

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO 1	AÑO 1984

PROPIEDADES SUPERFICIALES DE PARTICULAS DE CRUD SINTETICO

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

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

* Departamento Química de Reactores-Gerencia de Investigaciones-C.N.E.A.

Introducción

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

En dichos trabajos se puntualizó que esta deposición de partículas de óxidos metálicos sobre las vainas de los elementos combustibles era, según los modelos más corrientes en uso, una etapa esencial en la generación de los radionucleídos que contribuyen al aumento de los campos de radiación en la planta⁶⁻¹³.

En vista del papel que juega la magnetita en la corrosión de los aceros al carbón en condiciones reductoras¹⁴, y en la composición del crud de la Central Nuclear Atucha I, los trabajos anteriores se refirieron esencialmente a las interacciones entre dicho óxido de hierro y el dióxido de circonio. Los estudios se realizaron a temperatura ambiente, si bien ya se había comenzado a reunir información para tratar el fenómeno en condiciones más próximas a las de operación de un reactor nuclear de potencia¹⁵.

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

- 1) Extender la validez del modelo a condiciones de temperatura superiores a la ambiente, para lo cual se ha buscado determinar los parámetros que caracterizan la interfaz magnetita-agua a temperaturas más elevadas.
- 2) Analizar las variaciones que introduce en dichos parámetros la sustitución parcial de iones hierro (II) por cobalto (II); en la red de magnetita. Estos estudios son de importancia, ya que el ⁵⁹Co, que genera el ⁶⁰Co por activación, se encuentra aso-

ciado a la magnetita. La primera etapa de dicha sustitución consiste en la adsorción, y los cambios que produce esta adsorción en la interacción de la magnetita con los elementos combustibles, ya han sido estudiados^{15,16}. En la etapa siguiente, el cobalto se incorpora hidrotérmicamente a la red de magnetita¹⁷, y los cambios superficiales que se producen son descriptos en este trabajo.

Experimental

Preparación del crud sintético

Se sintetizaron ferritas de Co de distinta estequiometría según el método que se basa en la transformación oxidativa que sufre el óxido ferroso hidratado $\text{Fe}(\text{OH})_2$ por acción de los iones nitrato, del aire, o aún de la propia² agua¹⁸⁻²⁰.

La técnica consistió en disolver las proporciones adecuadas de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua a ebullición con N_2H_4 al 0,12%, precipitar luego una mezcla de óxidos hidratados por⁴ agregado de NH_3 , y por último agregar NaNO_3 manteniendo la ebullición con agitación durante 30 minutos.

Las ecuaciones químicas se muestran en la Tabla II.

Las muestras fueron lavadas varias veces con HNO_3 0.1M, y luego con agua bidestilada hasta pH constante. Finalmente se secaron a 70°C.

En la preparación se usaron drogas de grado analítico y agua bidestilada.

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

Caracterización de la superficie

Se midieron las movilidades electrocinéticas a 25°C en función del pH del medio con un citoferómetro Karl Zeiss provisto de una celda termostatzada^{2,3}.

Las ferritas fueron suspendidas en agua bidestilada, desoxigenada, el pH fue ajustado con HCl o NaOH y se dejaron equilibrar toda la noche antes de medir. Las densidades superficiales de carga se midieron por titulación potenciométrica, según las técnicas desarrolladas con anterioridad³.

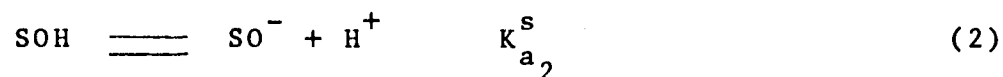
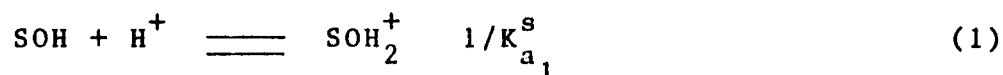
Tratamiento de datos

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

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

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

Las curvas de trazo continuo corresponden al modelo de Stumm²¹. En dicho modelo la generación de cargas sobre la superficie de óxidos se debe a dos reacciones fundamentales:



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

$$\sigma = B\{|SOH_2^+| - |SO^-|\} \quad (3)$$

Haciendo un balance de masa para las especies tenemos

$$|SOH|_T = |SOH_2^+| + |SOH| + |SO^-| \quad (4)$$

donde $|SOH|_T$ representa la cantidad total de sitios ionizables, valor que se termina experimentalmente.

