

C. N. E. A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº	AÑO
9	1987

00.87.04
(03.87.00)
CNEA NT - 40/87

Departamento Química de Reactores

Informe de Actividades
1985 - 1986

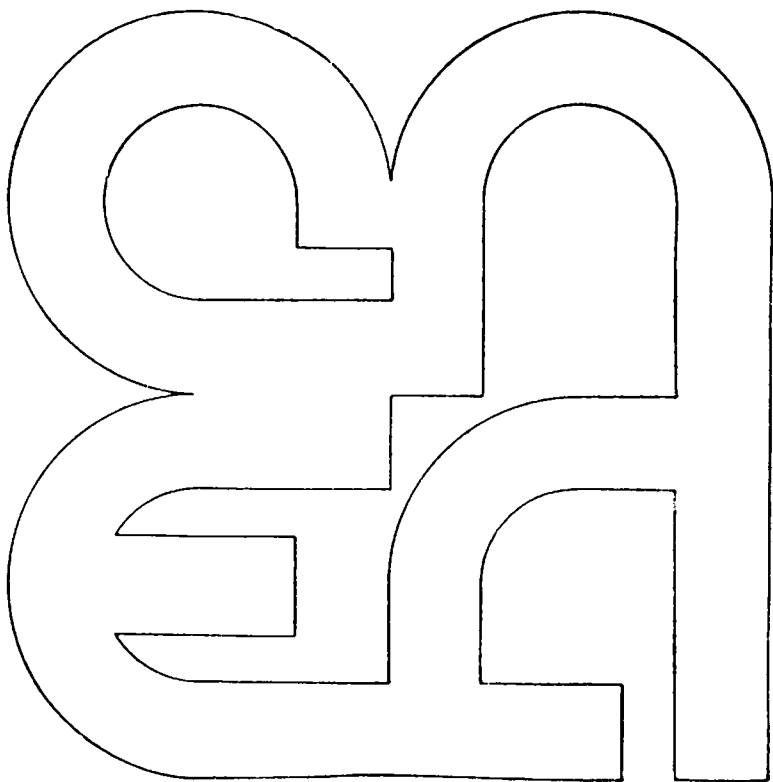
República Argentina

Comisión Nacional
de Energía Atómica

Dirección de
Investigación y Desarrollo

Gerencia de
Investigaciones

Buenos Aires
Diciembre 1987



Departamento Química de Reactores

Informe de Actividades
1985 - 1986

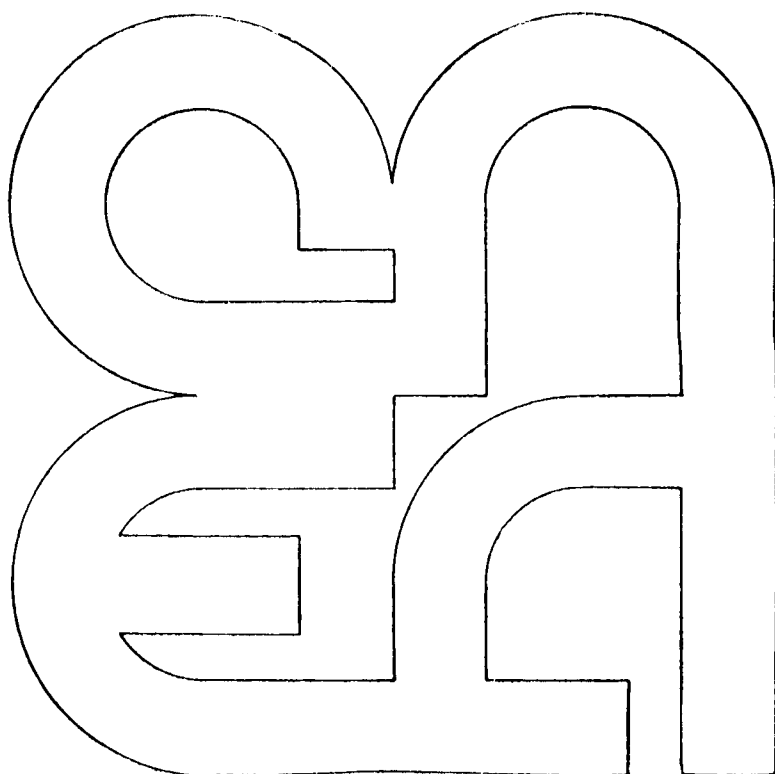
República Argentina

Comisión Nacional
de Energía Atómica

Dirección de
Investigación y Desarrollo

Gerencia de
Investigaciones

Buenos Aires
Diciembre 1987



INTRODUCCION

El Departamento Química de Reactores fue creado el 9 de junio de 1979. Con este quinto "Informe de Actividades celebramos sus primeros diez años de existencia.

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

Seguimos convencidos que los servicios sólo pueden realizarse si se sustentan con una infraestructura de excelencia en el área de investigación orientada por lo que continuamos prestando mucha atención a esta faceta de nuestra actividad.

Los trabajos de investigación orientada realizados por el Departamento han posibilitado profundizar el conocimiento de diversas áreas y mejorar la prestación de servicios que creemos que han alcanzado un nivel de competencia internacional.

Paralelamente, estamos convencidos que el área de asesoramiento y prestación de servicios ha logrado un grado de madurez tal que justifica su ampliación y sería deseable que nuestra experiencia se transfiera a las centrales eléctricas convencionales como también al mercado internacional.

Para poder concretar esta ambiciosa meta, necesariamente debe instrumentarse una nueva estructura jurídica y operativa que permita volcar el desarrollo tecnológico alcanzado en un marco económico-financiero competitivo.

A fines de 1986 empezamos a mudar parte del Departamento al nuevo edificio "Sala de Montaje". Esperamos que en poco tiempo podamos iniciar la construcción del Sector "C" en el predio de la Gerencia de Investigaciones lo que permitirá optimizar el funcionamiento del Departamento terminando con la separación física existente en la actualidad.

Quiero agradecer en nombre del personal del Departamento y el mío propio el continuado apoyo que hemos tenido del Sr. Director de Investigación y Desarrollo, Dr. Mario Mariscotti, del Sr. Gerente de Investigaciones, Dr. Rómulo Cabrini, y la colaboración de diversos sectores de la Gerencia de Investigaciones, Gerencia de Desarrollo y Procesos Químicos y resaltar que la mayoría de los trabajos realizados en planta, fue sólo posible gracias a la colaboración de la Dirección de Centrales Nucleares y especialmente del personal de CNA I, CNA II, CNE y el SPC, como así también de ENACE S.A.

Quiero agradecer también el esfuerzo realizado por la Dra. Sara J. Liberman que tuvo a su cargo la tarea editorial, a las Sras. Susana Steiner e Hilda Gancedo que prepararon el manuscrito, al Sr. Antonio Binda responsable de la impresión, y a todo el personal que trabajó en la preparación de los resúmenes.

Dicho esfuerzo intenta reflejar, aunque sea en parte, el trabajo realizado por el Departamento durante los dos últimos años.

A.J.G. Maroto.

INDICE

		página
1	TERMODINAMICA DE DISOLUCION DE GASES SIMPLES EN AGUA.....	1
2	SOLUBILIDAD DE GASES INERTES EN ETILENGLICOL....	8
3	SOLUBILIDAD DE DIOXIDO DE CARBONO EN AGUA A ALTA TEMPERATURA Y PRESION.....	16
4	ESTUDIO EXPERIMENTAL DE EQUILIBRIO SOLIDO-FLUIDO SUB Y SUPERCRITICO.....	23
5	ESTUDIO COMPARATIVO ENTRE RESULTADOS TEORICOS Y OBTENIDOS MEDIANTE SIMULACION NUMERICA PARA ELECTRONES SOLVATADOS.....	28
6	TEORIA GRUPAL DE ELECTROLITOS: COEFICIENTE OSMOTICO, ASOCIACION Y REDISOCIACION EN ELECTROLITOS 2:2.....	29
7	PREDICCION DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD EN MEZCLAS DE ELECTROLITOS MEDIANTE LA APROXIMACION ESFERICA MEDIA.....	36
8	CONDUCTIVIDAD DE MEZCLAS DE ELECTROLITOS.....	42
9	MEDIDAS ABSOLUTAS DE pH A ALTA TEMPERATURA UTILIZANDO ELECTRODOS DE CIRCONIA.....	52

10	DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE CLORUROS EN AGUAS DE ALTA PUREZA.....	58
11	RADIOLISIS DE SOLUCIONES DE ACIDO BORICO EN AGUA LIVIANA Y PESADA.....	64
12	UN PROCEDIMIENTO COMBINADO PARA CALCULAR CONSTAN- TES DE EQUILIBRIOS MULTIPLES EN SOLUCION.....	73
13	ESTIMACION DEL EFECTO DEL MEDIO SOBRE LAS CONSTAN- TES DE EQUILIBRIO DE PROCESOS IONICOS.....	79
14	UN MODELO PARA LA DISOLUCION DE OXIDOS METALICOS POR ACIDOS FUERTES.....	80
15	DISOLUCION ACIDA DE MAGNETITA EN PRESENCIA DE $\text{Fe}(\text{CN})_5^{4-}$ isonic 5	86
16	UN MODELO PARA LA DISOLUCION REDUCTIVA DE OXIDOS DE HIERRO.....	92
17	DISOLUCION REDUCTIVA DE MAGNETITA POR SOLUCIONES CONTENIENDO EDTA Y Fe (II).....	100
18	COMPORTAMIENTO DE OXIDOS DE HIERRO EN SOLUCIO- NES DE TIOCIANATO.....	108
19	ESTUDIO COMPARATIVO DE LA DISOLUCION REDUCTIVA DE MAGNETITA EN PRESENCIA DE SURFACTANTES IONICOS.	109
20	FOTODISOLUCION DE OXIDOS DE HIERRO: I. MAGHEMITA EN SOLUCIONES DE EDTA.....	117
21	TRANSFERENCIA DE ELECTRONES A TRAVES DE PELICULAS DE POLIELECTROLITOS ADSORBIDOS SOBRE LA SUPERFI- CIE DE OXIDOS METALICOS.....	125

22	TRANSFORMACIONES DE FASE DE OXIDOS, OXOHIDROXIDOS Y OXIDOS HIDRATADOS DE HIERRO EN MEDIOS ACUOSOS.	126
23	IMPLEMENTACION DE UN PROGRAMA DE AJUSTE ROBUSTO DE DATOS EXPERIMENTALES, CON METODOS NO LINEALES, PARA ESTUDIOS DE REACCIONES EN ESTADO SOLIDO....	127
24	SINTESIS DE FERRITAS DE MORFOLOGIA PREDETERMINADA	130
25	LA INTERFAZ DIOXIDO DE CIRCONIO/SOLUCIONES ELEC- TROLITICA. LIMITACIONES DEL MODELO DE SITIOS DE UNION.....	133
26	LA INTERFAZ OXIDO METALICO/ SOLUCION DE ANIONES COMPLEJANTES MONOVALENTES.....	135
27	INTERACCION ENTRE ARCILLAS EN SUSPENSION ACUOSA Y ESPECIES SOLUBLES DE HIERRO (III).....	137
28	TERMODINAMICA DE DISOLUCION DE S_{Mo}^2 EN AGUA EN UN AMPLIO RANGO DE TEMPERATURA Y SU EFECTO EN LA CORROSION DE ACEROS INOXIDABLES.....	139
29	ESTUDIO DE COMPARBILIDAD GALVANICA.....	148
30	CARACTERISTICAS ELECTROQUIMICAS DE LOS OXIDOS FORMADOS HIDROTERMICAMENTE SOBRE ACEROS INO- XIDABLES.....	159
31	CARACTERIZACION MEDIANTE SEM Y XPS DE OXIDOS DE HIERRO CRECIDOS HIDROTERMICAMENTE SOBRE HIERRO Y ACERO INOXIDABLE.....	165
32	ACEROS AUSTENITICOS CON DISTINTO GRADO DE DEFOR- MACION: SU RESPUESTA A LA DESCONTAMINACION.....	172

33	TRATAMIENTO DE RESIDUOS DE MEDIANA ACTIVIDAD ORIGINADOS EN PROCESOS DE DESCONTAMINACION DE COMPONENTES MAYORES.....	178
34	SINTESIS Y COMPORTAMIENTO TERMICO DE UNA SERIE DE PENTACIANOLIGANDOFERRATO (II).....	186
35	LA INTERACCION DE METILVIOLOGENO CON POLIELECTROLITOS ANIONICOS. UN ESTUDIO A TRAVES DEL "QUENCHING" DE FLUORESCENCIA.....	191
36	LA DESHIDRATACION TOPOTACTICA DEL ACIDO 11-AMINO-UNDECANOICO DIHIDRATADO (11-AUD) EN FASE SOLIDA.	195
37	DESCOMPOSICION TERMICA DE FORMIATO FERRICO.....	196
38	ADITIVOS PARA USO DE HIDRACINA COMO SECUESTRANTE DE OXIGENO EN CENTRALES NUCLEARES.....	200
39	CRITERIOS DE EVALUACION DE IMPUREZAS LIBERADAS AL MEDIO POR LECHOS DE RESINAS DE GRADO NUCLEAR Y TECNICO. ESTUDIO COMPARATIVO.....	207
40	RETENCION DE CO ₂ MEDIANTE RESINAS ANIONICAS FUERTES.	210
41	ANALISIS DEL COMPORTAMIENTO DE RESINAS ANIONICAS DEBILES Y MODERADAMENTE DEBILES PARA EL SISTEMA DE LIMPIEZA DEL CIRCUITO MODERADOR C.N.E.....	212
42	ENSAYO COMPARATIVO ENTRE LABORATORIOS SOBRE MUESTRAS DE CARBON ACTIVADO IMPREGNADO PARA FILTROS DE CENTRALES NUCLEARES.....	214
43	RETENCION DE OXIDOS DE HIERRO EN LOS FILTROS TC DE LA CNA I.....	217

44	ESTUDIO PRELIMINAR PARA MEJORAR LA EFICIENCIA DE LOS SISTEMAS DE LIMPIEZA EN CNA 1. AUMENTO DEL TIEMPO DE RESIDENCIA DE PARTICULAS COLOIDALES DE "CRUD" EN EL CIRCUITO PRIMARIO POR AGREGADO DE DISPERSANTES.....	224
45	RECUPERACION DE PLATA DE LOS ANILLOS DEL TAPON DE CIERRE DE LOS CANALES DE REFRIGERACION.....	230
46	ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES DEL GD^{+3} EN CONDICIO- NES DEL MODERADOR DE LA C.N.E.....	236
47	NO ESTEQUIOMETRIA DE D_2 Y D_2 EN EL MODERADOR DE CNE: FORMACION DE D_2O	243
48	ESTUDIOS SOBRE RELLENO DE LA COLUMNA DE ENRIQUE- CIMIENTO DE D_2O EN CNE Y LOS OXIDOS DESPRENDIDOS.	250
49	ENSAYO DE UN SISTEMA EN ESCALA PLANTA PILOTO PARA LA RETENCION DE ^{14}C EN LA CNA II.....	261

APENDICE

PERSONAL.....	266
PUBLICACIONES.....	270
ASESORAMIENTOS Y SERVICIOS.....	284
CONVENIOS.....	286
SEMINARIOS.....	287
CURSOS Y CONFERENCIAS.....	289
PROYECTOS MECANICOS.....	291

1. TERMODINAMICA DE DISOLUCION DE GASES SIMPLES EN AGUA

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

La descripción del proceso de disolución de gases apolares sencillos en agua en condiciones ambientes, ha tenido gran importancia en el desarrollo de las ideas sobre comportamiento típicamente acuoso^{1,2}. Entre otros conceptos desarrollados en base a dicha información experimental, se encuentran los conceptos de hidratación hidrofóbica y de interacción hidrofóbica. Debido a que no existen otros fluidos con propiedades intermedias entre el H_2O y los fluidos típicamente no acuosos, resulta de particular interés el estudio del comportamiento de estos sistemas binarios sencillos en H_2O y en D_2O en un amplio ámbito de temperatura. Es sabido que la fuerte correlación orientacional que presentan las moléculas de agua disminuye lentamente al aumentar la temperatura, con lo que las propiedades termodinámicas deberían reflejar esta variación en las características intermoleculares, en particular la reorientación de moléculas de solvente que supone la hidratación hidrofóbica.

Las medidas experimentales de solubilidad de gases en H_2O y D_2O ^(3,4), permiten inferir valores de las cantidades termodinámicas involucradas en la disolución hasta unos 473 K.

Se han utilizado dos teorías perturbacionales semiempíricas para describir la variación de potencial químico de los solutos en función de la temperatura. La de Percus-Yevick utiliza como fluido de referencia un fluido de esferas duras⁵. La de Pratt y Chandler utiliza como fluido de referencia al agua real basándose en los datos de difracción de rayos X y de neutrones. Ambos tratamientos utilizan la densidad experimental del agua y tienen como parámetros la fracción de empaquetamiento del solvente ($v = \pi \rho_1^* d_1^3 / 6$) y la relación entre el diámetro del soluto y el solvente.

Debido a la complejidad del fluido agua, no es posible aplicar las teoría perturbacionales desde primeros principios. Por ello se consideró que sólo el diámetro equivalente de esfera dura del soluto (d_2) variaba con la temperatura. Esta dependencia con la temperatura se determinó ajustando con la teoría correspondiente los datos experimentales del potencial químico de los solutos. Para ambas teorías se encuentra para los gases un comportamiento lineal de d_2 con la temperatura como lo ilustra la Fig. 1.

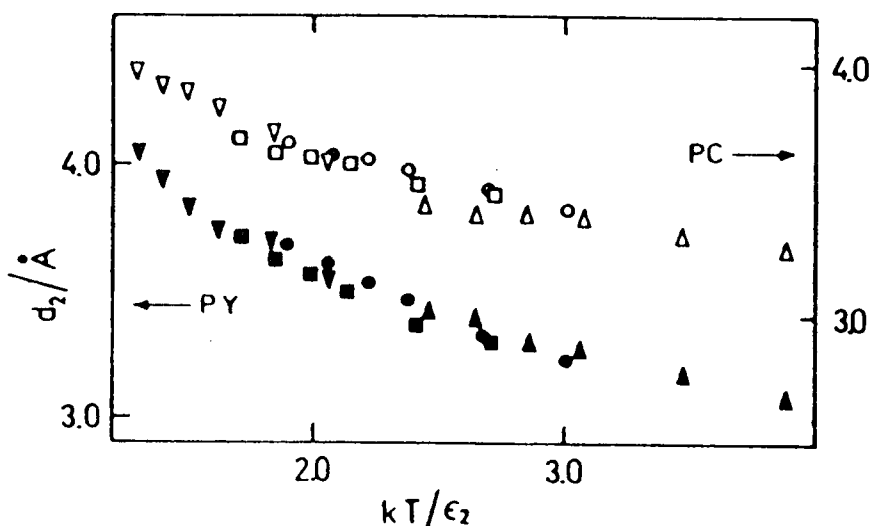


FIGURA 1

Variación de d_2 con la temperatura: símbolos claros, Pratt y Chandler, símbolos negros, Percus-Yevick, Xe, ∇ ; Kr, $\square$; CH_4 ; O; Ar, Δ .

