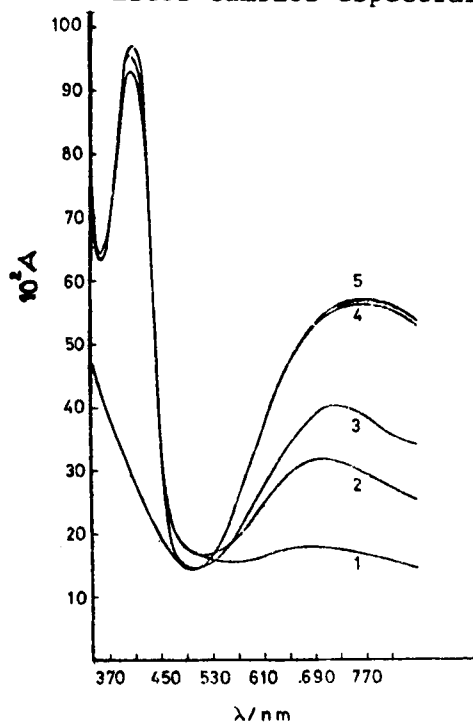
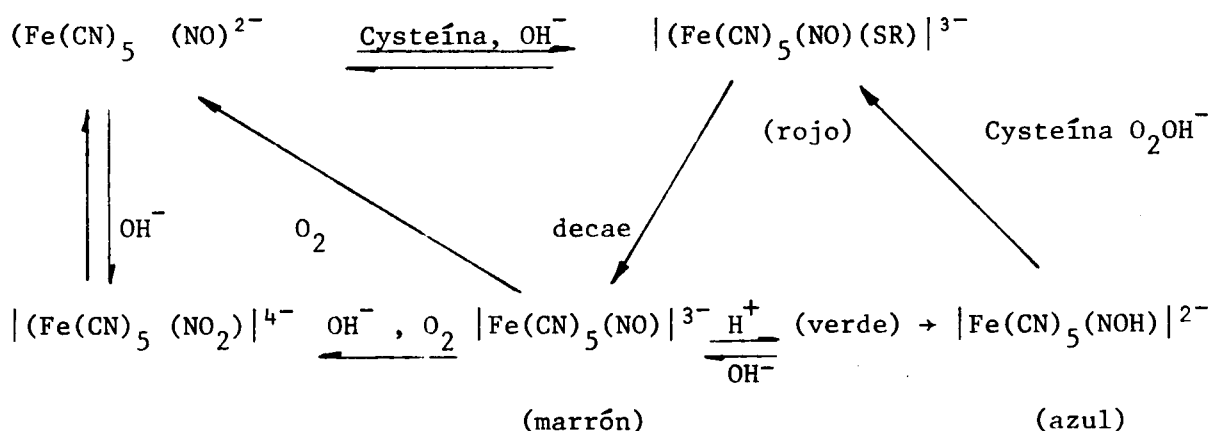


Figura 1

Cambios espectrales por acidificación. Los números indican cantidades crecientes de ácidos.

- Se pueden realizar varios ciclos rojo $\xrightarrow{H^+}$ azul $\xrightarrow{OH^-}$ rojo.
- Por agregado de Cys a mezclas de reacción envejecida se vuelve a obtener el color rojo si se mantiene adecuada aereación. Así se llega a procesar 10 moles de Cys por cada mol de Npr^{2-} . En las condiciones anteriores se obtiene un sólido cuyo espectro IR coincide exactamente con el de la cistina pura. Con estas observaciones se puede postular para la reacción el esquema 1.

Esquema 1



Analizaremos ahora las distintas etapas del esquema :

Formación de las especies coloreadas: la reacción de formación de la especie coloreada es lo suficientemente rápida para no poder ser medida por las técnicas convencionales, pero con distintas experiencias se puede demostrar que es en realidad un equilibrio y determinar su constante. Así en la Figura 2 se observa la competencia entre el Npr^{2-} y el H^+ por el anión cisteinato, y en la Figura 3, donde se presenta la absorbancia inicial (extrapolada cinéticamente) en función de la concentración de Npr^{2-} a Cys constante, la existencia del equilibrio se hace evidente. De un gráfico inverso al de la Figura 3, esto es graficando $1/A$ vs $1/[Npr^{2-}]$ se puede obtener la constante de equilibrio de (1) siendo igual a $145 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

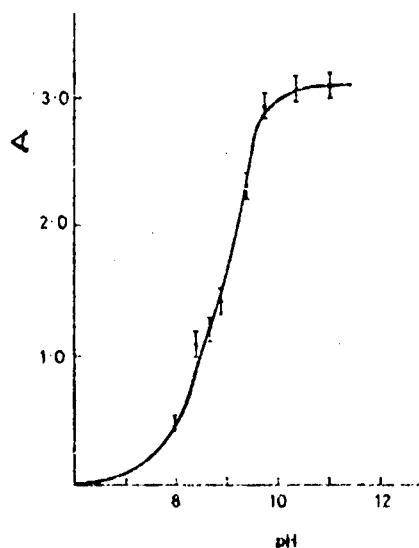


Figura 2. Absorción inicial en función del pH.

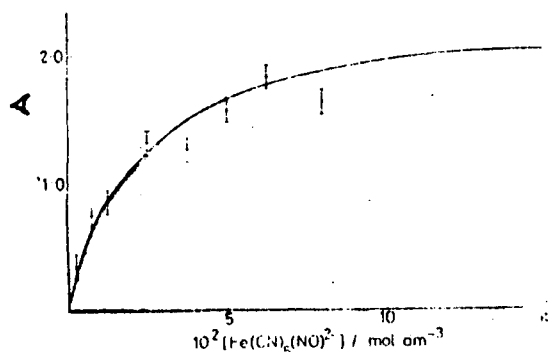


Figura 3. Cambios en la absorción inicial a 522nm. $[Npr^{2-}]$, $[Cys]_0 = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; pH = 8.9

Reacción de decoloración: En condiciones de exceso de Npr^{2-} se obtienen cinéticas de pseudo primer orden que presentan las siguientes características

- $-k_{\text{exp}}$ es independiente de la concentración de Npr^{2-} .
- $-k_{\text{exp}}$ no depende de la concentración de Cys a bajos valores de ésta, pero a altas relaciones $[Cys]/[Npr^{2-}]$ (por ej. $> 10:1$) la constante es directamente proporcional a la $[Cys]$.
- $-k_{\text{exp}}$ depende fuertemente de la CN^- en la mezcla de reacción. En la Figura 4 se ilustra la dependencia experimental y la obtenida a partir de la ecuación:

$$k_{\text{exp}} = k_1 [CN^-]^{-1} + k_2 + k_3 [CN^-] \quad (2)$$

donde los valores de las constantes son:

$$k_1 = 8,0 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ dm}^{-3} ; \quad k_2 = 1,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} ; \quad k_3 = 1,2 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

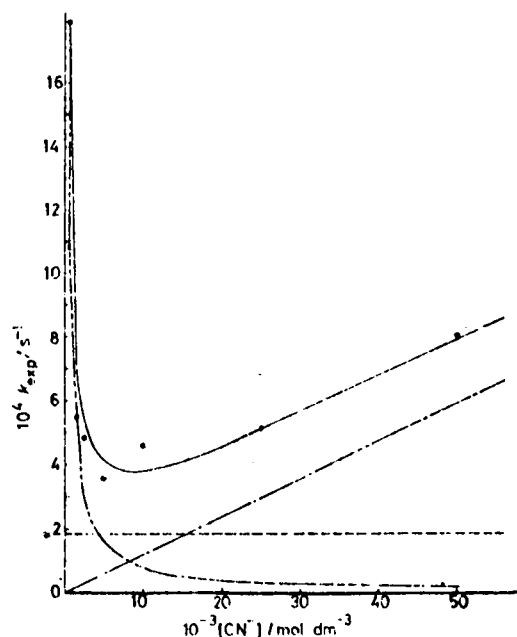


Figura 4: Cambios en la constante de pseudo primer orden con la concentración de ion CN^- . $|\text{Npr}| = 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ $|\text{Cys}| = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; pH = 8,9. Las curvas cortadas representan los diferentes términos y la línea llena la suma de los mismos. Los círculos indican puntos experimentales.

- A bajas relaciones $\text{Cys}/\text{Npr}^{2-}$ ($< 0,01$) :1) el O_2 no influye y lo mismo ocurre a altas relaciones ($> 10:1$). Pero en las relaciones intermedias, el O_2 actúa falseando el valor de la constante. Esto se muestra en la Tabla I y está de acuerdo con el esquema 1 propuesto ya que significa la regeneración del Npr^{2-} por el O_2 y su reacción con nueva Cys.

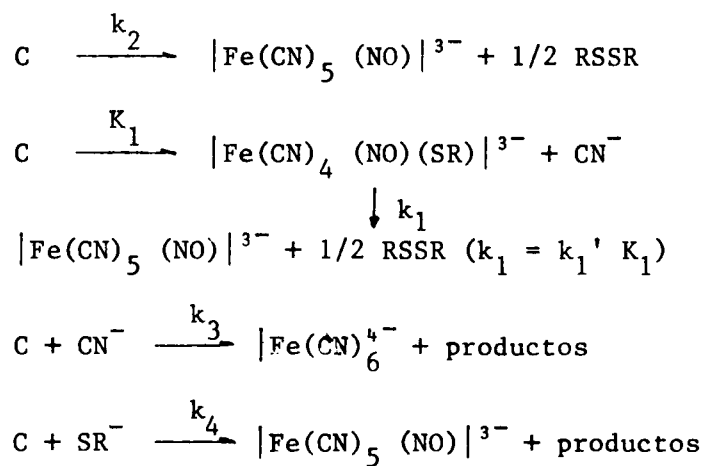
Tabla I

Constantes de velocidad en condiciones aeróbicas y anaeróbicas a varias relaciones $|Cys|/|Npr|$ $I = 1,5 \text{ mol dm}^{-3}$ $|NaCl|$; pH = 8,9; T = 298 K.

$ Cys / Npr $	$10^3 k_{\text{exp}}/\text{s}^{-1}$	
	Soluciones Aereadas	Condiciones Anaeróbicas
8×10^{-3}	3.32	3.34
2×10^{-2}	3.47	4.22
1.2	3.30	4.50
10	48.3	50.0

Conclusiones

- La reacción de formación del aducto es un equilibrio con una constante $K = 145 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.
- La reacción de decoloración sigue una cinética de pseudo primer orden independiente de la concentración de Npr^{2-} y directamente dependiente de la concentración de Cys a altas relaciones $|Cys|/|Npr|$.
- En presencia de ión CN^- la constante experimental de decoloración es el resultado de tres reacciones paralelas según indica la ecuación (2) y que representan, cada uno de ellos: k_2 una transferencia intermolecular de un electrón, k_1 un paso en que dos complejos metálicos se unen y pierden cianuro y k_3 implica la formación de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.
- Resumiendo la reacción de decoloración se puede representar por el esquema 2, donde C representa a la especie coloreada.
- Por último en presencia de suficiente cantidad de O_2 el ión Npr^{2-} es regenerado y la reacción transcurre como una oxidación de cisteína por O_2 catalizada por el ión Npr^{2-} .



Esquema 2

- 1.- G. Scagliarini; AH, V. Congr. Nazl. Chim. Pura Aplli. Rome, 1935.
- 2.- D. Mulvey and W.A. Waters J. Chem. Soc. (Dalton) 1975, 951.
- 3.- J.H. Swinehart, Cour Chem. Rev. 1967, 2, 305.

29. ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION DE IODO CON ISONICOTINOILHIDRACIDA.

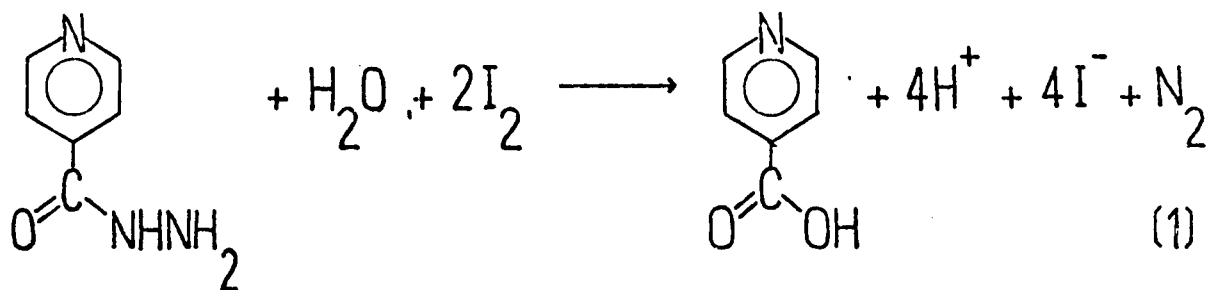
Irene A. Funari y M.A. Blesa.

El iodo es un buen oxidante de hidracinas e hidracidas. Todavía en la actualidad subsisten diferentes interpretaciones sobre el mecanismo de la reacción con hidracina. Por otra parte, la reacción con la isonicotinoilhidracida (Isoniacida, Inh) es la base del método oficial de valoración de dicha droga.

En trabajos anteriores de nuestros laboratorios, se discutió la química de coordinación de la isoniácida. Por el interés que revista conocer los cambios de reactividad de dicha molécula libre al coordinarse, se decidió estudiar en detalle el mecanismo de la reacción entre el iodo e isoniácida.

La reacción es sumamente rápida en medio alcalino, retardándose notablemente por ácidos y por agregado de ioduros. En el presente estudio se midió espectrofotométricamente la desaparición de iodo, en presencia de exceso de isoniácida y con altas concentraciones de ioduro. El intervalo de pH fue el que va de 1,3 a 2,4.

La estequiometría de la reacción es ya bien conocida, ecuación (1).



En todos los experimentos realizados, el sistema mostró un excelente comportamiento de primer orden, según la ley cinética:

$$-d(I_3^-) / dt = k_{\text{exp}} (I_3^-)$$

Los diversos experimentos realizados permitieron explorar la dependencia de k_{exp} con las variables del sistema:

1.- Dependencia con la concentración de Inh: k_{exp} varía linealmente con la concentración de isoniácida. Existe una pequeña contribución por un camino aparentemente independiente de Inh, el que pudo demostrarse representaba consumo de iodo por impurezas de la Inh de muy difícil eliminación.

La relación se muestra en la Figura 1.

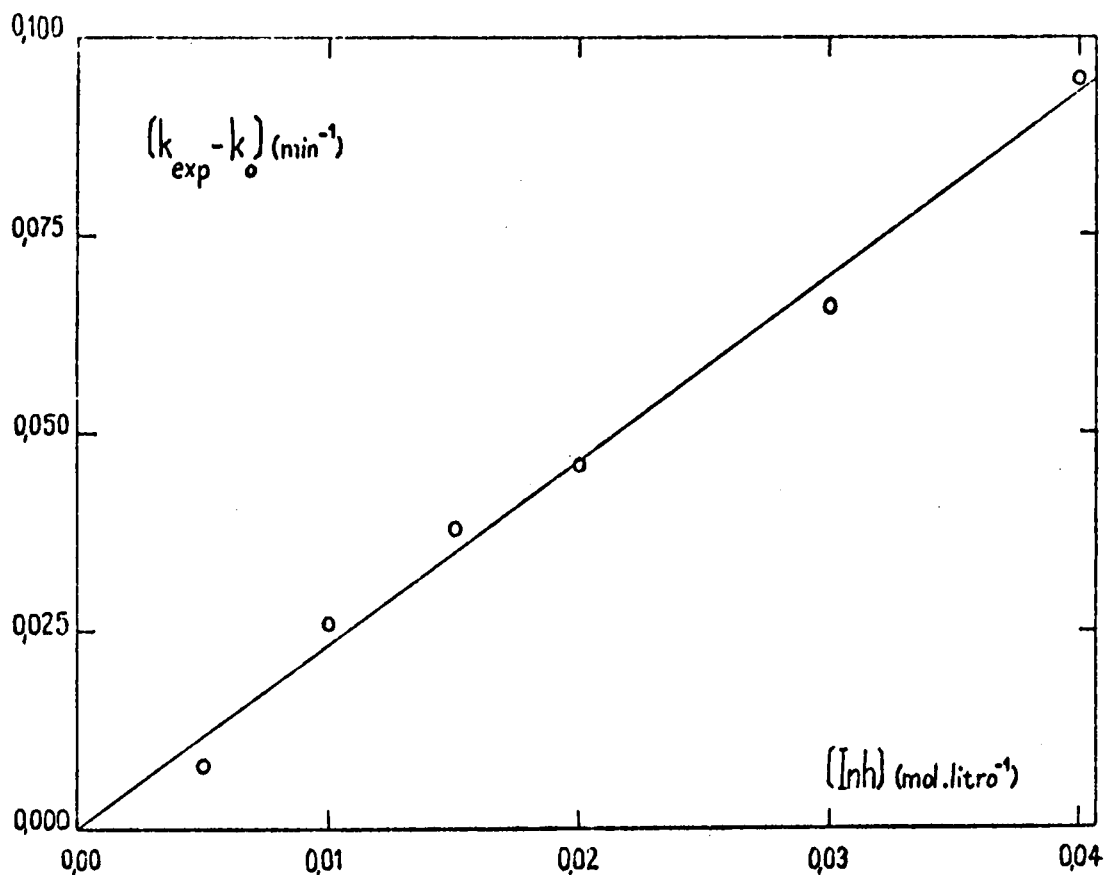


Figura 1. Variación de k_{exp} con la concentración de isoniácida.

2.- Dependencia con la concentración de yoduro: Esta dependencia se aproxima con mucha precisión mediante la proporcionalidad con $F_{I^-}^{-2}$ (siendo F_{I^-} la concentración analítica formal de yoduro). Los factores de correlación son lo suficientemente buenos como para eliminar la posibilidad de contribuciones por un camino de orden -1 en yoduro.

La Figura 2 muestra la dependencia de k_{exp} con la concentración de yoduro. En los experimentos realizados, en todos los casos la concentración analítica era idéntica a la concentración efectiva.

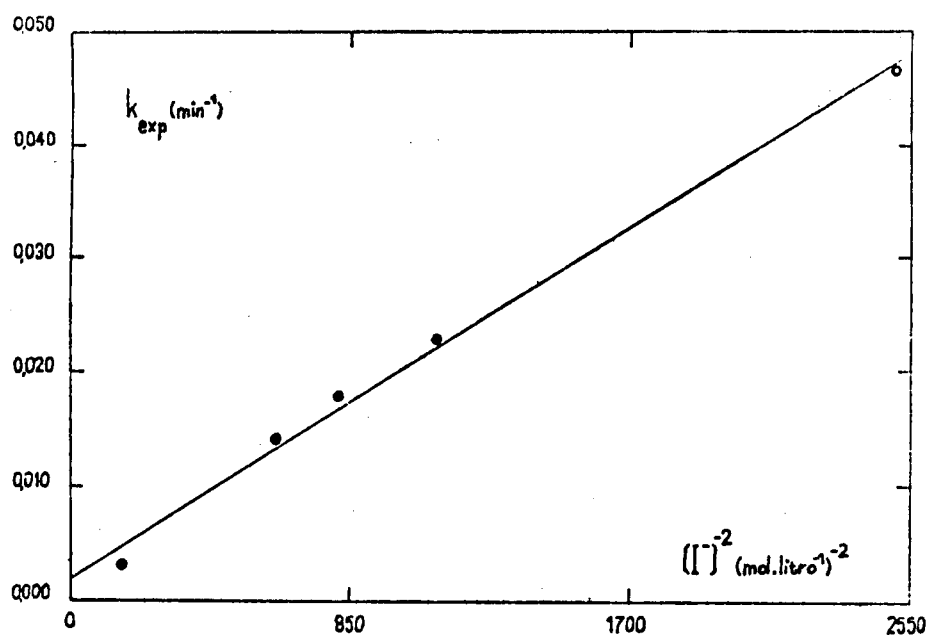


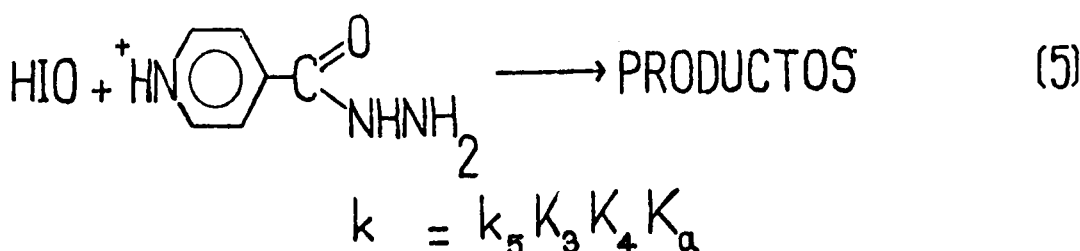
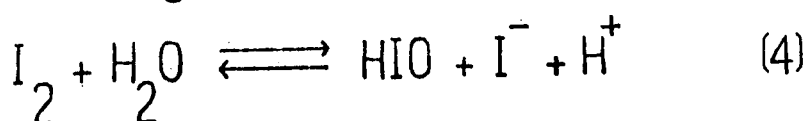
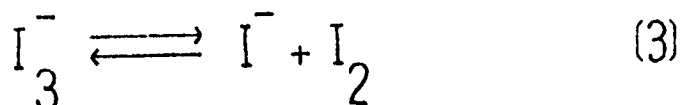
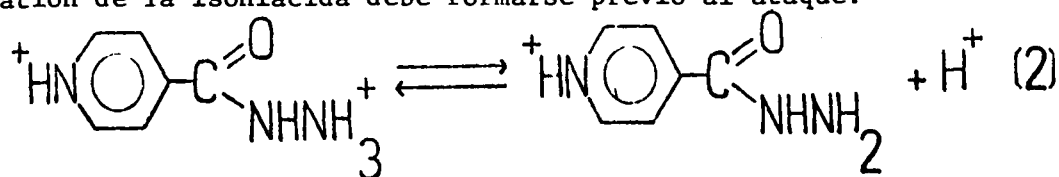
Figura 2.- Variación de k_{exp} con la concentración de I^- .

3.- Dependencia con la concentración de iones hidrógeno: Después de diversos intentos pudo demostrarse que k_{exp} variaba con la expresión:

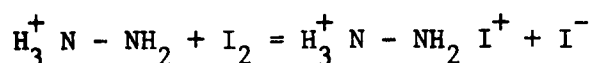
$$k_{exp} \{ (H^+) + K_a \} = k'(H^+)^{-1}$$

donde K_A es la constante de acidez del cation dipositivo de la isoniácida (ecuación (2)). Esta relación funcional se demuestra en la Figura 3.

La interpretación mecanicística más sencilla involucra las reacciones (2) a (5), donde la especie reactiva es el ácido hipoidoso IOH y el monocatión de la isoniácida debe formarse previo al ataque.



Para la reacción del yodo con la hidracina, se ha postulado la existencia de un mecanismo similar al aquí propuesto, pero con una contribución apreciable de un ataque directo del I_2 a la hidracina. Este camino no se encuentra dentro del margen de error, en nuestro sistema. Tampoco aporta pruebas a favor de otra hipótesis propuesta para la reacción con hidracina, y según la cual el papel retardador del ión yoduro se debe en realidad a un ataque del tipo:



ya que este mecanismo no está de acuerdo con la dependencia con el pH. En resumen, la siguiente ecuación representa todas estas observaciones:

$$k_{\text{exp}} \{(\text{H}^+) + K_a\} = \frac{k F_{(\text{Inh})}}{(\text{H}^+) F_{(\text{I})}^2}$$

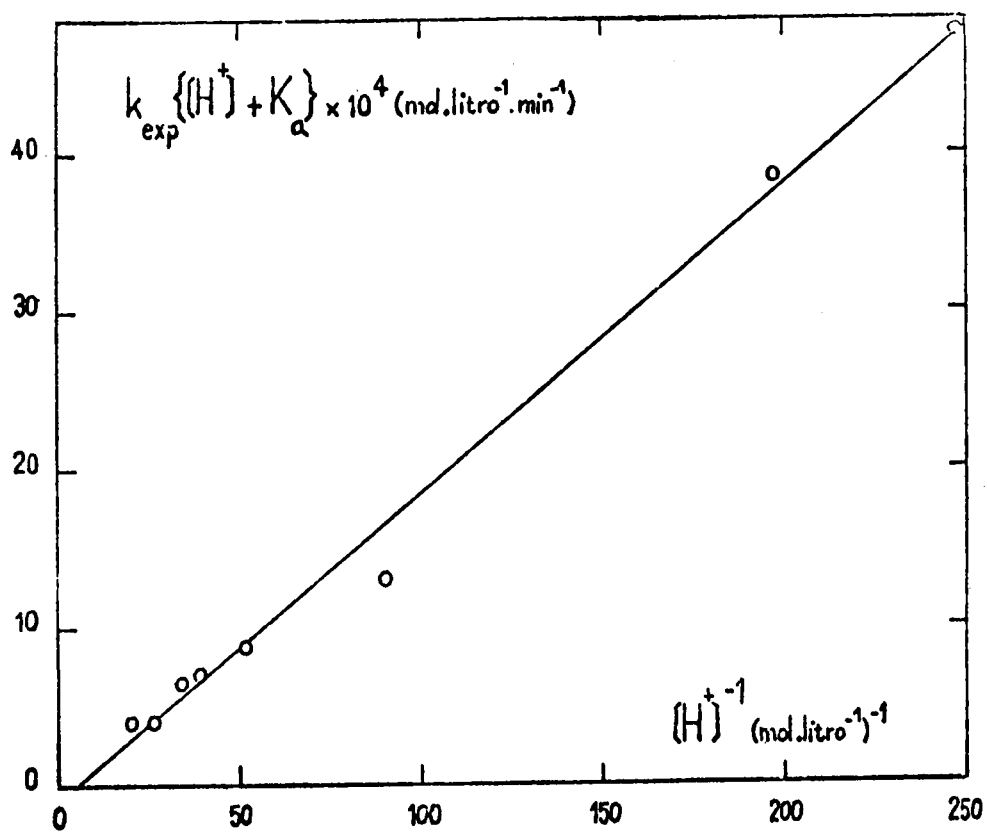


Figura 3.- Dependencia con la concentración de iones hidrógeno.

30. COMPLEJOS DE DERIVADOS PIRIDINICOS DE INTERES FARMA-
COLOGICOS Y AMINOACIDOS CON IONES METALICOS.

P.J. Morando* y M.A. Blesa

En este trabajo se da cuenta de la preparación de complejos sólidos del tipo $\text{Na}_x[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, donde L es nicotinamida (nida); N,N dietilnicotinamida (coramina, cora) anión nicotinato (nic^-), anión isonicotinato (isonic^-) y cisteína (cis).