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

$$K_{ai}^s = K_{ai}^{int} e^{zF\psi_0/2,3RT} \quad (5)$$

donde ψ_0 es el potencial superficial cuya relación con σ_0 está dada a través de la capacidad C.

$$C = \sigma_0 / \psi_0 \quad (6)$$

Por medio de un programa computacional que combina las seis ecuaciones anteriores, se construyeron las curvas teóricas de σ_0 versus pH usando los valores experimentales de las constantes de equilibrio. Dichos valores se obtuvieron graficando $\log K_{a1}$ y $\log K_{a2}$ versus σ_0 y extrapolando a $\sigma_0 = 0$.

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

La concordancia entre el modelo y los datos experimentales se muestra en las Figuras 1, 2 y 3.

Los resultados de la Tabla III señalan que la superficie de magnetita se vuelve más acídica al aumentar la temperatura; esta tendencia muestra un paralelismo en la variación de pK_w (producto iónico) del agua, tal como se muestra en la Figura 4. Como consecuencia, es posible estimar en condiciones de reactor, los valores de pK_{a1} y pK_{a2} que se dan en la Tabla IV y con ellos trazar las curvas de σ_0 versus pH y ψ_d versus pH para dicha temperatura. Con esos valores se puede calcular el comportamiento coloidal de las partículas de crud, para representar la dependencia con el pH del fenómeno de deposición de crud sobre los elementos combustibles.

Para comprender la importancia de la sustitución de hierro (II) por otros iones (II) en dicho fenómeno, se sintetizaron las ferritas de cobalto presentadas en la Tabla I y se determinaron las curvas correspondientes de densidad de carga superficial y movilidad electrocinética en función del pH. Se obtuvieron así los valores incluidos en la Tabla V de punto de carga cero ($\sigma_0 = 0$) y punto isoeléctrico ($\xi = 0$). Las diferencias entre ambos valores son explicables parcialmente por las dificultades experimentales; más importante es la aproximada constancia de ambos valores en casi todo el rango de composición. Esto indica que los valores de bibliografía^{2,2} son erróneos y que todas las predicciones hechas para la deposición de magnetita sobre los elementos combustibles son válidas para las ferritas de cobalto. Conclusiones análogas se alcanzaron recientemente para las ferritas de níquel^{2,3}.