En base a estos resultados fue posible predecir varios efectos que normalmente se han adjudicado a la particular estructura del agua y que se atribuyen muchas veces a la reorientación del solvente necesaria para que exista hidratación hidrofóbica.

El efecto hidrofóbico puede evaluarse en términos de la diferencia de potencial químico para la disolución de una molécula de C_2H_6 com-

parado con el que corresponde a la disolución de dos moléculas de Cl^5 . Esta cantidad puede calcularse en base a los valores de solubilidad determinados experimentalmente. Para estimar la potencialidad del método, hemos utilizado para los solutos valores constantes de d_2 (el valor correspondiente a 298.2 K). La Fig. 2 muestra que tanto la tendencia del potencial químico como la de la entropía es correctamente interpretada por las teorías perturbacionales. Es interesante destacar que de acuerdo al índice de efecto hidrofóbico introducido por Ben-Naim⁵, la interacción hidrofóbica aumenta con el aumento de la temperatura. Esto resulta poco inteligible en términos de efectos estructurales del solvente.

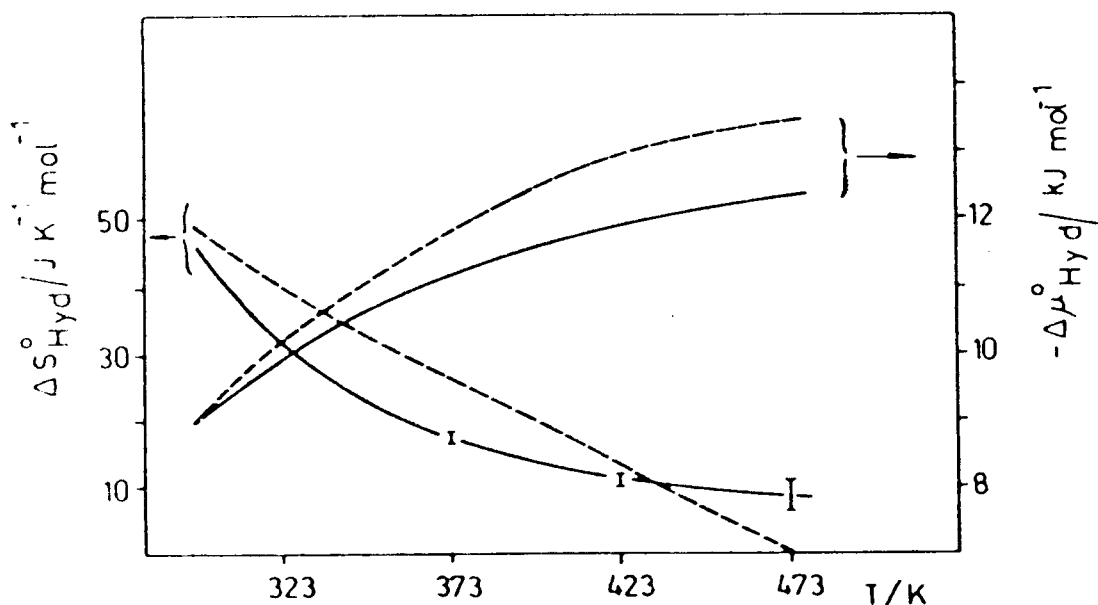


FIGURA 2

$\Delta\mu$ hidrofóbico y ΔS hidrofóbico en función de la temperatura: curvas llenas, experimental; curvas de trazos calculadas con la teoría de Percus-Yevick para d_2 independiente de la temperatura.

Otro proceso que interesa analizar, es la energía libre de transferencia de un soluto de agua liviana a agua pesada. El D_2O es considerado como más estructurado que el H_2O (con mayor correlación orientacional

entre sus moléculas) a pesar de lo cual aún a temperatura ambiente, la solubilidad de los gases no polares es mayor que en H_2O . Un hecho que tampoco resulta de explicación directa con el modelo estructural.

La Fig. 3 muestra los resultados de la energía libre de transferencia en un amplio ámbito de temperatura. Se observa la buena capacidad de la teoría perturbacional para reproducir la tendencia en la variación de potencial químico de transferencia en todo el ámbito de temperatura. Es destacable el hecho que la teoría predice un aumento de esta cantidad por arriba de 400 K, la que aparece corroborada por los datos experimentales, aunque el efecto queda parcialmente oscurecido por el error experimental (ver Fig. 3). Este comportamiento se debería a la forma como varía la densidad relativa (es decir, la relación de fracciones de empaquetamiento) de ambos líquidos con la temperatura.

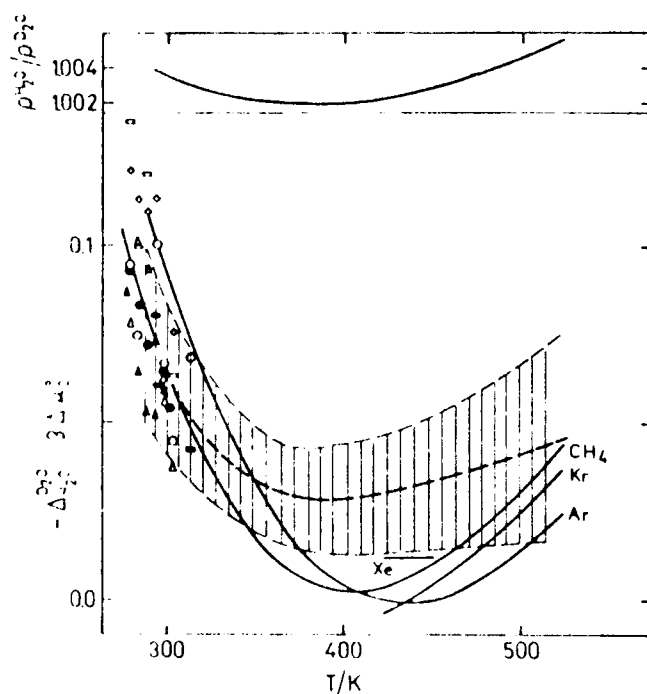


FIGURA 3

Potencial químico de transferencia de solutos gaseosos de H_2O a D_2O como función de la temperatura: curvas llenas, experimental, curvas de trazos gruesos, calculado para Ar con Percus-Yevick; la zona sombreada representa la magnitud del error experimental $\square$, Kr; $\diamond$, Ar; $\circ$, CH_4 y ∇ , C_2H_6 .

Estos resultados indican que no es necesario suponer la existencia de otros procesos, como la reorientación molecular del solvente, para explicar la termodinámica de disolución de gases apolares en agua. El modelo que sugieren los resultados experimentales se basa en que las moléculas de gas se introducen en espacios que no son puntos de la red de moléculas de solvente, sino que están vinculados a las fluctuaciones normales de densidad que tienen lugar en el solvente. Así se considera que el proceso de disolución de gases apolares es dirigido por un cambio de potencial químico muy positivo y una entalpía de disolución negativa o poco positiva (debido a la particular variación de densidad del agua con la temperatura), y no por un fenómeno entrópico.

La Fig. 4 ilustra la función de distribución radial del agua pura y la compara con la de H_2O alrededor de un soluto esfera dura. Puede verse que las funciones de distribución radial para el caso en que el agua se represente por un fluido de esferas duras y para el que utiliza a la propia agua como fluido de referencia, son muy parecidas y a su vez muy distintas de las correspondientes al agua pura. Por ello si comparamos el ambiente que rodea a una molécula central de H_2O con el que rodea a un soluto esfera dura, parecerá que hay una reorientación del solvente. En realidad ambas partículas centrales están situadas en posiciones distintas respecto a la red dinámica que constituye el solvente líquido.

Es muy importante destacar la necesidad de contar con información sobre comportamiento de los sistemas en un amplio ámbito de temperatura para establecer la aplicabilidad de modelos moleculares a procesos que involucren interacciones entre solutos y solventes. Se demuestra que fluidos de referencia constituidos por esferas duras son capaces de reproducir la tendencia de las cantidades termodinámicas de disolución de gases apolares en agua al variar la temperatura siempre que tengan una densidad igual a la densidad experimental del agua.

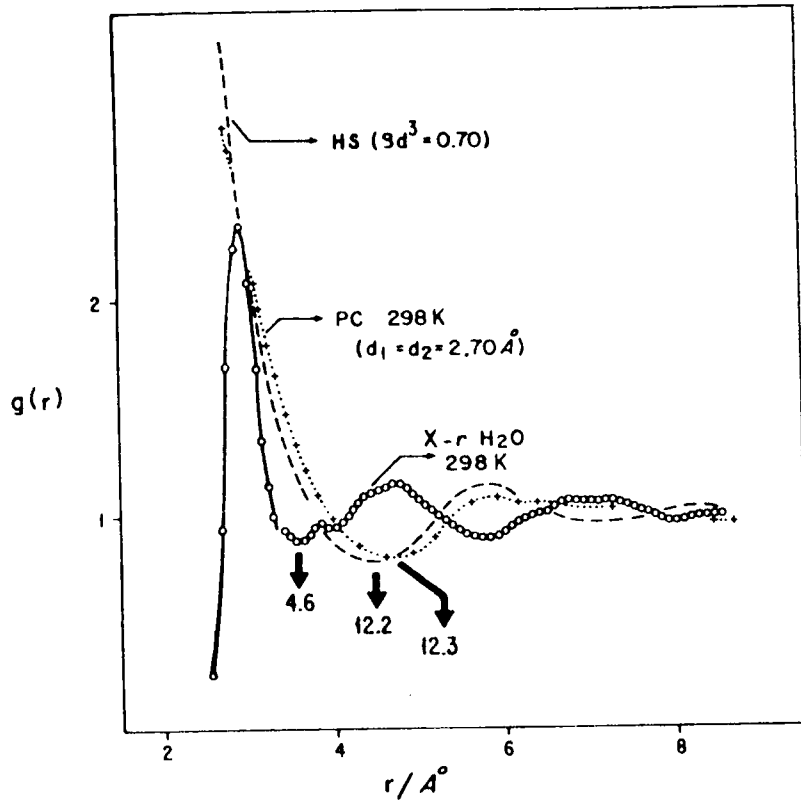


FIGURA 4

Función de distribución radial; O, valores experimentales para agua; --- fluido de esferas duras con $d = 2.70 \text{ \AA}$ y $\rho d_1^3 = 0.70$; -+---, función de distribución radial soluto-agua de acuerdo a la teoría de Pratt y Chandler a 298 K ($d_2 = 2.70 \text{ \AA}$). Se indica el número de primeros vecinos para cada función de distribución.

- 1.- D.D. Ely. Trans. Faraday Soc., 35 1281, 1421 (1939).
- 2.- H.S. Franck y M.W. Evans. J. Chem. Phys. 13 507 (1945).
- 3.- R. Crovetto, R. Fernández Prini y M.L. Japas. J. Chem. Phys., 76 1077 (1982).
- 4.- R. Crovetto, R. Fernández Prini y M.L. Japas. Ber. Bunsenges Phys. Chem. 88 484 (1984).
- 5.- L.R. Pratt y D. Chandler. J. Chem. Phys. 67 3683 (1977).

2. SOLUBILIDAD DE GASES INERTES EN ETILENGLICOL

R. Crowetto, R. Fernández Prini, N.S. Gentili

La termodinámica de disolución de gases simples no polares ha sido de gran importancia para establecer los aspectos que distinguen el comportamiento de solutos en soluciones acuosas y no acuosas^{1,2}.

En esta comunicación se presentan los valores de la solubilidad en etilenglicol de He y Xe a 298,2, 323,2 y 353,2 K y de Ar en el ámbito de 298,2 a 398,2 K. Ya que estamos interesados en la determinación de las propiedades termodinámicas de disolución a partir de los datos de solubilidad, las medidas han sido llevadas a cabo con una precisión mejor del 0,3%.

Experimental

El diseño experimental empleado en este trabajo para determinar las solubilidades de los gases y el procedimiento de medida han sido previamente descriptos³.

No tomamos muestra de la fase gaseosa suponiendo que la fracción molar del solvente era la correspondiente a la presión de vapor de etilenglicol puro dada por⁴

$$\log (p_1^0/\text{Pa}) = 49,6943 - 12,485 \log \left(\frac{T}{\text{K}} \right) - 5325,28 \left(\frac{\text{K}}{T} \right) \quad (1)$$

Se estimó que la incertidumbre introducida por esta simplificación era menor del 0,1% a la máxima temperatura experimental (398 K).

La densidad del solvente fue determinada picnométricamente en función de la temperatura en todo el ámbito experimental, y se encontró que el polinomio

$$(\rho/\text{g cm}^{-3}) = 1,12716 - 6,995 \times 10^{-4} (t/^{\circ}\text{C}) + 1,380 \times 10^{-7} (t/^{\circ}\text{C})^2 - 3,44 \times 10^{-9} (t/^{\circ}\text{C})^2 \quad (2)$$

reproduce la densidad experimental dentro del 0,008%.

El etilenglicol empleado fue Mallinkrodt p.a.. Las temperaturas fueron medidas dentro del 0,1 K. La precisión en las constantes de Henry se estima que es mejor del 0,3%.

Resultados

Las constantes de Henry fueron calculadas con la fracción molar determinada experimentalmente del gas en la solución saturada y la fugacidad del gas de acuerdo a:

$$k_H^{\infty} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} (f_2/x_2) \quad (3)$$

Los valores de la fugacidad del soluto fueron calculados con una ecuación de estado hasta segundo coeficiente de virial despreciando el efecto de etilenglicol en la fase gaseosa.

En las Tablas I y II se dan los valores de k_H^{∞} para los gases medidos. En la Figura I se grafica $\ln(k_H^{\infty}/\text{GPa})$ en función de la inversa de la temperatura para los gases inertes en etilenglicol, junto con los valores para Ar publicados en la literatura^{5,6}. Las Tablas I y II muestran que la reproducibilidad obtenida es consistente con la precisión experimental excepto para He a bajas temperaturas debido a la muy baja solubilidad de este gas.

Los valores de $\ln(k_H^{\infty}/\text{GPa})$ determinados en el presente trabajo para las soluciones de Ar en etilenglicol han sido ajustados a un polinomio en la inversa de la temperatura debido a su conveniente dependencia funcional con la temperatura⁷. El siguiente polinomio

$$\ln(k_H^{\infty}/\text{GPa}) = -4,1199 + 2,62737 \times \frac{10^3\text{K}}{T} - 0,40709 \left(\frac{10^3\text{K}}{T}\right)^2 \quad (4)$$

ha sido utilizado para calcular las propiedades termodinámicas de disolución de Ar en etilenglicol resumidas en la Tabla II. La desviación standard de la ecuación (4) es de 0,28% en k_H^∞ .

Para los otros gases inertes, ya que k_H^∞ ha sido determinado solamente a tres temperaturas, se usó formalmente una ecuación de la forma (4) para ajustar los datos y así obtener una estimación de la entalpía y entropía de disolución.

En estos casos la incertidumbre en las cantidades termodinámicas es mayor y los valores presentados en la Tabla III deben tomarse solamente como indicativo de la magnitud de estos términos.

Discusión

La dependencia de k_H^∞ con la temperatura es similar a la encontrada en agua como se ilustra en la Figura 1, pasa por un máximo a mayores temperaturas a medida que las moléculas del soluto gaseoso aumentan de tamaño. Este efecto es una consecuencia de las interacciones atractivas dispersivas entre el soluto y el solvente que aumentan con el tamaño del soluto.

La Tabla III presenta los valores de $\Delta\mu_2^\infty$, ΔH_2^∞ , y ΔS_2^∞ , las variaciones de las propiedades termodinámicas del soluto al pasar del estado standard de gas ideal a 0,1 MPa a la solución hipotética de fracción molar unitaria con interacciones correspondientes a dilución infinita. Estos valores muestran que los gases no polares tienen propiedades termodinámicas de disolución en etilenglicol que son intermedios entre aquellos en agua y en otros solventes no acuosos, tal como se ilustra para el ΔS_2^∞ en la Fig. 2. ΔS_2^∞ es la cantidad a la que se le ha dado mucho peso en términos del comportamiento estructural de medios acuosos.

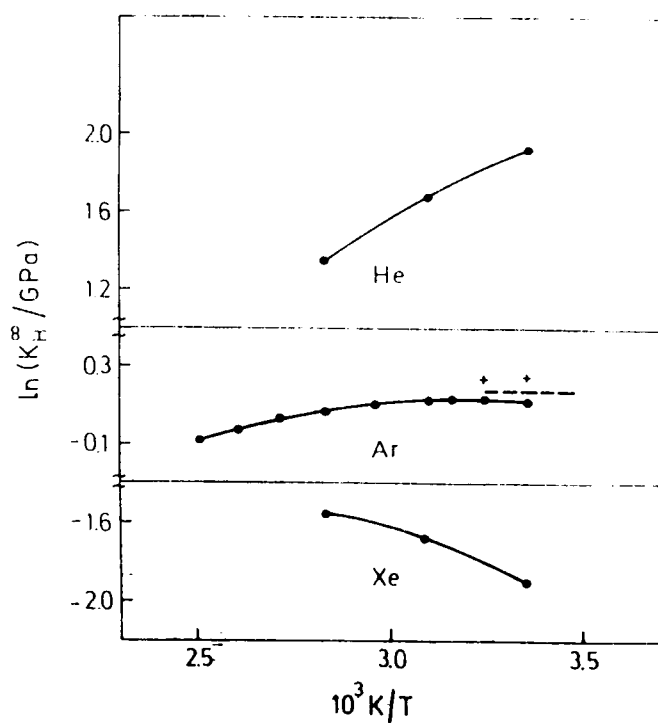


FIGURA 1.- $\ln(k_H^\infty/\text{GPa})$ vs $1/T$ para los gases inertes en etilenglicol

■ y curva llena: presente trabajo.