Se prepararon los complejos sólidos, se los caracterizó por análisis elemental, espectroscopía IR, visible uv y NMR y se estudió la cinética de intercambio.

Parte experimental

Los complejos se preparan a partir del $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, que se obtiene según la literatura¹. Para hacerlo se emplean dos técnicas alternativas: la primera, ya usada por nosotros en la obtención del complejo de isoniácida², consiste en calentar a 60°C durante una o dos horas el complejo amoniacal más un exceso de 5 a 10 veces de ligando L y luego se precipita con etanol frío; la segunda, usada por Toma y Malin³, consiste en preparar la mezcla de reacción en solución acuosa en baño de hielo y tras dejar media hora a la oscuridad precipitar con metanol.

En algunos casos (isonic^- , nic^- , cora) se presenta una dificultad, que es la tendencia a la formación de aceites durante la precipitación. Esto se puede evitar saturando con NaI y trabajando con el material frío.

Los espectros IR se realizaron en un espectrofotómetro Perkin Elmer 427 en discos de KBr. Los espectros visible- μv se obtuvieron en un

* Facultad de Farmacia y Bioquímica, U.B.A.

en un Beckman 25.

Las mediciones cinéticas se realizaron en un espectrofotómetro Hitachi Perkin Elmer 139 y consistían en la medida de la caída de la absorbancia del complejo en estudio en concentraciones de 10^{-4} M por agregados de un reactivo secuestrante (dimetilsulfóxido, DMSO) 10^{-1} M, en presencia del ligando L en concentración 10^{-3} M.

Se determinó k_{exp} a distintas temperaturas en el rango 15-35°C; cuando fue menester se midió k_{exp} en función del pH.

En todos los casos se trabajó con buffers y a fuerza iónica 1M de NaCl.

Resultados y discusión

Preparación: Se obtuvieron buenos rendimientos con ambas técnicas, salvo en el caso de coramina en que la solubilidad del complejo y la mayor tendencia a formar aceites dan rendimientos más bajos.

En el caso del complejo $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Cys}]$ y H_2O se encontró que el $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$ actúa catalizando la oxidación por oxígeno de cisteína a cistina, con formación de un dímero. La rapidez de esta reacción es tal que hace dificultosa la manipulación del complejo.

Análisis espectral

Los espectros IR se pueden, por razones prácticas, dividir en tres zonas:

- Frecuencias mayores que 2000 cm^{-1} , que presentan las bandas correspondientes a los estiramientos OH, NH y CH, así como el estiramiento de la unión CN.
- La zona entre 2000 y 700 cm^{-1} en la que cabe encontrar las bandas del ligando y deformaciones H-O-H.

c) La zona baja (menor que 700 cm^{-1} que presente los estiramientos FeC y FeN y las deformaciones NFeC y CFeC típicas de prusiato, así como el rocking del agua.

En la zona a) se comprueba que en todos los casos la banda correspondiente al estiramiento CN se encuentre entre 2030 y 2070 cm^{-1} lo que confirma el estado de oxidación $2+$ del hierro.

En la zona b) se observan las bandas del ligando coordinado que se corresponden muy bien a las del ligando libre.

En la zona c) se observan algunas bandas típicas de prusiato, generalmente enmascaradas en parte por la ancha banda atribuida al rocking del agua.

En los espectros visibles se presenta la clásica banda de transferencia de carga $t_{2g} \rightarrow \pi^*$ que permite caracterizar al complejo.

En la Tabla I se dan los valores de λ_m y ϵ para los complejos estudiados.

TABLA I

L	λ_m/nm	$10^3 \times \epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
nida	392	3,87
cora	392	3,90
nic ⁻	380	4,05
isonic ⁻	418	4,10

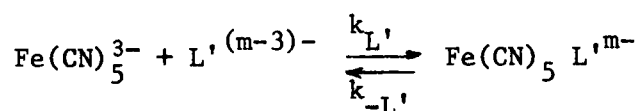
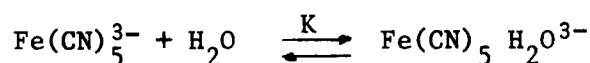
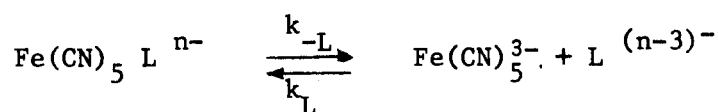
Valores de λ_m y ϵ para los distintos complejos.

Se observó además una variación en el espectro visible de los complejos de nic⁻ e isonic⁻ con el pH. Al acidificar una solución de $\text{pH} \approx 8,0$

se observó primeramente un corrimiento del máximo de absorbancia hacia mayores longitudes de onda, y posteriormente un corrimiento hacia menores valores de λ . Esto se interpreta como debido a la protonación del ligando L y de un CN^- respectivamente.

Medidas cinéticas

El mecanismo de la reacción de intercambio se representa por las ecuaciones:



Aplicando el estado cuasiestacionario y en las condiciones de operación ya explicadas, se puede demostrar que $k_{\text{exp}} = k_{-L}$. En estas condiciones se midieron los valores de k_{-L} para los distintos ligandos en función de la temperatura.

En la Tabla II se presentan los valores de k_{-L} a 25°C y los parámetros de activación.

Por último se realizó el estudio de la dependencia de k_{-L} en función del pH en aquellos complejos cuyos ligandos son susceptibles de presentar el equilibrio ácido base.

TABLA II

L	$10^4 \times k_{-L}(25^\circ\text{C})/\text{S}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger/\text{KJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger/\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
nida	9,0	108,3	58,6
cora	5,8	105,7	46,4
nic	4,8	116	80
H nic	14,2	96	61
isonic	2,9	115	64,7
H isonic	7,1	94	17,0

k_{-L} a 250° y parámetros de activación de los complejos estudiados.

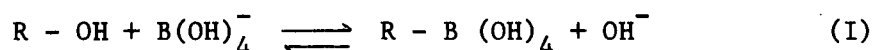
De representar k_{-L} en función del pH se obtienen típicas "curvas de titulación" de las que se puede obtener el valor del "pK cinético". Este valor de pK coincidió en todos los casos con el correspondiente pK de los ligandos libres, lo que pone de manifiesto que la estabilidad de los complejos de ligando aniónico y neutro es equivalente⁴.

- 1.- J.B. Gallini, J.D. Kobbey, T.P. Flynn; J. Inorg. & Nucl.Chem. 20, 75 (1961).
- 2.- M.A. Blesa, I.A. Funai, P.J. Morando, J.A. Olabe, P.J. Aymonino y G. Ellenrieder; J. Chem. Soc. (Dalton) 845 (1977).
- 3.- H.E. Toma, J.M. Mallin y E. Giesbretch; J. Chem.Soc. (Dalton) 1610 (1978).
- 4.- N.E. Katz; Tesis Doctoral Fac.Bioq. Quím. y Fcia. U.N.T. (1977).

31. EL INTERCAMBIO IONICO BORATO-OXHIDRILO EN RESINAS ANIONICAS FUERTES DE GRADO NUCLEAR.

R. Fernández Prini, J.R. Lucero y A.C. Salvador.

El control de reactividad en reactores de potencia del tipo RAPP, se efectúa muchas veces empleando una resina de intercambio iónico para controlar el equilibrio



donde R-X denota el ion X^- fijado por la resina. Este equilibrio se estudió en condiciones estáticas y dinámicas.

El método empleado para dosar boro es un método espectrofotométrico basado en la disminución de absorbancia a 362 nm de una solución de ácido cromotrópico por efecto del boro agregado¹. Este método permitió determinar boro en el rango de 0.1 a 30 ppm.

La constante correspondiente al equilibrio (I) puede expresarse como

$$K_{OH^-}^{\text{Borato}} = \frac{[R-B(OH)_4][OH^-]}{[R-OH][B(OH)_4^-]}$$

Se hicieron determinaciones de $K_{OH^-}^{\text{Borato}}$ utilizando de partida soluciones de bórax con 1000, 300, 50 y 20 ppm de boro. Para calcular la constante de equilibrio $K_{OH^-}^{\text{Borato}}$, se midió la concentración de boro y el pH en equilibrio. Las medidas dieron, para el rango de pH 9.5-12, el valor promedio de $K_{OH^-}^{\text{Borato}} = 0.223 \pm 0.068$.

Se hicieron determinaciones análogas partiendo de ácido bórico (pH entre 6 y 8). En este caso se hace sumamente importante tener en cuenta el equilibrio de ionización de este ácido débil:

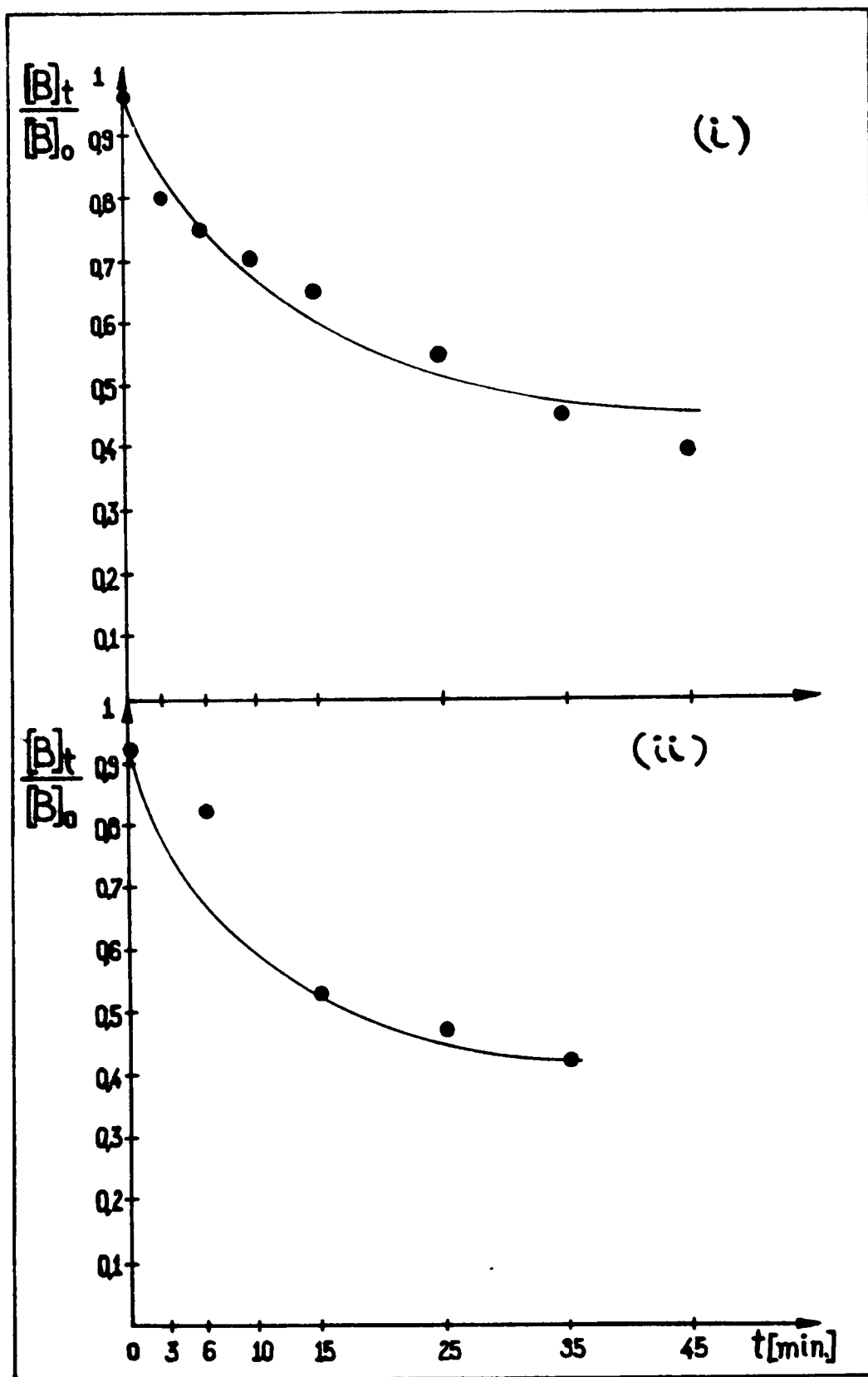
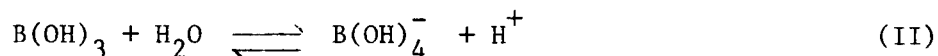


Figura 1.- Absorción de borato por resina aniónica fuerte en la forma R-OH.

(i) Concentración inicial de boro, 19,2 ppm; pH = 8,45

(ii) Concentración inicial de boro, 3,4 ppm; pH = 10,9



y, en consecuencia, los resultados aparecen muy dependientes del pH y de la concentración total de boro. Los valores de $K_{\text{OH}^-}^{\text{Borato}}$ resultan menores en un factor diez que para soluciones francamente alcalinas. Esto puede deberse a la importancia de los coeficientes de actividad en el equilibrio (II), especialmente dentro de la resina, o a perturbaciones por el $\text{CO}_3^{=}$ contenido normalmente en las resinas aniónicas fuertes. El contenido de R-CO_3 se observó que correspondía a 15-18% grupos ionogénicos ocupados por carbonato.

Se hicieron ensayos dinámicos de absorción y desorción de boro en columnas en condiciones fluidodinámicas análogas a las del circuito TC de la Central Nuclear en Atucha. Las experiencias que se ilustran en las Figuras 1 y 2 corresponden a una velocidad lineal de 40 cm/min análoga a la de la columna para boro en la CNA I operando con una sola bomba TA.

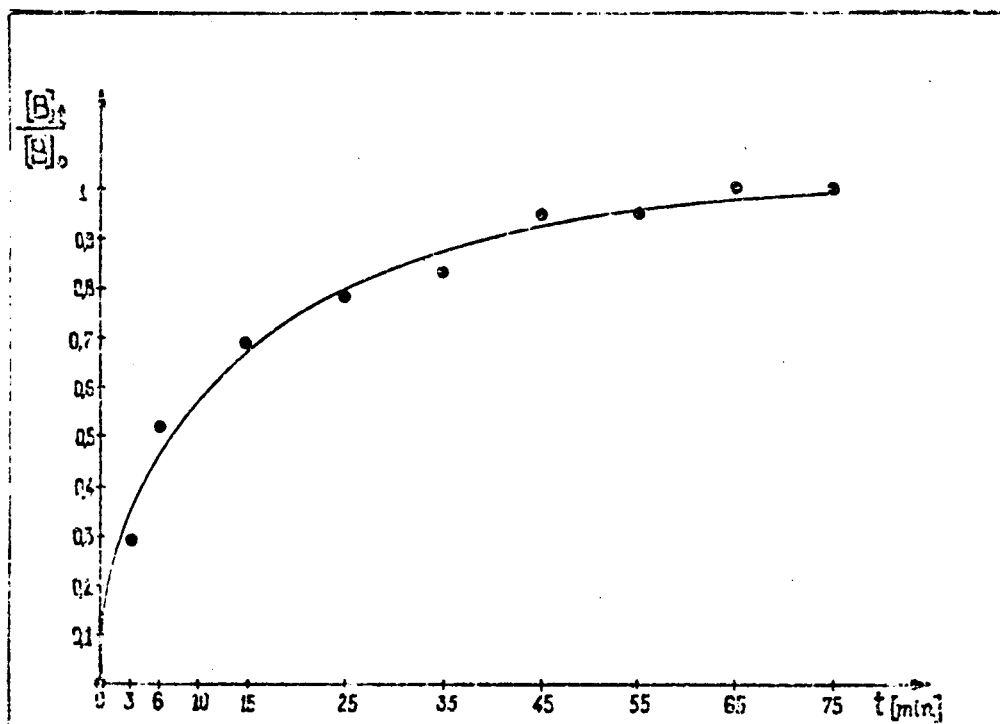


Figura 2.- Desorción de borato de una columna de resina aniónica fuerte previamente equilibrada con borato (experiencia de la Fig.1-(i)).
Concentración final de borato, 5,2 ppm, pH = 10,9.

El sistema tenía 15 litros de solución, 50 cm de lecho de resina aniónica, la temperatura estaba entre 28 y 15°C y el caudal fue de 400 cm /minuto. Los valores de pH y de la concentración de boro se indican en las Figuras. Se observa que la cinética del intercambio en el circuito está determinado esencialmente por la velocidad de circulación de todo el fluido a través de la columna.

- 1.- H. James y G.H. King, Automation in Analytical Chemistry, 1966, Technicon International, p. 123.

32. DESCOMPOSICION TERMICA DE RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO.

P. Schulman de Sametband

Existe interés por conocer como se produce la descomposición térmica de las resinas de intercambio iónico cuando el medio acuoso aumenta de temperatura. La literatura registra muy pocos trabajos sistemáticos en esta línea, mientras que hay más datos sobre la descomposición radiolítica.

En este estudio, se utilizan resinas aniónicas y catiónicas fuertes de esqueleto poliestirénico análogas a las empleadas en sistemas de purificación en Centrales Nucleares. Se realizaron estudios de los productos de descomposición producidos a 95 y a 250°C en medio acuoso. Fue posible observar que en la descomposición se producen sustancias generadas por la ruptura de los grupos ionogénicos de las resinas. En estos casos se observa una sustancial pérdida de hinchamiento de la resina. Otra fracción de los productos de descomposición, puede identificarse como debida al esqueleto poliestirénico de la matriz resultando similar en las resinas catiónicas y en las aniónicas.

Se observa que la pérdida de masa en ambas resinas es similar, pero mientras la catiónica conserva capacidad de intercambio, aún después de seis días a 250°C, la resina aniónica pierde más fácilmente todos sus grupos ionogénicos.

Otro efecto del tratamiento térmico prolongado es el aumento del entrecruzamiento en el polímero que constituye la matriz de la resina.

La caracterización de los productos se realiza por cromatografía en capa delgada y por espectroscopía infrarroja.

33. APLICACION DE LAS RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO PARA LA CONCENTRACION DE BORO EN SOLUCIONES ACUOSAS.

M.I.C. de Casas,* G.N.B. de Salas* y M.H. de Pahissa

Uno de los métodos para determinar el grado de quemado de ^{10}B en el circuito primario de Centrales Nucleares, es utilizando dosímetros químicos.

Pahissa y colaboradores presentaron en el Congreso de Radiación de Tokyo de 1979 un trabajo sobre la determinación de ^{10}B usando un dosímetro químico de Fricke. El mecanismo de funcionamiento se basa en la oxidación por un campo de irradiación, del ion ferroso a férrico y determinación de este último mediante espectrofotometría. La presencia de ^{10}B aumenta el valor de la absorbancia, por acción de la radiación originada en la reacción $^{10}\text{B}(\text{n},\alpha) ^7\text{Li}$ en forma proporcional a la cantidad de ^{10}B presente.

En las condiciones actuales de trabajo, este método tiene como limitación la de requerir al menos $500 \mu\text{g ml}^{-1}$ de boro, valor adecuado para reactores de uranio enriquecido pero no para los de uranio natural, en los que la concentración de boro en el primario es del orden de algunos $\mu\text{g ml}^{-1}$.

Con el objeto de obtener la concentración de B requerida para medir la relación $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ mediante el empleo de dosímetros químicos, se desarrolló un método que permitió concentrar boro de 3 a $1000 \mu\text{g ml}^{-1}$ y obtener una masa total de aproximadamente 30 mg.

Metodología aplicada

La bibliografía indica que el boro puede fijarse selectivamente en resina aniónica fuerte, siempre que esta esté en forma oxidrilo.

* Gerencia de Procesos Químicos

Se utilizó resina Domex 1-X8 malla 50-100. La columna, cuyas dimensiones fueron de 1,6 cm de diámetro interno y 30 cm de alto, fue de acrílico con llave de teflón. En la parte inferior se colocó un tapón hecho con finas virutas de teflón. Se pesaron 25 g. de resina, se suspendieron en agua y se transfirieron a la columna.

Para el acondicionamiento, la resina se pasó de la forma cloruro a la de oxidrilo empleando solución de hidróxido de sodio en concentraciones crecientes desde 1 hasta 3 M. (Esta operación debe realizarse en esta forma para evitar la flotación de la resina en la parte superior cuando se le agrega desde un comienzo solución de hidróxido de sodio 3 M.) Se consideró que la resina había pasado totalmente a la forma oxidrilo cuando se obtuvo reacción negativa de cloruro en el eluido. Finalmente se lavó con agua hasta la reacción neutra.

Se pasó solución de boro, de una concentración de $3 \mu\text{g ml}^{-1}$ a una velocidad de 40-50 gotas por minuto. El pasaje de esta solución se efectuó en forma continua hasta un total de 23,5 l (70,5 mg B), con lo que se llegó prácticamente a la saturación de la columna, lo que demandó 196 horas.

Elución

La elución se efectuó en soluciones de cloruro de sodio a 0,5 M a razón de 20 gotas por minuto. Se recogió la fracción entre 80 y 110 ml, en la cual se puede efectuar la determinación de ^{10}B .

Discusión

Se ensayaron distintos tamaños de columna, cargas de resina y alturas de lecho (Tabla 1); se eligió la indicada en el método para la cual el pico de elución está alrededor de los 100 ml de eluidos.

Tabla 1

Diámetro interno (cm)	Masa de resina (g)	Altura del lecho (cm)	Capacidad de concentración de boro (veces)
1	5	15	20
2,5	25	9	150-200
2,5	43	15	400-500
1,6	25	15	400-500

Para la columna seleccionada, se representó la concentración de boro en mg ml^{-1} , obtenida en cada fracción de 5 ml de eluido, en función del número de ml eluidos (Fig.1).

Se puede observar que entre los 80 y 110 ml eluidos se recogen aproximadamente 32 mg de boro en un volumen de 30 ml. Dado que la determinación por la técnica de dosímetros químicos es necesario obtener 10 mg de boro en 10 ml de solución, la concentración efectuada cumple los requerimientos.

En los primeros ensayos efectuados y de acuerdo con indicaciones halladas en la bibliografía se ensayó la elución con solución de cloruro de sodio 0,1 M. Se obtuvo un pico de elución mucho más ancho que con solución de cloruro de sodio 0,5 M.

La deteminación de boro se efectuó por colorimetría y por volumetría con punto final potenciométrico.

Primeramente se determinó boro por colorimetría en cada fracción de eluido para ubicar la zona del pico de elución. Se utilizó el método del ácido carmínico en medio sulfúrico.

Una vez determinada la zona donde la concentración de boro tiene valores significativos, se evaluó éste por un método más preciso. Se efectuó titulación alcalimétrica en presencia de un alcohol polihidroxilado (manitol), con punto final potenciométrico.

La determinación de boro en las alícuotas correspondientes a la zona donde su concentración era apreciable se efectuó de la siguiente manera:

Se ajustó el pH de la solución a 5. Se pasó aire durante 30 minutos a través de un tren purificador que retiene la humedad y CO_2 , calentando la solución a 60°C . Luego, una vez fría se ajustó el pH a 6,3, se agregó una cantidad pesada de manitol y se valoró con hidróxido de sodio 0,05 N hasta que el valor de pH volviera a ser valor original de 6,3.

Los valores consignados en el histograma de elución fueron evaluados mediante este método.

Conclusiones

Por todo lo expuesto se optó por la columna de 1,6 cm de diámetro interno. Cumple perfectamente con los requerimientos de concentrar boro en el rango de 1 a 3 $\mu\text{g ml}^{-1}$ a 1.000 $\mu\text{g ml}^{-1}$.

Esta solución es apta para evaluar el grado de quemado de ^{10}B en el circuito primario de Centrales Nucleares, utilizando dosímetros químicos.

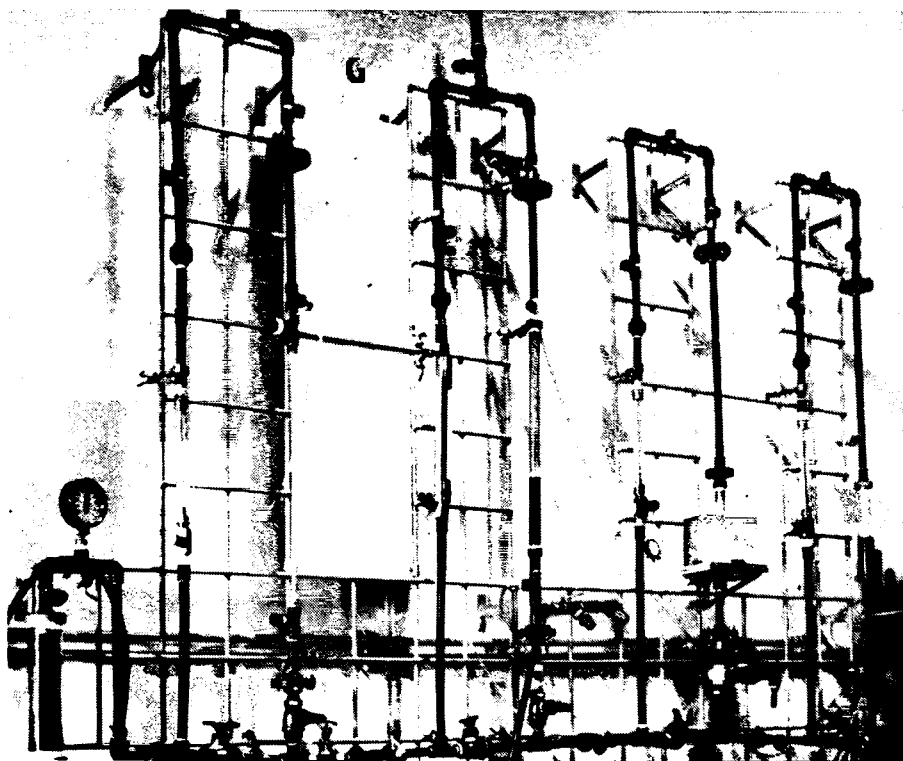


Figura 1.- Sistema de filtración

Las suspensiones se prepararon utilizando agua destilada y magnetita BDH en concentraciones de 2 a 13 ppm. Se tomaron muestras a la entrada y salida del filtro y en las mismas se determinó hierro por colorimetría con una aproximación de 0,1 ppm¹.

Las columnas fueron preparadas con grafito sintético granular tamizado de modo de tener partículas en el rango 0,7-1mm y lavado con HNO₃ y agua hasta reacción negativa de hierro en solución.