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

Tabla I

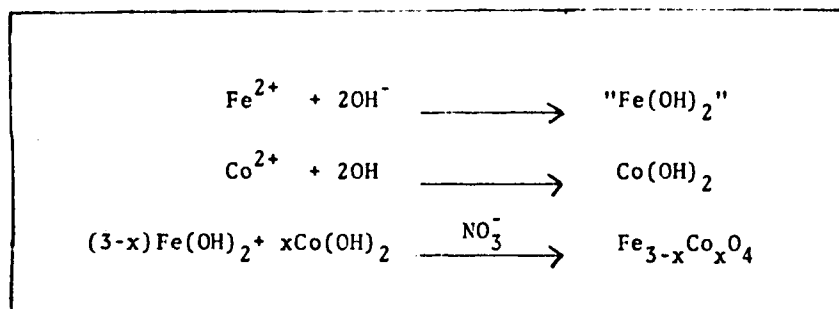


Tabla II

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

Tabla III

T (K)	KNO ₃	pK _{a1} ^{int}	pI _{a2} ^{int}	p.z.c.
553	10 ⁻³ M	3.20	7.32	5.26

Tabla IV

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

Tabla V

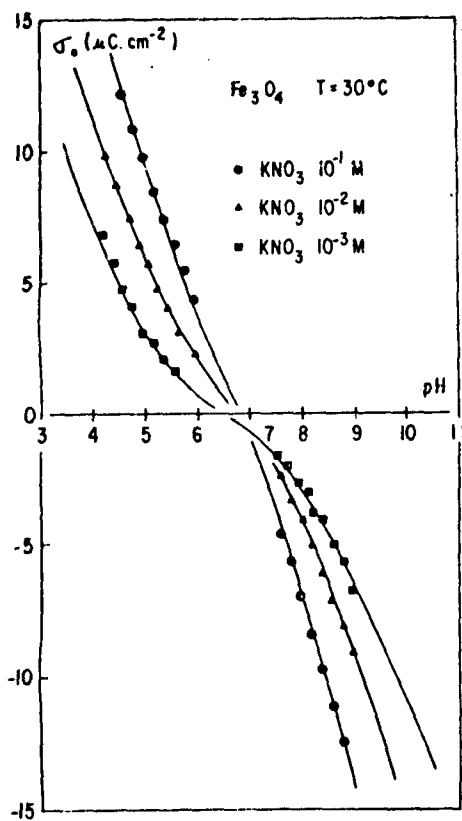


Figura I

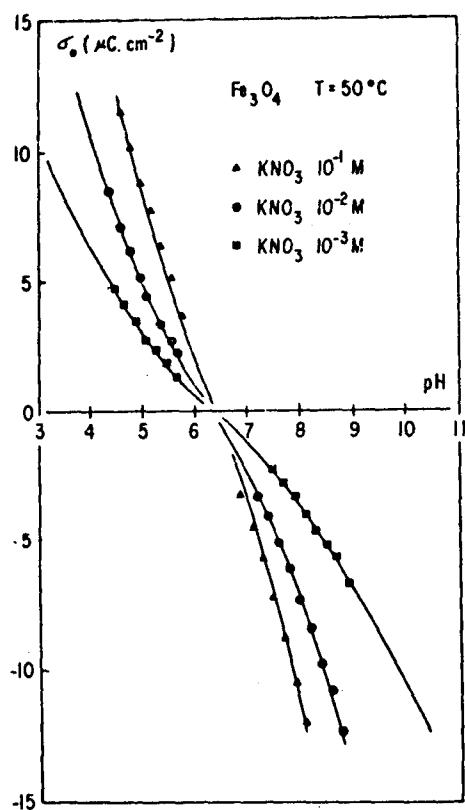


Figura II

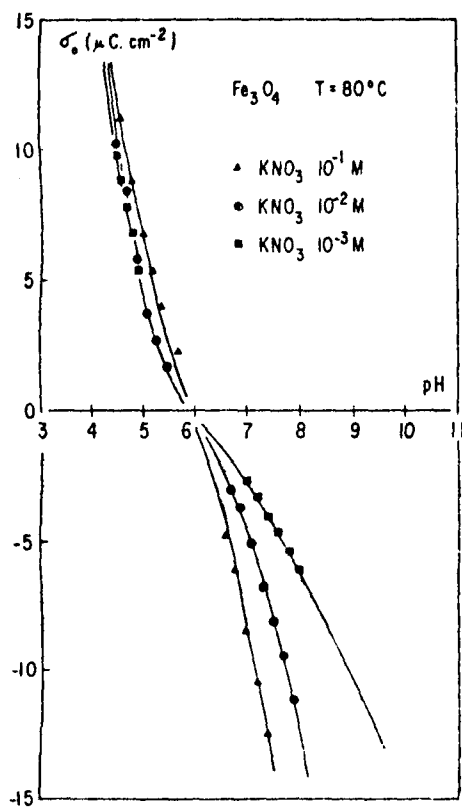


Figura III

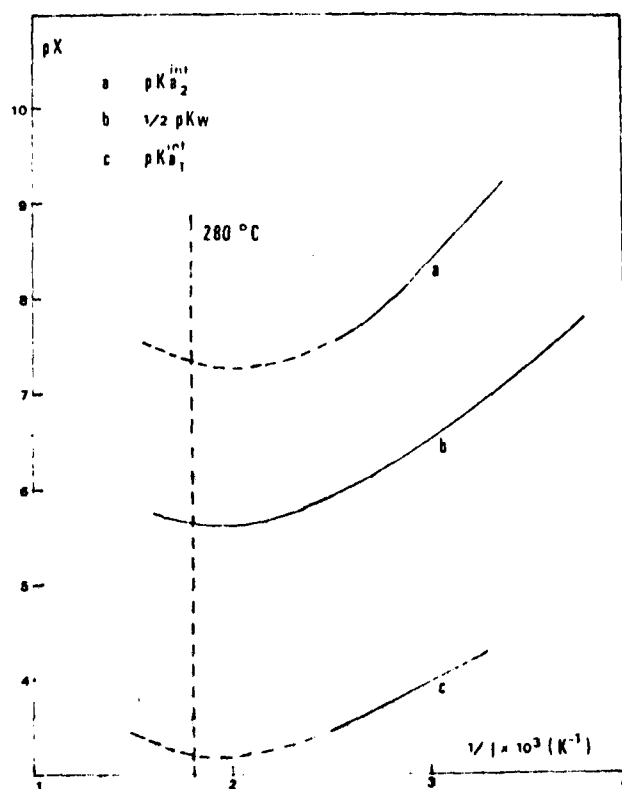


Figura IV

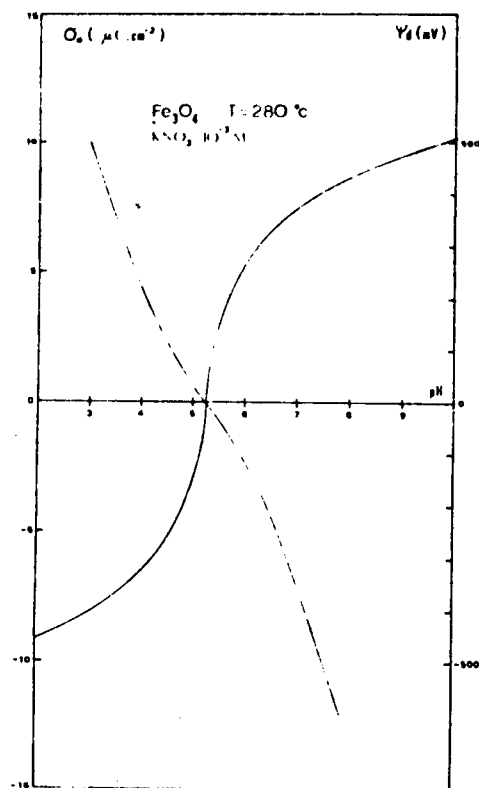


Figura V

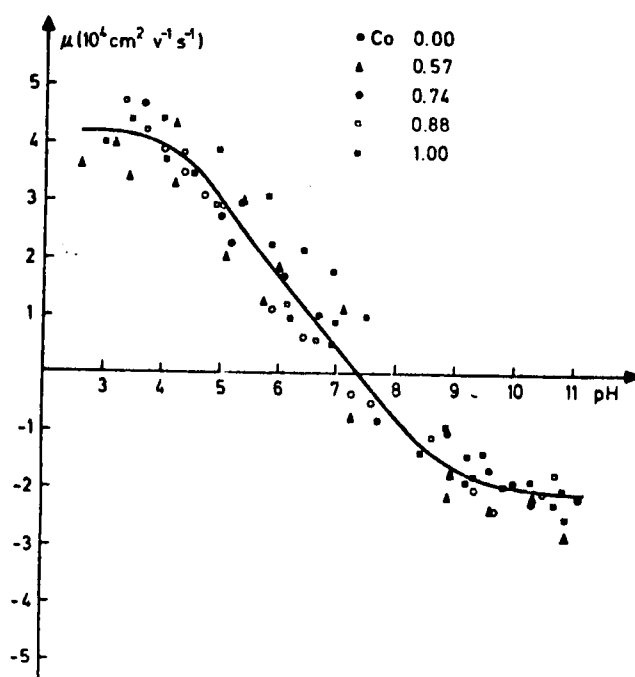


Figura VI

REFERENCIAS

- 1.- S.I. Passaggio, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto; Actas de la VII Reunión Científica de la A.A.T.N., pág. 41 (1978).
- 2.- A.J.G. Maroto, M.A. Blesa, S.I. Passaggio y A.E. Regazzoni; en "Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems.2", Editor: British Nuclear Energy Society, pág. 177 (1980).
- 3.- A.E. Regazzoni, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto; VIII Reunión Científica de la A.A.T.N., Buenos Aires (1979).