+ : referencia 5

curva rayada: referencia 6.

FIGURA 2.- Dependencia de ΔS_2^∞ con T para Ar en tres líquidos.

A: Ar- C_6H_6 ⁽⁸⁾

B: Ar-etilenglicol, presente trabajo.

C: Ar- H_2O ^(9,10)

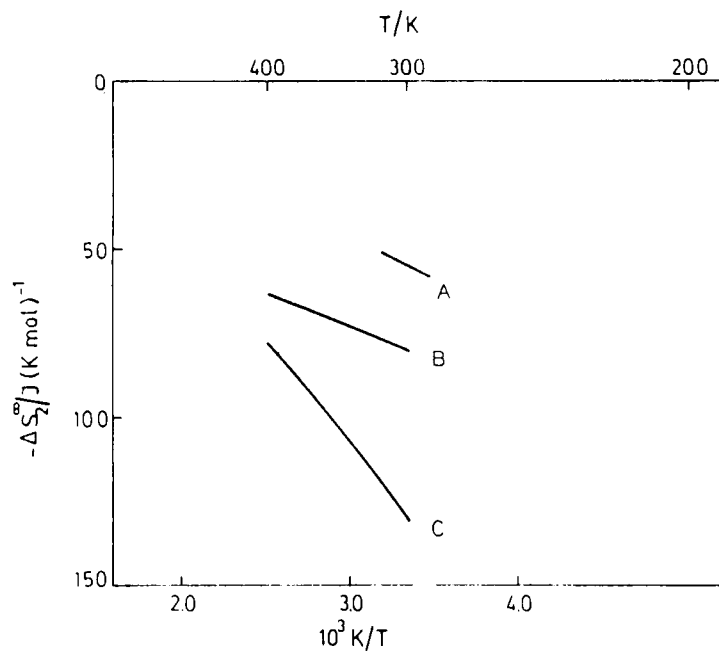


TABLA 1

Constantes de Henry para Ar disuelto en Etilenglicol a diferentes temperaturas

T	$10^4 \cdot f_2$	$10^5 \cdot x_2$	k_H^∞
K	GPa		GPa
298.2	0.7663	6.759	1.133 ₇
	0.7621	6.717	1.134 ₆
			1.134 ₂
308.2	0.7955	6.996	1.137 ₁
	0.8539	7.480	1.141 ₅
			1.139 ₄
316.6	0.7856	6.875	1.142 ₇
	0.8180	7.141	1.145 ₅
			1.144 ₁
322.7	0.8601	7.602	1.131 ₄
	0.8420	7.424	1.134 ₂
			1.132 ₈
337.9	0.9858	8.896	1.108 ₁
353.1	0.8292	7.771	1.067 ₀
	0.8522	7.957	1.071 ₀
	0.8549	7.947	1.075 ₈
			1.071 ₃
368.2	0.8422	8.227	1.023 ₇
	0.8466	8.223	1.029 ₆
			1.026 ₇
383.2	0.8668	8.863	0.978 ₀
398.2	0.8982	9.673	0.928 ₆
	0.8064	8.712	0.925 ₆
			0.927 ₁

TABLA 2

Constantes de Henry para He y Xe disueltos en Etilenglicol a diferentes temperaturas.

T	$10^4 \cdot f_2$	$10^4 \cdot x_2$	k_H^∞
K	GPa		GPa
He-Etilenglicol			
298.2	0.8863	0.13082	6.775
	0.8956	0.13103	6.835
			6.805
323.2	0.9716	0.1798 ₅	5.402
	0.8756	0.1630 ₆	5.370
			5.386
353.2	0.8918	0.2308 ₅	3.863
	0.8934	0.2310 ₇	3.866
			3.864
Xe-Etilenglicol			
298.2	0.6801	4.517	0.1505 ₆
	0.7499	4.944	0.1516 ₈
			0.1511 ₂
323.2	0.7509	4.047	0.1855 ₄
	0.6853	3.689	0.1857 ₇
			0.1856 ₅
353.2	0.7728	3.671	0.2105 ₁
	0.7161	3.400	0.2106 ₂
			0.2105 ₆

TABLA 3

Cantidades termodinámicas de disolución de los gases inertes en Etilenglicol

He-EG					
298.2 K	27.59	323.2 K	29.27	353.2 K	31.01
	6.00		8.97		$\Delta\mu_2^\infty/\text{kJ.mol}^{-1}$
	-72.4		-62.8		$\Delta H_2^\infty/\text{kJ.mol}^{-1}$
					-53.8 $\Delta S_2^\infty/\text{J (mol.K)}^{-1}$
Ar-EG					
	23.14		25.08		$\Delta\mu_2^\infty/\text{kJ.mol}^{-1}$
	-0.87		0.90		$\Delta H_2^\infty/\text{kJ.mol}^{-1}$
	-80.5		-74.8		-69.6 $\Delta S_2^\infty/\text{J (mol.K)}^{-1}$
Xe-EG					
	18.15		20.22		$\Delta\mu_2^\infty/\text{kJ.mol}^{-1}$
	-7.26		-5.31		-2.68 $\Delta H_2^\infty/\text{kJ.mol}^{-1}$
	-87.3		-79.0		-71.2 $\Delta S_2^\infty/\text{J (mol.K)}^{-1}$

- 1.- H.S. Frank y M.W. Evans, J. Chem. Phys., 13, 507 (1945).
- 2.- D.D. Eley, Trans. Faraday Soc. 35 1281, 1421 (1939).
- 3.- R. Fernández Prini, R. Crovetto y N. Gentili. An.Asoc.Quím. Arg. 73, 31 (1985)
- 4.- J.S. McKinley-McKee y E.A. Moelwyn-Hughes, J.Chem. Soc., 838 (1952).
- 5.- J. Gjaldbaek y H. Niemann, Acta Chem. Scand. 12, 1015 (1958).
- 6.- A. Ben-Naim, J. Phys. Chem. 72 2998 (1968).
- 7.- R. Fernández Prini, R. Crovetto, M.L. Japas y D. Laría. Acc. Chem. Res., 18 207 (1985).
- 8.- H.L. Clever, R. Battino, J.H. Saylor y P.M. Gross, J. Phys. Chem. 61 1078 (1957).
- 9.- E. Wilhelm, R. Battino y R.J. Wilcock, Chem. Rev. 77, 219 (1977).
- 10.- R. Fernández Prini y M.L. Japas, J. Chem. Phys. 85 2951 (1986).

3. SOLUBILIDAD DE DIOXIDO DE CARBONO EN AGUA A ALTA TEMPERATURA Y PRESION

R. Crovetto, M.M. De Biasi y R. Fernández Prini.

Dada la importancia práctica de este sistema y la falta de datos confiables de solubilidad de CO_2 en H_2O en un ámbito amplio de temperatura, resulta de interés realizar dicho estudio a alta temperatura y presión.

Además, por ser el CO_2 una molécula simple sin momento dipolar pero con momento cuadrupolar apreciable, y por su capacidad de interactuar con el agua formando puente hidrógeno y de disociarse en solución diluida, presenta gran interés fisicoquímico.

Método Experimental

De los métodos con que cuenta el laboratorio, se utiliza el método sintético previamente descrito. (1), empleando una celda de volumen variable (debido al desplazamiento de un pistón metálico) que permite variar la presión total del sistema isotérmicamente desde la región de coexistencia de dos fases hasta la zona de una fase líquida.

En la Figura 1 se puede ver la celda de equilibración con las modificaciones que se efectuaron para ser operable a 360°C .

Características

- 1-O-ring. Es el cierre móvil de la celda. Dado que su temperatura máxima de trabajo es 210°C , se lo ubica en la parte posterior del pistón (2) y se coloca un refrigerante (3) sobre el cuerpo de la celda.
- 4- A sistema manométrico y compresor manual hidráulico.
- 5- Agitador magnético, protegido con una envoltura de acero inoxidable, del medio corrosivo ($\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$).
- 6- Termocupla.
- 7- A válvula de carga.

Celda de equilibración

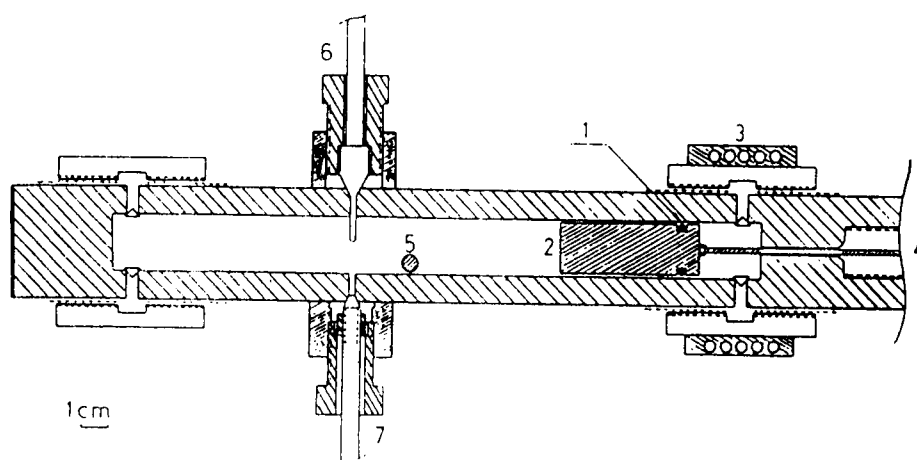


FIGURA 1

La calefacción se realiza por medio de un sistema de resistencias independientes cuya distribución de potencias resulta crítica para lograr una temperatura uniforme en la zona de equilibración.

Para lograr una buena distribución térmica se debe conseguir que la temperatura leída en la termocupla sensora (o sea una temperatura local) y la presión que marca el manómetro de medida, no se modifiquen por sobre el error experimental cuando el sistema se está agitando, respecto de cuando está sin agitación. Por las características del método de cálculo surge la necesidad de conocer el punto en el cual el sistema pasa de bifásico a monofásico (llamado longitud de corte (l_c)), para determinar así el volumen de la fase gaseosa (VG). Esto se obtiene gráficamente, gracias a la diferencia de compresibilidad entre la fase vapor y la fase condensada. Cuando la temperatura de trabajo se acerca a la temperatura crítica del solvente, esta diferencia se hace mínima, limitando conceptualmente la utilización del método sintético.

Resultados

Las ecuaciones de equilibrio entre dos fases son: (para un tratamiento termodinámico completo ver ref.2.)

$$(1-x) f_1^O(T,P) \gamma_1^R(T,x) \exp \int_{P_1}^P \frac{V_1^L}{RT} dP = (1-y) \phi_1(T,P,y) P$$

$$x k_H^\infty(T) \gamma_2^H(T,x) \exp \int_{P_1}^P \frac{V_2^L}{RT} dP = y \phi_2(T,P,y) P$$

1: solvente

2: soluto

x: fracción molar del soluto en fase líquida.

y: fracción molar del soluto en fase vapor.

γ_1^R : coeficiente de actividad para un estado de referencia correspondiente a la ley de Raoult, es decir, $\lim_{x \rightarrow 0} (\gamma_1^R) = 1$

γ_2^H : coeficiente de actividad para un estado de referencia tipo Henry, es decir, $\lim_{x \rightarrow 0} (\gamma_2^H) = 1$

f_i^O : fugacidad. El superíndice o indica componente puro.

$\phi = \frac{f_i}{P_i}$ coeficiente de fugacidad.

V_i^L : volumen parcial molar de i en fase líquida.

Dada la baja concentración del soluto, V_1^L es generalmente tomado como el volumen parcial molar del solvente puro y V_2^L como el volumen parcial molar del soluto a disolución infinita.

Por la misma razón, se considera $\gamma_1^R = 1$ y $\gamma_2^H = 1$.

Con los datos obtenidos experimentalmente (presión total (P), temperatura (T), y volumen de la fase gaseosa (V^G)), y una buena ecuación de estado se obtienen los valores de y_i y ϕ_i , ($i=1,2$). A temperaturas bajas resulta adecuada la ecuación de virial en el volumen hasta el segundo coeficiente (3), pero a alta temperatura esta ecuación diverge utilizándose

entonces la ecuación semiempírica de Peng y Robinson (4) ajustando el coeficiente de mezcla según (5).

Por último, se utilizan valores experimentales para V_2 (6).

Utilizando datos de la primera constante de ionización del ácido carbónico en función de la presión y de la temperatura, (7), se observó que el efecto de la disociación del dióxido de carbono en la fase líquida es menor que el 1% (menor que el error experimental), por lo tanto no es necesario considerarlo en el cálculo de la constante de Henry (k_H^∞).

Los valores obtenidos son:

T(K)	$\ln (k_H^\infty / \text{MPa})$
354.41	6.144
381.10	6.412
400.55	6.422
409.26	6.495
422.24	6.486
498.83	6.351
504.61	6.342
523.37	6.207
555.85	5.963
585.58	5.840

En la Figura 2, pueden observarse los datos obtenidos en el laboratorio ($\bullet$), comparándose con los de otros autores (9, Δ); 10 ($\square$) y 6 (o))

La ecuación de interpolación que se utiliza es del tipo

$$\ln k_H^\infty = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} + \frac{D}{T^3}$$

Siendo válida entre 273 K y 585 K con una dispersión de 2.4%.

Para ello se complementan los datos obtenidos con los de la ref.
8 (■) desde 273 K h 354 K.

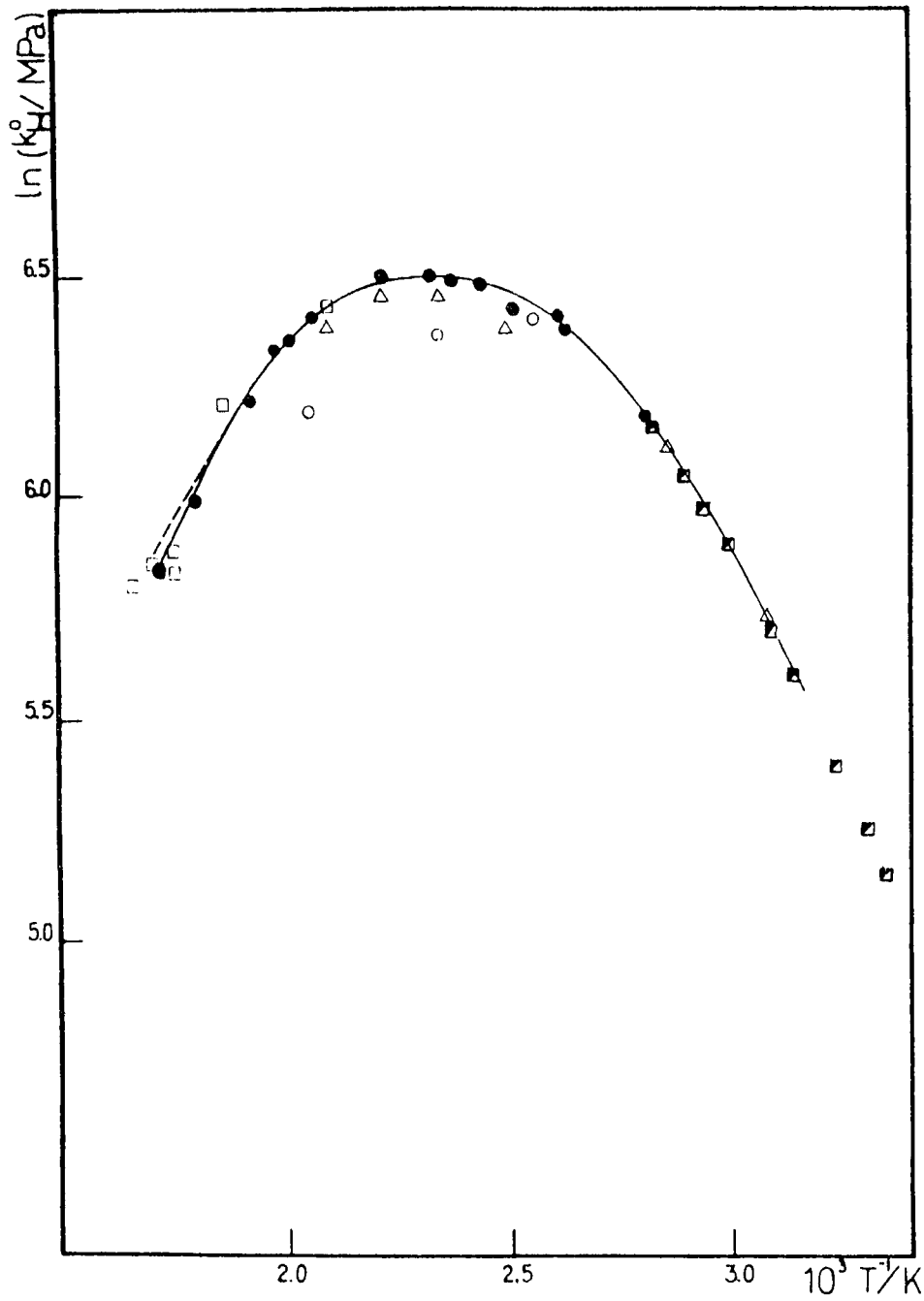


FIGURA 2

Propiedades Termodinámicas

Se calculan derivando la ecuación de interpolación. El cálculo de ΔH_2^∞ , ΔC_{p2}^∞ y ΔS_2^∞ supone realizar $\left. \frac{dx}{dT} \right|_P$ que es $\left. \frac{dx}{dT} \right|_\sigma - \left. \frac{dx}{dP} \right|_T \cdot \left. \frac{dP}{dT} \right|_\sigma$

Por derivación de la ecuación se omite el segundo término que pesa significativamente a alta temperatura, por lo tanto, la aproximación resulta válida hasta 473K.

El cálculo de ΔC_{p2}^∞ se realiza hasta 398.15 K pues la derivación de la interpolación utilizada no concuerda con los datos experimentales a mayor temperatura.

T(K)	ΔH_2^∞ (KJ/M)	ΔS_2^∞ (J/KM)	ΔC_{p2}^∞ (J/KM)
298.15	-21.0	-131.0	170
323.15	-16.6	-117.0	170
348.15	-12.4	-105.4	165
373.15	- 8.3	- 94.2	158
398.15	- 4.5	- 84.2	150
423.15	- 0.8	- 75.2	
448.15	2.6	- 60.3	
473.15	5.8	- 67.3	

Conclusiones

El método así implementado permite acceder a temperaturas relativamente cercanas a T_1^C , siendo posible el estudio de los efectos de la presión sobre la solubilidad, diferenciándose así del otro método con que cuenta el laboratorio.