Antes de cada filtración, que se realizó siempre a partir de un filtro nuevo, se reprodujo la preparación del lecho asegurando que la porosidad del mismo fuese constante (0,37 ± 0,02) en todos los casos.

Resultados y discusión:

1.- Efecto de la longitud del lecho.

Se trabajó con longitudes de lechos entre 6,8 y 21cm a caudal constante de 270ml/min. En todos los casos se observó una relación lineal de Δp con el tiempo t . Las eficiencias $E = (c_0 - c) / c_0$ donde c_0 y c son

Las concentraciones inicial y a t respectivamente, muestran un incremento al comienzo de la filtración con tendencia a mantenerse constantes posteriormente.

En la Figura 2 están representadas las eficiencias promedio de la filtración en función de la longitud del lecho. La curva se calculó considerando el coeficiente de filtración inicial $\lambda_0=0,14$, definido por Ives² como $\partial c/\partial L=-\lambda_0 c$, donde el subíndice se refiere a valores bajos de depósito de sólidos.

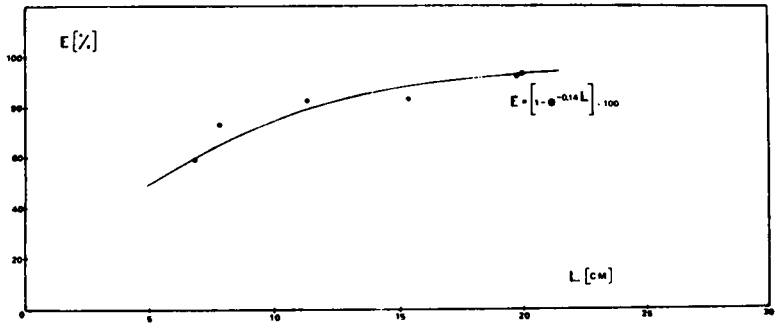


Figura 2. Eficiencia de retención en función de la longitud del filtro.

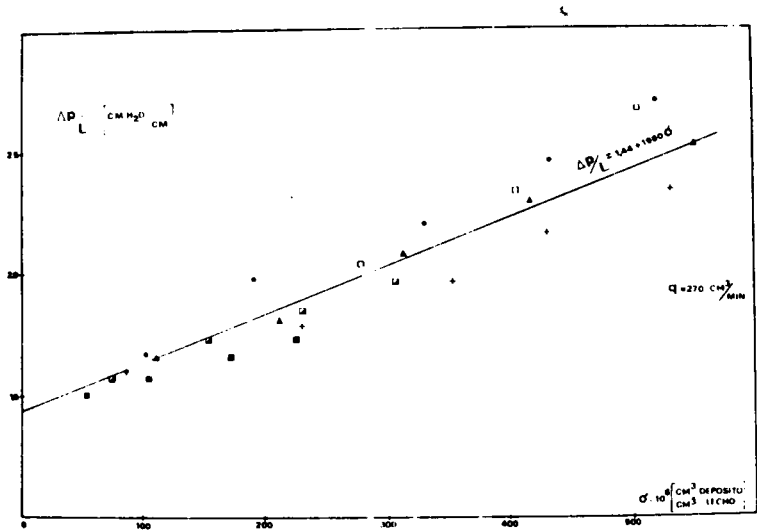


Figura 3. Pérdida de carga por unidad de longitud en función del volumen específico de depósito.

La Figura 3 muestra $\Delta p/L$ en función del volumen específico de depósito σ definido como volumen de magnetita depositado respecto del volumen total del lecho. Los resultados indican que independientemente de la longitud del filtro: $\Delta p/L = (\Delta p/L)_0 + k\sigma$ (1)

donde k es una constante para un caudal fijo. La ecuación (1) fué descripta por Ives² y permite evaluar la cantidad de depósito en el filtro a partir de determinaciones de pérdidas de carga, sin recurrir a medidas analíticas.

2.- Efecto del caudal

La Figura 4 sintetiza los valores de eficiencia promedio en función de la velocidad del líquido para $L = 20\text{cm}$ y un volumen filtrado de 100 l. Los valores de $\Delta p/L$ en función de σ verifican la ec(1) para cada caudal, habiéndose encontrado una relación aproximadamente cuadrática de k con v .

Estos resultados permiten, como en el caso anterior, estimar la masa de sólido depositado a partir de medidas de pérdidas de carga a través del lecho.

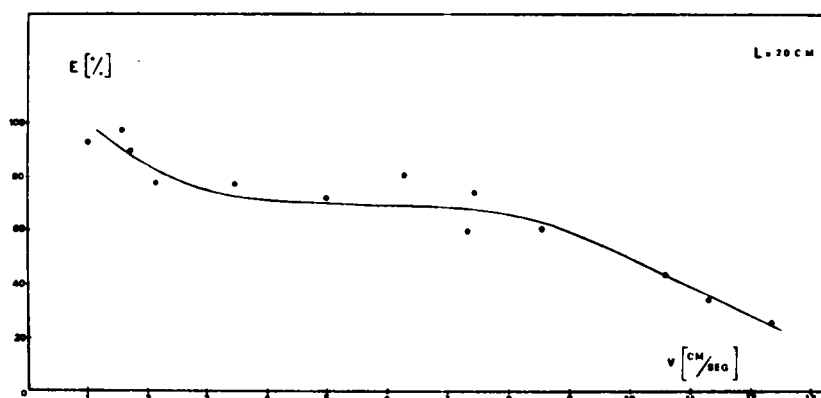


Figura 4. Eficiencia de retención en función de la velocidad del líquido.

3.- Capacidad de los filtros

Para conocer la capacidad de los filtros se hicieron filtraciones más prolongadas a diversos caudales y a concentraciones superiores a las descriptas anteriormente. En ningún caso se logró saturar el filtro, encontrándose una retención hasta de 21g de magnetita por l de lecho para un caudal de 3 l/h.

La Figura 5. muestra una disminución cuadrática de λ con σ de acuerdo a lo establecido por Ives³. Para un filtro de 40cm de diámetro y 80cm de longitud, con un caudal de 50 Tm/h y un "crud" de 10 ppb, la Figura 5 permite predecir que la eficiencia sólo se habrá reducido a la mitad, de 86 a 43 %, después de 52 días de operación, lo cual indica una gran efectividad del filtro.

Es interesante destacar que los valores obtenidos se comparan favorablemente con los dados por la bibliografía para otros sistemas⁴ lo que también indica la conveniencia de estos lechos filtrantes.

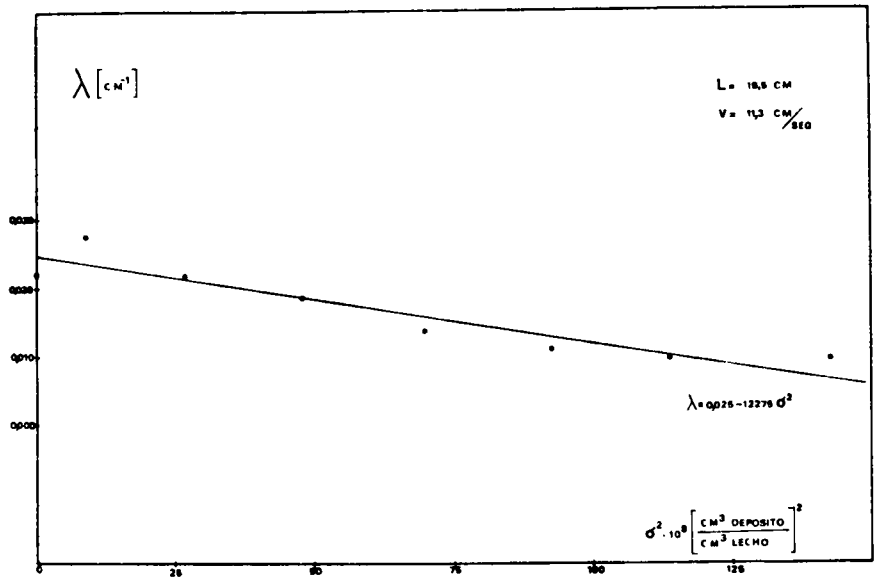


Figura 5. Coeficiente de filtración en función de volumen específico de depósito.

Conclusión.

Los resultados de este trabajo muestran en forma concluyente la elevada retención de los filtros a temperatura ambiente. Se podría inferir un comportamiento similar a temperaturas elevadas, lo cual requiere necesariamente una verificación experimental previa a su posible aplicación en los sistemas primarios de los reactores nucleares.

- 1.- Manual de técnicas de laboratorio de la C.N.A.
- 2.- Ives, K.J. Research on Deep Filters. Trans. Instn. Chem. Engrs. 43, T 238 (1965).
- 3.- Ives, K.J. The Scientific Basis of Filtration. p.212 Noordhoff. Leyden (1975).
- 4.- Ives, K.J. Simplified Rational Analysis of Filter Behaviour. Proc. Inst. Civil Eng. 25, 145 (1963).

35. INFLUENCIA DE LA INTERACCION SUPERFICIAL EN EL DEPOSITO DE MAGNETITA EN FILTROS GRANULARES DE GRAFITO.

R. Barbieri, E.J. Bercovich, E.K. de Blanco y S.J. Liberman.

Este estudio se realizó con el objeto de conocer la influencia de las fuerzas de interacción superficiales en el depósito de magnetita en lechos granulares de grafito.

Experimental

El sistema de filtración utilizado se muestra en la Figura 1.

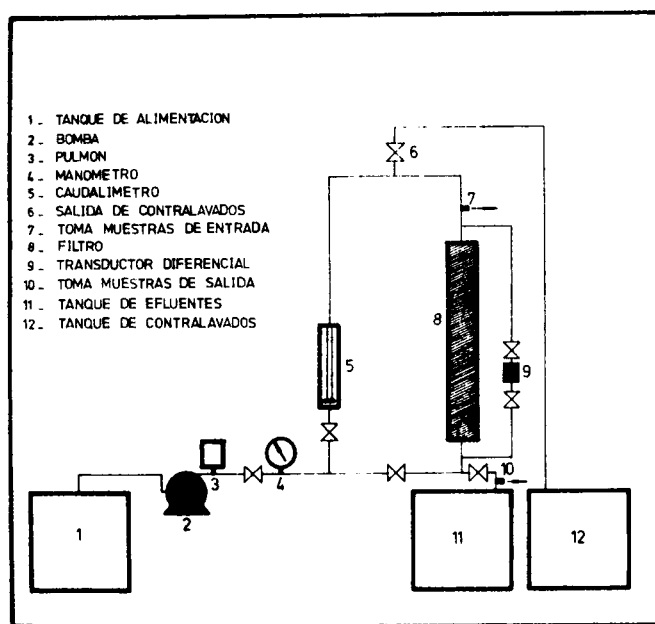


Figura 1.- Sistema de filtración

El modo de operación fué descripto anteriormente¹. La movilidad de las partículas de magnetita y de grafito en función del pH fué determinada

utilizando un citoférómetro Carl Zeiss.

Resultados

En la Figura 2 se muestran los valores de eficiencia de retención de magnetita en lechos de igual longitud en función del pH, observándose un máximo achatado alrededor de pH = 5.

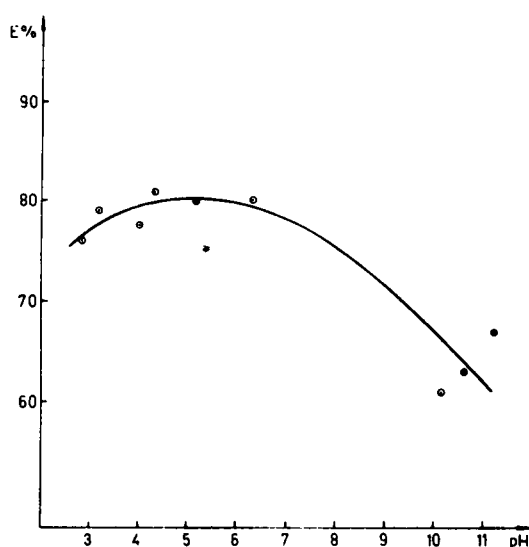


Figura 2.- Eficiencia de retención en función del pH.

En la Figura 3 se muestra la movilidad de las partículas de magnetita y de polvo de grafito en función del pH. Se puede observar que hay una zona de pH entre 4,5 y 5 donde las partículas presentan movilidades de signo opuesto, lo que debería traducirse en un aumento de la eficiencia de retención.

Con los valores de potencial zeta obtenidos a partir de las movilidades, se calcularon las energías de interacción plano-esfera para el caso magnetita-grafito en función de la distancia, mediante las ecuaciones de Hogg y col² y Hamaker³. Como constante de Hamaker para el sistema magnetita-agua-grafito se utilizó el valor $4,8 \times 10^{-13}$ erg⁴ y se consideró un radio promedio de 0,5 μm para la magnetita.

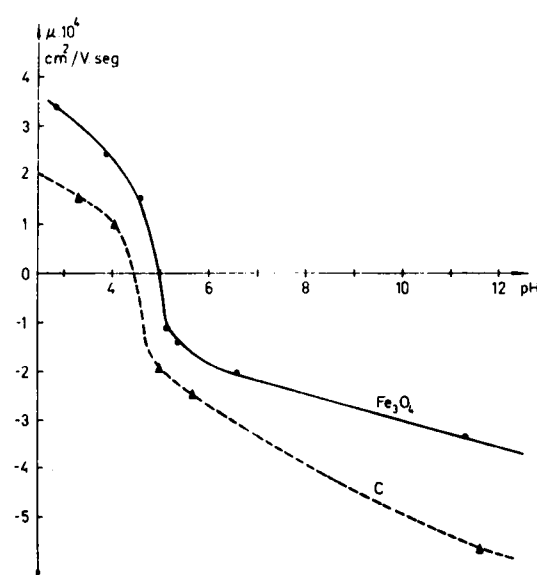


Figura 3.- Movilidad electroforética en función del pH.

La Figura 4 muestra la energía de interacción en función del pH para una distancia de separación entre partículas de 0,01 μm . Se observa un rango de pH entre 4,2 y 5 aproximadamente en donde predomina la atracción entre partículas. Fuera de ese rango hay repulsión.

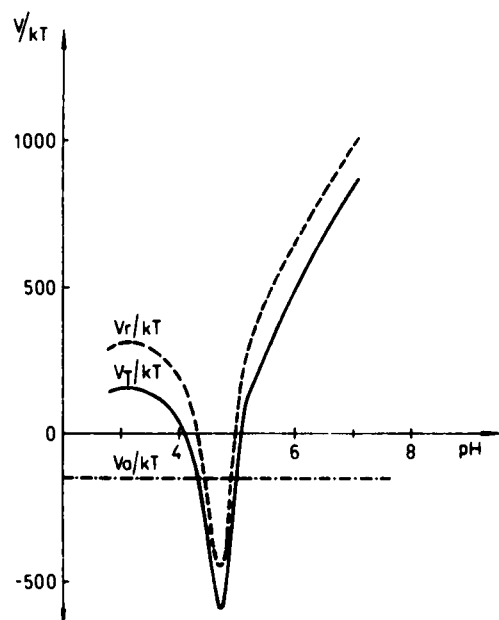


Figura 4.- Energía de interacción en función del pH.

En la Figura 5 se muestra la superposición de los gráficos de eficiencia media de retención y energía de interacción, en función del pH. El rango de atracción corresponde al de mayor eficiencia.

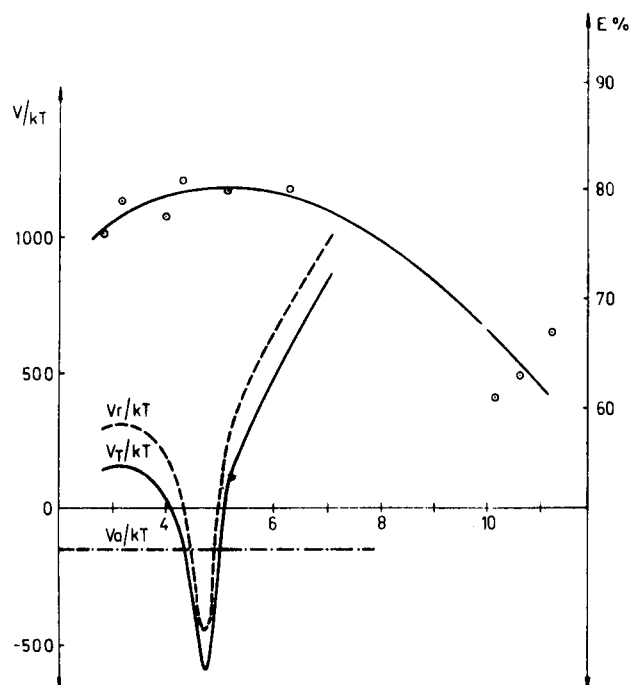


Figura 5.- Eficiencia de retención y energía de interacción en función del pH.

Hay un corrimiento del mínimo de energía a pH un poco menor. Esto puede atribuirse a la heterogeneidad de las muestras tanto de grafito como de magnetita; lo que se observa en filtración es el conjunto de propiedades de ambos sistemas de partículas en forma macroscópica. Sin embargo, para el caso de las movilidades electroforéticas, sólo se pueden medir aquellas que tienen en el rango de tamaños $0,4 - 3 \mu m$, ya que las partículas más grandes sedimentan muy rápidamente y no permanecen en el campo del microscopio un tiempo suficientemente largo como para poder ser determinadas. Resulta lógico suponer entonces que hay una especie de banda de energías de interacción que eventualmente podría achatar el mínimo e incluso desplazarlo en el valor del pH.

Los resultados obtenidos son concluyentes en el sentido de poder atribuir el máximo de eficiencia al mínimo de energía.

Otra conclusión que se puede extraer de los resultados obtenidos es que las eficiencias, incluso en el caso de repulsión, son mayores que el 60 %, lo cual está indicando que el efecto electrostático no es el predominante en la retención de las partículas, como ya fué señalado por otros autores⁵.

- 1.- Barbieri, R., Blanco, E.K. de, Grosso, R. y Liberman, S.J. Filtración de Suspensiones Acuólicas de magnetita a través de lechos granulares de grafito a temperatura ambiente. VIII Reunión Científica Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Buenos Aires - Noviembre 1979.
- 2.- R. Hogg, T.W. Healy y D.W. Fuerstenau, Trans. Faraday Soc. 62, 1638 (1966).
- 3.- H.C. Hamaker - Physica 4, 1058 (1937).
- 4.- F.M. Fowkes - Industrial and Eng. Chem. 56 (12), 40 (1964).
- 5.- A.J. Wishart y J. Gregory - Filtration of Aqueous Suspensions Through Fibrous media. Second World Filtration Congress, p. 415, London, Sept (1979).

36. EFECTO DE LA GRANULOMETRIA DEL LECHO Y MORFOLOGIA DEL DEPOSITO EN LA FILTRACION DE MAGNETITA A TRAVES DE LECHOS GRANULARES DE GRAFITO.

R. Barbieri, E.J. Bercovich y S.J. Liberman.

En este trabajo se estudia la eficiencia de filtración de magnetita en función de la granulometría del grafito. Se analizan también los valores de pérdida de carga con respecto al volumen específico en el filtro para obtener información sobre la morfología del mismo.

Experimental.

El sistema de filtración y la técnica utilizada ha sido descrita previamente¹.

Se utilizaron tres granulometrías de grafito: 14-18 (1,0-1,4 mm), 18-25 (0,71-1,0 mm) y 25-35 (0,50-0,71 mm). El diámetro medio de gránulo se calculó a partir de su densidad (1,87 g/ml) y el peso de un número determinado de partículas.

Se analizaron muestras de magnetita y de magnetita depositada sobre grafito utilizando un microscopio electrónico de transmisión Philips EM 300.

Resultados y discusión

1.- Porosidades.

La Figura 1 muestra las pérdidas de carga Δp por unidad de longitud L del lecho en función del caudal q para las tres granulometrías consideradas. En todos los casos se verifica el comportamiento del flujo laminar dado por la ecuación de Blake-Kozeny.

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{150 q \mu}{Ad_p^2} \frac{(1-\epsilon_0)^2}{\epsilon_0^3} \quad (1).$$

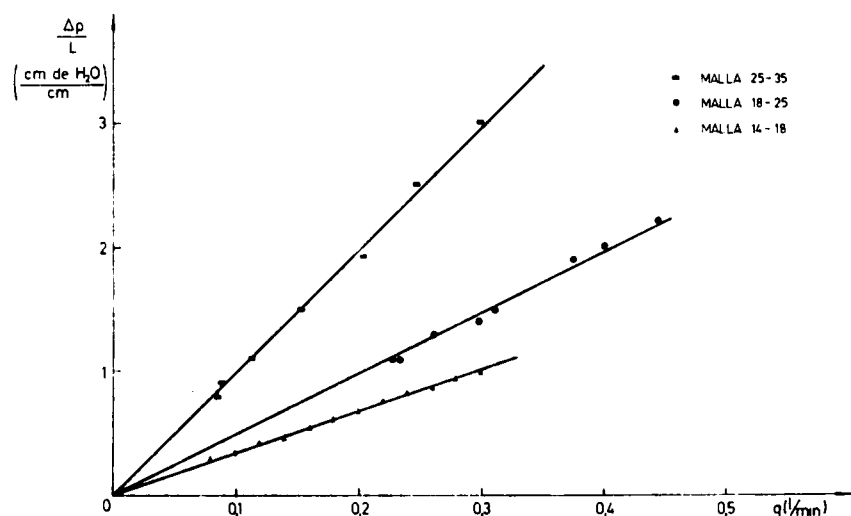


Figura 1.- Caracterización de lechos granulares de grafito.

donde ϵ_0 es la porosidad del filtro limpio, μ la viscosidad del agua, d_p el diámetro del gránulo y A la sección del filtro.

La Tabla 1 muestra las porosidades de cada uno de estos lechos calculada a 22°C a partir de las pendientes de la Figura 1 y la ec. (1). Se puede observar que no hay una variación apreciable de la porosidad con el tamaño del gránulo.

Tabla 1.- Porosidad iniciales, coeficientes de filtración y eficiencias de colector esférico ($d = 4 \times 10^{-4}$ cm).

d_p (cm)	ϵ_0	λ (cm^{-1})	η_{exp} $\times 10^3$	η_G $\times 10^3$	η_D $\times 10^5$	η_I $\times 10^5$
0,115	0,35	0,047±0,014	5,63	3,8	1,9	0,21
0,086	0,37	0,14 ±0,01	12,9	3,8	2,6	3,2
0,058	0,38	0,18 ±0,02	11,4	3,8	6,7	7,1

2.- Coeficientes de filtración

En la Tabla 1 se muestran también los coeficientes de filtración promedio a varias filtraciones para cada una de las granulometrías utilizadas. Debe destacarse que la dispersión en λ obtenida es una consecuencia de la dificultad en reproducir la misma distribución de tamaño de las partículas debida a la agregación producida por interacciones magnéticas.

La Tabla 1 muestra también los valores de eficiencia de colección (relación entre la velocidad de las partículas que chocan con la superficie respecto de la velocidad con que fluyen hacia él) para colectores esféricos calculados para Fe_3O_4 de 4×10^{-4} cm de diámetro d , de acuerdo a Yao, Habibian y O' Melia², donde η_{exp} , η_D , η_I son las eficiencias de colección experimentales y gobernadas por mecanismos de difusión, sedimentación y de intercepción, respectivamente.

Se puede apreciar que las η_{exp} son del mismo orden de magnitud que η_G , no pudiendo esperarse mayor concordancia debido a la amplia dispersión de tamaños de la magnetita.

Una conclusión muy importante desde el punto de vista práctico es que la retención parecería ser independiente de la naturaleza de la partícula en suspensión, a menos que se produzcan interacciones superficiales muy fuertes³, dependiendo sólo de su tamaño. Esto permitiría hacer predicciones para sistemas más complejos y optimizar el diseño del filtro en dichas condiciones.

3.- Pérdida de carga

La Figura 2 muestra las pérdidas de carga por unidad de longitud en función de la fracción de volumen ocupada por el sólido σ para las tres granulometrías utilizadas.

Los resultados que se muestran en la Figura 2 permiten optimizar la selección de la granulometría del lecho para una suspensión filtrante del tipo de la magnetita. Se puede deducir que incluso aumentando L en 29 % para lograr igual cantidad de sólido depositado, la pérdida de carga para la granulometría 18-25 es siempre menor que para la 25-35. La com-

paración con la granulometría 14-18 es realmente desfavorable para este último caso como consecuencia de su bajo coeficiente de filtración.

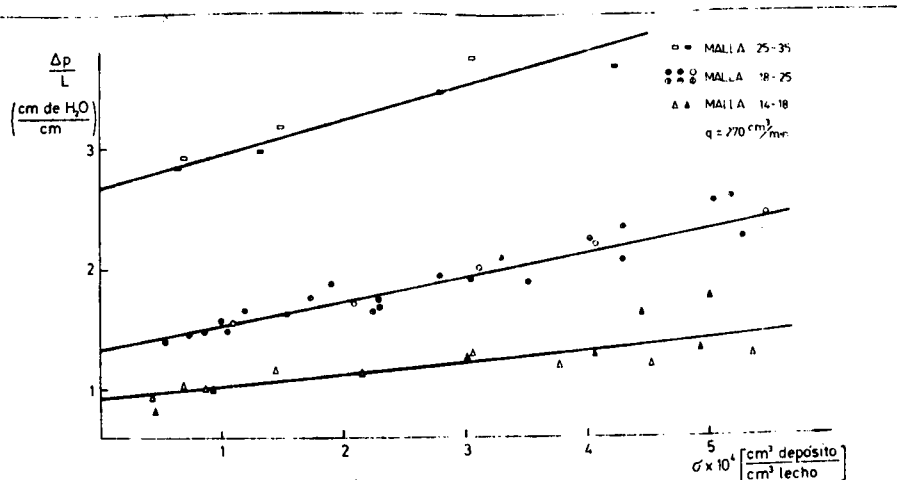


Figura 2.- Filtración de suspensiones acuosas de $\text{Fe}_3\text{O}_4 \sim 8$ ppm.

Se puede concluir que la granulometría óptima para este sistema es la 18-25.

4.- Morfología del depósito

La Figura 3 es una microfotografía de una muestra del filtro de grafito después del depósito de Fe_3O_4 en el mismo. Se puede observar que las partículas no se encuentran en unidades aisladas sino que preferentemente se aglomeran entre sí produciendo en consecuencia un marcado efecto de obstrucción en el filtro.