- 4.- G.A. Urrutia, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto; IX Reunión Científica de la A.A.T.N., Bariloche (1980).
- 5.- S.I. Passaggio, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto; IX Reunión Científica de la A.A.T.N., Bariloche (1980).
- 5b.- M.A. Blesa, R.M. Larotonda, A.J.G. Maroto y A.E. Regazzoni; IX Reunión Científica de la A.A.T.N., Bariloche (1980).
- 6.- K.A. Burril; Canad.J. Chem. Eng. 55, 54 (1977).
- 7.- C.C. Lin, C.R. Pav, J.S. Wiley y W.R. Dehollander; en "Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems.2", Editor: British Nuclear Energy Society, pág. 311 (1980) y referencias allí citadas
- 8.- D.H. Lister; en "Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems.2", Editor: British Nuclear Energy Society, pág. 263 (1980).
- 9.- H.P. Hermansson y J. Arvesen en "Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems.2", Editor: British Nuclear Energy Society, pág. 251 (1980).
- 10.- G.L. Horwath, M. Snellman y E.G. Ramo; en "Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems.2", Editor: British Nuclear Energy Society, pág. 235 (1980).
- 11.- R.S. Rodliffe y F.A. Means, Informe RD/B/N4525 (CEGB), 1979.
- 12.- T. Iwahori, T. Mizuno y H. Koyama; Corrosion 35 345 (1979).