Se estudió el sistema $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ entre 354 K y 585 K, observándose una buena concordancia entre los datos obtenidos y los datos más confiables de bibliografía.

- 1.- R. Crovetto, R. Fernández Prini y M.L. Japas; Ber. Bunsenges, Phys. Chem. 88, 484 (1984).
- 2.- R. Crovetto, M.L. Japas y R. Fernández Prini, Anales Asoc. Quím.Argentina; 71, 81 (1983).
- 3.- C.E. Vanderzee y N.C. Haas; J. Chem. Thermodynamics; 13, 203 (1981).
- 4.- D.Y. Peng y D.B. Robinson. Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol.15, N^o 1, 59, (1976).
- 5.- B. Roberts y P.R. Tremaine, comunicación personal.
- 6.- S.D. Malinin; Geochem. Int. Vol. 11, N^o 5, 1060 (1974).
- 7.- A.J. Read; J. Solution Chem. Vol. 3, N^o 12, 53 (1975).
- 8.- B. Wilhem, R. Battino y R.J. Wilcock, Chem. Rev, 77, 219 (1977).
- 9.- A. Zawisza y B. Malesinska; J. Chem. Eng. Data, 26, 388 (1981).
- 10.-S.D. Cramer; RI 8706, 19pp (1983).

4. ESTUDIO EXPERIMENTAL DE EQUILIBRIO SOLIDO-FLUIDO SUB Y SUPERCRÍTICO.

M.M. de Biasi, R. Crovetto, D.P. Fernández, R. Fernández Prini, G. Ferreyra y E. Posadas.

Introducción

Se pretende estudiar la termodinámica de sistemas binarios diluidos cerca del punto crítico del solvente. Para llevar a cabo este objetivo es conveniente cubrir con buena precisión experimental un ámbito apreciable de temperaturas y densidades en las zonas sub y supercríticas del solvente con posibilidad de determinar la composición del sistema, para lo que se empleará una técnica espectrofotométrica.

Los sistemas a estudiar serán en primer lugar dióxido de carbono-yodo y xenón-yodo, dado que sus constantes críticas posibilitan la operación en temperaturas no muy elevadas, de fácil acceso para un diseño del que se pretende una buena precisión. Por otra parte la simplicidad de las moléculas facilita la comparación con los resultados que puedan obtenerse por métodos teóricos.

A continuación se presenta el detalle de la celda espectrofotométrica y su equipo auxiliar y se discute su operación junto con algunos datos experimentales preliminares.

Detalle de la Celda

En la Figura A pueden verse los cortes axial y transversal de la celda espectrofotométrica. Esta fue construida en acero inoxidable AISI 316 y diseñada para soportar una presión de 100 MPa con un factor de seguridad de 2. El cierre se produce por deformación de los conos (1) por un lado y la membrana de oro (2) entre las ventanas de zafiro (3) y una

superficie metálica pulida por otro. El mismo se confirmó mediante una prueba hidráulica hasta 60 MPa. El haz de luz pasa axialmente a través de las ventanas, cuya absorbancia en función de la longitud de onda puede verse en el espectro (I) y cuya separación fue medida por medio de una solución de ferricianuro de potasio, encontrándose una longitud óptica de 4,72 mm.

Dentro de la cámara central se dispuso una barra magnética (4) de una aleación especial protegida de la corrosión por un depósito electrolítico de plata y que es agitada por un imán que gira por encima de la celda.

La termostatización se produce por circulación de agua a través del sistema de tubos (5) y la temperatura es medida por dos termistores (6) Siemens K17 de 4 y 10 K Ω m, calibrados contra resistencia de platino. La homogeneidad térmica del sistema fue verificada hasta 0.01 °C.

La celda posee dos salidas (7) que permiten el agregado o remoción del fluido y su volumen, 14.17 cm³, se obtuvo por calibración con mercurio.

Dentro de la cámara del espectrofotómetro, modificada especialmente, fueron dispuestos dos soportes con cuantros puntos de apoyo regulables sobre los que encajan respectivamente cuatro hendiduras practicadas sobre la superficie exterior de la celda, asegurando de este modo su posicionamiento.

Equipo auxiliar y operación

En la Figura B puede verse el esquema de la celda junto con el equipo auxiliar.

La celda (1), soportada fijamente dentro de la cámara del espectrofotómetro Shimadzu UV-210, se conecta a través de la llave (2) y el capilar (3) con el resto del sistema.

El transductor (4), termostatzado y de 0.608 mv/bar calibrado contra una balanza de presión, mide la presión dentro de la celda de medición a través de la llave (2) y del resto del sistema a través de la llave (5).

La llave (5) conecta al tornillo intensificador de presión (9) por un lado y al sistema de carga por medio de la llave (10) puede conectarse el conjunto a la línea de vacío o bien al cilindro de gas (11), destilándolo al recipiente de presión (7) propiamente refrigerado. Posteriormente a la carga puede calentarse el recipiente de presión pasando el fluido al tornillo intensificador. Este permite aumentar la presión de la celda.

De esta manera puede incrementarse la densidad del sistema fluido. La operación inversa puede lograrse enfriando adecuadamente la celda y destilando el solvente al recipiente de presión.

Una prueba hidráulica a 60 MPa garantizó la hermeticidad del sistema hasta la llave (10).

La carga del yodo dentro de la celda se logra a través de la salida alternativa de esta última mediante una botella que contiene una solución en un solvente apropiado que luego se destila a la línea de vacío. La masa de yodo se calcula por diferencia de pesada de la botella de carga.

De este modo es posible lograr la equilibración del sistema cubriendo temperaturas desde 273 a 373 K y presiones hasta 60 MPa.

Experiencias Preliminares

- cero de absorbancia:

Se encuentra una dependencia apreciable entre la absorbancia de la celda con fluido puro y la densidad del mismo debida al cambio en la

refracción.

(10% Abs. entre 0 y 10 MPa).

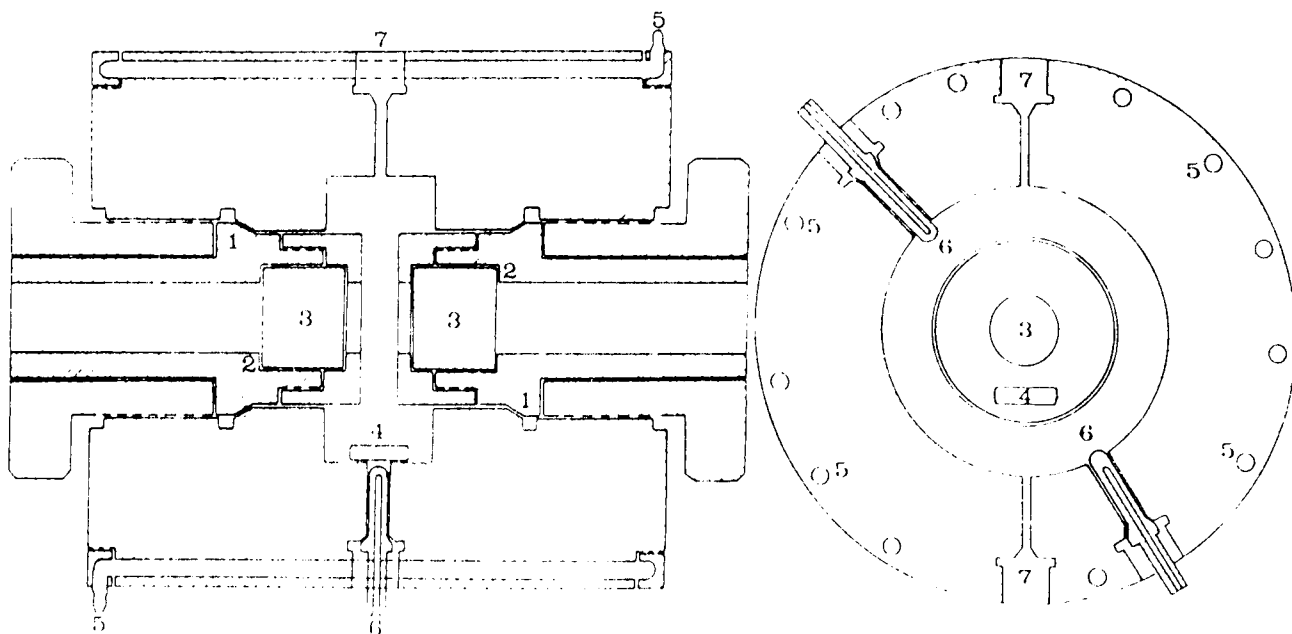
- inconveniente experimental:

Los gradientes térmicos que pueden formarse entre el fluido dentro de la celda y el transductor a una temperatura distinta de la de trabajo, pueden producir condensación del fluido en el sistema auxiliar dando lugar a otra fase de distinta densidad. Se hace imprescindible disminuir el volumen del transductor con algún elemento inerte así como calefactar los capilares de acceso a la celda cuando se trabaje en la zona supercrítica.

- espectro:

El espectro (II) da la absorbancia del yodo en dióxido de carbono supercrítico (313 K, 34,6 MPa) con un máximo de absorción en 507 nm, comparado con el de tetracloruro de carbono, con un máximo en 517 nm. Es de notar el fuerte crecimiento de la absorción a longitudes de onda menores que 470 nm, indicando probablemente una fuerte interacción entre el solvente y el soluto.

FIGURA A



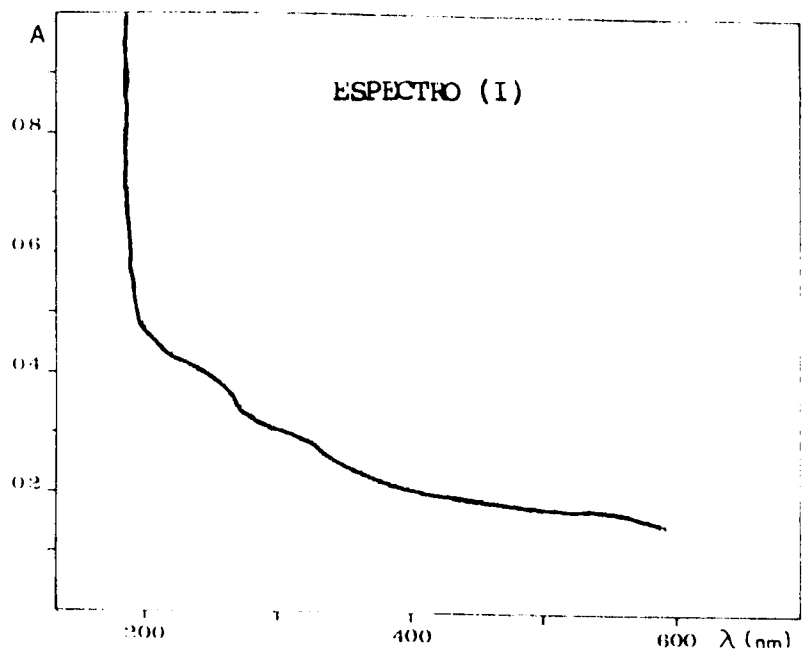
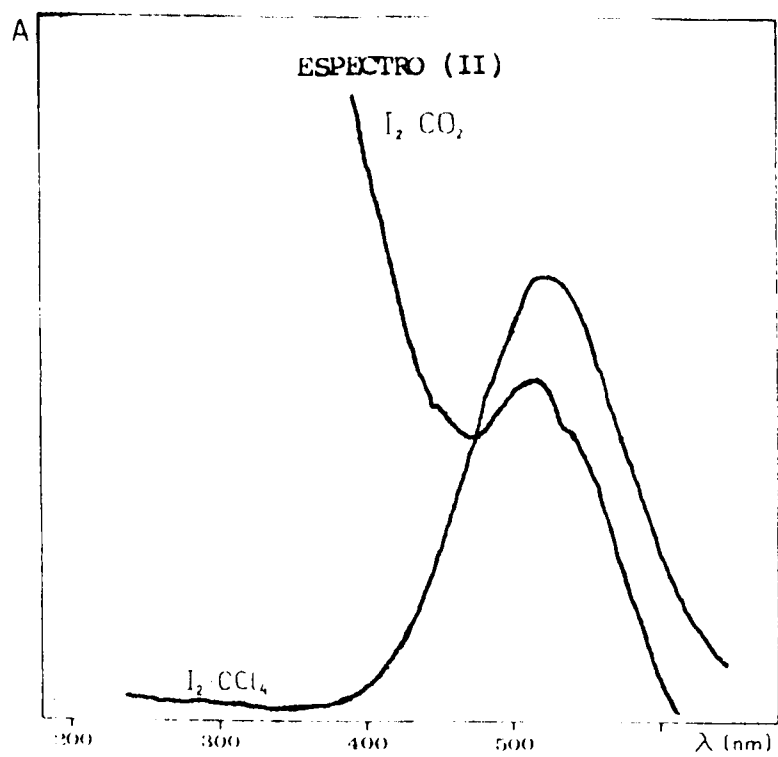
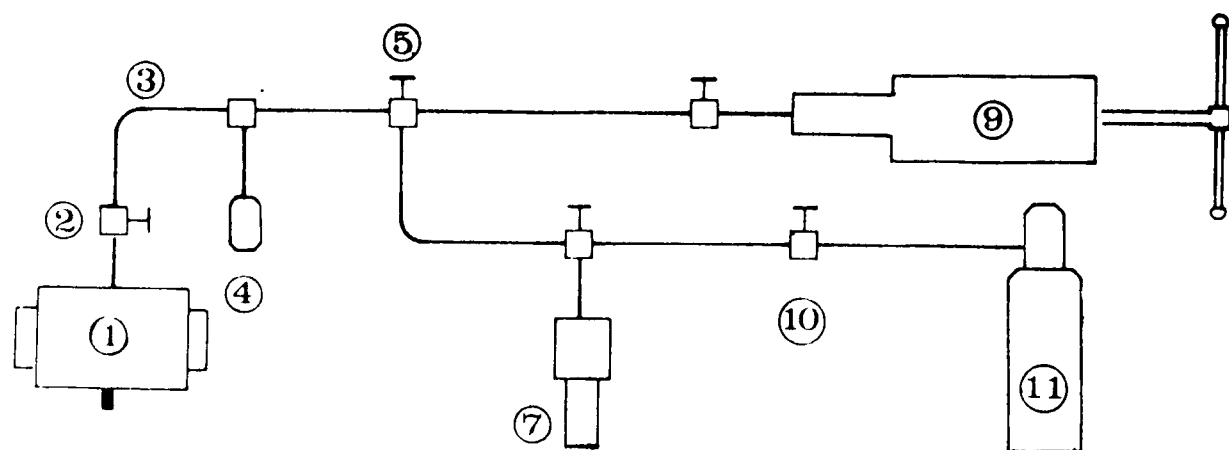


FIGURA B



5.- ESTUDIO COMPARATIVO ENTRE RESULTADOS TEORICOS Y OBTENIDOS
MEDIANTE SIMULACION NUMERICA PARA ELECTRONES SOLVATADOS.

D.H. Laría y D. Chandler*

En este trabajo, se ha implementado la teoría RISM-polarón¹ para el estudio de electrones solvatados con el objeto de interpretar recientes resultados de simulación numérica para electrones disueltos en xenón y helio supercrítico obtenidos por Berne y colaboradores.

Los resultados muestran que los diferentes comportamientos de los electrones solvatados en los dos fluidos previamente mencionados pueden ser atribuidos a diferencias en el volumen excluido para el electrón. Para el caso de xenón, debido a la naturaleza del pseudo potencial electrón-solvente, este volumen es relativamente pequeño y el electron permanece extendido o deslocalizado en todo el rango de densidades del solvente. En contraste, para helio, el volumen excluido para el electrón es grande llevando a la localización del electrón solvatado con el aumento de la densidad del solvente.

1.- Chandler, D., Singh, J. y Richardson, D., J. Chem. Phys. 81, 1975 (1986).

* Department of Chemistry. University of California at Berkeley.

6. TEORIA GRUPAL DE ELECTROLITOS: COEFICIENTE OSMOTICO, ASOCIACION Y REDISOCIACION EN ELECTROLITOS 2:2.

H.R. Corti y R. Fernández Prini.

La teoría de Debye-Hückel¹ presenta ciertas fallas cuando es aplicada a sistemas iónicos en donde $(z_i z_j e^2 / \epsilon kT) \gg 1$:

$$b = \frac{z_i z_j e^2}{\epsilon kT} \gg 1 \begin{cases} \rightarrow z_i z_j \text{ grande.} & \text{electrolitos 2:2, 3:2, etc.} \\ \rightarrow \epsilon kT & \text{chico: medios no acuosos} \\ & \text{agua a alta temperatura} \end{cases}$$

En estos casos se observan desviaciones negativas a la variación de energía libre calculada por Debye-Hückel debido a la gran interacción electrostática entre iones de carga opuesta a corta distancia, que invalida la aproximación de linealización de la ecuación de Poisson-Boltzmann usada en esta teoría. Esto llevó a Bjerrum² a introducir el concepto de asociación iónica, caracterizado por la introducción de una distancia de asociación ($d = b/2$) y una constante de asociación, K_A , cuyo significado se torna algo ambiguo en soluciones moderadamente concentradas.

En el caso particular de electrolitos 2:2 en agua, donde la asociación es bastante importante ($K_A \sim 200$ a 25°C) es posible obtener una descripción correcta de las propiedades termodinámicas sin asumir el modelo de asociación de Bjerrum:

- 1.- Integrando numéricamente la ecuación de Poisson-Boltzmann³.
- 2.- Usando la ecuación de Ornstein-Zernike(1) con la clausura HNC⁴ (2):

$$g_{ij}(r) - 1 = c_{ij}(r) + \sum_k \rho_k \int c_{ik}(r') [g_{jk}(r-r') - 1] dr' \quad (1)$$

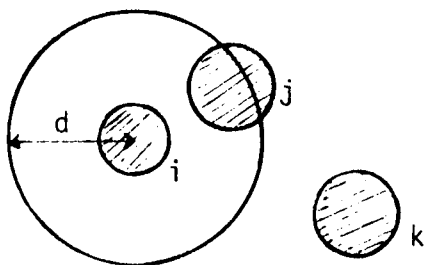
$$c_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1 - \ln g_{ij}(r) - \beta u_{ij}(r) \quad (2)$$

donde g_{ij} es la función de distribución de pares, c_{ij} es la función de correlación directa definida por O-Z y u_{ij} es el potencial de interacción coulombico ($z_i z_j e^2 / r$). Ambas soluciones son numéricas y muy trabajosas.