La Figura 4 muestra resultados de pérdida de carga en función del depósito específico de sólido y los coeficientes de filtración correspondientes utilizando la granulometría óptima 18-25 a fuerza iónica constante 10^{-3} M. La recta de trazos indica los valores para el agua. Se puede observar que independientemente de λ , las suspensiones en HNO_3 y en

NaOH tienen aproximadamente la misma pendiente que para H_2O , mientras que en $NaNO_3$ es mucho menor, lo que indica posiblemente un depósito más compactado y con menor efecto de obstrucción.



Figura 3.- Depósito de Fe_3O_4 en grafito ($\sim 1 \mu m$).

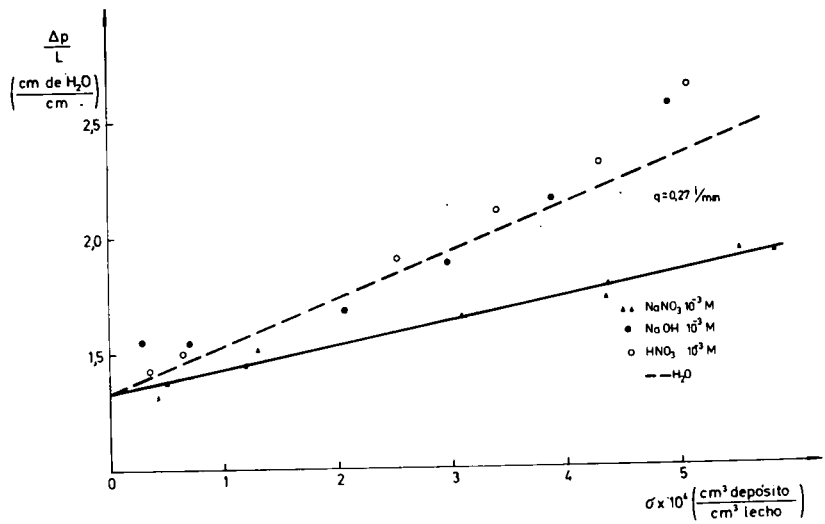


Figura 4. Influencia del medio en la filtración de suspensiones acuosas de $Fe_3O_4 \sim 8 \text{ ppm}$.

ASESORAMIENTOS Y SERVICIOS

37. DETERMINACION DE LA EFICIENCIA DE RETENCION DEL
SISTEMA TC DE LA CENTRAL NUCLEAR ATUCHA.

M.A. Blesa, R. Fernández Prini, L.J. Helzel García,
A.J.G. Maroto, F. Roumigiere* y G.A. Urrutia.

Los requerimientos de pureza del agua del circuito primario de una central nuclear son bastante más severos que en otros casos, pues además de proveer condiciones que garanticen la integridad de los materiales constitutivos, debe minimizar el transporte de productos de corrosión, ya que son éstos los responsables de la diseminación de los campos de radiación permanentes encontrados en planta.

La presente comunicación discute la evaluación del sistema de limpieza de la Central Nuclear Atucha. En particular, se analiza su eficiencia de operación para la disminución de la concentración de productos de corrosión.

Experimental

Los experimentos se realizaron en el Laboratorio Radioquímico de la Central Nuclear Atucha. Un experimento típico consistía en la toma de muestra líquida del sistema primario mediante el sistema de muestreo (válvula TV01S01, correspondientes al moderador) y de la salida del sistema de limpieza, mediante la válvula TC1407. Dichas muestras fueron filtradas "in batch" a través de membranas Nuclepore, según el procedimiento descrito a continuación y la actividad de los filtros determinada con un multicanal Canberra, en la zona de los picos de ^{51}Cr , ^{60}Co , ^{95}Zr .

* C.N.A.

Las filtraciones se llevaron a cabo de la siguiente manera: 1 litro de muestra fue filtrado sucesivamente a través de membranas de poro cada vez menores, a saber: 10-5-3-2-0,8-0,6- 0,45 y 0,2 μm . Esta filtración se realizó por duplicado, y en cada experimento se realizó una filtración adicional de 1 ℓ a través de la membrana de 0,2 μm . La actividad de cada filtro individual no difería en general de su duplicado en más de un 10%, y la sumatoria de todos los filtros coincidía con el filtro de control de 0,2 μm también dentro de un 10%.

Resultados

Los resultados se presentan en forma gráfica en las Figuras 1 a 4 y en la Tabla. Las Figuras 1 a, b y c muestran en forma de histograma la actividad retenida por cada filtro, para los tres radionucleídos estudiados. La Figura 2 muestra la curva integral normalizada de distribución de tamaño de partículas. La Figura 3 muestra el valor de factor de descontaminación que se calcula para cada tamaño de poro. El factor de descontaminación se determinaba con el cociente entre las actividades medidas en filtros idénticos por los que se había filtrado líquido del sistema primario y del sistema de limpieza, respectivamente. Los mismos datos se representan en otra forma en la Figura 4, que representa el factor de descontaminación integral normalizado por el factor de descontaminación global. En la Tabla 1 se muestran otros resultados integrales obtenidos en mediciones efectuadas periódicamente.

Discusión

Ya en un trabajo anterior¹ se había empleado una técnica semejante para caracterizar radioquímicamente al "crud" de la C.N.A.. En dicho trabajo se señalaba que el cromo aparecía asociado a partículas más chicas que el cobalto. Los resultados presentados ahora están de acuerdo con esa idea: las tres curvas inferiores de la Figura 2 muestran que el sistema primario las partículas de tamaño igual o inferior a 0,8 μm dan cuenta del 50% de la actividad total de ^{51}Cr . Para alcanzar el mismo porcentaje (50%) de ^{60}Co , es necesario contar las partículas de 3,0 μm .

El cambio en la forma de la curva de distribución de partículas al pasar el líquido por el sistema TC resulta obvia de la misma Figura 2. Este mismo hecho se muestra claramente en las Figuras 1 a, b y c para los tres radionucleídos estudiados.

El resultado importante de estos hechos es que el sistema de limpieza presenta altos factores de descontaminación para partículas grandes (mayores que $0,8 \mu\text{m}$).

Los presentes resultados demuestran que la eficiencia de limpieza de partículas grandes es alta, y este hecho es de gran valor en la implementación del método del Ciclaje Fisicoquímico (CFQ) de descontaminación. Dado que los productos removidos por este método son partículas grandes (principalmente) las mismas serán removidas eficientemente por el sistema TC. Por supuesto, para lograr una limpieza exitosa por dicho método deben tenerse en cuenta otros factores, en particular la fracción de líquido desviada hacia el sistema de limpieza, que debe ser lo más alta posible, a fin de evitar que las partículas sean redepositadas a lo largo del circuito primario.

TABLA 1

Factores de descontaminación

Cr ⁵¹	Co ⁶⁰	Zr ⁹⁵
4, 8	11, 7	6, 2
4, 8	17, 0	5, 4
5, 8	17, 0	3, 5
5, 6	6, 8	2, 0

pD = 11

0,7 ppm Li

$$L = 10 \text{ } \mu\text{S/cm}$$
4 ppb O₂

- 1.- M.A. Blesa, R. Fernández Prini, L.J. Helzel García, A.J.G. Maroto, F. Roumigiere y R.A. Sainz, Actas de la VI Reunión de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Alta Gracia (1977).

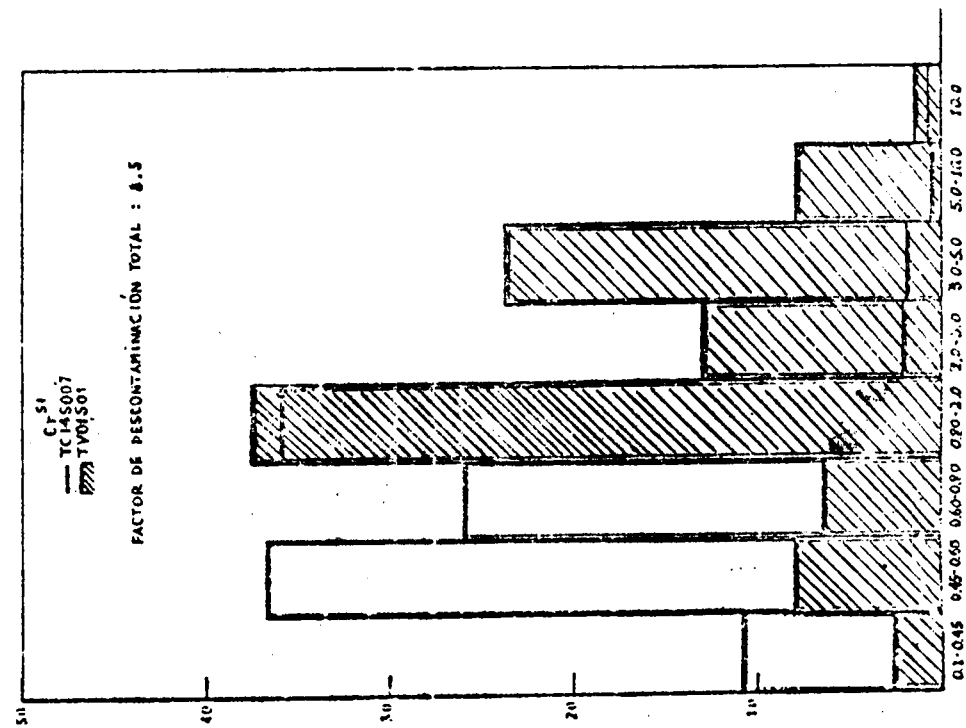


Fig. 1b
Curva de distribución de ^{51}Cr según el tamaño de partículas. en el líquido primario a la salida del sistema TC.

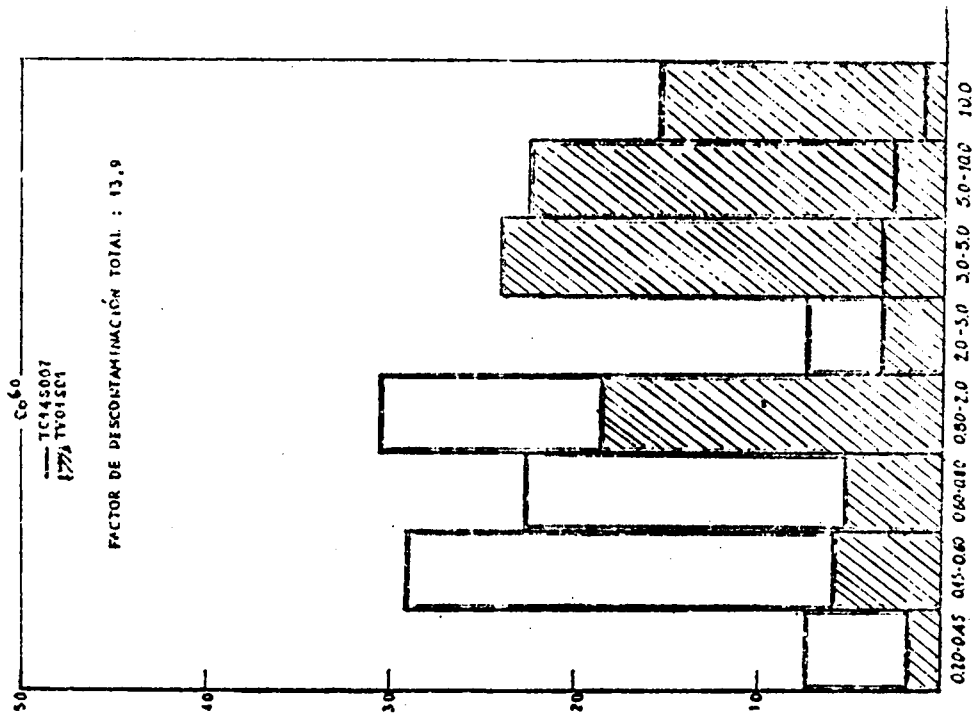


Fig. 1a
Curva de distribución de ^{60}Co según el tamaño de partículas. es el líquido primario, a la salida del sistema TC.

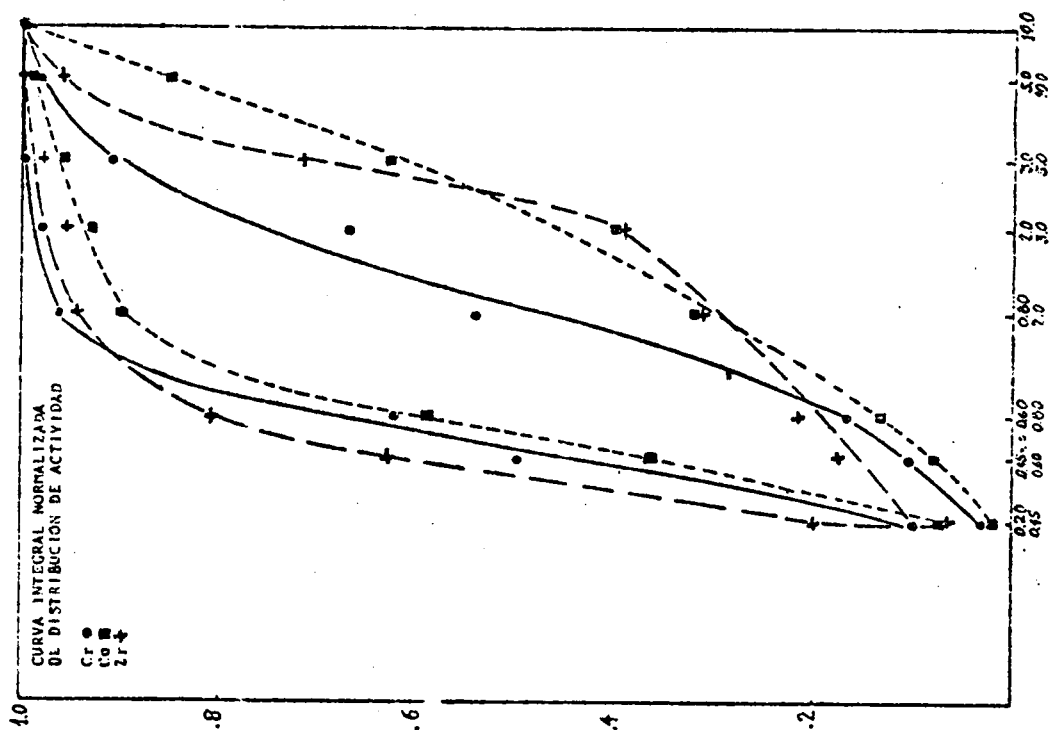


Fig. 2
Curva Integral Normalizada de Distribución de Actividad.

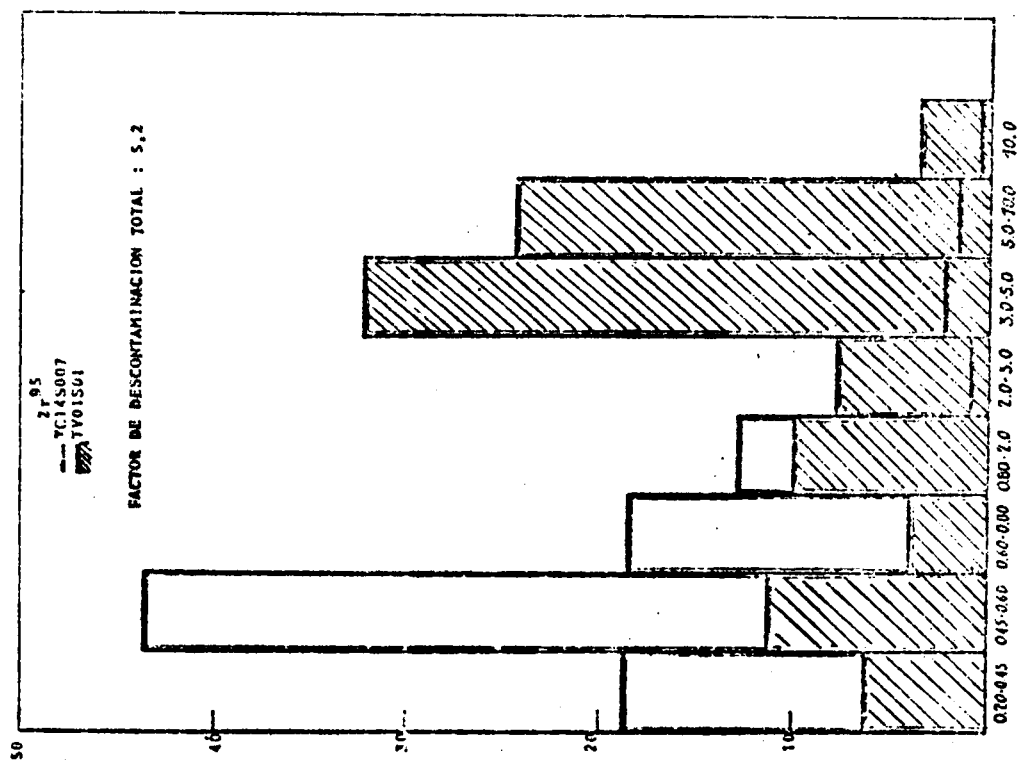


Fig. 1
Curva de distribución de ^{95}Zr según el tamaño de partículas, en el líquido primario a la salida del sistema TC.

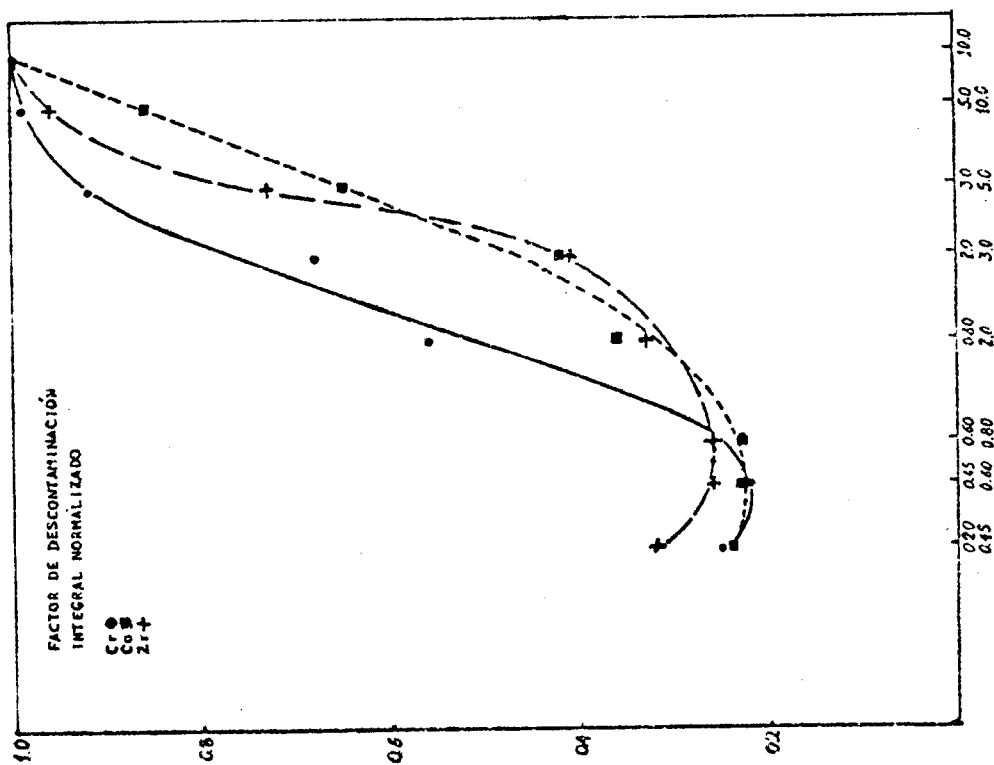


Fig. 4
Factor de descontaminación Integral Normalizado

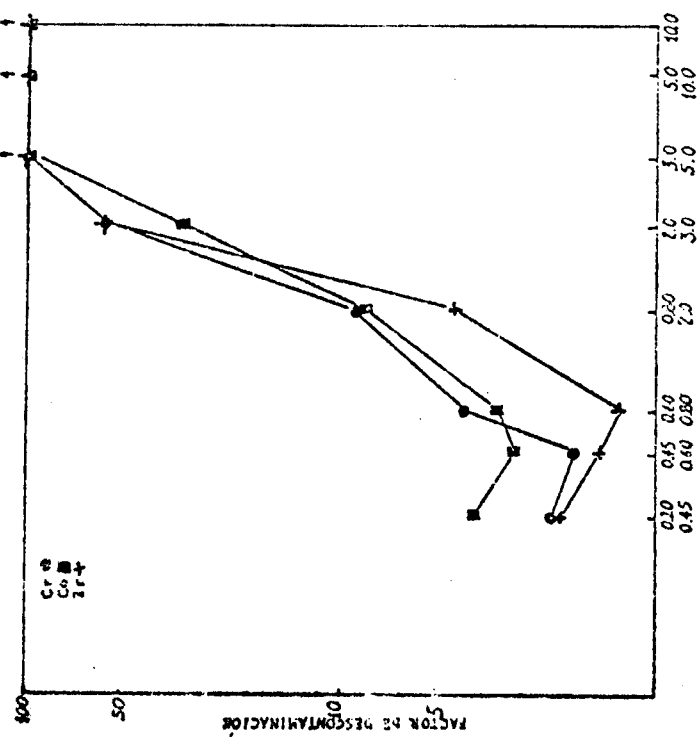


Fig. 3
Factor de descontaminación en función del tamaño de partícula.

38. ESTUDIO RADIOQUIMICO DE DEPOSITOS DE DIVERSAS ZONAS DEL CIRCUITO PRIMARIO DE LA CENTRAL NUCLEAR EN ATUCHA.

E. Baumgartner, M.A.Blesa , A.N. Fernández^{*}, L.J. Helzel Garcia ,
A.A. Klekl^{**}, F.M. Roumigiére^{**} y R.A. Sainz^{*}.

En diversos trabajos realizados conjuntamente entre la C.N.A. y el D.Q.R. se ha señalado la importancia de un estricto control sobre las diversas etapas - generación, activación, diseminación a lo largo del circuito primario - del transporte de los productos de corrosión.^{1,2}

Estos productos de corrosión contienen a algunos de los radionucleídos que son los responsables de los problemas originados por los campos de radiación permanentes y transitorios de las Centrales Nucleares. Es así que en gran medida el cobalto sesenta se encuentra incorporado a dichas partículas, y el movimiento y distribución de estas últimas determina la distribución de los campos de radiación asociados al cobalto sesenta.

Los productos de corrosión se forman por la interacción del agua, sus aditivos y contaminantes con los materiales estructurales del reactor. La estructura y composición química de los sólidos así originados depende por lo tanto de la naturaleza de los materiales estructurales y de las condiciones de operación del reactor. La inclusión de radionucleídos a su vez está determinada por la estructura de los productos de corrosión.

Cualquier procedimiento de descontaminación implica también el desprendimiento de los productos de corrosión; en los procedimientos químicos también debe disolverse a los mismos, y todos estos procesos dependen de la composición química y estructural de los productos³.

^{**} Central Nuclear en Atucha, C.N.E.A.

^{*} Central Nuclear en Embalse, C.N.E.A.

En el presente trabajo se describen los resultados de algunos estudios llevados a cabo para determinar las principales características radioquímicas de los sólidos depositados en diversos puntos del circuito primario de la Central Nuclear en Atucha.

Experimental

Los sólidos fueron raspados en diversas ocasiones correspondientes a paradas frías de la Central, o sobre piezas retiradas para su reemplazo. Las mediciones de actividad fueron realizadas con un multicanal marca Nuclear Data de 1024 canales, con detector de Ge Li; las muestras se colocaron a una distancia de 10 cm del detector. Los resultados fueron corregidos por decaimiento desde el momento de toma de muestra hasta el momento de medición, para los isótopos de vida corta.

Las mediciones químicas se realizaron por diversas vías⁴. Se determinó hierro por vía espectrofotométrica con ácido tioglicólico; cromo con difenilcarbazida, y níquel con dimetilglioxima. Se emplearon también métodos de absorción atómica, técnicas electroanalíticas fluorescencia de rayos X y espectrografía.

Los sólidos en suspensión (crud) se obtuvieron por filtración de D₂O en el sistema TV, empleando filtros de acetato de celulosa y policarbonato de 0.45 m de diámetro de poro.⁵

Los estudios estructurales se hicieron empleando técnicas de difracción de rayos X, espectroscopía Mossbauer y microscopía electrónica.

Resultados

En la Tabla I se resumen los resultados del análisis radioquímico de varias muestras de depósitos. Se ha consignado solamente la actividad de ⁶⁰Co y ⁵¹Cr, si bien se hizo la determinación de una serie de otros radionucleídos. En el caso de las muestras 1, 2 y 3 correspondientes a la calota del generador de vapor (entrada y salida) y a un sello de bomba QF (QF01), se pudo pesar la cantidad de sólidos obtenidos por raspado de un área bien limitada y de esa manera obtener datos absolutos de actividad específica. En las muestras 5, 6 y 7 se dan solo valores relativos.

Tabla I

Resumen de las características radioquímicas de los sólidos depositados en el circuito primario de la Central Nuclear en Atucha.

Muestra	Fecha	Lugar de raspado	Concentración en pared (g/m ²)	Actividad de ⁶⁰ Co Ci/m ²		Actividad ⁵¹ CrCi/m ²
1	15/12/76	Calota del generador de vapor (entrada)	2.9×10^{-1}	8.9×10^{-3}	2.6×10^{-3}	2.6×10^{-2} 7.5×10^{-3}
2	15/12/76	Calota del generador de vapor (salida)	1.04	9.7×10^{-3}	1.0×10^{-2}	1.1×10^{-2} 1.2×10^{-2}
3	15/12/76	Sello de bomba QF (a)	3.1×10^{-1}	1.7×10^{-3}	5.3×10^{-3}	8.1×10^{-3}
4	29/9/77	Cañería de acople QH-QM	- - -	(0.28)		(0.28)
5	16/10/77	Cañería de agua de sellos de las bombas QF	- - -	(0.046)		(0.078)
6	(varias)	Sellos de las bombas QF	- - -	$<10^{-4}$		$\sim 10^{-3}$

En la Tabla II se resumen los valores de actividad relativas de ⁶⁰Co y ⁵¹Cr, a fin de ilustrar las variaciones en la composición radioquímica de los depósitos. Estos valores se comentan más abajo

En la Tabla III se señalan los valores de actividad de ⁶⁰Co y ⁵¹Cr encontrados en el agua del circuito primario, y debida a los productos en suspensión, para comparar con los valores de los depósitos.

En la Tabla VI se indican algunos de los resultados de los análisis químicos realizados.