- 13.- F.D. Nicholson y J.V. Sarbutt; Corrosion 36, 1 (1980).
- 14.- E.C. Potter y G.M. Marm, 2nd Int. Congress on Metallic Corrosion, NACE, Houston, Texas, pág 872 (1966).

- 15.- M.A. Blesa, A.J.G. Maroto y A.E. Regazzoni; II Congreso Argentino de Fisicoquímica, Carlos Paz (1980).
- 16.- M.A. Blesa, R.M. Larotonda, A.J.G. Maroto y A.E. Regazzoni enviado para su publicación.
- 17.- A.R. Gainsford, M.J. Sisley, T.W. Swaddle y P. Bayliss; Canad. J. Chem. 53, 12 (1975).
- 18.- M.A. Blesa, A.J.G. Maroto, A.E. Regazzoni y G.A. Urrutia; VIII Reunión Científica de la A.A.T.N., Buenos Aires (1979).
- 19.- A.E. Regazzoni, G.A. Urrutia, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto; J. Inorg. Nucl. Chem., 43 1489 (1981).
- 20.- A.J.G. Maroto, M.A. Blesa, A.E. Regazzoni y G.A. Urrutia; en Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems. 2", Editor British Nuclear Energy Society, pág. 171 (1980).
- 21.- W. Stumm, C.P. Huang y S.R. Jenkins; Croat.Chem.Acta, 42 223 (1970); L. Siigg y W. Stumm; Colloids and Surfacec 2, 101 (1981).
- 22.- S. Kittaka y T.Morimoto; J.Coll. Interf. Sci. 75, 398 (1980).
- 23.- A.E. Regazzoni; comunicación personal.