Una característica importante de las soluciones concentradas es que a medida que la densidad iónica aumenta parecen comportarse como si la disociación fuera total. El caso extremo es el de una sal fundida en donde el apantallamiento es muy grande y cada ion se comporta esencialmente como una especie individual en un potencial casi periódico.

La solución en otros tratamientos se basa en dividir el volumen alrededor de un ion central en dos regiones:

REGION A: alrededor del ion central sólo puede haber uno o más a una distancia menor que $\underline{d}$. O sea, hay asociación iónica en $r < d$ y



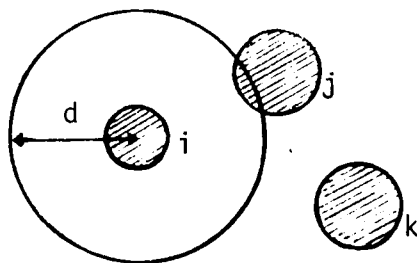
$$c_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1$$

por lo tanto:

$$\int h_{ik} c_{kj} dr = 0$$

En la ecuación de Ornstein-Zernike se eliminan todas las interacciones entre $\underline{i}$ y $\underline{j}$ con especies $\underline{k}$.

REGION B: cuando un ion no tiene otro ion a menor distancia que $\underline{d}$, perci-



be el efecto de toda la atmósfera iónica que lo rodea, Entonces, hay iones libres para $r > d$ y,

$$c_{ij}(r) = -\beta u_{ij} ; g_{ij}(r) = 1$$

Los tratamientos alternativos han consistido en suponer la existencia de un equilibrio químico entre los iones libres y asociados

para la región A, luego el uso de Debye-Hückel (Bjerrum)² o la aproximación esférica media (Ebeling)⁵.

En este trabajo hemos usado para la región A el modelo de grupos (cluster) propuesto por Tani y Henderson⁶, consistente en calcular la función de partición interna para las especies asociadas:

$$Q_{+} = 2\pi \int_{\sigma_+}^d r^2 \exp(-b/r) dr; \quad Q_{-} = 4\pi \int_{(\sigma_+, \sigma_-)/2}^d r^2 \exp(b/r) dr$$

Para la región B se utiliza la aproximación esférica media (AEM) en el modelo primitivo no restringido. La función de partición configuracional del sistema es:

$$Q_N = \prod_i \left(\frac{Q_i^{N_i}}{N_i!} \right) Q_{cl}$$

donde Q_i son las funciones de partición interna del grupo i y Q_{cl} es la función de partición que describe el comportamiento de los grupos. En AEM,

$$\ln Q_{cl} = \ln Q_{cl}^{elec} + \ln Q_{cl}^{HS}$$

donde el primer término de la derecha es la parte electrostática, dada por:

$$\ln Q_{cl}^{elec} = -\beta A_{cl}^{elec} = -(\beta U_{cl}^{elec} + \Gamma^3/3\pi)$$

donde:

$$U_{cl}^{elec} = \frac{e^2}{\epsilon} \left(\Gamma \sum_i \frac{\rho_i z_i^2}{1 + \Gamma \sigma_i} \right) \quad 2\Gamma = \left(\frac{4\pi\beta e^2}{\epsilon} \sum_i \frac{\rho_i z_i^2}{(1 + \Gamma \sigma_i)^2} \right)^{1/2}$$

Para la contribución de esfera rígida se usó la expresión de Percus-Yevick para la energía libre de mezcla:

$$\ln Q_{cl}^{HS} = N_c \ln V + N_c \left[\ln(1 - \xi_3) - \left(\frac{3\xi_1 \xi_2}{(1 - \xi_3) \xi_0} \right) - \left(\frac{3\xi_2^2}{2\xi_0(1 - \xi_3)^2} \right) \right] \quad \xi_\alpha = \frac{\pi}{6} \sum_i \rho_i \sigma_i^\alpha$$

donde $N_c = \sum_i N_i$ es el número total de agregados (+, -, +-, ++, -).

Para determinar N_i se maximiza $\ln Q_N$ (=A) respecto de N_i con las condiciones de contorno:

$$\begin{aligned} (v_+ N/v) &= N_+ + N_{+-} + 2N_{++} \\ (v_- N/v) &= N_- + N_{-+} + 2N_{--} \end{aligned}$$

En este trabajo se ha limitado el tamaño de los grupos a pares iónicos de cualquier combinación de signos, pero a pesar de esto el tratamiento permite describir el coeficiente osmótico de un electrolito 2:2 modelo en agua a 298 K tan bien como lo hace el tratamiento que incluye grupos $+++$, $++-$, $+--$ y $---$. Este electrolito modelo es un sistema donde $\sigma_- = \sigma_+ = 0.42$ nm, y el coeficiente osmótico se calculó utilizando las conocidas expresiones:

$$\Phi = \beta \rho [\partial(A/\rho)/\partial \rho]_T$$

$$(N\Phi/V) = (N_c \Phi^{HS})/V + \rho' \Delta \Phi^{elec}$$

siendo ρ' la densidad real de agregados por unidad de volumen (excluyendo los grupos neutros, $+-$). Las dos contribuciones a ϕ están dadas por:

$$\Phi^{HS} = \frac{1}{1 - \xi_3} + \frac{3\xi_1 \xi_2}{\xi_0(1 - \xi_3)^2} + \frac{3\xi_3^2}{\xi_0(1 - \xi_3)^3}$$

$$\Delta \Phi^{elec} = \frac{\Gamma^3}{3\pi\rho'}$$

La Figura 1 muestra la capacidad de este tratamiento en el caso del electrolito modelo. El valor de d fue ajustado hasta que la diferencia entre el calculado por el modelo y el obtenido por la aproximación de cadena hiperreticulada (CHR) fuera mínima. También se muestran los valores obtenidos por simulación Monte Carlo.

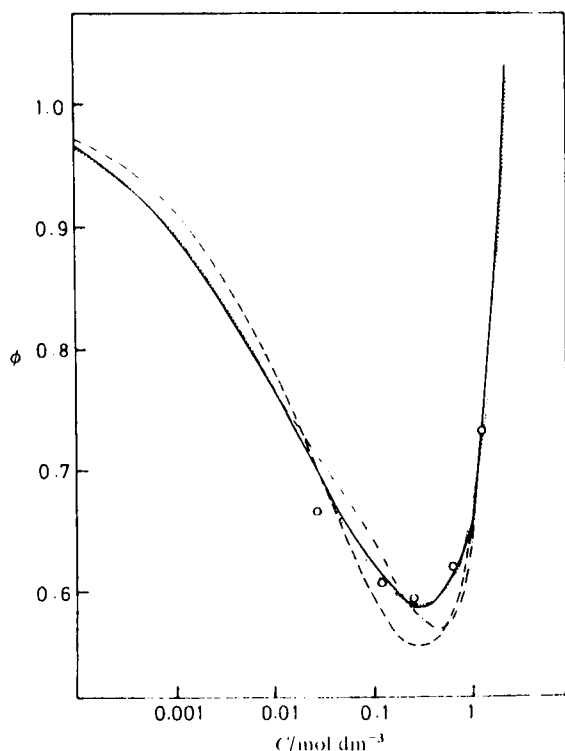


FIGURA 1:

Coeficiente osmótico del electrolito 2:2 modelo ($\sigma = 0.42$ nm). (....) CHR ; (—) Teoría grupal (d mejor ajuste); (-.-.) Teoría grupal (d que minimiza A); (—) AEM. ; (o) MC

La Figura 2 muestra el ámbito de valores de $\underline{d}$ que pueden elegirse de modo que la diferencia entre el modelo grupal y el CHR sea menor de 1%. También se muestran los valores reportados por Tani y Henderson que incluyen tripletes.

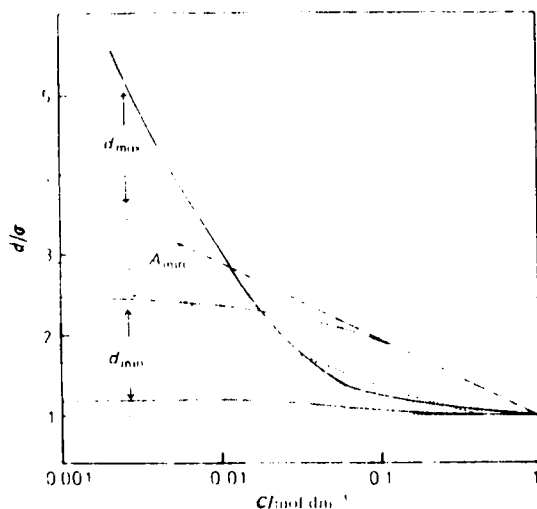


FIGURA 2:

Rango seleccionable de valores de $\underline{d}/\sigma$ para el electrolito 2:2 modelo (—), pares; (---) tripletes, (....) valores de $\underline{d}$ que minimizan A.

En ambos casos se observa que existe un amplio ámbito de valores de $\underline{d}$ en la zona diluida, como es de esperar en un modelo de asociación tipo Bjerrum. Cuando la concentración de la solución aumenta el rango de valores de $\underline{d}$ se reduce considerablemente, reduciéndose en la zona concentrada a un valor único.

El segundo procedimiento para obtener $\underline{d}$ consistió en minimizar la energía libre respecto de este parámetro. Puede verse en la Figura 3 que no hay gran diferencia entre el $\underline{d}$ obtenido por este método y el obtenido ajustando el coeficiente osmótico, lo cual da un fuerte apoyo físico al modelo empleado. Algunos calculos preliminares mostraron que es necesario recurrir al modelo no restringido para poder describir el coeficiente osmótico experimental del MgSO_4 .

En base a este resultado hemos extendido el cálculo a otros sulfatos del tipo MSO_4 en agua a 298K. Para poder utilizar el método desarrollado en forma predictiva es necesario tener una expresión para fijar los valores de $\underline{d}$ a distintas concentraciones. En base al análisis de los datos disponibles para estos electrolitos, se propone la siguiente dependencia para $\underline{d}$ con la concentración

$$\begin{array}{ll} d/\sigma_+ = 2.0 & c < 0.01 \text{ molar} \\ d/\sigma_+ = 1 - 0.217 \ln c & 0.01 \text{ molar} < c < 1 \text{ molar} \\ d/\sigma_+ = 1 & c > 1 \text{ molar} \end{array}$$

El valor de σ_- se fijó en 0.475 nm y el valor de σ_+ se ajustó utilizando AEM para el coeficiente osmótico de soluciones muy concentradas ($c > 1$), donde no es necesario invocar asociación iónica.

En la Tabla se resumen los datos obtenidos para estos sulfatos de metales divalentes junto a los valores experimentales^{1,8} y a los calculados utilizando la teoría de Pitzer⁹. Cabe destacar que esta última utiliza cuatro parámetros ajustables, mientras que esta teoría grupal se basa en fijar el valor de σ_- y ajustar libremente σ_+ para cada electrolito.

		concentration/mol dm ⁻³										
	$\sigma_+/\text{\AA}$		0.005	0.01	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
MgSO ₄	2.76	cl.	0.788	0.741	0.644	0.605	0.559	0.507	0.514	0.589	0.679	0.781
		P.	0.792	0.742	0.637	0.596	0.562	0.528	0.531	0.582	0.674	0.804
		exp	0.800	0.749	0.638	0.606	0.562	0.515	0.526	0.577	0.662	0.779
MnSO ₄	2.50	cl.	0.784	0.736	0.640	0.596	0.538	0.477	0.470	0.530	0.612	0.705
		P.				0.579	0.537	0.491	0.482	0.520	0.596	0.696
		exp			0.622	0.587	0.538	0.490	0.487	0.529	0.603	0.699
ZnSO ₄	2.47	cl.	0.783	0.735	0.640	0.595	0.536	0.474	0.469	0.531	0.606	0.700
		P.	0.794	0.742	0.625	0.575	0.530	0.484	0.480	0.529	0.622	0.745
		exp				0.590	0.532	0.480	0.479	0.524	0.603	0.730
CoSO ₄	2.46	cl.	0.783	0.735	0.640	0.594	0.535	0.473	0.465	0.526	0.603	—
		P.	0.795	0.742	0.620	0.568						—
		exp				0.589	0.528	0.476	0.472	0.516	0.598	—
NiSO ₄	2.41	cl.	0.782	0.734	0.639	0.592	0.531	0.466	0.460	0.521	0.598	0.688
		P.	0.787	0.735	0.622	0.573	0.527	0.476	0.465	0.509	0.599	0.727
		exp				0.583	0.530	0.474	0.470	0.511	0.598	0.727
CuSO ₄	2.43	cl.	0.783	0.734	0.639	0.593	0.533	0.469	0.462	0.508	—	—
		P.	0.779	0.726	0.612	0.562	0.515	0.465	0.467	0.502	—	—
		exp	0.771	0.718	0.612	0.564	0.518	0.472	0.469	0.501 ^f	—	—
CdSO ₄	2.34	cl.	0.782	0.733	0.639	0.588	0.525	0.457	0.443	0.499	0.570	0.652
		P.	0.779	0.726	0.614	0.564	0.517	0.467	0.457	0.490	0.560	0.655
		exp				0.565	0.513	0.467	0.452	0.488	0.563	0.652

TABLA 1: Coeficiente osmótico de soluciones acuosas de MSO₄ a 25°C.

cl: valor calculado por teoría grupal; P: valor obtenido con el modelo de Pitzer; exp: valor experimental.

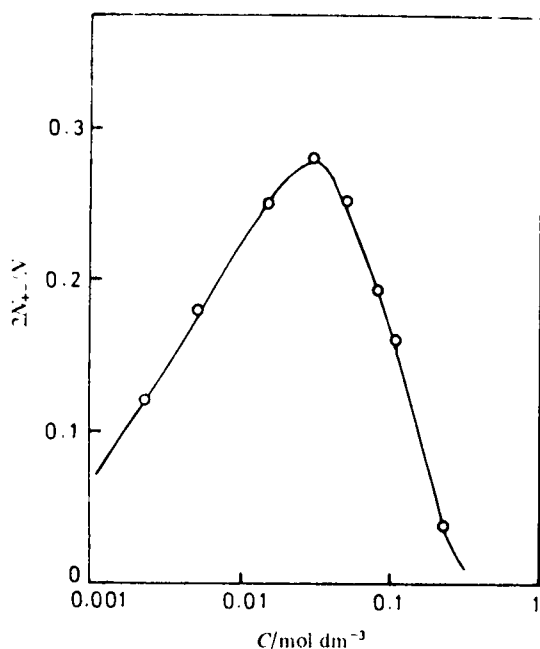


FIGURA 3.

En la Figura 3 se muestra la variación en la fracción de pares α con la concentración para MgSO_4 . Puede verse la disminución en la asociación iónica por encima de 0.06 molar como resultado de la disminución del valor de d . De esta manera, la teoría grupal presenta la flexibilidad necesaria como para cubrir datos de soluciones diluidas y concentradas y describe adecuadamente el fenómeno de redissociación.

- 1.- R.A. Robinson y R.H. Stokes, "Electrolyte Solutions" (Butterwoths, 1959).
- 2.- N. Bjerrum, K. Dan.Vidensk.Selsk. Math. Fys. Medd., 1926, 7, N° 9.
- 3.- E.A. Guggenheim, Disc. Faraday Soc. 24, 53 (1957).
- 4.- H.L. Friedman y J.C. Rasaiah; J. Chem. Phys., 48, 2742 (1968).
- 5.- W. Ebeling y M. Grigo; Ann. Phys. 37, 21 (1980).
- 6.- A. Tani y D. Henderson; J. Chem. Phys. 79, 2390 (1983).
- 7.- J.P. Valleau, L.K. Cohen y D. Card; J. Chem. Phys. 72, 5942 (1980).
- 8.- H. Yokoyama y H. Yamatera; Bull.Chem.Soc. Japan, 48, 2708 (1975).
W. Libus, T. Sadavska y Z. Libus; J. Solution Chem. 9, 341 (1980).
D.G. Miller, J.A. Rard, L.B. Eppenstein y R.A. Robinson; J. Solution Chem. 9, 467 (1980).
- 9.- K.S. Pitzer; J. Solution Chem. 3, 539 (1974).

7. PREDICCIÓN DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD EN MEZCLAS DE ELECTROLITOS MEDIANTE LA APROXIMACIÓN ESFÉRICA MEDIA.

H.R. Corti.

Existe gran interés en lograr una descripción general de las propiedades termodinámicas de soluciones multicomponentes de electrolitos en términos de las propiedades de los componentes individuales de la mezcla, dado que este tipo de sistemas se presentan en muchos procesos industriales, en el ciclo vapor/agua para la producción de energía y en procesos geoquímicos.

El procedimiento utilizado con más éxito es debido a Pitzer¹ y permite una descripción de las propiedades de las mezclas sobre un gran ámbito de fuerza iónica. Tiene sin embargo el inconveniente de ser de escaso valor predictivo ya que requiere el uso de coeficientes de interacción que sólo pueden obtenerse a partir de medidas directas sobre la mezcla. La aproximación esférica media (AEM) ha sido usada para electrolitos simples² obteniéndose una buena descripción de sus propiedades termodinámicas de exceso con el simple recurso de ajustar el diámetro del catión con la concentración (σ_+ se fija en su valor cristalográfico).