Tabla II

Muestra	Fecha	Lugar de raspado	R [*]	Material
1	15/12/76	Calota del generador de vapor (entrada)	0.34	Incoloy
2	15/12/76	Calota del generador de vapor (salida)	0.85	Incoloy
3	15/12/76	Sello de bomba QF (a)	0.66	A I
4	27/9/77	Cañería de Acople QH -QM	1.0	A I
5	16/10/77	Cañería de agua de Sellos de las Bombas QF	0.59	A I
6	(varias)	Sellos de Bombas QF	< 0.1	A I
7	15/12/76	Cañería de impulsión de las Bombas del moderador	1.2	A I

Tabla III

Muestra del TV01S01 12, 13 y 14/10/1977.

ACTIVIDAD ESPECIFICA TOTAL (μCi/litro)	
⁵¹ Cr	2,61
⁶⁰ Co	0,73
⁹⁵ Zr	0,12
⁵⁹ Fe	0,01

Tabla IV

Análisis químico de los depósitos de la C.N.A.

Muestra	Fe(%)	Cr(%)	NI(%)	Material base
1	40	24	36	Incoloy 800
2	50	27	23	Incoloy 800
3	60	27	13	AI
7	9	59	32	AI
AI 4550	78	18	10	-
Incoloy 800	45	21	34	-

Discusión

Puede advertirse que los depósitos pesados corresponden a espesores delgados de material, del orden de 4 a 20 μm . Debe señalarse la incerteza inherente en este tipo de medición, ya que es fácil por la técnica de raspado extraer material del metal base, y por lo tanto el espesor señalado debe considerarse un tope superior del valor real a la fecha de toma de muestra. Es notable la diferencia entre el espesor de los depósitos a la entrada y salida de la calota del generador de vapor. El mayor espesor de depósito a la salida debe atribuirse a la disminución de la temperatura en el generador de vapor (de 300 a 265°C en plena potencia). Según los datos de la literatura, en ese intervalo de temperatura y al pH de operación de la C.N.A. la solubilidad de la magnetita disminuye al disminuir la temperatura.

La composición química de los depósitos (Tabla IV) refleja parcialmente la composición de material de base. Esto indica que el término "depósito" no debe tomarse literalmente, y que incluye en buena proporción material generado en el lugar. Los depósitos encontrados sobre Incoloy 800 son más ricos en níquel, y en general todos los depósitos están enriquecidos en cromo con respecto al material de base, tal cual cabía esperar de acuerdo

a lo que se conoce sobre la estructura de las capas de óxido formadas sobre aceros austeníticos. Los depósitos verdes que se encuentran sobre los sellos de bombas QF no contienen hierro⁸, y su composición es NiCr_2O_4 .

La composición radioquímica (Tablas I y II) reflejan la composición química y la historia del depósito. Así por ejemplo una alto valor de R ($A(^{60}\text{Co})/A(^{51}\text{Cr})$) indica depósitos que intercambian material con el medio en forma más lenta, y por lo tanto su contenido relativo de cromo-51 ha disminuído por decaimiento.

La actividad específica de los depósitos es, para el ^{60}Co del orden de $10^{-2} \text{ Ci g}^{-1}$ en los depósitos 1-3, y muy inferior a ese valor en el depósito 6. Comparativamente, la actividad de los productos suspendidos medidos 800 días a plena potencia después, es del orden de 0.02 Ci/g en condiciones normales de operación.

- 1.- "Influencia de los Parámetros Operacionales en el Comportamiento de los Filtros Mecánicos del Circuito Primario de la Central Nuclear Atucha", Informe IN-QR-C3 (1977), M.A. Blesa, E. Díaz, R. Fernández Prini, A.J. G. Maroto, F.M. Roumigiere y R.A. Sainz.
- 2.- "Estudio sobre los Productos de Corrosión del Circuito Primario de la Central Nuclear Atucha" I. Caracterización. M.A. Blesa, R. Fernández Prini L.J. Helzel García, A.J.G. Maroto, F.M. Roumigiere y R.A. Sainz, Actas de la VI Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear A. Gracia (Córdoba), 1977.
- 3.- "Disolución de Oxidos de Hierro, Parte I. Disolución de Magnetita con Acido Tioglicólico", R.S. Isaurralde, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto, Actas de la VII Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, San Rafael (Mendoza), 1978.
- 4.- Manual de Laboratorio, Central Nuclear Atucha.
- 5.- "Determinación de la Concentración Absoluta de Crud en el Circuito Primario de la Central Nuclear en Atucha", L.J. Helzel Gracia, J.G. Riesgo

- J.A. Barbero, M.A. Blesa, Fernández Prini y A.J.G. Maroto, Actas de la VII Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, San Rafael (Mendoza), 1978.
- 6.- F.H. Sweeton y C. Baes, Trans. Am. Nucl. Soc. 12, 82 (1969).
- 7.- E.C. Potter y G.M.W. Mann, Proc. First Int. Congress Metallic Corrosion Londres (Inglaterra), pág 417 (1961).
- 8.- "Estudio de los Depósitos de los Sellos de las Bombas Principales (QF) del Circuito Primario de la Central Nuclear en Atucha", L.J. Helzel García, A.A. Klekl, M.A. Blesa, J.G. Riesgo, F. Roumigiére y J. Magallanes, Actas de la VII Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, San Rafael (Mendoza), 1978.

39. ESTUDIO DE LA RESPUESTA DEL SISTEMA DE LIMPIEZA A LOS CAMBIOS QUÍMICOS EN EL CIRCUITO PRIMARIO DE LA CENTRAL NUCLEAR EN ATUCHA.

M.A. Blesa, R.J. Fernández Prini, A.A. Klekl^{*}, A.J.G. Maroto
y F.M. Roumiguière^{*}.

En un trabajo previo¹ se presentó una evaluación del comportamiento del sistema de limpieza TC de la Central Nuclear en Atucha en relación con la evolución de los parámetros químicos del circuito primario.

En dicho trabajo se demostró que las perturbaciones de orden químico, hidráulico o térmico producen desprendimientos de sólidos y taponamiento de los filtros TC10 (ubicados en la entrada del sistema TC) y en menor medida de los filtros TA51/52NO1 (ubicados en la entrada de la derivación de agua hacia los sellos de las bombas principales QF). Se estableció además la conveniencia de continuar con la evaluación del comportamiento del sistema TC, en vista de la utilidad potencial de los resultados para diseñar un método de descontaminación operacional (Ciclaje Fisicoquímico, CFQ) para la Central Nuclear en Atucha.

Como parte del programa de estudios conjuntos de la C.N.A. con el DQR, se presenta en este trabajo la evolución de los parámetros químicos y operacionales desde la fecha del informe anterior (12/12/76) hasta el 31/8/79.

Parte experimental

El contenido de litio se determinó por fotometría de llama. El tenor de boro se determinó por espectrofotometría empleando curcumina, cuando éste superaba una parte por millón se empleó ácido carmínico.

* Central Nuclear en Atucha, C.N.E.A.

La concentración de oxígeno se midió en línea con un equipo Oxiflux que permite determinar hasta 100 µg/litro; cuando la cantidad de oxígeno era mayor se empleó un método espectrofotométrico con o-toluidina como reactivo.

Los cambios de filtros corresponden valores de caída de presión en los mismos del orden de 20 metros de columna de agua.

La concentración de crud se determinó por la técnica desarrollada previamente² pesando por diferencia los sólidos retenidos al pasar un volumen apreciable (entre 20 y 60 litros) de D₂O del sistema TV por un filtro de policarbonato de tamaño de poro 0,45 µm.

Resultados y discusión

En las Figuras 1, 2 y 3 se muestran algunos ejemplos de las correlaciones encontradas. Durante el período en estudio, el funcionamiento global de la Central fue normal y no se registraron grandes perturbaciones.

Dentro de las perturbaciones observadas, podemos apreciar en las Figuras:

- 1.- Parada fría del 12 al 16/12/78: Se observan cuatro cambios de filtros TA, originados en los cambios hidráulicos y térmicos que acompañan a la parada. En buena correlación con estos datos, el nivel de partículas en suspensión durante las paradas es notablemente superior que en operación.
- 2.- Alteraciones químicas: del 16 al 23/12/77 se observan pequeñas entradas de aire, que llevaron el contenido de O₂ a un valor máximo de 100 µg/kg, con otros valores en el rango 30-60 µg/kg. Esto ocurrió en forma simultánea con cuatro taponamientos de filtros TA.

En la Figura 3 puede apreciarse una excursión de pH coincidente con el taponamiento del filtro TA52N01 (21 al 23/2/78).

La explicación de estas correlaciones debe buscarse como se señaló antes en los cambios estructurales producidos en los depósitos superficiales, con el consiguiente resquebrajamiento y liberación de partículas de óxido al medio.

En la Figura 4 se muestra a título ilustrativo una curva de evolución de crud en ocasión de la parada del 16/5/79. En esta ocasión la Central paró a las 12:20 horas, y la primera medición de crud indicó un aumento de casi 50 veces por sobre el valor normal a las dos horas de la parada. Posteriormente puede apreciarse la caída con una curva aproximadamente exponencial con un tiempo medio del orden de las tres horas, producto de la redeposición sobre las paredes y la remoción por el sistema TC.

En la Figura 5 se muestra la evolución de los parámetros operativos de la Central en esa oportunidad.

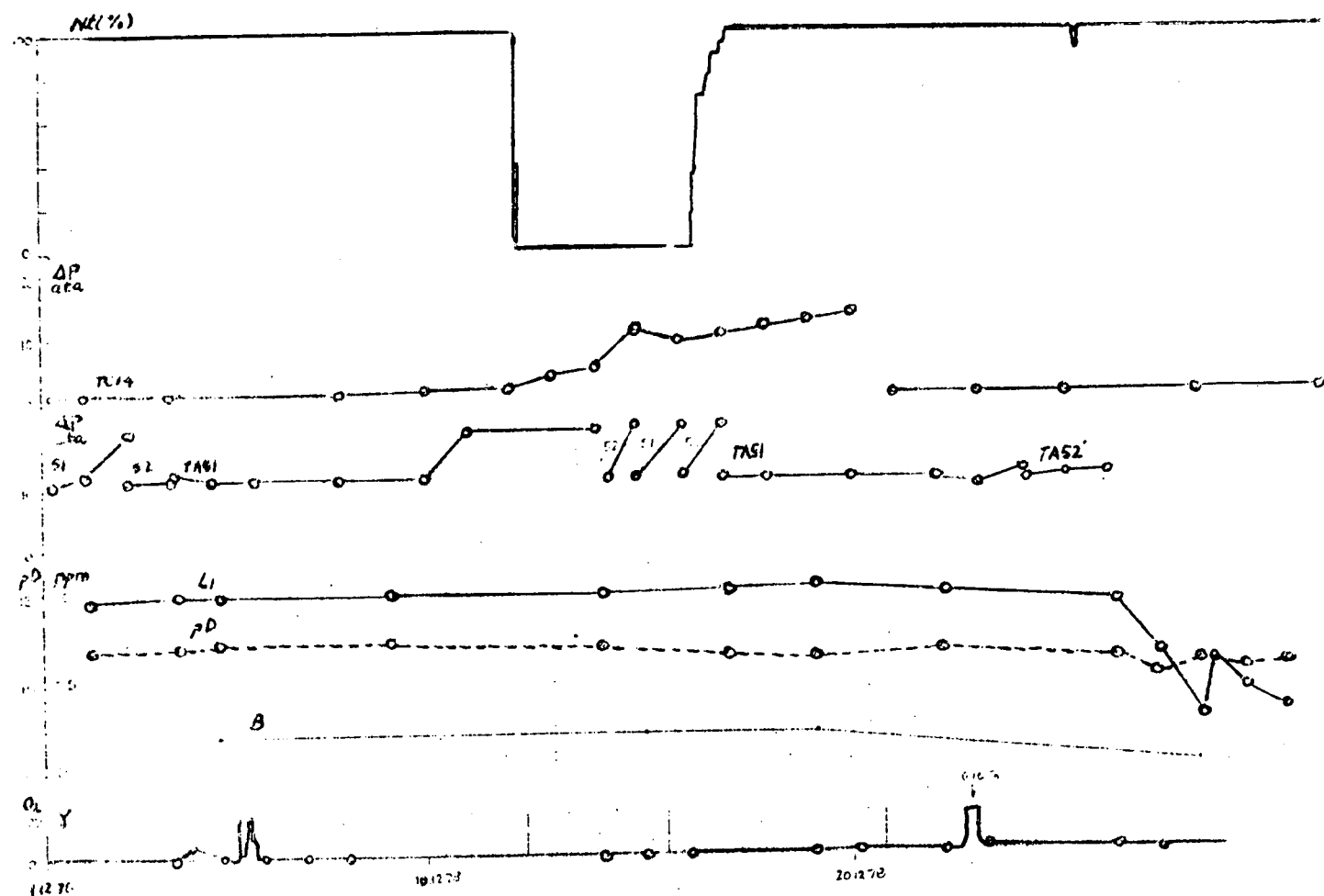
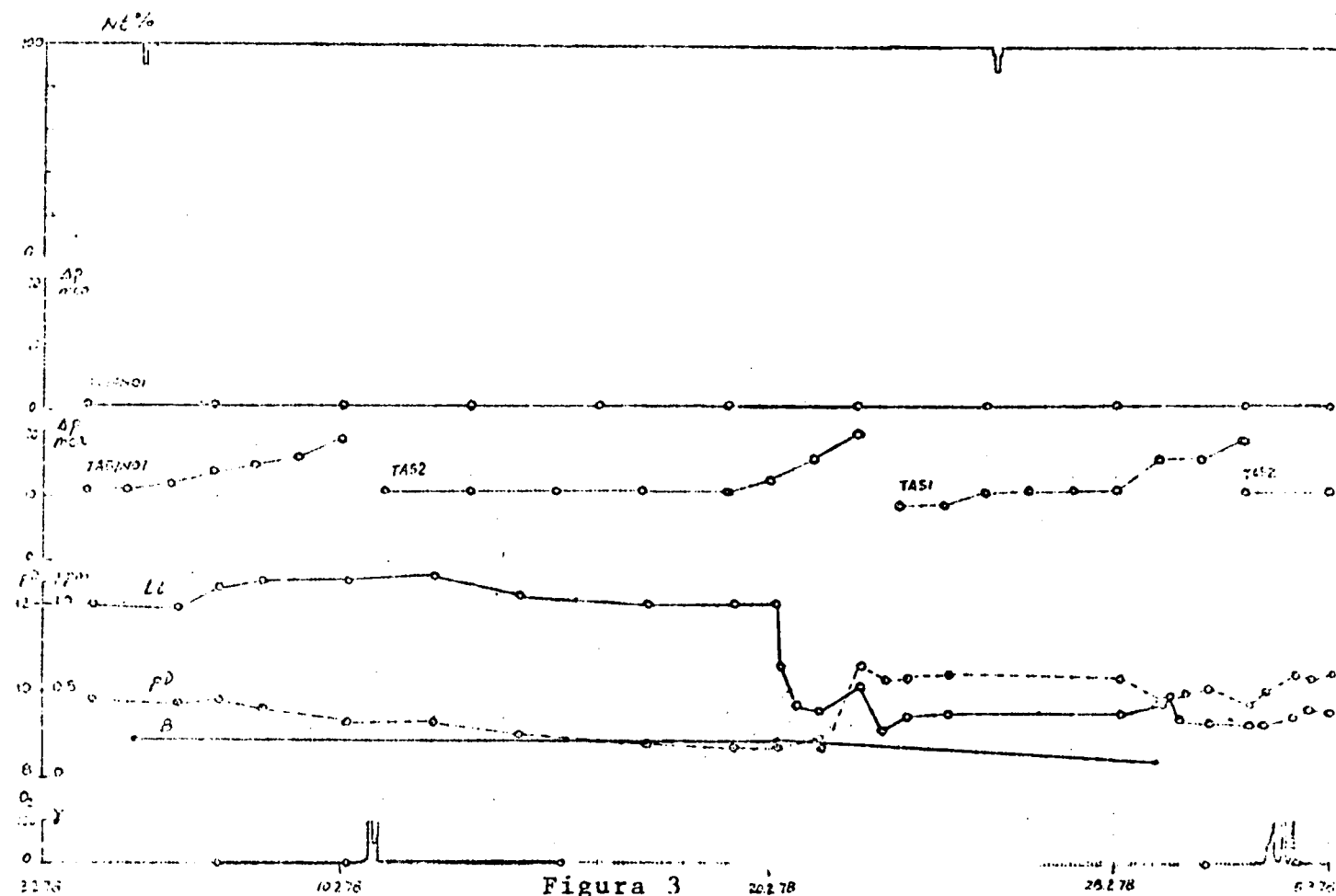
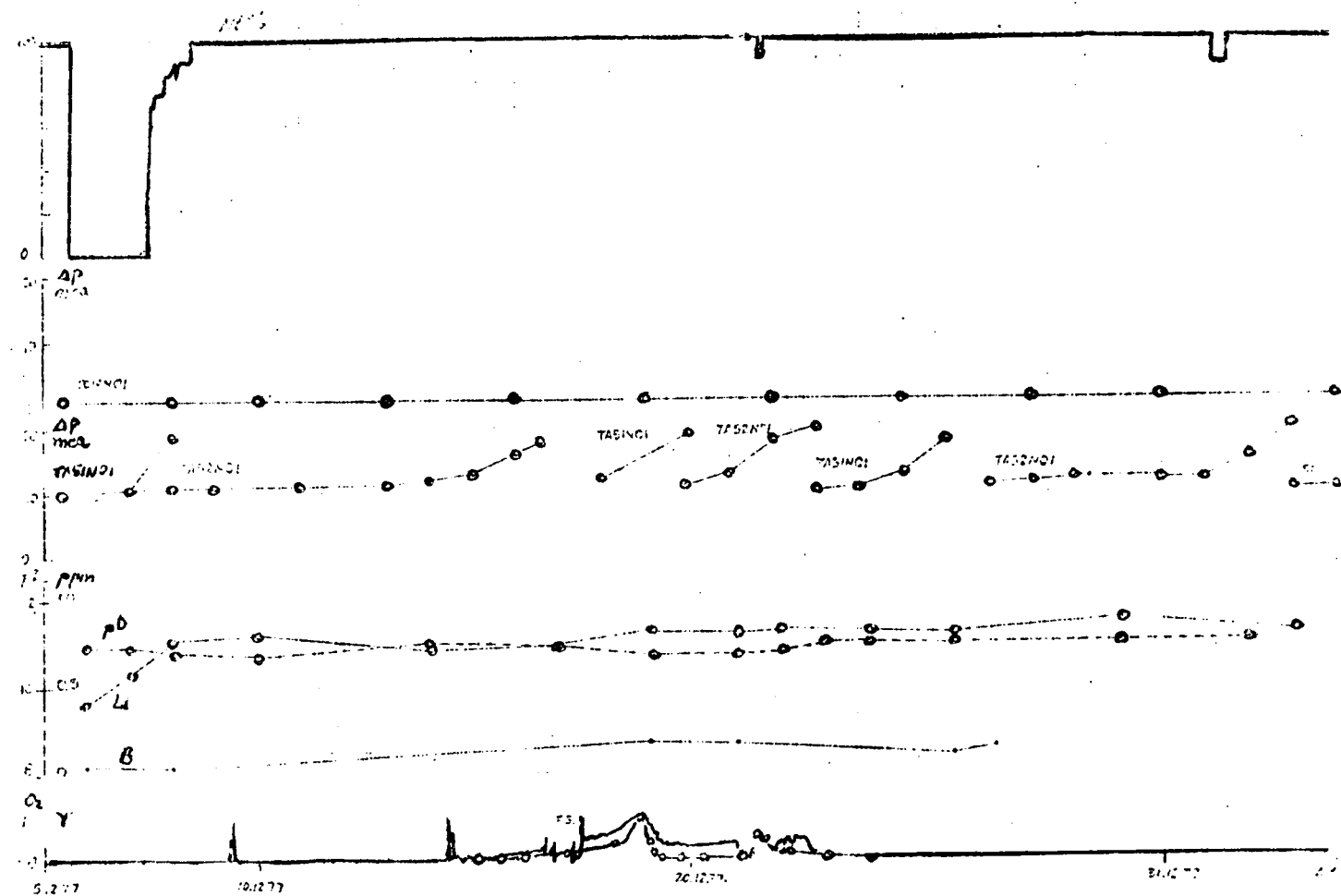


Figura 1.



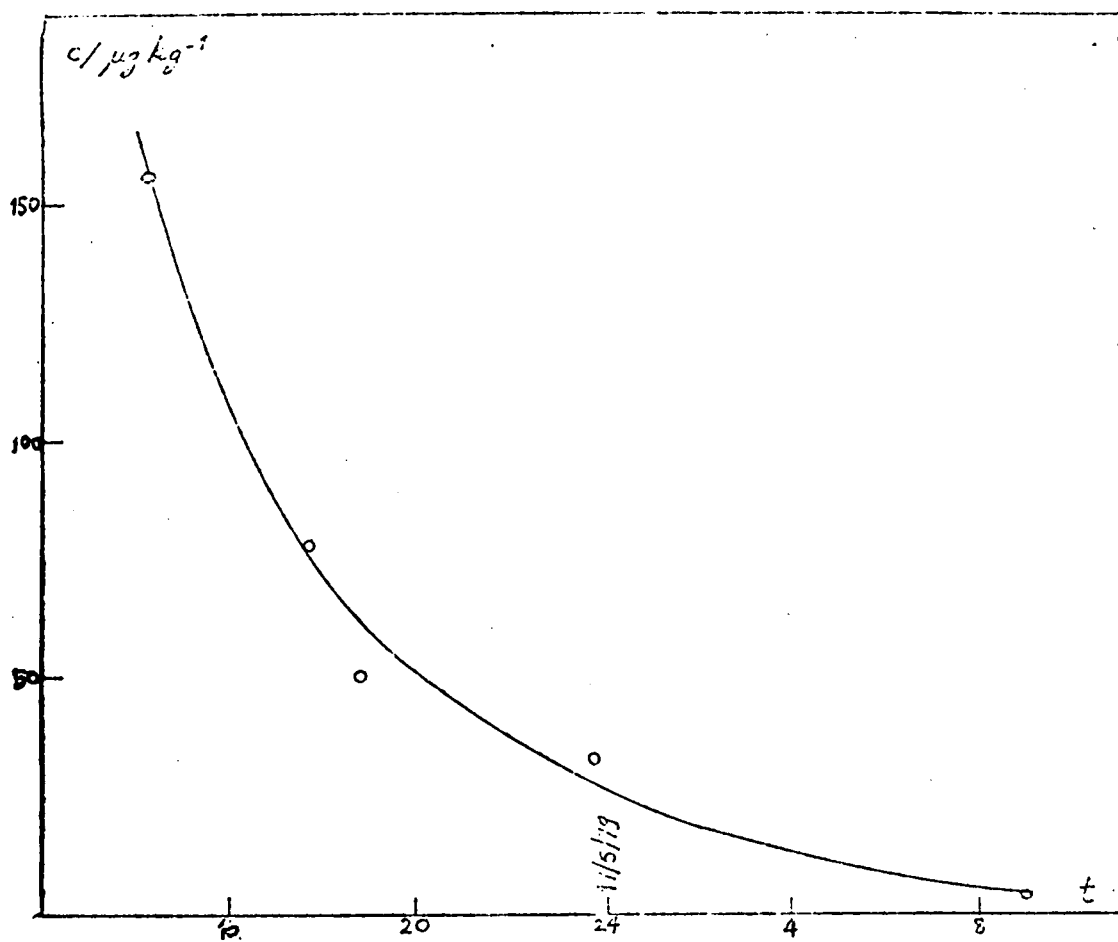


Figura 4

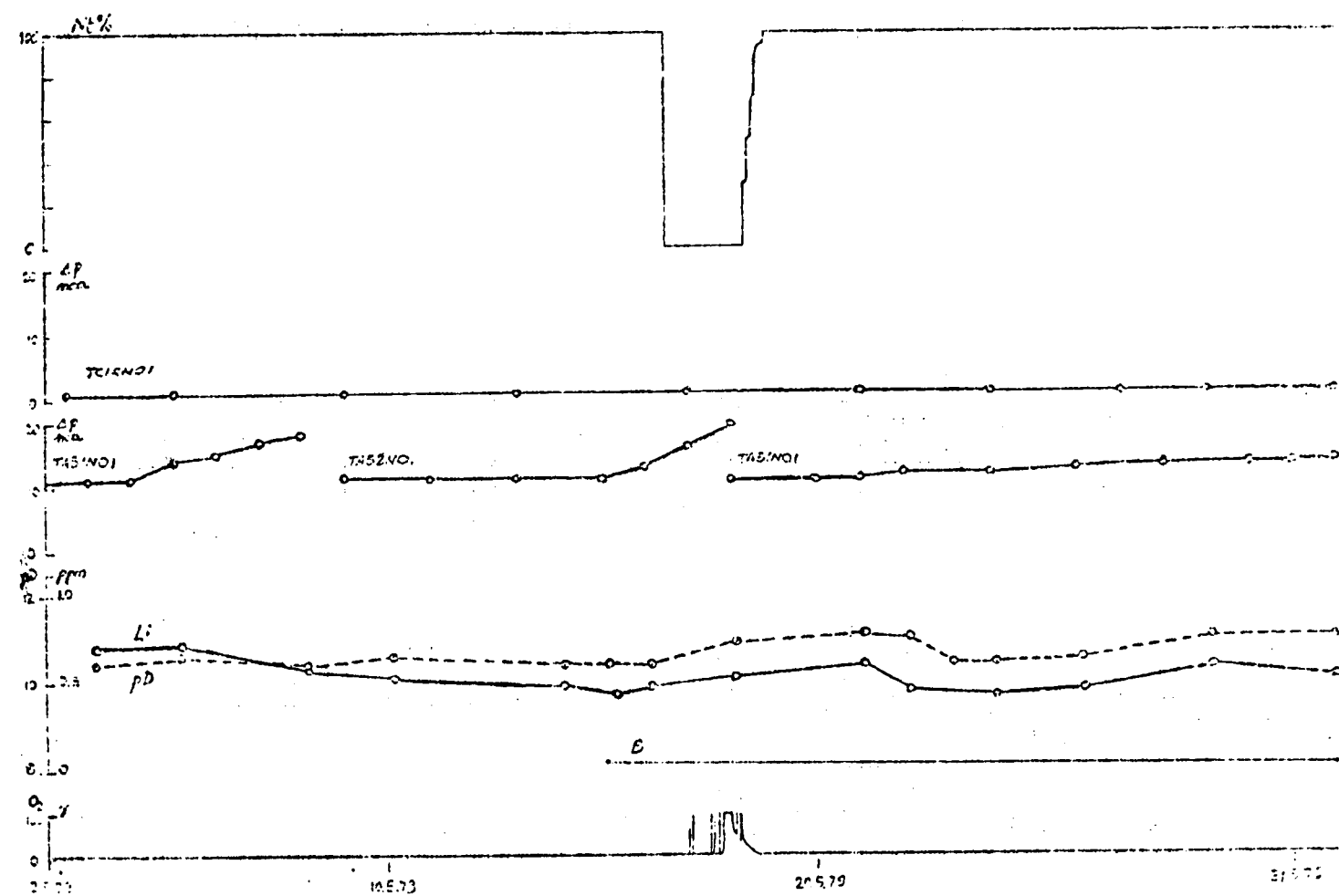


Figura 5

- 1.- "Influencia de los Parámetros Operacionales en el Comportamiento de los Filtros Mecánicos del Circuito Primario de La Central Nuclear en Atucha" M.A. Blesa, E. Díaz, R. Fernández Prini, A.J.G. Maroto, F.M. Roumigiere y R.A. Sainz, Informe IN-QR-C3 (1977).
- 2.- "Determinación de la Concentración Absoluta de Crud en el Circuito Primario de la Central Nuclear en Atucha", L.J. Helzel García, J.G. Riesgo, J.A. Barbero, M.A. Blesa, R.J. Fernández Prini y A.J.G. Maroto, Actas de la VII Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, San Rafael (Mendoza), 1978.

40. PROPUESTA PARA DESCONTAMINAR LA CENTRAL NUCLEAR ATUCHA¹.

M.A. Blesa, R. Frenández Prini y A.J.G. Maroto.

Sobre la base de diversos trabajos previos (2-) en este trabajo se propone encarar es estudio de factibilidad de los distintos métodos de descontaminación para la Central Nuclear Atucha.

Se analizan las distintas variantes del método químico, a saber AP-Citrox, AP-Citrox suave y Candecon^R que se basan en el empleo de una solución oxidante (permanganato alcalino) para destruir la capa protectora de óxido de cromo de los aceros inoxidables, y un posterior ataque con mezclas de ácidos orgánicos (p.ej.átric y oxálico) para disolver los óxidos de hierro con el ⁶⁰Co a ellos asociado. Se dan detalles sobre afectividad, riesgos y costos.

Se analiza también el método de Ciclaje Fisicoquímico basado en empleo de cambios bruscos de las condiciones hidrodinámicas, térmicas y químicas. Dado el bajo costo de este método se propone comenzar de inmediato con el estudio de factibilidad del mismo, sin dejar de lado la prosecución de estudios paralelos del método químico que es complementario del CFQ.

Esta propuesta fue aceptada, y al 31/12/80 ya se ha producido el Informe Progresivo I y II (ver trabajo N°43 de esta memoria) y se encuentra en redacción el Informe Progresivo III.

R.- Marca registrada de London Nuclear Decontaminación Ltd.

1.- Informe Reservado.

41. DESCONTAMINACION DE LA BOMBA QF01 D01 DE LA
CENTRAL NUCLEAR ATUCHA¹.

O. Agatiello^{*}, E.C. Baumgartner, M.A. Blesa,
H.R. Corti, A.A. Klekl^{*}, A.J.G. Maroto, A.M.
Olmedo, J. Recalde^{*}, F. Roumigiere^{*}, G.A.
Urrutia, M. Villegas^{**}, J. Cesario^{*}, R. Curti^{*},
J.R. Lucero, A. Rosales^{*}.

Durante la parada programada de la Central Nuclear Atucha de 1980 se constituyó un grupo de trabajo mixto Central Nuclear Atucha y el Departamento Química de Reactores que conjuntamente con KWU tuvo a su cargo la tarea de descontaminación por la forma Andriess para su inspección.

Se empleó un método AP-Citrox modificado realizado en varios ciclos sobre diversos componentes a medida que se progresaba en el desarme de la bomba.

El presente informe detalla los procedimientos empleados, los resultados expresados como factores de descontaminación (=campo de radiación antes de descontaminar/campo de radiación después de descontaminar), y los parámetros radiológicos (exposición del personal participante).

Se discuten finalmente las mejoras a introducir en futuras operaciones.

* C.N.A.

** Departamento Prospectiva y Estudios Especiales.

1.- Informe reservado.

42. APLICACION DEL CICLAJE FISICOQUIMICO EN LA
DESCONTAMINACION DE LA CENTRAL EN ATUCHA.

A.J.G. Maroto, M.A. Blesa, R. Fernández Prini,
G.A. Urrutia, J. Recalde*, F.R. Roumigiere*,
A.A. Klekl* y P. Eppenstein*.

En informes previos^{1,2} se han discutido las ventajas y desventajas del método del Ciclaje Físicoquímico en comparación con los métodos químicos suaves para la descontaminación de la Central Nuclear Atucha I.

En particular, en el Informe Progresivo I y II se destacó la existencia de evidencias que señalaban que este método era potencialmente útil para la Central Nuclear Atucha I.

Los trabajos allí presentados señalaban que debería estudiarse, durante parada fría, un ciclaje térmico y/o redox con operación del sistema de limpieza TC con el doble del caudal habitual, mediante el funcionamiento simultáneo de dos bombas TA. Estas operaciones fueron llevadas a cabo durante la parada programada de febrero de 1980.

Debe destacarse que en la operación planificada se tomaron los recaudos en el empleo de inyecciones de oxígeno para cambiar las condiciones reductoras a oxidantes; las cantidades y condiciones de temperatura fueron tales que garantizaron la integridad de los materiales. Los resultados obtenidos han demostrado que en la actualidad se comprenden los diversos mecanismos de respuesta del reactor ante tal perturbación por lo que el dominio, y por lo tanto la seguridad de la operación están garantizadas.

* Central Nuclear Atucha

No han sido muchos los reactores de potencia en los cuales se ha intentado una descontaminación con métodos operacionales semejantes al CFQ. La información existente se refiere fundamentalmente a Douglas Point³, cuyo diseño es completamente disímil a la de la Central Nuclear Atucha I, tanto en materiales como en el diseño propiamente dicho. Existen numerosos informes de pruebas llevadas a cabo en circuitos de experimentación, pero la implementación en planta no tiene otros antecedentes que el ya señalado.

En las operaciones descritas en este Informe, se ha reemplazado el H₂ usado en Douglas Point por hidracina, lográndose con ello varias ventajas: mayor facilidad de operación, mayor seguridad, y mejor poder protector de los films residuales.

En el Informe anterior² se destacaba la importancia del sistema de limpieza en este tipo de operación, enfatizándose el riesgo de producir una liberación masiva de partículas sin poder posteriormente removerlas del sistema QH-QM, por una inadecuada relación entre los tiempos característicos de redeposición y de limpieza. Dicho riesgo fue tenido en cuenta, y para evitarlo las operaciones perturbativas fueron llevadas a cabo a temperaturas relativamente bajas (donde el tiempo de redeposición es máximo) y, como ya se ha dicho, con dos bombas TA en operación.

Descripción de los objetivos

Las operaciones realizadas buscaban determinar la respuesta del circuito primario de la CNA a perturbaciones de tipo fisicoquímico, en particular, la magnitud del desprendimiento de crud causado por variaciones de las condiciones redox del sistema y la cuantificación de la capacidad máxima de remoción de actividad por el sistema TA-TC durante una operación de descontaminación operacional (método CFQ).

Para ello se decidió inyectar en forma controlada durante la

operación de parada, oxígeno e hidracina alternadamente y mantener en operación las dos bombas TA. En todo momento se mantuvo un amplio margen de seguridad en los niveles de oxígeno, determinándose simultáneamente la ausencia de especies como $\text{Cl}, \text{SO}_4^=$ en el primario, esto garantizó la protección contra fenómenos de corrosión localizada en el circuito primario.

Estas operaciones son la continuación de los trabajos realizados previamente sobre la remoción de partículas por los filtros TA durante "crud burst"¹, y sobre la factibilidad del empleo del Método de Ciclaje Fisicoquímico en la Central Nuclear.

Conclusiones

La información anterior² indicaba liberación de crud por variación de temperatura y por shocks hidráulicos. El presente trabajo demuestra una respuesta aún más notable a la variación de las condiciones oxidantes del medio, aún dentro de un amplio margen de seguridad para los materiales estructurales.

El transporte de gases disueltos ha sido comprendido en sus aspectos más importantes, incluyendo el papel del desgasificador y del presurizador.

La operación simultánea de dos bombas TA durante las pruebas, mejoró notablemente la eficiencia de remoción de sólido radioactivo por el sistema de limpieza.

Se estima que en la presente operación, realizada sin interferir temporalmente en la operación normal de parada programada, fue removida del sistema una actividad equivalente a la removida en 10.000 horas de funcionamiento normal del reactor.

- 1.- "Influencia de los Parámetros Operacionales en el Comportamiento de los Filtros Mecánicos del Circuito Primario de la Central Nuclear Atucha; IN-QR-C3 (1978).

- 2.- Informe Progresivo I y II, Propuesta para Descontaminar la Central Nuclear Atucha.
- 3.- Propuesta para Descontaminar la Central Nuclear Atucha; M.A. Blesa, R. Fernández Prini y A.J.G. Maroto. Informe Interno (1979).

43. INFORME PROGRESIVO I Y II DE LA PROPUESTA PARA
DESCONTAMINAR LA CENTRAL NUCLEAR EN ATUCHA.

E.C. Baumgartner, M.A. Blesa, H. Corti, A.A Klekl^{*},
P. Eppenstein^{*}, R. Fernández Prini, A.J.G. Maroto,
J. Moure, J. Recalde^{*}, A.E. Regazzoni, G.A. Urrutiá,
F.M. Roumigiére^{*}, J.S. Cesario, L.J. Helzel García,
J. Lucero, J. Riesgo, A.H. Rosales y C. Tramontini.

Se trata de un informe confidencial de 252 páginas con los resultados de los dos primeros tramos del estudio de factibilidad de descontaminar la C.N.A. con el método del ciclaje fisicoquímico (CFQ).

Este estudio fué realizado por el personal del Departamento Química de Reactores (Gerencia de Investigaciones-Dirección de Investigación y Desarrollo) y de la Central Nuclear en Atucha (Dirección de Centrales Nucleares).

Para la tarea involucrada se constituyeron dos comités, uno en la C.N.A. y otro en el D.Q.R. El primero fue integrado por el Ing. J. Recalde, El Lic. A.A. Klelk, el Ing. P. Eppenstein y el Ing. N. Curto, y por el Departamento Química de Reactores por el Dr. A.J.G. Maroto. El segundo fue integrado por el Dr. M.A. Blesa, el Dr. R. Fernández Prini y el Dr. A.J.G. Maroto. Estos comités analizaron y evaluaron las tareas llevadas a cabo. Los trabajos descriptos en este Informe fueron realizados por profesionales y técnicos de diversas especialidades que actuaron en las distintas áreas del proyecto, formando pequeños grupos de trabajo. Este procedimiento permitió sumar experiencia y puntos de vista individuales en un esfuerzo multidisciplinario común, pero la responsabilidad del resultado reside exclusivamente en el Comité del Departamento Química de Reactores.

* C.N.A.

A continuación se da un resumen de su contenido.

1.- Introducción

En base a la propuesta del Departamento Química de Reactores a la C.N.A. se dejan claro los alcances del estudio en general y de la presente etapa en particular. El alcance general es un estudio de los métodos de descontaminación potencialmente aplicables a la C.N.A., y por lo tanto, una etapa imprescindible en la aplicación de cualquier método.

2.- Datos de operación

Se presentan datos experimentales desde 25/7/78 correspondientes a la operación normal de la C.N.A., para obtener el valor estadístico promedio en operación normal de concentración de crud; actividad pD, O_2 , Fe, Cr, Ca. Se describen los métodos empleados.

3.- Análisis de sólidos

Se presenta la información recogida sobre composición y estructura de depósitos y sólidos en suspensión; se describen los métodos empleados.

4.- Comportamiento de la C.N.A. en paradas y arranques.

Se describen brevemente las características de las paradas y arranques que tuvieron lugar durante el período en estudio adjuntándose los antecedentes disponibles del período previo.

Se presenta la evolución química del circuito primario en esas ocasiones.

5.- Otras perturbaciones.

Se presenta la información recogida en ocasión de disparo accidental del sistema TB, de agregado de hidrógeno, oxígeno e hidracina.

6.- Modelos de la influencia de perturbaciones químicas.

Se presenta una breve descripción genérica de los distintos procesos de transferencia de materia en un reactor. Se ilustra brevemente con el sistema de limpieza y el desgasificador de la C.N.A. Se presenta una discusión del mezclado refrigerante, moderador y se discute la importancia del punto de muestreo.

7.- Conclusiones.

44, EVALUACION DEL DESGASIFICADOR DE LA CENTRAL NUCLEAR EN ATUCHA.

M.A. Blesa, A.A. Klekl,^{*} AJ.G. Maroto, J.G. Riesgo, F.
Roumiguière^{*} y G.A. Urrutia.

El método del ciclaje fisicoquímico (CQF) desarrollado para descontaminar la C.N.A. (I) requiere en una de sus etapas, del agregado y eliminación de gases para controlar el estado oxidativo y/o reductor del medio¹. Es por ello que la determinación precisa del tiempo de desgasificación del sistema surge como una necesidad imperiosa.

Su conocimiento también es importante durante la operación normal de la central, para controlar la extracción de gases nobles radioactivos del sistema primario.

En este trabajo se determinó la eficiencia del sistema de desgasificación de la Central Nuclear en Atucha en dos formas operativas.

La primera por succión de parte de la fase gaseosa del sistema y posterior relajación y la segunda por succión continua y calentamiento del desgasificador.

En la Figura 1 se ilustra el sistema de desgasificación, el mismo consiste en una columna rellena con anillos de Raschig teniendo en el fondo un serpentín de calefacción con el cual por el medio de suministro de vapor se puede hacer entrar en ebullición al líquido.

Las etapas fueron implementadas de la siguiente manera:

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

- 1) Descenso de la presión del sistema de 300 torr (presión existente en ese momento en el desgasificador) a 100 torr, por medio de la apertura y posterior cierre de la valvula TD21S04 (ver Figura 1).
- 2) Apertura de la valvula de TD21S04 manteniendo una depresión en el sistema de succión de 100 torr con suministro de calor. La secuencia operativa fue la siguiente:
0: 00 Presión = 300 torr se abrió TD21S04
0: 45 Presión = 200 torr
1: 15 Presión = 100 torr se cierra TD21S04
19:30 se abre TD21S04
20:00 se suministra calor al sistema.

La desgasificación del sistema fue seguida a través del ^{41}Ar . Este radionucleído fue seleccionado debido a que su actividad depende solamente de la potencia del reactor y de la concentración de ^{40}Ar disuelto y que su actividad en el medio primario es lo suficientemente alta como para determinarlo con facilidad.

Las mediciones se efectuaron utilizando el sistema de muestreo del medio refrigerante primario con la valvula TV01S01 (moderador) abierta durante el período de mediciones. El caudal del sistema se mantuvo constante durante todo el período de mediciones. Durante la extracción se tuvo cuidado de evitar la formación de burbujas pues ello promueve una desgasificación parcial de la muestra.

Se extrajeron unos 55 cm^3 y la cantidad exacta fue determinada por pesada.

En la Figura 2 se ha representado el logaritmo de la relación de actividades (respecto al valor inicial de actividad) en función del tiempo de desgasificación y la expresión teórica anteriormente desarrollada², utilizando como parámetros un caudal de desgasificación de 22 ton hora^{-1} , una masa total de refrigerante de 220 ton, un volumen libre del sistema de desgasificador-tanque de regulación de volumen de 10 m^3 , y empleando un valor para la constante de Henry de $9,2 \times 10^2\text{ atm kg mol}^{-1}$ ³.

También se presenta en la misma Figura (en trazo más fino) el log de la relación de concentraciones (respecto a la inicial de ^{40}Ar).

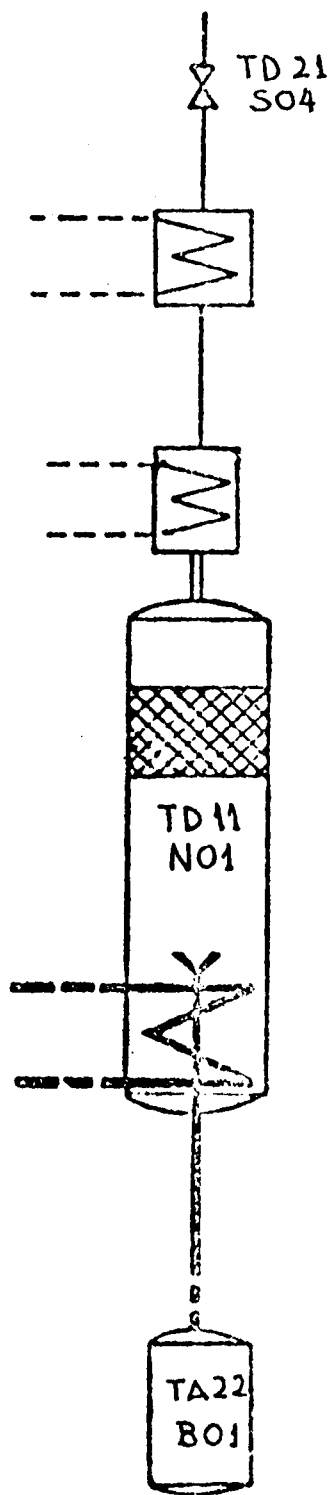


Figura 1.- Sistema de desgasificación.

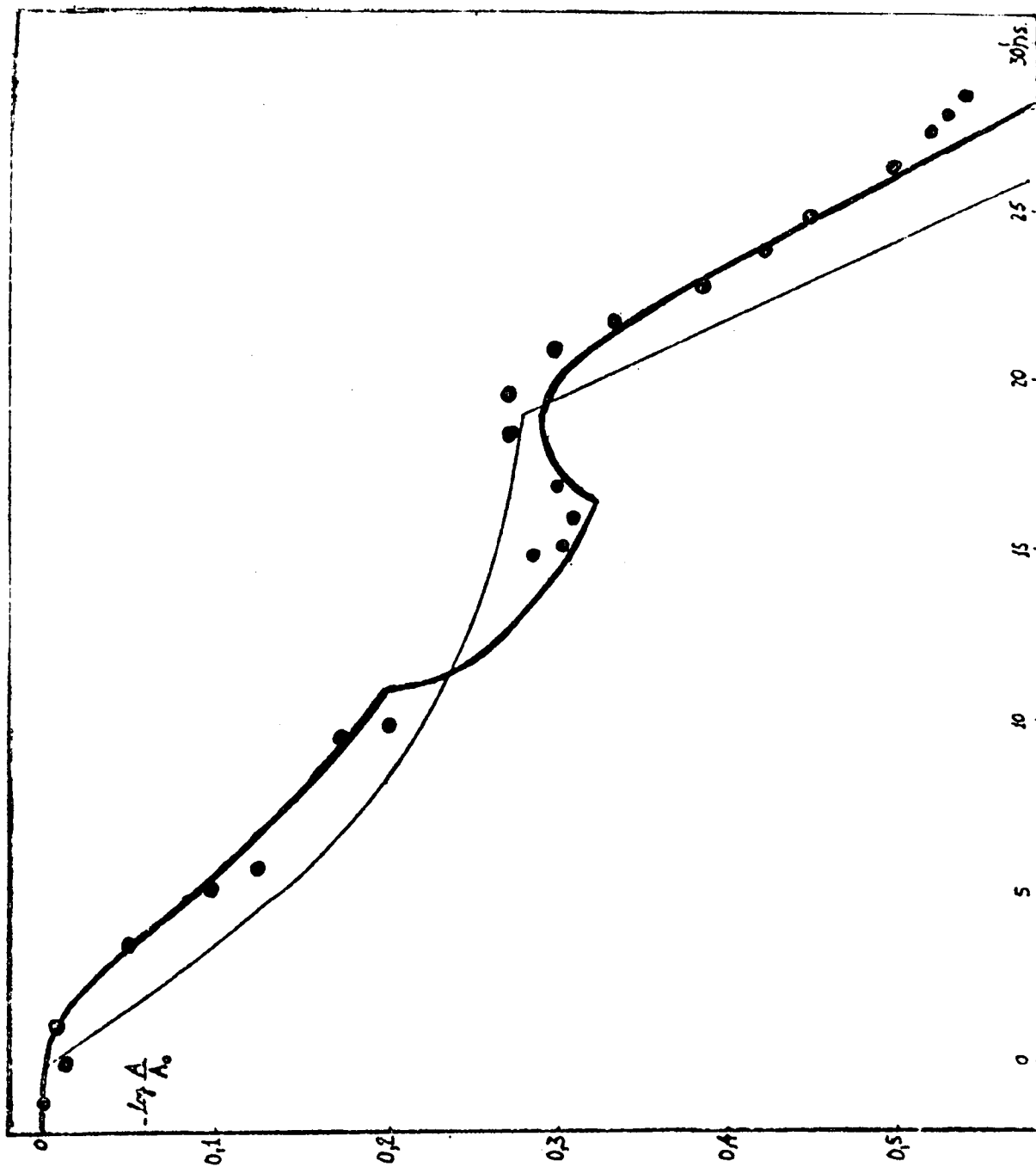


Figura 2.- Variación de la actividad de ^{41}Ar en el medio primario durante la operación de degasificación.

En la Figura se ha tomado como tiempo cero el momento en que la presión alcanza los 200 torr ya que cuando se hace succión sobre el sistema y la presión es mayor que 200 torr el líquido es desviado directamente al tanque de regulación de volumen sin pasar por el desgasificador.

Se observa en la curva un aumento de la actividad entre las 16:30 y 19:00 hs, debido al aumento de potencia del reactor del 85 al 100%. por otra parte se observa un desfase entre el decaimiento radiactivo del ^{41}Ar (vida media 2,64 hs.) frente al desgasificado del sistema (tiempo característico 10 hs.) por lo cual la eliminación, en este caso es debida fundamentalmente al decaimiento radioactivo. Por otra parte el ^{41}Ar está generándose continuamente vía la reacción $^{40}\text{Ar} (n, \gamma)$. Como consecuencia de los procesos arriba mencionados la actividad del ^{41}Ar acompaña la concentración de ^{40}Ar Pero desfasada en el tiempo.

Conclusiones

De la buena correlación entre ambas curvas se puede inferir que el desgasificador funciona en el equilibrio de Henry lo que implica eficiencia unitaria.

- 1.- M.A. Blesa, E. Díaz, R. Fernández Prini, A.J.G. Maroto, F.M. Roumigiere y R.A. Sainz; Informe IN.QR. C3/77.
- 2.- G.A. Urrutia; Reunión Científica de la A.A.T.N., Bariloche (1980).
- 3.- M.L. Japas, R. Crovetto y R. Fernández Prini; 2° Congreso Argentino de Fisicoquímica, (1980).

45. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES OPERACIONALES DE LA TRANSFERENCIA DE GASES DISUELTOS EN EL REACTOR C.N.A.

G.A. Urrutia.

Los gases disueltos en el reactor tienen importancia desde el punto de vista químico, tal como el D_2 ya que este además de asegurar las condiciones reductoras en el reactor influye en la solubilidad de la magnetita uno de los parámetros que intervienen en el transporte de actividad, y por lo tanto en la creación de los campos de radiación fuera del núcleo.

El N_2 si bien es inerte y con bajo rendimiento de radiólisis tiene efecto en la desgasificación como verá posteriormente.

Por último los gases nobles radiactivos ya sea provenientes de de activación (^{41}Ar) como de fisión (Xenones y Kriptones) son de importancia radiológica.

Modelo: Se supone a los fines de este trabajo:

- a) Que el sistema QM-QM consiste en un tanque agitado ideal.
- b) Que todo cambio en el tanque de regulación de volumen o en el presurizador tiene forma de escalón.
- c) Que es el desgasificador y presurizador los gases alcanzan al estado de equilibrio según la ley de Henry.

El modelo planteado se esquematiza en el Figura 1:

Ecuaciones de balance de masa

$$M_R \frac{dC_R}{dt} = -C_R Q_d - C_R Q_P + Q_d C_S^d + Q_P C_S^P - \lambda C_R M_R + f_R(t)$$

$$\frac{dn_g^d}{dt} = Q_d C_R - Q_d C_S^d - \lambda n_g^d + f_d(t) \quad (1)$$

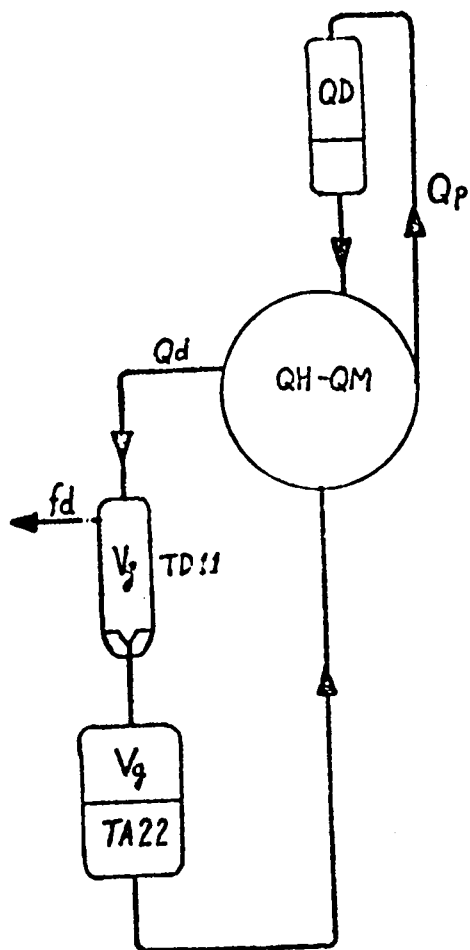


Figura 1.-

$$\frac{dn_g^P}{dt} = Q_P C_R - Q_P C_S^P - \lambda n_S^P + f_P(t)$$

La ecuación (1) conduce a:

$$\begin{aligned} \frac{dC_R}{dt} &= -C_R \left(\frac{1}{\tau_d} + \frac{1}{\tau_p} + \lambda \right) + \frac{Co^P}{\tau_p} + \frac{Co^d}{\tau_d} + f_R/M_R \\ \frac{dCo^P}{dt} &= C_R \frac{B^P M_R}{\tau_p} - Co^P \left(\lambda + \frac{B^P M_R}{\tau_p} \right) + B^P f_P \end{aligned} \quad (2)$$

$$\frac{dCo^d}{dt} = C_R \frac{B^d M_R}{\tau_d} - Co^d \left(\lambda + \frac{B^d M_R}{\tau_d} \right) + B^d f_d$$

$$\text{donde } B^d = \frac{RT}{H_d V_d} B^P = \frac{RT}{H_p V_p} Co^d = B_{ng}^d \quad Co^P = B_{ng}^P$$

$$\frac{1}{\tau_d} = \frac{Q_d}{M_R} \frac{1}{\tau_p} = \frac{Q_p}{M_R}$$

En estas ecuaciones se ha reemplazado C_S^P y C_S^d de (1) por Co^P y Co^d lo que equivale a suponer el equilibrio de Henry en ambos sistemas.