La AEM ha sido poco empleada en el caso de mezclas de electrolitos. Podemos mencionar el trabajo de Grigera y Vericat³ y posteriormente el de Humffray⁴, ambos referidos a mezclas de $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ y $\text{MgCl}_2\text{-NaCl}$ de interés biológico. En ambos casos se concluyó que la AEM sólo podía predecir coeficientes de actividad de los componentes de la mezcla en forma aproximada; así, para las soluciones concentradas (ca. 1M) la diferencia con los datos experimentales llegaban al 13%⁴ o incluso a 30%. En el primero de estos trabajos se omitió la contribución del término de esfera dura que da una contribución apreciable a la energía libre en exceso aún en soluciones diluidas. En el segundo trabajo se incluyó esta contribución, pero probablemente por errores de cálculo su valor ha sido subestimado. En este trabajo se utiliza la AEM para calcular coeficientes de actividad en mezclas de $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ y NaCl-HCl sobre un amplio ámbito de concentración y composición.²

El punto de partida es la expresión de la energía libre en exceso, que para una especie i de carga z_i , diámetro σ_i y densidad numérica ρ_i en una mezcla arbitraria se puede escribir como:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{elec}} + \ln \gamma_i^{\text{hs}} \quad (1)$$

donde el primer término es la contribución electrostática que para la AEM⁵ tiene una solución analítica simple aún en el caso no restringido :

$$\ln \gamma_i^{\text{elec}} = \frac{\beta e^2 z_i M_i}{\epsilon_0} - \frac{P_n \sigma_i}{4\Delta} \left(\Gamma a_i + \frac{\pi}{12\Delta} \alpha^2 P_n \sigma_i^2 \right) \quad (2)$$

donde:

$$\alpha^2 = 4\pi\beta e^2 / \epsilon_0 \quad (3)$$

$$\zeta_n = \sum_{k=1}^N \rho_k \sigma_k^n \quad (4)$$

$$\Delta = 1 - \frac{\pi}{6} \zeta_3 \quad (5)$$

$$P_n = \frac{1}{\Omega} \sum_{k=1}^N \rho_k \sigma_k z_k / (1 + \Gamma \sigma_k) \quad (6)$$

$$\Omega = 1 + \frac{\pi}{2\Delta} \sum_{k=1}^N \rho_k \sigma_k^3 / (1 + \Gamma \sigma_k) \quad (7)$$

$$a_i = \alpha^2 \left(z_i - \frac{\pi}{2\Delta} \sigma_i^2 P_n \right) / [2\Gamma(1 + \Gamma \sigma_i)] \quad (8)$$

$$M_i = (2\Gamma a_i / \alpha^2 - z_i) / \sigma_i \quad (9)$$

siendo N el número de especies iónicas. El parámetro de apantallamiento, puede obtenerse a partir de :

$$2\Gamma = \alpha \left\{ \sum_{k=1}^N \rho_k \left[\left(z_k - \frac{\pi}{2\Delta} \sigma_k^2 P_n \right) / (1 + \Gamma \sigma_k) \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (10)$$

por iteración.

El segundo término en (1) es la contribución de esfera rígida y la expresión es la conocida para mezclas de esferas duras⁶ :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i^{\text{hs}} = & \ln \Delta \left(\gamma_i - 1 - \frac{2\eta_i}{\eta} y_3 \right) + \\ & \frac{\eta}{\Delta^2} \left\{ 3(1 - \alpha_i) + \gamma_i + \frac{3\eta}{2} (\alpha_i - \beta_i - \gamma_i - 1) \right\} + \\ & \frac{\eta}{\Delta^3} \left\{ \eta \left[5y_3 - \frac{9}{2} y_1 - 2 + \eta \left(\frac{3}{2} y_1 - 3y_2 - 4y_3 + 1 \right) \right] - 2y_3 + 4 \right\} \end{aligned} \quad (11)$$

donde:

$$\eta_i = \frac{\pi}{6} \rho \sigma_i^3 \quad \eta = \sum_i \eta_i \frac{\rho_i}{\rho} \quad \rho = \sum_i \rho_i$$

$$y_1 = \sum_{i>j} \Delta_{ij} \frac{\sigma_i + \sigma_j}{(\sigma_i \sigma_j)^{1/2}} \quad (12)$$

$$y_2 = \sum_{i>j} \Delta_{ij} \sum_k \frac{\eta_k \rho_k}{\eta \rho} \frac{(\sigma_i \sigma_j)^{1/2}}{\sigma_k} \quad (13)$$

$$y_3 = \left[\sum_i \frac{\rho_i}{\rho} \left(\frac{\eta_i}{\eta} \right)^{2/3} \right]^3 \quad (14)$$

$$\Delta_{ij} = \frac{\rho_i \rho_j}{\rho^2} \frac{(\eta_i \eta_j)^{1/2}}{\eta} \frac{(\sigma_i - \sigma_j)^2}{\sigma_i \sigma_j} \quad (15)$$

$$\alpha_i = - \sum_k \frac{\rho}{\rho_i} \frac{\sigma_i + \sigma_k}{\sigma_i \sigma_k} \Delta_{ik} \quad (16)$$

$$\beta_i = \sum_{j>k} \Delta_{jk} \frac{\eta_i}{\eta} \frac{(\sigma_j \sigma_k)^{1/2}}{\sigma_i} + \frac{\rho}{\rho_i} \sum_j \Delta_{ij} \sum_k \frac{\rho_k \eta_k}{\rho \eta} \frac{(\sigma_i \sigma_j)^{1/2}}{\sigma_k} \quad (17)$$

$$\gamma_i = 3 \left(\frac{\eta_i}{\eta} y_3 \right)^{2/3} \quad (18)$$

Previamente se determinaron los diámetros de los iones Na^+ , H^+ y Ca^{2+} en soluciones puras de sus cloruros sobre el rango de concentraciones a analizar y se ajustaron los valores de σ_+ para cada concentración comparando el valor calculado de coeficiente de actividad con el valor experimental convertido al sistema de referencia de McMillan-Meyer. En todos los casos se fijó el diámetro del ion cloruro en 0.36 nm. En el cálculo de los coeficientes de actividad de los componentes de las mezclas se utilizaron dos criterios distintos para la elección de σ_+ :

A.- Los valores de σ_+ se consideraron constantes sobre todo el intervalo de concentraciones y composiciones. esta es una aproximación simple y los valores elegidos fueron: $\sigma_{\text{Na}^+} = 0.300 \text{ nm}$; $\sigma_{\text{Ca}^{2+}} = 0.540 \text{ nm}$ y $\sigma_{\text{H}^+} = 0.450 \text{ nm}$.

B.- Los valores σ_+ de un catión en la mezcla se considera igual a su valor en la solución binaria a la misma concentración total de cloruro que en la mezcla (Ej. el σ_{Na^+} en una mezcla equimolecular de NaCl-HCl I = 0,1 al valor de σ_{Na^+} en una solución 0.1 molar de NaCl).

En la Tabla I se muestran los resultados obtenidos para el coeficiente de actividad de $\text{CaCl}_2(m_1)$ en mezclas con $\text{NaCl}(m_2)$.

m_2	m_1							
	0.000	0.001	0.002	0.005	0.010	0.020	0.030	0.050
0.00	1.000	0.888	0.851	0.787	0.728	0.663	0.624	0.576
	1.000	0.889	0.851	0.787	0.728	0.662	0.621	0.571
	1.000	0.881	0.843	0.775	0.718	0.654	0.613	0.567
0.05	0.678	0.673	0.668	0.653	0.634	0.604	0.582	0.550
	0.673	0.668	0.662	0.648	0.628	0.598	0.575	0.542
	0.650	0.645	0.641	0.628	0.609	0.582	0.562	0.538
0.10	0.612	0.609	0.607	0.599	0.588	0.569	0.554	0.531
	0.604	0.601	0.599	0.591	0.580	0.561	0.545	0.521
	0.577	0.575	0.573	0.568	0.559	0.545	0.534	0.520
0.20	0.549	0.548	0.546	0.542	0.537	0.527	0.519	0.505
	0.537	0.535	0.534	0.530	0.525	0.514	0.506	0.492
	0.525	0.520	0.519	0.517	0.514	0.507	0.500	0.490
0.30	0.516	0.515	0.514	0.512	0.507	0.502	0.497	0.488
	0.502	0.501	0.500	0.498	0.495	0.488	0.483	0.474
	0.490	0.489	0.489	0.487	0.486	0.482	0.479	0.474
0.50	0.482	0.482	0.481	0.479	0.477	0.474	0.472	0.467
	0.467	0.466	0.466	0.465	0.464	0.461	0.458	0.454
	0.463	0.463	0.463	0.463	0.463	0.464	0.464	0.462
0.70	0.465	0.465	0.465	0.464	0.463	0.462	0.460	0.457
	0.451	0.451	0.451	0.450	0.450	0.449	0.448	0.446
	0.460	0.460	0.459	0.459	0.459	0.459	0.459	0.458
1.00	0.454	0.454	0.454	0.454	0.454	0.453	0.453	0.451
	0.445	0.446	0.446	0.446	0.446	0.446	0.446	0.447
	0.456	0.456	0.456	0.456	0.455	0.455	0.455	0.455

TABLA I: Coeficiente de actividad de CaCl_2 en mezclas con NaCl . El valor en la primer fila corresponde al calculado con la suposición B; el valor intermedio con la suposición A; el valor en la tercera fila es el experimental.

El acuerdo con los valores experimentales⁷ es muy bueno sobre todo el ámbito de concentraciones, tal como lo muestra las desviaciones mostradas en la Tabla II.

m	MSA ^a	MSA ^b	MSA ^c	MSA ^d	Pitzer
0.05	0.020	0.027	0.012	0.016	0.029
0.10	0.022	0.031	0.012	0.015	0.036
0.20	0.012	0.025	0.024	0.005	0.035
0.30	0.010	0.024	0.037	0.010	0.037
0.50	0.005	0.016	0.068	0.028	0.031
0.70	0.010	0.005	0.098	0.047	0.023
1.00	0.010	0.002	0.121	0.061	0.025

TABLA II: Desviación standard γ CaCl_2 en mezclas con NaCl . a) Suposición A; b) suposición A; c) Ref.3; d) Ref.4

Es importante notar que la simple suposición de diámetros constantes lleva a resultados casi tan buenos como los obtenidos con diámetros dependientes de la concentración.

La última columna en la Tabla II da la desviación standard utilizando las ecuaciones de Pitzer sin parámetros de mezcla. Se puede concluir que la AEM da una mejor descripción de las propiedades de la mezcla en términos de los componentes puros que la teoría de Pitzer. Este es otro resultado relevante dado que si se agregan a AEM parámetros de muestra puede alcanzarse la precisión obtenida con el tratamiento de Pitzer.

En la Tabla III se muestran los coeficientes de actividad de trazas de CaCl_2 en soluciones de NaCl . A pesar de ser este un test muy riguroso para la aproximación, pues se usa un solo parámetro ajustable para predecir el comportamiento del CaCl_2 en soluciones concentradas de NaCl , el acuerdo puede considerarse como bueno.

m	ref 7a	ref 1	calcd
0.05	0.650		0.678
0.10	0.577 (0.618) ^a	0.630	0.612
0.20	0.525		0.549
0.50	0.463	0.499	0.482
1.00	0.456 (0.449) ^b	0.465	0.454

TABLA III: Coeficiente de actividad de traza de CaCl_2 en soluciones de NaCl.

La mayor parte de las mezclas de la Tabla I son ricas en sodio, pero sería deseable mostrar que las conclusiones antes mencionadas son válidas sobre todo el rango de composiciones. en las Figuras 2 y 3 se muestran los coeficientes de actividad de NaCl (2) y CaCl_2 (1) en mezclas de fuerza iónica total 0.1 y 1.0 para composiciones que van desde $y_1 = 0$ a $y_1 = 1$ ($y_1 = 3m_1/(3m_1 + m_2)$). Los valores calculados concuerdan con los de distintos autores, excepto con los de la ref.(7d).

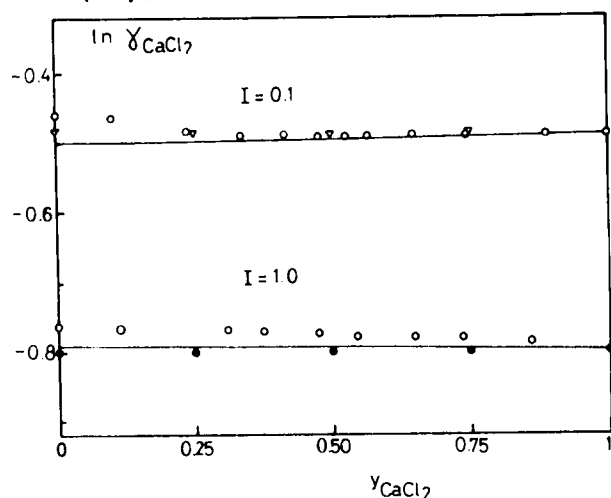
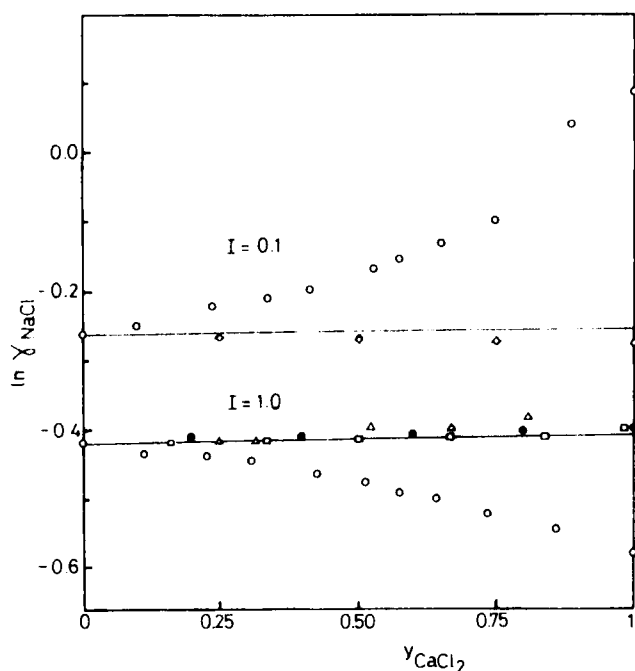


FIGURA 2

FIGURA 1

Para completar el estudio se analizó la mezcla NaCl-HCl , de la cual se dispone de datos experimentales de precisión⁸. Excepto en el caso extremo de trazas de un electrolito en una solución concentrada del otro, AEM predice los coeficientes de actividad extremadamente bien (Tabla IV). Para los dos sistemas estudiados aquí, el tratamiento AEM con la suposición A de diámetros constantes se vuelve impreciso a altas concentraciones ($>1M$). Los resultados mejoran mucho si en estos casos se toma σ^+ como un parametro ajustable con la concentración, hecho que no sorprende ya que a alta concentración la hidratación iónica es ligeramente menor, provocando un descenso en el tamaño efectivo.

	y_{HCl}	calcd HCl	exptl HCl	calcd NaCl	exptl NaCl
$I = 0.10$	0.00	0.780	0.789 ^a	0.768	0.778
	0.25	0.783	0.791	0.771	
	0.50	0.786	0.793	0.774	
	0.75	0.789	0.795	0.776	
	1.00	0.792	0.796	0.779	
$I = 1.00$	0.00	0.721	0.752 ^b	0.647	0.656 ^b
	0.25	0.746	0.766	0.664	0.678
	0.50	0.769	0.780	0.682	0.700
	0.75	0.792	0.794	0.698	0.723
	1.00	0.812	0.809	0.715	0.748

TABLA IV: Coeficiente de actividad de HCl y NaCl en mezclas HCl-NaCl

En conclusión, la AEM en mezclas con ion común es capaz de describir adecuadamente las propiedades termodinámicas de las mismas con solo ajustar el valor de los diámetros iónicos.

- 1.- K.S. Pitzer; J. Chem. 77, 268 (1973).
- 2.- R. Triolo, J.R. Grigera y L. Blum; J. Phys. Chem. 80, 1858 (1976).
- 3.- F. Vericat y J.R. Grigera; J. Phys. Chem, 86, 1030 (1982).
- 4.- A.A. Humffray; J. Phys. Chem. 87, 5521 (1983).
- 5.- L. Blum; "Theoretical Chem: Advances and Perspectives", Volumen 5 (1980).
- 6.- G.A. Mansoori, N. Carnahan, K. Starling y T. Leland; J. Chem. Phys. 54, 1523 (1971).
- 7.- a) J. Butler y R. Huston; J. Phys. Chem. 71, 4479 (1967).
b) R. Lanier; J. Phys. Chem. 69, 3992 (1965).
c) R.A. Robinson y V. Bower; J. Res. Natl. Bur. Stand. 70A, 313 (1966).
d) J. Anan Thaswamy y G. Atkinson; J. Solution Chem. 11, 509 (1982).
e) J. Leyendekkers y W. Wihrfeld; J. Phys. Chem. 75, 957 (1971).
f) E. Moore y J. Ross; J. Appl. Physiol. 20, 1332 (1965).
- 8.- a) H.S. Harned; J. Phys. Chem. 63, 1229 (1959). b) J.B. Macaskill, R.A. Robinson y R.G. Bates; J. Solution Chem. 6, 385 (1977).

8. CONDUCTIVIDAD DE MEZCLAS DE ELECTROLITOS

H.L. Bianchi, H.R. Corti y R. Fernández Prini

Introducción

Las propiedades termodinámicas de mezclas de electrolitos son de gran interés debido a que, en aplicaciones tecnológicas los fluidos empleados son generalmente mezclas muy complejas. Un estudio sistemático de las propiedades de mezclas permite acceder a una descripción termodinámica de estos sistemas que puede aplicarse en fluidos como refrigerantes o moderadores.

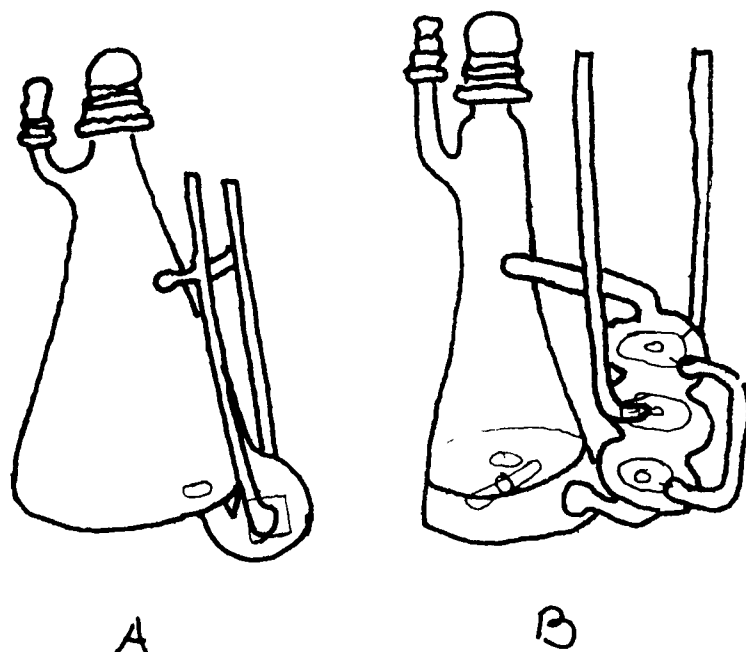
El estudio se realizó empleando técnicas conductimétricas cuya conocida versatilidad y precisión permite obtener tanto información termodinámica como de transporte.