Las constantes de Henry usadas fueron extraídas de los trabajos de Japas y otros (1980) para gases nobles y de Himmeiblaue (1960) para N_2 y D_2 (suponiendo que la solubilidad de D_2 en D_2O es la misma que la de H_2O y los valores operativos se tomaron de los manuales de operación de C.N.A.

Las ecuaciones 2 se resuelven para los siguientes casos operativos.

a) Desgasificador en servicio con vapor: En este caso $f_d = 0$, contemplándose que se haga un descenso de presión en el desgasificador, con posterior cierre de la válvula de salida de gases.

b) Desgasificador en servicio con vapor: Se supone la presión de succión de 100 torr (modo habitual de operación) y por lo tanto el D_2O está en ebullición dentro del desgasificador, determinando que las ecuaciones de balance de masa deben ser resueltas con la condición $Co^d = 0$.

c) Desgasificador en servicio sin vapor: Las ecuaciones para cada especie pierden su independencia ya que siendo la presión de succión de 100 torr y la presión de vapor de D_2O a la temperatura de trabajo sin vapor de unos 50 torr, el conjunto de los gases debe sumar una presión de 50 torr lo que crea una ecuación de vínculo. Dicha ecuación es:

$$\sum_i \frac{V_R}{\tau_d} (C_{Ri} - C_{oi}^d) = f_{di} = 0$$

cumpléndose además

$$\frac{f_{di}}{f_{dj}} = \frac{n_i^d}{n_j^d}$$

Por lo tanto en este caso los gases no se comportan independientemente respecto del desgasado. No obstante como las constantes de Henry de los únicos gases importantes (que respecto a la presión son D_2 y N_2) no son muy diferentes, es posible escribir

$$f_2 = \frac{V_R}{\tau_d} \left(\frac{C_{R1} - C_{o1}}{C_{o1}} \right) \frac{C_{o2}}{B_2} B_1$$

donde con el subíndice 1 nos referimos a los gases mayoritarios. Se concluye entonces que para este caso la desgasificación de gases nobles no queda exclusivamente determinada por las propiedades de los mismos sino también por la concentración del gas mayoritario existente en el sistema.

Respecto a los cambios de nivel del presurizador y tanque de regulación de volumen al ser éstos del tipo escalón, modifican las ecuaciones solo en lo que a sus condiciones iniciales se refiere.

En las Figuras 2 a 5 se pueden observar distintas soluciones a las ecuaciones planteadas en este modelo.

- 1.- Japas, M.L.; Crovetto, R.; Fernández Prini, R: 2° Congreso Argentino de Fisicoquímica (1980).
- 2.- Himmeblau, D, ; J. Chem. Eng. Data. 5, 10 (1960).

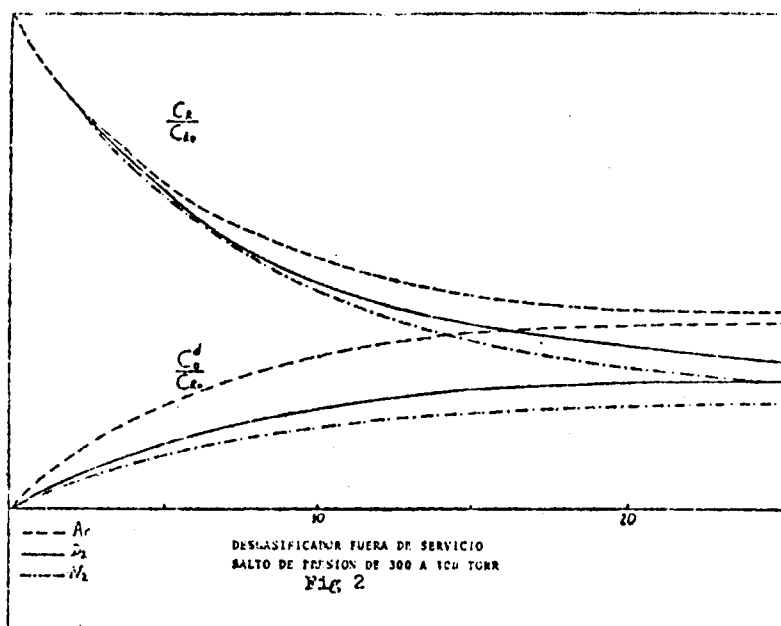


Figura 2.- Desgasificador fuera de servicio salto de presión de 300 a 100 torr.

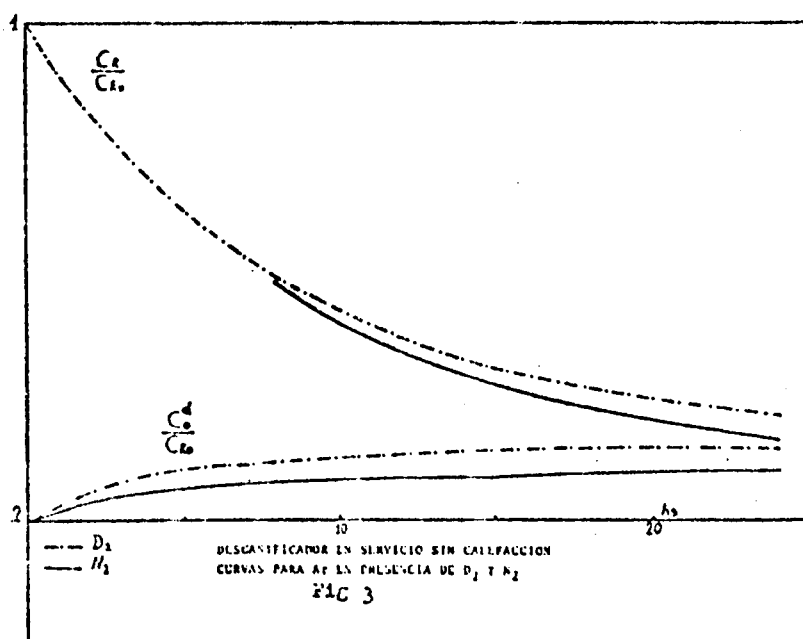


Figura 3.- Desgasificador en servicio sin calefacción curvas para Ar en frecuencia de D_2 y N_2 .

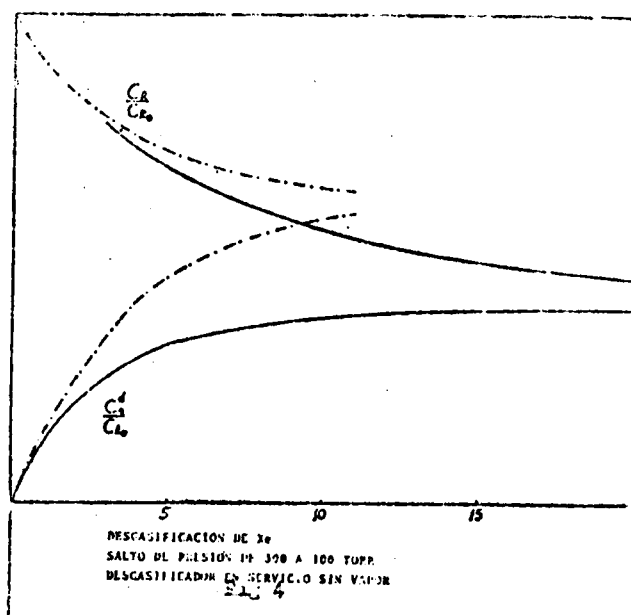


Figura 4.- Desgasificación de Xe salto de presión de 300 a 100 torr desgasificador en servicio sin vapor.

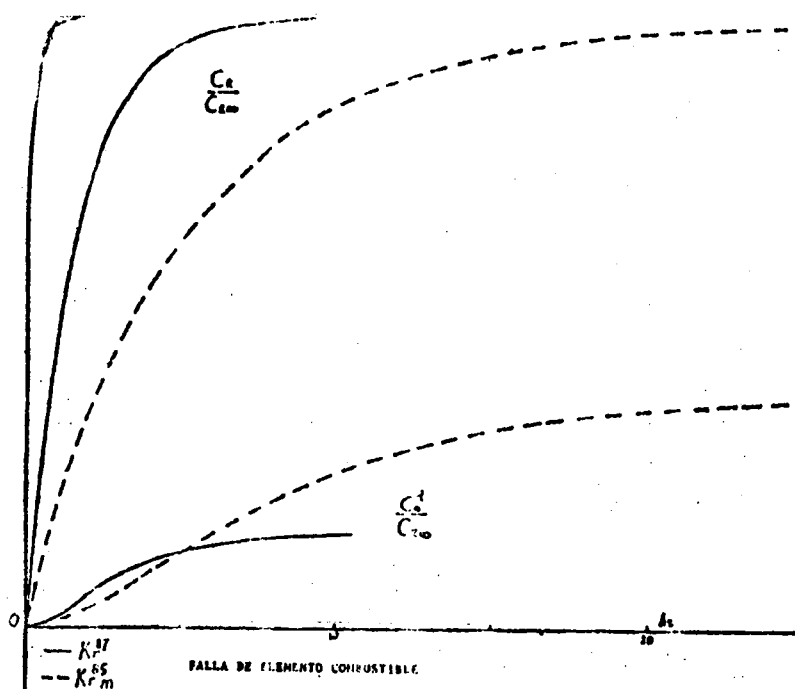


Figura 5.- Falla de elemento combustible.

C_R = Concentración de gas en el medio refrigerante-moderador (moles por unidad de masa).

C_s^d = Concentración de gas a la salida del desgasificador (moles por unidad de masa).

C_p^d = Concentración de gas a la salida del presurizador (moles por unidad de masa).

Q_d = Caudal de líquido a ser desgasificado.

Q_p = Caudal de ducha en presurizador.

λ = Constante de desintegración.

M_R = Masa total de refrigerante.

N_g^d = Número de moles en el volumen libre del desgasificador y tanque de regulación de volumen.

n_g^p = Número de moles en el volumen libre del presurizador.

f_R = Moles que se crean o ingresan en el refrigerante en la unidad de tiempo.

f_p = Moles que se crean o ingresan en el presurizador en la unidad de tiempo.

f_d = Moles que salen o entran en la fase gaseosa del desgasificador en la unidad de tiempo.

λ = Constante de desintegración.

H_d = Constante de Henry a la temperatura de operación del desgasificador.

H_p = Constante de Henry a la temperatura de operación del presurizador.

V_p = Volumen libre de presurizador.

V_d = Volumen libre del desgasificador y tanque de regulación de volumen.

46. EVALUACION DEL SISTEMA DE MUESTREO (TV) DE LA C.N.A.

J.G. Riesgo, F.M. Roumiguiera* y G.A. Urrutia.

Mucha de la información sobre la química del sistema primario se logra a través del análisis de muestras tomadas en el sistema TV. Es importante por lo tanto conocer sus características, en particular toda aquella referida a los cambios que pueda sufrir el líquido primario en el trayecto que debe recorrer antes de llegar a la boca tomamuestra.

En la Figura 1 se muestra un esquema simplificado del sistema TV. En esta etapa se determinó el tiempo de retardo aproximado para llevar líquido desde la válvula TV01S01* hasta la boca tomamuestra. Para ello, se cerró dicha válvula durante aproximadamente dos horas, permitiendo decaer el ^{41}Ar presente en la cañería. A continuación se volvió a abrir dicha válvula, y se determinó la actividad específica de ^{41}Ar en muestras líquidas de 50 cm^3 .

Se eligió ^{41}Ar como radionucleído testigo por poseer una vida media lo suficientemente baja (tiempo medio, 1,83 hs.) como para que en dos horas su actividad disminuya apreciablemente.

Los resultados de este experimento se muestran en la Figura 2, donde se ha graficado actividad específica del líquido en función del tiempo de muestreo, para un caudal de líquido de 60 litros por hora. Puede advertirse que la llegada de líquido fresco no tiene la forma de un pulso escalón, sino que en el intervalo de algunos minutos va aumentando la actividad en la muestra tomada. Esto significa que hay mezclado axial; equiparando este fenómeno a una combinación adecuada de flujo pistón y tanque agitado ideal, se llega a obtener para el tiempo característico de retardo del sistema TV el

* Central Nuclear Atucha.

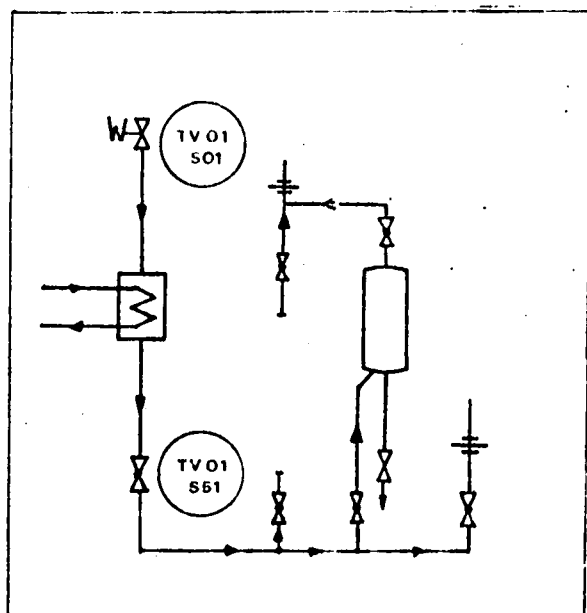


Figura 1.- Esquema del sistema de muestreo

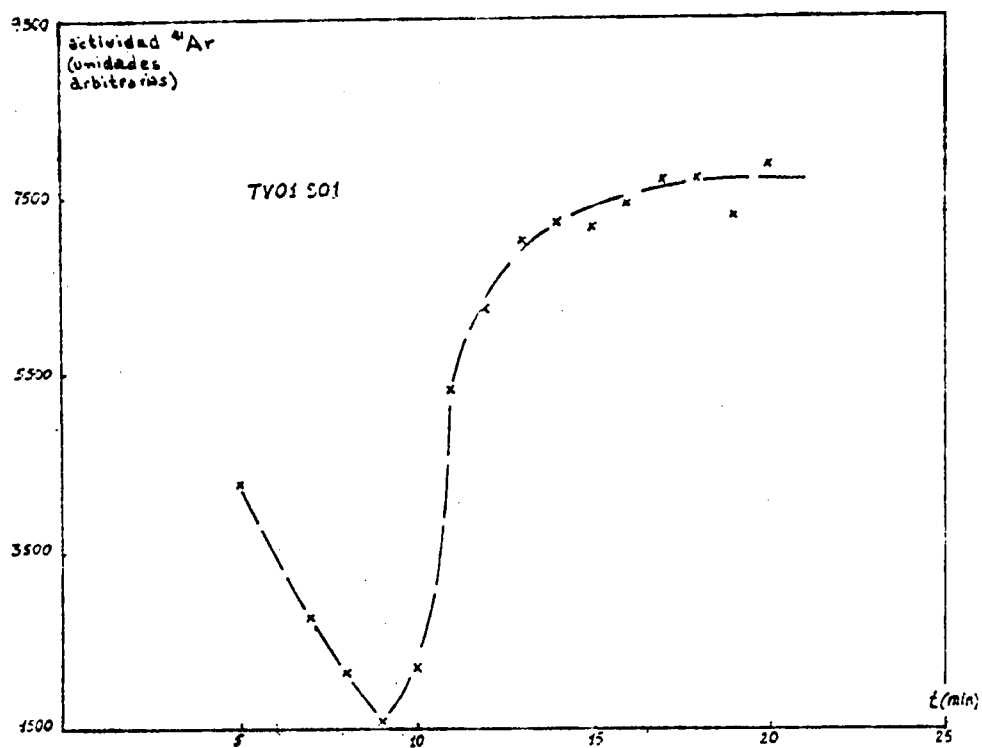


Figura 2.-

valor de 12 minutos. Desde el punto de vista del significado de una medición realizada durante una perturbación, los resultados obtenidos indican que los valores que se obtienen analizando muestras del sistema TV corresponden a un promedio del estado del líquido primario entre 9 y 15 minutos antes del momento de muestreo.

La disminución inicial en la actividad específica medida es probablemente debida a la llegada del líquido originalmente alojado entre las válvulas TV01S01 y TV01S51 que ha sufrido un proceso de disminución de presión con consiguiente ebullición y desgasado a raíz del cierre de la válvula TV01S01.

Otro aspecto importante del sistema de muestreo se refiere a la representatividad de las partículas en suspensión que se detectan. En el Informe anterior¹ se calculó que el tiempo característico de redeposición de las partículas en el sistema primario era de unas 2 horas, y por lo tanto cabía preguntarse si la redeposición en el propio sistema TV no falsearía los resultados.

Para resolver este problema se calcularon los números de Reynold, que resultaron estar entre 100 (para un caudal de 30 litros por hora) y 12000 (para un caudal de 90 litros por hora). Estos valores indican que la redeposición en el sistema TV es un fenómeno de relativamente poca importancia.

- 1.- Informe Progresivo I y II de la Propuesta para Descontaminar la Central Nuclear en Atucha (1980).

47. DETERMINACION DE LA RELACION B^{10}/B^{11} EN EL CIRCUITO PRIMARIO DE CENTRALES NUCLEARES.

J. Pahissa Campá, M.H. de Pahissa, R.V.A.
Gabarain y L.C. Tramontini.

Para la determinación del grado de quemado de los elementos combustibles de un reactor, particularmente durante el período de garantía, (en nuestro caso la Central Nuclear Embalse) es necesario un método para la medición de la relación B^{10}/B^{11} en el circuito primario. Para esta finalidad se propone un método utilizando un dosímetro químico ($Fe^{++} - Fe^{+++}$ en ácido sulfúrico 0,8 N).

El procedimiento consiste en irradiar simultáneamente dos muestras en el mismo flujo de neutrones.

Una de ellas conteniendo B en la relación B^{10}/B^{11} normal, mientras que la otra contiene la misma concentración de B extraído del sistema primario del reactor con la relación B^{10}/B^{11} desconocida.

Las partículas procedentes de la relación B^{10} (n, α) $Li\ 7$ provoca la oxidación del ion ferroso al estado trivalente, el cual puede ser medido por espectrofotometría a 305 nm.

La diferencia entre los dos valores obtenidos es debida a la distinta relación B^{10}/B^{11} en las soluciones estándar e incógnita. Con este valor se puede calcular el B^{10} quemado con un error menor del 10%.

La concentración mínima de B es necesaria para ambas muestras depende de la facilidad de irradiación, siendo tanto menor cuanto mayor es la relación de neutrones térmicos a radiación gamma en la fuente empleada.

Se describe en el trabajo los resultados obtenidos en las columnas térmicas de los reactores RA-1 y RA-3

48. FILTRACION A TEMPERATURA ELEVADA. PROGRAMA
EXPERIMENTAL PARA MEDICIONES EN LA PLANTA
NUCLEAR ISAR (BWR).

S.J. Liberman y N. Henzel*.

El objeto de este proyecto consiste en estudiar la capacidad de los filtros electromagnéticos (EMF) para reducir los campos de radiación en una central nuclear.

Se diseñó un programa experimental para establecer las características típicas de un EMF instalado en la central nuclear Isar (BWR) en Alemania Occidental y establecer su influencia en los campos de radiación y exposición del personal.

El programa consta de una primera parte que se refiere al efecto del modo de operación del filtro (campo magnético, caudal, etc.), la segunda se ocupa de las determinaciones químicas y radioquímicas a realizarse en las muestras extraídas de la planta y en la última parte trata de la evaluación del efecto que introduce la operación del EMF en la determinación de niveles de radiación en diferentes localizaciones de la Central.

Se definen zonas de muestreo para el programa y se discuten las técnicas de toma de muestras y análisis a ser realizados sobre las mismas.

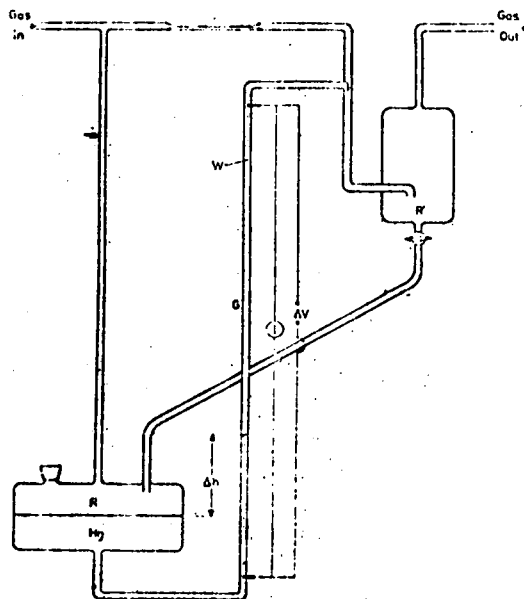
* Kraftwerk Union.

49. UN CAUDALIMETRO SENCILLO PARA REGISTRO CONTINUO DE FLUJOS GASEOSOS.

L.J. Helzel García, J.A. Barbero y E.C. Baumgartner

Este trabajo presenta un caudalímetro de fácil construcción que permite el registro continuo de flujos gaseosos durante períodos prolongados de tiempo.

El esquema se muestra en la Figura. W es un alambre de Chromel u otro metal no amalgamable por el que circula una intensidad de corriente constante I. Las diferencias de potencial medidas, ΔV resultan ser proporcional a Δh , que a su vez es proporcional al caudal gaseoso.



Esquema del caudalímetro

50. DISEÑO Y CONSTRUCCION DE UN INTEGRADOR PARA UN ESPECTROMETRO DE RESONANCIA PARAMAGNETICA.

B.A. Gilardoni

Actualmente es de gran utilidad en el estudio de sistemas irradiados, el empleo de espectrómetros de resonancia paramagnética del electrón, para la detección, identificación y cuantificación de radicales libres,

Dentro de los parámetros obtenidos, está el número de radicales libres que es proporcional al área encerrada bajo la curva de absorción en función del campo. Para obtener el número de radicales libres, es necesario integrar el área anteriormente citada.

El equipo Varian modelo E-4 de la CNEA carece de un sistema de integración automático, debiéndose recurrir por lo tanto, a los laboriosos y poco precisos métodos de integración manuales.

Debido a esto se ha diseñado y construido el siguiente integrador.

Dado que el EPR existente suministra una señal que representa la variación de absorbancia en función del campo $dA/dH = f(H)$, el primer paso a realizarse, es integrar dicha señal para obtener la función $A = f(H)$.

Dicha operación se realiza mediante un circuito formado por: I) un amplificador de entrada que eleva el nivel de la señal a un valor tal que permita el correcto funcionamiento de las etapas siguientes, permitiendo a la vez, anular la componente continua de la señal de entrada mediante una configuración diferencial y un sistema de ajuste automático de línea de base; II) un procesador de señal que invierte o no la polaridad de la tensión de entrada, de forma tal que a su salida, dicha tensión sólo toma valores

positivos, requisito indispensable para el funcionamiento del conversor tensión/frecuencia. Además proporciona una señal lógica (0 ó 1) dependiente de la polaridad de la señal de entrada. Esta salida lógica fijará el sentido de conntaje de un contador binario; III) un conversor tensión/frecuencia que transforma a la señal analógica de entrada en un tren de pulsos rectangulares cuya frecuencia de repetición es función lineal del nivel de la señal de entrada; IV) un divisor de frecuencia que cumple la función de atenuador digital, para evitar que con tiempos de barrido muy largos se sobrecargue el contador binario; V) un contador binario up/down de ocho bits, cuyas líneas de salida alimentan a un circuito sumador ponderado. A la salida de dicho sumador se obtiene una señal analógica formada por pequeños escalones que representará, en forma muy aproximada, a la integral de la señal entregada por el EPR.

El paso siguiente consiste en hallar el área por debajo de la curva obtenida. Esta operación se realiza mediante un segundo conversor tensión/frecuencia cuyo funcionamiento es idéntico al anterior.

A la salida de este conversor, se encuentra un contador decimal con su correspondiente presentación digital, a la cual se puede leer un valor que evalúa el área buscada.

Se ha provisto un circuito de control manual/automático para fijar el inicio y el fin de la integración.

En el modo normal dichas operaciones se realizan por medio de sendos pulsadores mientras que en el modo automático las señales de principio y fin son provistas por el EPR.

Toda la circuitería digital se ha resuelto con integrados de la familia CMOS, familia que posee un bajo consumo de corriente y un alto rango de tensiones de alimentaciones, no importando en este trabajo su relativa baja velocidad de operación ya que las frecuencias en juego se encuentran muy por debajo de los límites admisibles.

Los distintos bloques del circuito, se han agrupado en cuatro plaquetas de circuito impreso distribuídos de tal forma que el cableado entre plaquetas sea mínimo.

En una primera plaqueta, se distribuyeron los componentes correspondientes al amplificador de entrada, procesador de señal y amplificador sumador, siendo ésta la única plaqueta que requiere alimentación de ± 15 voltios por fuente flotante.

Asimismo, en otra plaqueta, se incluyeron los dos conversores tensión/frecuencia.

En la tercera plaqueta tenemos el divisor digital, el contador binario y la red sumadora.

Finalmente tenemos, en la cuarta plaqueta, los reguladores de tensión, la compuerta lógica, el contador decimal y los circuitos de control de comienzo y fin de integración.