El acceso a propiedades termodinámicas del electrolito se realiza a través de una teoría de conductividad. En este trabajo se estudian dos tratamientos teóricos de mezclas de electrolitos: la teoría de Quint¹ y Viallard¹ (QV), y la teoría de Lee y Wheaton² (LW); con la idea de elegir una herramienta de cálculo adecuada a este problema.

Descripción Experimental

El sistema de medida consiste en un puente de audio frecuencias Leeds and Northrup, un generador de audio frecuencias Advance Instrument y un amplificador sintonizado con detector de cero General Radio 1232-A. Las medidas se realizaron en un baño termostático de aceite con la temperatura fija en 25°C con un error de $\pm 0.005^\circ\text{C}$.

Para realizar las medidas se emplearon dos celdas de vidrio Pyrex con electrodos de platino platinizados. Los diagramas de las celdas empleados se hallan en la siguiente Figura.



La celda A es una celda convencional con cámara de mezcla de una constante de 0.099 cm^{-1} . La celda B es una celda de tres electrodos del tipo descrito por Barthel et al.³ de constante 0.54 cm^{-1} y con agitador magnético en la cámara de mezcla.

Ambas celdas se calibraron por medidas de NaCl puro. Las medidas de resistencia se realizaron en el rango de 0.5 a 10 KHz y se extrapolaron a frecuencia infinita como función lineal de la inversa de la frecuencia. El método de trabajo consistió en la preparación de soluciones stock por pesada de las sales anhidras y del solvente, la mezcla se realizó en botellas cerradas bajo atmósfera de nitrógeno libre de anhídrido carbónico; el título final de la mezcla así preparada se determina por titulación potenciométrica de cloruros.

Las soluciones a medir se prepararon directamente en la celda de medida mediante agregados de solución stock sobre una cantidad conocida de solvente, todo bajo atmósfera de nitrógeno.

El solvente empleado en las medidas fue purificado con un equipo Millipore de lecho de resinas mixto, con un filtro de salida de $0.22 \mu\text{m}$. La conductividad del solvente así tratado era menor de 10^{-7} Scm^{-1} .

Las drogas empleadas eran de grado analítico marca Merck.

El $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fue recristalizado de agua de conductividad y deshidratado a 150°C en vacío. El NaCl se secó a 350°C en vacío.

Las mezclas preparadas eran de fracción equivalente de sodio de 0.25, 0.50 y 0.75. Donde

$$Y_{\text{Na}} = n_{\text{Na}} / (n_{\text{Na}} + 2n_{\text{Ba}})$$

y n_i = moles del ion i en una dada cantidad de solución

Y_{Na} = fracción equivalente de sodio

Resultados y tratamiento de datos

Los dos tratamientos teóricos elegidos emplean el modelo restringido primitivo para el electrolito, el solvente se considera como un continuo y la distancia de máximo acercamiento de los iones libres es la misma para todo par de iones de la mezcla.

La conductividad iónica, λ_i , es accesible como una ecuación polinómica en fuerza iónica para la teoría de Quint y Viallard:

$$\lambda_i = \lambda_i^0 - S_i I^{1/2} + E_i I \ln I + J_{1i} I - J_{2i} I^{3/2}$$

La ecuación de Lee y Wheathon para la dependencia de λ_i con la fuerza iónica del medio contiene funciones más complicadas y podemos expresarla como:

$$\lambda_i = \lambda_i^0 (1 + F_i(I)) + G_i(I)$$

Donde F_i y G_i son funciones de la fuerza iónica del medio y pueden hallarse en el trabajo original ².

En ambas teorías la conductividad iónica está descripta por tres parámetros:

La conductividad iónica de las especies presentes a dilución infinita

La distancia de máximo acercamiento de los iones libres.

La constante de asociación, en el caso de electrolitos asociados.

Table 1. Parameters for the conductivity data of aqueous NaCl at 298.2 K obtained by Shedlovsky *et al.*¹³ according to three theoretical treatments

theory	C /mmol dm ⁻³	Λ° /S cm ² mol ⁻¹	d/nm	σ
FHFP	0.1 10.0	126.567	0.38	0.021
QV($J_2 = 0$)	0.1 10.0	126.571	0.33	0.023
QV	0.1 10.0	126.554	0.37	0.014
LW	0.1 10.0	126.564	0.38	0.021
LW($C_2 = 0$)	0.1 10.0	126.563	0.42	0.018

TABLA

La Tabla 1 indica los resultados del análisis de los datos de NaCl de Shedlovsky⁵ empleando varios de los tratamientos propuestos. Los parámetros obtenidos empleando la probada ecuación de Fuoss Hsia-Fernández Prini para electrolitos simétricos se emplearon en la calibración de las celdas de conductividad.

Este electrolito se trató como una sal completamente disociada y se observa una buena correspondencia entre los valores calculados con las distintas teorías.

En el caso del tratamiento de QV se tomó el coeficiente J_2 como de valor cero, a pesar de las limitaciones en concentración que esta restricción impone debido a inconsistencias de este término en el fiteo de electrolitos asimétricos en agua.

Para el tratamiento de LW se empleó solo la ecuación del "nuevo modelo" donde se incluye la contribución del término de C^3 en forma

completa (se incluye $V^{(2)}$ y C_3), o negando la contribución de C_7 , del modo sugerido por Pethybridge.

En el caso de electrolitos asimétricos se observa que $LW(C_7) = 0$ presenta un rango de validez mayor que la ecuación conservando ese término.

La Tabla 2 presenta los datos experimentales de $BaCl_2$ y de las mezclas medidas. En todos los casos la conductividad está referida por mol de carga, al igual que la concentración del electrolito.

$$C = \frac{V}{Z} \frac{c}{+} = \frac{V}{Z/c} \frac{-}{-}$$

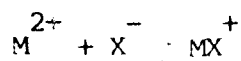
Donde c : concentración molar del electrolito

Z_i : carga del ion i

Estos conceptos coinciden, en general, con las definiciones de conductividad equivalente y normalidad.

El problema de los electrolitos asimétricos reside en que al asociarse el par iónico resultante tiene carga eléctrica, y por lo tanto contribuye a la conductividad total de la sal.

El tratamiento exige considerar al electrolito asimétrico puro como una mezcla de tres iones en equilibrio según



Finalmente en el caso del electrolito asimétrico hay cinco parámetros a ajustar para poder describir la dependencia con la fuerza iónica, a saber:

$$\lambda_{Ba}^{0+2+}, \lambda_{BaCl}^{0+}, \lambda_{Cl}^{0-}, K_a \text{ y } d$$

Se fijó el valor de λ_{Cl}^{0-} en $76,35 \text{ Scm mol}^{-1}$ y se ajustaron los demás parámetros; debido a la incerteza en el valor ajustado de λ_{BaCl}^{0+} se resolvió fijarlo en $30 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1}$, valor que resulta próximo al valor

Table 2. Conductivities of aqueous mixtures of NaCl and BaCl₂

$C/\text{mmol dm}^{-3}$ $\Lambda/\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ $C/\text{mmol dm}^{-3}$ $\Lambda/\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ $C/\text{mmol dm}^{-3}$ $\Lambda/\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$				
$Y_{Na} = 0.00$	$Y_{Na} = 0.25$	$Y_{Na} = 0.50$	$Y_{Na} = 0.75$	
0.28120	0.23826	0.63284	0.38969	127.784
0.72136	0.52378	0.78793	0.68805	127.015
1.13760	0.80667	1.00473	0.96455	126.458
1.14362	1.18735	1.05376	1.20142	126.101
1.52410	1.33051	1.15293	1.29066	125.956
1.62936	1.43623	1.27075	1.34767	125.869
1.64454	1.86933	1.43953	1.38600	125.787
1.85682	2.12328	1.74806	1.46654	125.724
2.13688	2.22834	2.04106	1.98170	125.036
2.69542	2.36948	2.53084	2.32324	124.651
2.72314	3.17013	2.79661	2.80975	124.158
3.06390	3.54336	2.91584	3.10989	123.889
4.13996	3.65850	3.44998	3.15811	123.856
5.22604	4.03998	4.19179	3.62352	123.442
	4.68187	4.34366	4.17938	123.005
	4.92043	5.00659	4.19797	122.982
	5.28000	5.49229	4.19816	123.001
	6.16545	5.53993	4.21853	122.989
	6.29402	5.58597	5.12213	122.351
	6.29435	6.54605	5.65835	122.010
			5.76218	121.927

TABLA 2

promedio hallado y coincide razonablemente con el valor esperado de movilidad por su tamaño y carga.

La Tabla 3 resume los parámetros calculados para BaCl₂ en cada una de las teorías.

Table 3. Analysis of the conductivity of BaCl₂ aqueous solutions at 298.2 K

C /mol dm ⁻³	ref.	$\lambda^{\circ}(\text{Ba}^{2+}/2)$ /S cm ² mol ⁻¹	$\lambda^{\circ}(\text{BaCl}^+)$ /S cm ² mol ⁻¹	K_A /mol dm ⁻³	d /nm	a^{th} /nm	σ
QV($J_2 = 0$)							
0.3 5.2	"	63.790	38.1	6.72	0.62		0.015
		(0.015)	(36.5)	(1.70)			
		63.788	[30.0]	6.35	0.62	0.43	0.014
		63.759	30.4	6.10	0.62		0.007
0.2 4.6	18	(0.005)	(19.0)	(0.76)			
		63.759	[30.0]	6.10	0.62	0.44	0.007
		LW					
		63.835	28.3	7.21	0.53		0.013
0.3 5.2	"	(0.014)	(34.5)	(1.6)			
		63.840	[30.0]	7.29	0.53	0.345	0.013
		63.807	22.0	6.65	0.52		0.009
		(0.006)	(14.0)	(0.58)			
0.2 9.2	18	63.810	[30.0]	7.02	0.52	0.345	0.009
		LW($C_2 = 0$)					
		63.825	22.3	5.04	0.44		0.014
		(0.014)	(50.0)	(1.6)			
0.3 5.2	"	63.828	[30.0]	5.29	0.44	0.33	0.013
		63.804	37.7	5.31	0.43		0.009
		(0.005)	(8.8)	(0.34)			
		63.801	[30.0]	5.02	0.43	0.33	0.009

" Present work. Values in parentheses are the standard deviations of the parameters immediately above them. Values in squares brackets were fixed.

TABLA 3

Mediante estos parámetros y las ecuaciones correspondientes se calculó la conductividad de BaCl₂ y de las mezclas en función de la concentración total dada por:

$$C = \sum_A \nu_A Z_A \frac{c_A}{\sum_A c_A}$$

$$\Lambda = \sum_i Z_i \frac{c_i}{\sum_i c_i} \frac{\lambda_i}{C}$$

Donde A: indica la sal NaCl o BaCl)
i: indica el ion (Cl⁻, Na⁺, Ba²⁺, BaCl⁺)

La Tabla 4 muestra el análisis de los datos experimentales de las mezclas para ambas teorías. La primera línea de cada mezcla se obtuvo usando a d como parámetro ajustable, los otros parámetros se fijaron a los valores correspondientes a los electrolitos puros; la segunda línea se obtiene fijando d y ajustando el valor de lambda y Ka. El resultado de este cálculo iterativo es que no se observan variaciones importantes respecto de los valores hallados para los puros

Table 4. Analysis of conductivity data for aqueous mixtures of NaCl and BaCl₂ at 298.2 K

X_{Na}	d /nm	λ^+ (Ba ²⁺ /2) /S cm ² mol ⁻¹	K_A /dm ³ mol	σ
QV($J_2 = 0$)				
0.25	0.58	[63.788]	[6.35]	0.020
	[0.58]	63.804 (0.010)	6.48 (0.05)	0.016
0.50	0.53	[63.788]	[6.35]	0.019
	[0.53]	63.843 (0.014)	6.57 (0.07)	0.015
0.75	0.46	[63.788]	[6.35]	0.017
	[0.46]	63.838 (0.032)	6.45 (0.16)	0.016
LW				
0.25	0.58	[63.840]	[7.29]	0.026
	[0.58]	63.813 (0.015)	7.13 (0.07)	0.023
0.50	0.59	[63.840]	[7.29]	0.017
	[0.59]	63.842 (0.016)	7.32 (0.07)	0.017
0.75	0.52	[63.840]	[7.29]	0.017
	[0.52]	63.894 (0.032)	7.54 (0.16)	0.016
LW ($C_2 = 0$)				
0.25	0.52	[63.828]	[5.29]	0.030
	[0.52]	63.787 (0.017)	5.06 (0.08)	0.026
0.50	0.55	[63.828]	[5.29]	0.018
	[0.55]	63.804 (0.017)	5.16 (0.08)	0.018
0.75	0.52	[63.828]	[5.29]	0.018
	[0.52]	63.833 (0.035)	5.22 (0.17)	0.018

Values in square brackets were fixed. Values in parentheses give the standard deviation of parameters immediately above them.

Discusión

Ambos tratamientos teóricos están limitados por el uso del modelo restringido primitivo para el electrolito, por lo tanto el parámetro de máximo acercamiento de iones libres es único para todos los iones de la mezcla y será función de la composición.

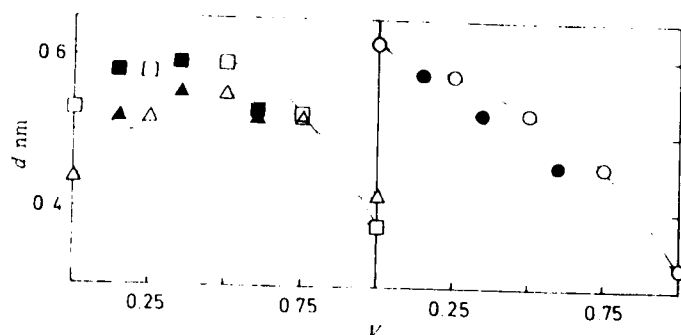


Fig. 4. The distance parameter d of aqueous mixtures of NaCl and BaCl₂ plotted against the composition fraction V : ●, ○, QV; ■, □, LW; ▲, △, LW ($C_7 = 0$); open symbols, $V = Y_{Na}$; filled symbols, $V = f_I$.

Los dos tratamientos describen adecuadamente las mezclas, pero en el caso de la teoría de QV es posible una predicción del valor de d en la mezcla como una función de la composición y de los d de las sales puras según:

$$d = (1-f_I) d_{BaCl_2} + f_I d_{NaCl}$$

Donde

$$f_I = \frac{Z_{Na}^2 + c_{NaCl}}{Z_{Na}^2 + c_{NaCl} + Z_{Ba}^2 + c_{BaCl_2}}$$

y la llamaremos fracción de fuerza iónica de cationes. En conclusión, la teoría de Quint y Vioallard brinda una descripción simple y consistente de las mezclas acuosas estudiadas pero limitada a un rango relativamente diluido. Por otro lado la teoría de Lee y Wheaton es capaz de describir el sistema sobre un rango de concentración para el análisis de datos se muestra menos consistente que en el caso de QV, además no se observa una forma sencilla de expresar el d de la mezcla en términos de los parámetros de las mezclas y alguna escala de concentración.

- 1.- J. Quint and A. Viallard, J. Solut. Chem., 1978, 7, 137, 525, 533.
- 2.- W.H. Lee and R.J. Whaton, J. Chem. Soc. Faraday II, 1978, 74, 743, 1456, *ibid*, 1979, 75, 1128.
- 3.- J. Barthel, F. Feuerlein, R. Neueder and R. Wachter, J. Solut. Chem. 1980, 9, 209.
- 4.- R. Fernández Prini en "Physical Chemistry of Organic Solvent Systems". A.K. Covington and T. Dickinson, Eds., Plenum Press, 1973.
- 5.- H. Bianchi, H.R. Corti and R. Fernández Prini, "The Conductivity of Dilute Solutions of Mixed Electrolytes", J. Chem. Soc. Faraday I, 1987, 83, 3027.

9. MEDIDAS ABSOLUTAS DE pH A ALTA TEMPERATURA UTILIZANDO ELECTRODOS DE CIRCONIA.

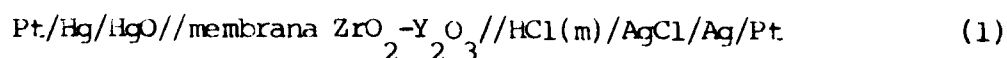
H.R. Corti

La posibilidad de medir actividad de protones en soluciones acuosas a alta temperatura ha sido objeto de gran atención por su importancia práctica y teórica. En algunos casos se ha utilizado el electrodo normal de hidrógeno¹ o el electrodo de hidruro de paladio². En ambos casos hay inconvenientes experimentales que hacen muy difícil su implementación. En el caso particular del electrodo de hidrógeno, su uso está restringido por las características redox de la solución a medir y la necesidad de conocer la fugacidad del H_2 gaseoso es también un problema adicional.

El empleo del electrodo de Hg/HgO en este laboratorio para medidas en soluciones alcalinas ha tenido también problemas de implementación³. En los últimos años se ha desarrollado⁴⁻⁶ un electrodo de cerámica ($ZrO_2 - Y_2O_3$) para la medición de pH a altas temperaturas. El único inconveniente experimental consiste en la alta impedancia del electrodo, que restringe en ciertos casos su uso a temperaturas mayores de $100^\circ C$.

En todos los trabajos publicados hasta el momento el cerámico separa la solución a medir de una solución de pH conocido o de un sistema cuyo potencial es conocido (por ejemplo la cupla Hg/HgO o Cu/Cu_2O) y como electrodo de referencia se usa en general $Ag/AgCl$. Este electrodo se coloca en una cámara aislada con unión líquida o bien se encuentra fuera de la zona caliente, a temperatura ambiente. De esta manera no ha sido posible determinar la capacidad de la membrana de circonia dopada para funcionar como una membrana ideal, es decir actuando como un verdadero transductor para la actividad de iones hidrógeno. Es importante determinar si existe algún potencial del tipo de asimetría como ocurre en los electrodos de vidrio, de no ser así el uso del electrodo se simplificaría en gran medida ya que no se necesitaría el uso de soluciones calibradoras.