APENDICE

PERSONAL DEL DEPARTAMENTO "QUIMICA DE REACTORES"

A.- Investigadores

BARBERO, J.A.
BARBIERI, R.
BAUMGARTNER, E.C.
BLESÁ, M.A. (Jefe de División "Control Químico")
CORTI, H.R.
CROVETTO, R.
FERNANDEZ PRINI, R.J. (Jefe de División "Fisicoquímica de Moderador y Refrigerante")
GABARAIN, R.V.A.
GENTILI, N.S.
GOLDSCHMIDT, A.E.
HERSCOVICH DE PAHISA, M.H.
JAPAS, M.L.
KRIKSCIKAS DE BLANCO, E.K. de
LESK, J.H.
LIBERMAN, S.J.*
MAROTO, A.J.G. (Jefe de Departamento)
MEICHTRY DE TORRES, E.M.
MOURE, J.A.
OLMEDO, A.M.
PAHISA, J. (Jefe de División "Química Bajo Radiación")**
PASSAGGIO, S.I.
PIACQUADIO, N.H.
REGAZZONI, A.E.
ROZENBERG DE PATTIN, C.
SCHULMAN DE SAMETBAND, P.
URRUTIA, G. A.

* Jefe de División "Química Bajo Radiación" a partir de 18-6-80.

** Pasó a prestar servicios Plantas Químicas desde el 18-6-80.

B.- Investigadores Visitantes

BATES, R. University of Florida, Departament of Chemistry (U.S.A.)
FRANCK, E.U. Universitat Karlsruhe-Institut fur Physikalische Chemie.
 (Alemania).
HIRNING, H. Kraftwerk Union AG (Alemania).
KELLAND, D.R. M.I.T. National Magnet Laboratory (U.S.A.)
LE SURF, J. London Nuclear Decontamination (Canadá)
LISTER, D. Atomic Energy of Canada Ltd (Canada).
MAJITEVIC, E. Clarkson College of Technology (U.S.A.).
PAPESCH, R. Krafwerk Union AG (Alemania).
ROZENBERG, J. Commissariat de l' Energie Atomique Saclay (Francia).
WILHELM, J.G. Kernforschungszentrum (Alemania).

C. Becarios

BERCOVICH, E.J.
GILARDONI, B.A.
ROZENWASSER, E.D.

D.- Técnicos

FILLERIN, A.G.
DE TITTO, N.M.
HELZEL GARCIA, L.J.
LAROTONDA, R.M.
LUCERO, J.R.
MARINOVICH, H.
POSADAS, E.
RIESGO, J.G.
SALVADOR, A.C.
TRAMONTINI, L.C.

E.- Asistentes de laboratorio

COSTAS. S.R.

KRUGER, G.M.

MENA DE ORELLANO, O.B.

STEVANI, H.D.

F.- Secretarias

GANCEDO DE PEÑA, H.Z.

STEINER, S.E.

PUBLICACIONES DEL DEPARTAMENTO "QUIMICA DE REACTORES"

A.- Trabajos publicados o aceptados durante el período 1979-1980.

- Solvation Effects on the Kinetics of Diamine Replacement in Pentacyano (α - ω diamine) ferrate (II) Complexes.
N.E. Katz, M.A. Blesa, J.A. Olabe y P.J. Aymonino.
J. Chem. Soc. Dalton Trans.: 1978 (1963).
- The Sodium Phosphate-Ammonia Equilibrium in Aqueous Solutions at 25°C.
E.E. Krikscikas de Blanco, R.J. Fernández Prini, A.J.G. Maroto y C. Rozenberg de Pattin.
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.: 18 (1979) 751.
- Electrochemical Testing of the Protective Power of Zinc Rich Paints.
R.J. Fernández Prini and S. Kapusta.
J. Oil Col. Chem. Assoc.: 62 (1979) 93
- The Composition of Anodically Formed Iron Oxide Films, A Comment.
A.M. Olmedo.
J. Electrochem. Soc. (1979) 2167.
- Equilibrio líquido vapor del sistema agua-metanol-glicerina.
R. Crovetto y E.O. Timmerman.
An. Asoc. Quím. Arg. 67 51 (1979).
- Aqueous Solution of Litium Hydroxide at Various Temperatures Conductivity and Activity Coefficients.
H. Corti, R.J. Fernández Prini y R. Crovetto.
J. Solution Chem. 8 879 (1979).
- A comment on the composition of anodically formed iron oxide films.
A.M. Olmedo.
J. Electrochem. Soc. 126 2167 (1979).
- The Synthesis of Corrosion Products for Simulation Studies.
A.J.G. Maroto, M.A. Blesa, A.E. Regazzoni y G.A. Urrutia.
British Nuclear Energy Soc. 1980 171.

- Properties of the Borate Ion in Dilute Aqueous Solutions.
H. Corti, R. Crovetto y R.J. Fernández Prini.
J. Chem. Soc. Faraday I 76 2179 (1980).
- Química de Reactores y Sistemas Auxiliares.
M.A. Blesa, R.J. Fernández Prini y A.J.G. Maroto
IPEN-CNEA 1980.
- Colloidal Interactions on the Composition and Morphology of
Synthetic Magnetites Obtained by Different Routes.
A.J.G. Maroto, M.A. Blesa, S.I. Passaggio y A.E. Regazzoni.
British Nuclear Energy Soc. 1980 177.
- The Mechanism of the Reactions of Pentacyanonitrosylferrate (II)
with Ammonia and Ethilendiamine.
N.E. Katz, M.A. Blesa, J.A. Olabe y P.J. Aymonino.
J. Inorg. Nucl. Chem. 42 581 (1980).
- Química Inorgánica-Curso Teórico-Práctico.
S. Baggio, M.A. Blesa y H. Fernández.
Tercera Edición, Editorial El Ateneo (1980).
- Estudio experimental del efecto de amoníaco en el tratamiento de
bajo fosfato.
E.Kriksikas de Blanco, R. Fernández Prini, A.J.G. Maroto y C.
Rozenberg de Pattin.
Actas de la VII Reunión Científica de la AATN (Imp.1980).
- Estudio químico y termodinámico del sistema secundario del Reac-
tor RA-3.
R. Fernández Prini, A. Lapadula, S.J. Liberman, A.J.G. Maroto, J.
A. Moure y D. Parkansky.
Actas de la VII Reunión Científica de la AATN (Imp.1980) pág. 89/93.
- Disolución de óxidos de hierro. Parte I-Disolución de magnetita
con ácido tioglicólico.
H.S. Isaurralde, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto.
Actas de la VII Reunión Científica de la AATN (Imp.1980) pág. 95/99.
- Estudios comparativos de polvos de UO_2 .
H. Alzabet, J.A. Barbero, A. Gladchteín, M. Villegas y O. Crista-
llini.
Actas de la VII Reunión Científica de la AATN (Imp.1980) pág. 175/182

- Dosimetría química de neutrones térmicos.
J. Pahissa Campá, M.H. de Pahissa, A. Goldschmidt y R.V.A. Gabarain.
Actas de la VII Reunión Científica de la AATN (Imp.1980) pág. 247/256.

- Investigación de los radicales libres inducidos por radiación en el polietileno.
M.H. de Pahissa, L.C. Tramontini y L.C. de Ferraro.
Actas de la VII Reunión Científica de la AATN (Imp.1980) pág. 541/548.

- Determinación del perfil de quemado de los elementos combustibles de la Central Nuclear en Atucha.
J. Pahissa Campá, R.V.A. Gabarain, L.C.A. Tramontini, A.E. Goldschmidt y N. Pieroni.
Actas de la VII Reunión Científica de la AATN (Imp. 1980) pág. 549/553.

- Control de productos de degradación de resinas en el circuito primario de centrales nucleares.
X A.A. Suñer, H.S. Isaurralde, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto.
Actas de la VII Reunión Científica de la AATN (Imp.1980). pág.1/5

- Análisis de los depósitos de los sellos de las bombas principales (QF) de la Central Nuclear Atucha.
✓ L.J. Helzel García, A.A. Klekl, M.A. Blesa, J.G. Riesgo, F. Roumiguere y J. Magallanes.
Actas de la VII Reunión Científica de la AATN (Imp. 1980) pág. 7/11.

- Deposición de partículas de óxidos metálicos sobre superficies modelo de interacciones de dobles capas.
X S.I. Passaggio, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto.
Actas de la VII Reunión Científica de la AATN (Imp.1980) pág.41/45.

- Determinación de concentración absoluta de crud en el circuito primario de la Central Nuclear Atucha.
✓ L.J. Helzel García, J.G. Riesgo, J.A. Barbero, M.A. Blesa, R.J. Fernández Prini y A.J.G. Maroto.
Actas de la VII Reunión Científica de la AATN (Imp.1980) pág.47/53.

- Examination of an explosively welded interface by scanning electron microscopy.
A.M. Olmedo.
Practical Metallography 17, 137 (1980).

- Mobilities and Ion Pairing in LiB(OH)_4 and NaB(OH)_4 . Aqueous Solutions. A conductivity Study.
H. Corti, R. Crovetto y R. Fernández Prini.
J. Solution Chem. 9 627 (1980).

- The epoxi chromate coating: Electric and Membrane Properties.
C.D'Alkaine, C. García, H. Corti y D. Gómez.
J. Oil Col. Chem. Assoc. 63 23 (1980).

- The Application of electron diffraction Technique to the Study of thin Films on Iron.
A.M. Olmedo.
Practical Metallography 17 78 (1980).

- A Rejoinder: Le Chatelier's Principle and the Prediction of the effect of temperature on Solubilities.
R.J. Fernández Prini.
J. Chem. Education (Aceptado para su publicación).

- Some observations on the Composition and Morphology of Synthetic Magnetites Obtained by Different Routes.
A.E. Regazzoni, G.A. Urrutia, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto.
J. Inorg. Nucl. Chem. (en prensa).

- Protective Organic Coatings: Membrane Properties and Performance.
H. Corti, R. Fernández Prini y D. Gómez.
Prog. Organic. Coatings (en prensa).

- Microestructure of welded regime in seam welded and resistance welded zircaloy-4 tubing.
R.A. Bordoni y A.M. Olmedo.
J. of Materials Science (en prensa).

- Análisis comparativo del comportamiento de tubos de generador de vapor y del Control Químico del Secundario de la Central Nuclear en Atucha.
R. Fernández Prini, A.A. Klekl, A.J.G. Maroto y F. Roumiguere.
Energía Nuclear (en prensa).

- Solubilidad de Gases en Agua a Alta Temperatura.
R. Crovetto, R. Fernández Prini y M.L. Japas.
Energía Nuclear (en prensa).

- The Aqueous Chemistry of Sulphite and Aminopentacyanonitrosylferrate (II) Iron.
E.B. Borghi, M.A. Blesa, J.A. Olabe y P.J. Aymonino.
J. Inorg. Nucl. Chem. (en prensa).
- A simple device for the continuous registering of gas flow.
L.J. Helzel García, J.A. Barbero y E.C. Baumgartner.
J. Chem. Ed. (en prensa).
- The reaction of Cysteine with Pentacyanonitrosylferrate (II) Iron.
P.J. Morando, E.B. Borghi, L.M. de Schteingart y M.A. Blesa.
J. Chem. Soc. (Dalton Tran) (en prensa).
- The Lower Temperature Range of the Wustite Stability Field.
J.A. Barbero, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto.
Z. Phys. Chem. (en prensa).
- Tesis Doctoral: Fenómenos de Transporte en Soluciones Concentradas de Poliestirensulfonato de Forma iónica Mixta Sodio-Cesio.
H. Corti.
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales-Universidad de Buenos Aires (1980).

B. - Trabajos Presentados a Congresos

IV Reunión Latinoamericana de Electroquímica y Corrosión, Venezuela, Febrero, 1980.

- Estudio de Soluciones Acuosas de LiOH a varias temperaturas.
H.R. Corti, R. Crovetto y R.J. Fernández Prini.

Sixth International Congress of Radiation Research, Japón, Mayo, 1980.

Boron-10 Burn-up Determination Using Chemical Dosimeter in Nuclear Power Plant.
J. Pahissa, M.H. de Pahissa y R.V.A. Gabarain.

- Behaviour of the Polyethylene under High Intensity Radiation Field.
M.H. de Pahissa, J. Pahissa y L.C. de Ferraro.

VIII Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear. II Encuentro Latinoamericano. Buenos Aires, Noviembre, 1979.

- Preparación de Magnetita de Tamaño de Partícula Uniforme.
M.A. Blesa, A.J.G. Maroto, A.E. Regazzoni y G.A. Urrutia.
- Propiedades Electrocinéticas del Dióxido de Circonio en Agua.
A.E. Regazzoni, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto.
- Estudio Radioquímico de Depósitos de Diversas Zonas del Circuito Primario de la Central Nuclear en Atucha.
E.C. Baumgartner, M.A. Blesa, A.N. Fernández, y L.J. Helzel García.
- Evaluación del mezclado Refrigerante-Moderador en la Central Nuclear en Atucha.
F. Roumiguere y G.A. Urrutia.
- Características químicas de las resinas aniónicas de intercambio iónico de grado nuclear.
R.J. Fernández Prini, J.R. Lucero, J.A. Moure y A.C. Salvador.
- Estudio de la Respuesta del sistema de limpieza a los cambios químicos en el circuito primario de la Central Nuclear en Atucha.
M.A. Blesa, R. Fernández Prini, A.A. Klekl, A.J.G. Maroto y F.M. Roumiguere.
- Aplicación de resinas de intercambio iónico para la concentración de boro en soluciones acuosas.
M.I.C. Casas, G.N.B. de Salas y M.H. de Pahissa.
- Análisis comparativo del comportamiento de tubos de generadores de vapor y el control químico del secundario de la Central Nuclear en Atucha.
R. Fernández Prini, A.A. Klekl, A.J.G. Maroto y F.M. Roumiguere.

- Filtración de suspensiones acuosas de magnetita a través de lechos granulares de grafito a temperatura ambiente.
R. Barbieri, E.K. de Blanco, R. Grosso y S.J. Liberman.
- Determinación de la relación B^{10}/B^{11} en el circuito primario de Centrales Nucleares.
J. Pahissa, M.H. de Pahissa, R.V.A. Gabarain y L.C.A. Tramontini.
- Solubilidad de gases en agua a alta temperatura.
R. Crovetto, R. Fernández Prini y M.L. Japas.
- Aparato para determinar trazas de oxígeno en gases y líquidos
R. Fernández Prini, J.A. Barbero y L.J. Helzel García.
- Determinación de conductividades de electrolitos a alta presión y temperatura.
R. Crovetto, N. Gutiérrez e I. Petragalli.
- Diseño y construcción de un integrador para un espectrómetro de resonancia paramagnética.
B.A. Gilardoní.

II Congreso Argentino de Fisicoquímica (Carlos Paz, Córdoba, septiembre 1980.

- La Cinética de la Reacción Heterogénea de Hidracina con Cromato de Bario.
M.A. Blesa, E. Baumgartner, R. Larotonda, J.H. Lesk y A.J.G. Maroto.
- Estudios de la Wustita Mediante Técnicas Electroquímicas de Estado Sólido.
J.A. Barbero, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto.
- Influencia de la temperatura sobre las interfaces Oxido Metálico-Agua.
M.A. Blesa, A.J.G. Maroto y A.E. Regazzoni.

- Estudio Cinético de la Reacción de Iodo con Isonicotinoilhidracida.
I.A. Funai y M.A. Blesa.
- Influencia de la Carga del Ligando en la Cinética de Acuación de Iones Pentacianoligandoferrato (II).
P.J. Morando y M.A. Blesa.
- Utilización de electrodos de Pt, H_2 (g) y de Hg (l), OHg (crist)/OH⁻ para estudios termodinámicos de soluciones acuosas a altas temperaturas.
H. Corti, D. Laría y R. Fernández Prini.
- Determinación de constantes de disociación de ácidos y bases débiles por un método simple empleando electrodos sensibles a iones.
R. Bates, R. Fernández Prini y C. Rozenberg de Pattin.
- Solubilidad en gases nobles en H_2O y D_2O en el rango de temperaturas entre 300 y 600 K.
M.L. Japas, R. Crovetto y R. Fernández Prini.
- Propiedades del ion borato en soluciones acuosas diluídas.
H. Corti, R. Crovetto y R. Fernández Prini.
- Conductividad de soluciones acuosas de electrolitos en el rango de presiones entre 0,1 y 60 MPa.
R. Crovetto y R. Fernández Prini.

XV Sesiones Químicas Argentinas (Tucumán) Septiembre 1980.

- La Reacción de la Cisteína con el Ion Pentacianonitrosilferrato (II).
P.J. Morando, E.B. Borghi, L.M. de Schteingart y M.A. Blesa.
- Parámetros de Activación de la Reacción del Nitroprusiato con Amoniaco en Medio Acuoso.
S. Puntarulo, A.H. Roy, P.J. Morando y M.A. Blesa.

- La adsorción de Acido Bórico sobre Oxidos Metálicos en Suspensión Acuosa.
A.E. Regazzoni, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto.
- Influencia de la Interacción Superficial en el Depósito de Magnetita en Filtros de Grafito.
R. Barbieri, E.J. Bercovich, E.K. de Blanco y S.J. Liberman.

International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems (Bournemouth, Inglaterra) Octubre 1980.

- The Synthesis of Corrosión Products for Simulation Studies.
A.J.G. Maroto, M.A. Blesa, A.E. Regazzoni y G.A. Urrutia.
- Colloidal Interactions on the Deposition of Magnetite Particles on the Fuel Elements Surface.
A.J.G. Maroto, M.A. Blesa, S.I. Passaggio y A.E. Regazzoni.

IX Reunión Científica de la AATN (Bariloche) Noviembre 1980.

- Formación de Oxidos en Aceros a Alta Temperatura.
A.M. Olmedo, M. Villegas, R. Crovetto y H. Corti.
- Deposición de Partículas de Crud sobre los Elementos Combustibles: Modelo para flujos turbulentos con barrera de potencial.
G.A. Urrutia, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto.
- Aplicación del Ciclaje Fisicoquímico en la Descontaminación de la Central Nuclear en Atucha.
A.J.G. Maroto, M.A. Blesa, R. Fernández Prini, G.A. Urrutia, J. Recalde, F.R. Roumiguere, A.A. Klekl y P. Eppenstein.
- Evaluación del desgasificador de la Central Nuclear en Atucha.
M.A. Blesa, A.A. Klekl, A.J.G. Maroto, J.G. Riesgo, F. Roumiguere y G.A. Urrutia.

- Evaluación del Sistema de Muestreo del Medio Primario en la Central Nuclear en Atucha.
J.G. Riesgo, F. Roumiguere y G.A. Urrutia.
- Efecto de la Granulometría del lecho y Morfología del Depósito en la Filtración de Magnetita a través de Lechos Granulares de Grafito.
R. Barbieri, E.J. Bercovich y S.J. Liberman.
- Determinación de la Eficiencia de Retención del Sistema TC de la C.N. Atucha.
M.A. Blesa, R. Fernández Prini, L.J. Helzel García, A.J.G. Maroto, F. Roumiguere y G.A. Urrutia.
- Influencia de Variables Operacionales en los Fenómenos de Transferencia de Gases Disueltos en el Reactor de la Central Nuclear en; Atucha.
G.A. Urrutia.
- Estudio Experimental de la Deposición de Oxidos de Hierro sobre la Superficie de los Elementos Combustibles.
S.I. Passaggio, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto.
- Adsorción de Cobalto por Productos de Corrosión Sintéticos.
M.A. Blesa, R.M. Larotonda, A.J.G. Maroto y A.E. Regazzoni.
- Análisis de la Microestructura y Soldaduras de Zircaloy-4 en Vainas de Elementos Combustibles.
R. Bordoni y A.M. Olmedo.
- Determinación de Productos Moleculares en la Radiólisis del Agua y Soluciones Acuosas.
M.H. de Pahissa, R.V.A. Gabarain, J. Pahissa Campá, D.A. Clein, A. E. Goldschmidt y L.C.A. Tramontini.

C.- Publicaciones Internas

- Especificaciones de reactivos de Centrales Nucleares- I.-
Hidróxido de Litio.
M.A. Blesa, R. Fernández Prini y A.J.G. Maroto.
CNEA-IN.QR. C-5 (1979).

- Control de Productos de Degradación de resinas en el Circuito
Primario de Centrales Nucleares.
A.A. Suñer, H.S. Isaurralde, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto.
CNEA-IN.QR. C-6 (1979).

- Determinación de la Concentración Absoluta de Crud en el Sistema
TV de la Central Nuclear en Atucha.
L.J. Helzel García, J.G. Riesgo, J.A. Barbero, M.A. Blesa, R.
Fernández Prini y A.J.G. Maroto.
CNEA-IN.QR. C-7 (1979).

- Solubilidad de productos de Fisión Gaseosos en el Medio Refrige-
rante a Distintas temperaturas.
R. Crovetto y R. Fernández Prini.
CNEA-IN.QR. C-8 (1979).

- Propuesta para Descontaminar la Central Nuclear en Atucha.
M.A. Blesa, R. Fernández Prini y A.J.G. Maroto.
Departamento Química de Reactores-Buenos Aires (1979).

- Curso de Formación en Areas Básicas para el desarrollo de proyec-
tos Nucleoeléctricos. Química de Reactores-Módulo I.
M.A. Blesa, R. Fernández Prini y A.J.G. Maroto.
CNEA - AC.8 Agosto 1979.

- Curso de Formación en Areas Básicas para el Desarrollo de Proyec-
tos Nucleoeléctricos. Química de Reactores-Módulo II.
M.A. Blesa, R. Fernández Prini y A.J.G. Maroto.
CNEA AC/9 1979.

- Curso de Formación en Areas Básicas para el Desarrollo de Proyec-
tos Nucleoeléctricos. Química de Reactores-Módulo III.
M.A. Blesa, R. Fernández Prini y A.J.G. Maroto.
CNEA AC/25 1979.

- High Temperature Filtration. Experimental Program for Measurements at the Isar BWR Plant.
S.J. Liberman y N. Henzel.
Kraftwerk Union, Erlangen October 1979.
- Informe Progresivo I y II de la Propuesta para Descontaminar la Central Nuclear Atucha.
Informe Confidencial CNEA-DI-1/80, 240 pág.
- Descontaminación de la Bomba QF01 de la Central Nuclear en Atucha.
Informe Reservado CNEA-DI-4/80.
- Solubilidad de Gases Nobles.
R. Crovetto y R. Fernández Prini.
CNEA-465 (1980).

ASESORAMIENTOS Y SERVICIOS DEL DEPARTAMENTO "QUIMICA
DE REACTORES".

A.- Dirección de Centrales Nucleares.

Central Nuclear Atucha I.

- Estudio de factibilidad de métodos de descontaminación.
- Estudio de factibilidad de descontaminación por el método de ciclaje físicoquímico (CQF).
- Descontaminación por el método CFQ durante una parada programada.
- Descontaminación de la bomba principal del sistema primario QF01D01.
- Determinación de la composición y estructura de productos de corrosión depositados y suspendidos.
- Determinación de la eficiencia de retención de partículas del sistema de limpieza TC en función del tamaño y composición radioquímica.
- Medición periódica de la concentración absoluta de crud en el sistema primario.
- Estudio sobre el sistema de limpieza del circuito primario.
- Asesoramiento sobre la composición y características de los filtros a cartucho del sistema TC.
- Relevamiento dosimétrico de zonas inaccesibles durante la operación en la Central.
- Solubilidad de gases en el fluido refrigerante.
- Estudio del proceso de transferencia de gases en el sistema primario.
- Evaluación del sistema de muestreo líquido del primario TV01.
- Evaluación del sistema de tratamiento de efluentes líquidos TR3.

- Asesoramiento para optimizar desde el punto de vista químico el funcionamiento de los generadores de vapor.
- Implementación de un programa de computación para el control del tratamiento químico del circuito primario.
- Características de resinas aniónicas de intercambio iónico grado nuclear y ensayos para establecer calidades comparativas.
- Empleo de resinas de intercambio iónico para tratamiento de residuos líquidos.
- Desarrollo de un equipo para determinar contenido de oxígeno en gases o líquidos.
- Diseño y construcción de un sensor de concentración de D_2 en el refrigerante.
- Construcción de un horno a emplear en el tren de detección de carbono-14 gases.

Central Nuclear Embalse.

- Asesoramiento sobre la composición de materiales plastificantes.

Central Nuclear Atucha II.

- Participación en el análisis de ofertas.
- Evaluación de la propuesta de KWU para el condensador.

B.- Gerencia de Desarrollo

- Método de limpieza del recipiente a emplear en el reactor RA-6.
- Asesoramiento técnico al CEAP en lo que se refiere a la planta de tratamiento de agua.
- Estudio sobre los lechos mixtos de resinas del sistema de purificación del RA-3.

D.- Departamento Plantas Químicas. Gerencia de Procesos Químicos.

- Cálculo de la producción de hidrógeno, por radiólisis en los tanques de decaimiento de productos de fisión.
- Asesoramiento sobre materiales plásticos a emplear en cañerías de transporte de líquidos radioactivos e impermeabilización de celdas calientes.

SEMINARIOS DEL DEPARTAMENTO "QUIMICA DE REACTORES

KELLAND, D.R.	"High Magnetic Field Gradients and Particulate Control".
LISTER, D.H.	"Chemistry in CANDU" (Serie de Conferencias).
ROZENBERG, J.	"Reactor Water Chemistry Research and Development in France". (Serie de Conferencias).
FRANCK, E.U.	"Aqueous Solutions at High Pressure and Temperature". (Serie de Conferencias).
HIRNING, H.	"Chemical Decontamination".
PAPESCH, R.	
BATES, R.G.	"Problems of Single Ion Activity".
MATIJEVIC, E.	"Program in the Science of Dispersions at Clarkson College". "Colloid-Chemical Aspects of Corrosion".
LE SURF, J.	"Reactor's Decontamination".

CURSOS Y CONFERENCIAS DICTADAS POR EL DEPARTAMENTO "QUIMICA DE REACTORES".

- "Química de Reactores" en el "Curso de Formación en Areas Básicas para el Desarrollo de Proyectos Nucleoeléctricos". Atucha. Sept-Oct. 1979. Dirección Centrales Nucleares.
- "Aspectos Químicos en Centrales Nucleares de Potencia". CNEA (CAE). Curso de Seguridad Nuclear. Oct. 1979. Gerencia de Seguridad y radioprotección.
- "Química de Reactores y Sistemas Auxiliares". Instituto Peruano de Energía Nuclear. Lima (Perú). Oct-Dic. 1980. Dirección de Proyectos Internacionales.
- "Compatibilidad de Materiales en Centrales Nucleares de Potencia". Curso de Seguridad Nuclear. CNEA (CAE). Oct. 1980. Gerencia de Seguridad y Radioprotección.
- "Conferencias Para Perfeccionamiento Docente". Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires. Olavarría. Mayo 1980. Comisión de Investigadores de la Provincia de Buenos Aires.