Es en este sentido que se ha estudiado las características del electrodo de circonia dopado con ytria, utilizando para ello la celda:



La termodinámica de la cupla Hg/HgO es conocida a alta temperatura³. Por otra parte, de los trabajos de Greeley et al⁷ es posible obtener los valores de E^0 del electrodo de Ag/AgCl y los coeficientes de actividad para el HCl de modo que el potencial de la celda anterior es termodinámicamente predecible. En este trabajo se ha determinado la f.e.m. de la celda anterior entre 100° y 200° C.

La temperatura inferior está determinada por la alta resistividad de la membrana por debajo de 100° C que hace las medidas extremadamente fluctuantes mientras que el límite superior está determinado por el arreglo experimental utilizado en este trabajo.

Parte experimental

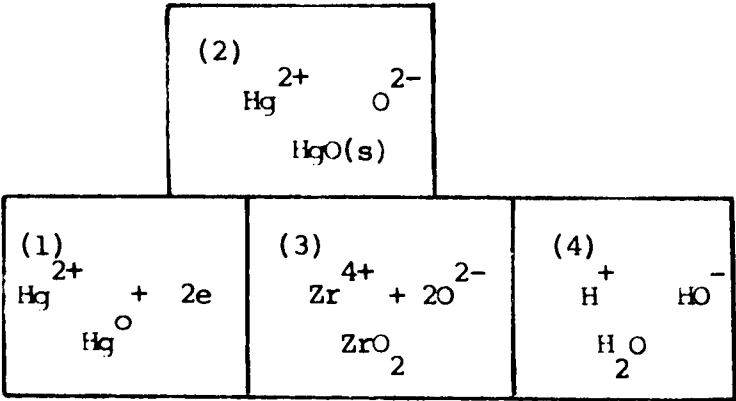
Se utilizó un tubo de circonia con 8% de ytria. (Las dimensiones del tubo son: 10 cm de longitud, 6 mm diámetro externo y 4 mm diámetro interno). La resistencia de este tubo fue determinada con solución de HONa y dos electrodos de platino. Los valores obtenidos utilizando un electrómetro KEITHLEY 602 son los resumidos en la tabla siguiente:

<u>T (C)</u>	<u>R (ohm)</u>
40	$3.0 \cdot 10^{10}$
70	$1.0 \cdot 10^{10}$
80	$0.64 \cdot 10^{10}$
100	$0.23 \cdot 10^{10}$
110	$0.08 \cdot 10^{10}$

Debido a la gran masa del sistema, la homogeinización de la temperatura requiere una espera de aproximadamente 3 horas. Una vez alcanzado el equilibrio el sistema se mantenía durante un período que oscilaba entre 6 y 12 horas para verificar la estabilidad de la medida. Para temperaturas inferiores a 100^o C las medidas de f.e.m. eran sumamente inestables. Las medidas de f.e.m. se realizaban con un electrómetro KEITHLEY 602 conectando la autoclave al electrodo guarda. De la salida de baja impedancia del electrómetro se efectuaba la conexión al multímetro FLUKE 1720 y al sistema de adquisición de datos.

Resultados

El potencial en la interfaz Hg(1)-solución (4) correspondiente al electrodo de circonia conteniendo Hg/HgO como referencia interna se calcula de acuerdo al siguiente balance:



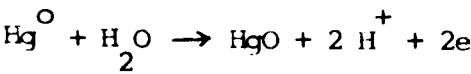
12 =

23 =

34 =

14 =

que corresponde a la hemireacción:



Para las medidas de f.e.m se utilizó una autoclave de acero inoxidable de aproximadamente 200 cm³ de capacidad, con un delgado liner de PTFE para evitar el contacto del ácido con el metal. La tapa de la autoclave tiene un pasante para cuatro electrodos tipo CONAX por donde pasan 4 alambres de plata de 0.8 mm de diámetro, un pasante especialmente diseñado para el electrodo cerámico (ver Fig. 1), una entrada para gases y conexión a manómetro.

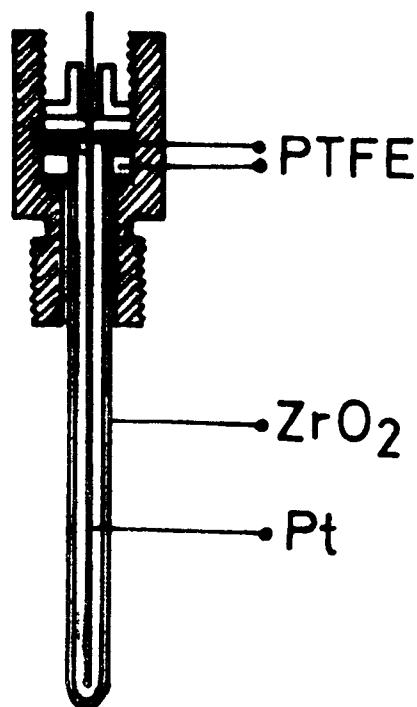


FIGURA 1

La solución de HCl se carga en la autoclave y se presuriza el sistema con N₂ a 3-5 atm. para desplazar el O₂, el procedimiento se repite varias veces y finalmente se cargan 3 atm de N₂ para verificar la estanqueidad del sistema. Dentro del tubo de circonia se colocan unos pocos cm de mercurio recién destilado y se establece el contacto eléctrico mediante un alambre de platino de 1 mm de diámetro sumergido en el mismo. No es necesario agregar el óxido de mercurio dado que el mismo se forma naturalmente en la interfase entre el mercurio y el cerámico.

Como electrodo de referencia se utilizan electrodos de Ag/AgCl del tipo térmico electrolítico, cuyos potenciales de bias fueron inferiores a 10 µV/. Se utilizaron dos de estos electrodos y la diferencia entre ellos se mantiene debajo de 50 µV durante toda la experiencia.

La temperatura en el interior de la autoclave se verifica con una resistencia de platino conectada a dos de los pasantes de plata.

Para la celda (I) el potencial será:

$$E = E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} - E_{\text{HgO/Hg}}^{\circ} - 2k \log m \gamma$$

donde $k = 2.3$ o $3 RT/F$, m es la molalidad del HCl y γ su coeficiente de actividad medio.

En este trabajo se han utilizado dos concentraciones de HCl: 0,002 y 0,01 m. Los correspondientes valores de E se calcularon utilizando valores obtenidos de las referencias 3 y 7 para HgO/Hg y AgCl/Ag respectivamente.

En la Figura 2 se muestran los valores esperados para el potencial de la celda (I) entre 25°C y 200°C junto con los valores experimentales determinados a 100, 125, 150, 175 y 200°C . Como puede observarse, las diferencias entre los valores calculados y los determinados experimentalmente se encuentran en casi todos los casos dentro de los 4 mV, excepto los correspondientes a 175°C en la solución 0,01 m y a 150°C en la solución 0,002 m, donde la diferencia se acerca a 10 mV.

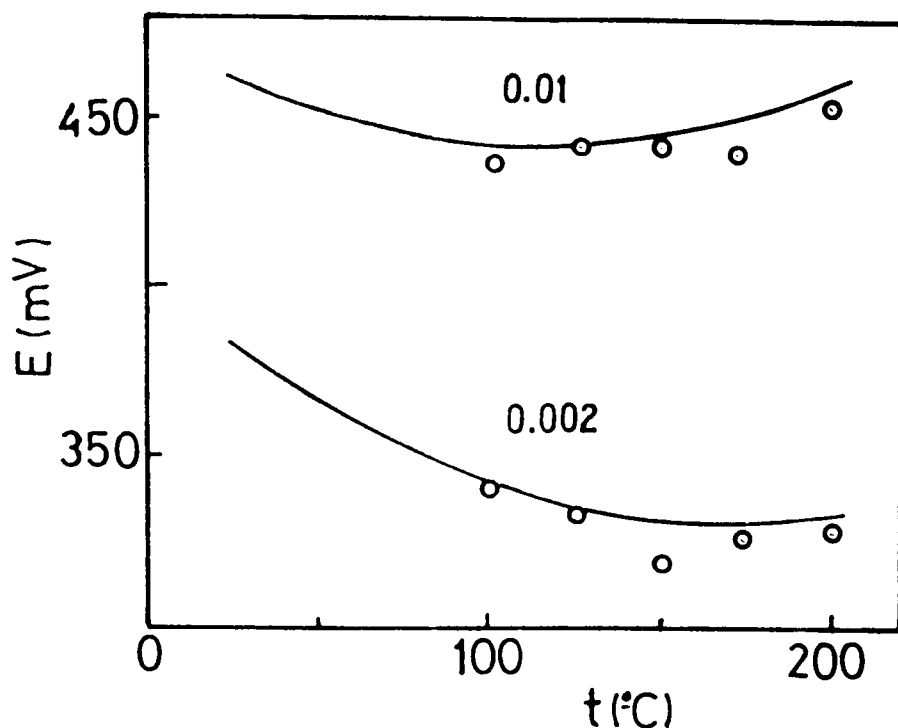


FIGURA 2

La tabla siguiente resume los valores calculados y medidos de pH en todos los casos.

<u>T(°C)</u>	m = 0,01		m = 0,002	
	<u>pH</u> <u>calc</u>	<u>pH</u> <u>exp</u>	<u>pH</u> <u>calc</u>	<u>pH</u> <u>exp</u>
100	2,05	2,12	2,72	2,76
125	2,05	2,05	2,73	2,76
150	2,06	2,10	2,73	2,88
175	2,06	2,17	2,73	2,77
200	2,07	2,13	2,74	2,79

Conclusiones

Los resultados anteriores muestran que el electrodo de circonia con Hg/HgO como referencia interna puede utilizarse para la determinación absoluta de pH en soluciones ácidas a alta temperatura. Esta es la primer evidencia experimental del comportamiento ideal de la membrana de circonia dopada con ytria dado que las experiencias reportadas en la literatura utilizan electrodo de referencia externo (temperatura ambiente) o con potencial de unión líquida considerable, lo que hace imposible comparar con valores termodinámicos para la celda en estudio.

Este estudio se completará con medidas similares en sistemas con pH en el rango 3-7 y también en la zona alcalina.

- 1.- R.E. Mesmer, C.F. Baes y F.H. Sweeton; J. Phys. Chem. 74, 1937 (1970).
- 2.- D.D. MacDonald, P.R. Wentrek y A.C. Scott; J. Electrochem.Soc. 127, 1745 (1980).
- 3.- D. Laría; Tesis de Licenciatura, U.B.A., 1982.
- 4.- L.W. Niedrach; Science 207, 1200 (1980).
- 5.- L.W. Niedrach; J. Electrochem. Soc. 127, 2122 (1980).
- 6.- L.W. Niedrach; J. Electrochem.Soc. 129, 1445 (1982).
- 7.- R.S. Greeley, W.T. Smith, R.W. Stoughton y M.H. Lietzke; J. Phys. Chem. 64, 652 (1960) y 64, 1445 (1960).

10. DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE CLORUROS EN AGUAS DE ALTA PUREZA.

H.R. Corti y I.A. Funai.

El control químico en Centrales Nucleares requiere un constante monitoreo de la concentración de iones en el ciclo agua/vapor. En algunos casos es necesario controlar la cantidad de agentes dosificantes que se encuentran en concentraciones relativamente altas, por ejemplo iones sodio y fosfato. En otros, se intenta determinar la presencia de contaminantes que pueden resultar potencialmente peligrosos para la integridad de los componentes del sistema aún en concentraciones tan bajas como algunas ppb.

El uso de nuevos materiales en los condensadores en el caso de CNA II requiere niveles muy bajos de contaminantes y en particular debe mantenerse un control muy estricto sobre la concentración de cloruro. Por esto, la determinación de cloruro en concentraciones muy bajas constituye un aspecto interesante del control químico del circuito secundario^{1,2}.

El uso de electrodos específicos resulta de gran utilidad ya que se pueden implementar fácilmente en mediciones "in line", lo que asegura un monitoreo continuo y de rápida respuesta. En este trabajo se analiza el comportamiento de electrodos de Ag/AgCl y $\text{Au-Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ para la determinación de cloruros en concentraciones tan bajas como 10 ppb en celdas de flujo.

Límite de detección en electrodos de segunda especie

Antes de comenzar con la descripción de los electrodos y el dispositivo de medida, es conveniente discutir brevemente la noción de límite de detección (LD) en electrodos selectivos, en particular los de metal/sal insoluble, cuando se trabaja fuera de la región de respuesta Nernstiana.

Según la definición dada por IUPAC³ el LD es la concentración en

el punto de intersección de las rectas en un gráfico de f.e.m. vs. concentración (Figura 1).

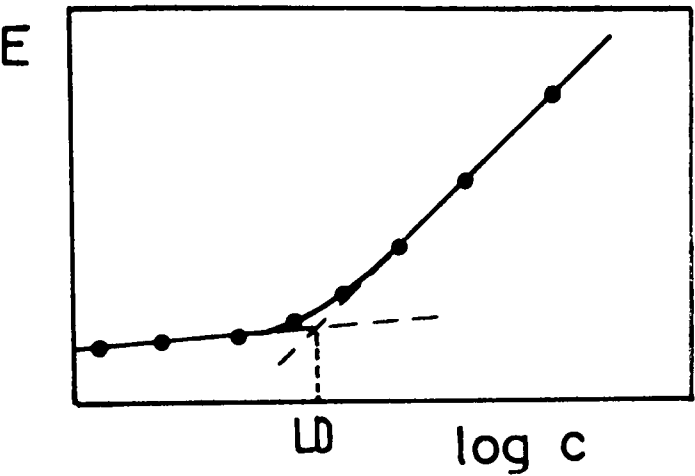


FIGURA 1

Sin embargo, es común el uso de electrodos selectivos por debajo de este límite. Es necesario redefinir el LD teniendo en cuenta la posibilidad de usar el electrodo en la zona no-Nernstiana. Para determinar el LD real de un electrodo podemos usar el tratamiento empleado por Midgley⁴. Cerca del LD el potencial de un electrodo selectivo a un ion i viene dado por:

$$E = E^O + k \log (c + s + b_i + \sum_x b_x) \tag{1}$$

donde $k = \frac{RT}{F} \log 10$, c es la concentración de i en la solución, s la solubilidad del material del electrodo, b_i la concentración de i en el blanco y b_x la concentración de las especies interferentes.

En el caso de electrodos de Ag/AgCl y Hg_2Cl_2 , la respuesta está limitada por la solubilidad del correspondiente cloruro metálico.

T(C)	AgCl		Hg_2Cl_2	
	K_{ps}	s(ppb)	K_{ps}	s(ppb)
5	$2.44 \cdot 10^{-11}$	175		
10	$3.98 \cdot 10^{-11}$	224	$2.0 \cdot 10^{-19}$	45
25	$1.58 \cdot 10^{-10}$	444	$1.32 \cdot 10^{-18}$	298

Las posibles interferencias serían en este caso I^- y Br^- que en general se encuentran en concentraciones muy inferiores a las de Cl^- , y por ello podemos suponer $b_i = 0$. La concentración s de cloruros proveniente de la solubilidad de la sal de producto de solubilidad K_s está dada por:

$$K_s = s(b_i + c + s) \gamma^2 \quad (2)$$

con lo cual, el potencial E del electrodo puede escribirse como:

$$E = E^O - k \log \left\{ \frac{b_i + c}{2} + \left(\frac{b_i + c}{4} + \frac{K_s}{\gamma^2} \right)^{1/2} \right\} \quad (3)$$

Por simplicidad supondremos $b_i = 0$ y llamaremos $x = c / \gamma / 2K_s^{1/2}$, con lo cual:

$$E = E^O + \frac{k}{2} \log K_s - k \log \{x + (1 + x^2)^{1/2}\} \quad (4)$$

si estamos en la región muy diluida, donde $c \ll K_s^{1/2}$, resulta $x \ll 1$ y se puede desarrollar en serie el término logarítmico en (4) obteniendo:

$$E = E^O + \frac{k}{2} \log K_s - \frac{RT}{F} c / (2K_s^{1/2}) \quad (5)$$

Es decir que en esa región la f.e.m. es función lineal de la concentración de cloruro en la solución.

Electrodos de Ag/AgCl y sistema de flujo

En este trabajo se ha implementado un sistema de medición de cloruros que utiliza electrodos de Ag/AgCl en celdas de flujo a temperatura controlada. Como puede verse en la Tabla anterior, la solubilidad del AgCl disminuye notablemente al disminuir la temperatura por lo que se trabajó a 10°C.

La Figura 2 muestra un corte transversal de la celda de flujo utilizada, construida en acrílico. La celda es termostatzada por circulación de agua a 10°C y en su recorrido la muestra encuentra primero el electrodo sensor de Cl^- y luego el electrodo de referencia construido de Hg/HgSO_4 y sumergido en una solución 0.5 M de Na_2SO_4 .

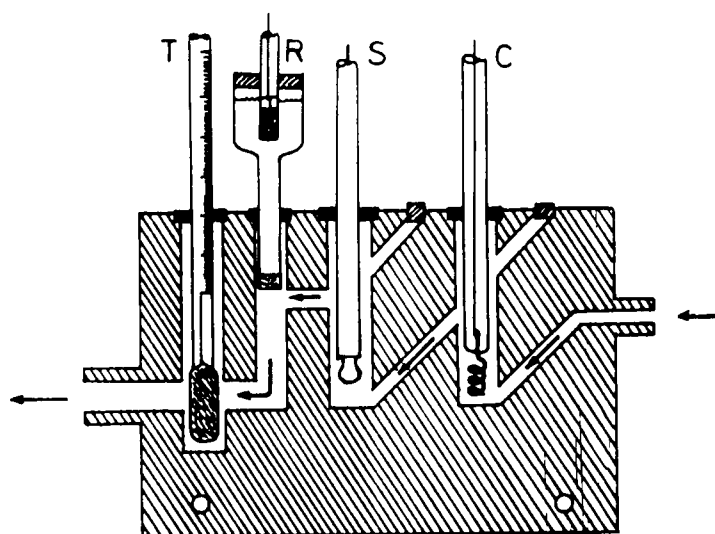


FIGURA 2

En la Figura 3 se muestra el dispositivo completo. La muestra se mezcla con un buffer de acetato de amonio ($\text{pH} \sim 4,7$), que da la fuerza iónica necesaria para dar una adecuada conductividad a la solución y disminuir el potencial de unión líquida en la interfaz con el electrodo de referencia.

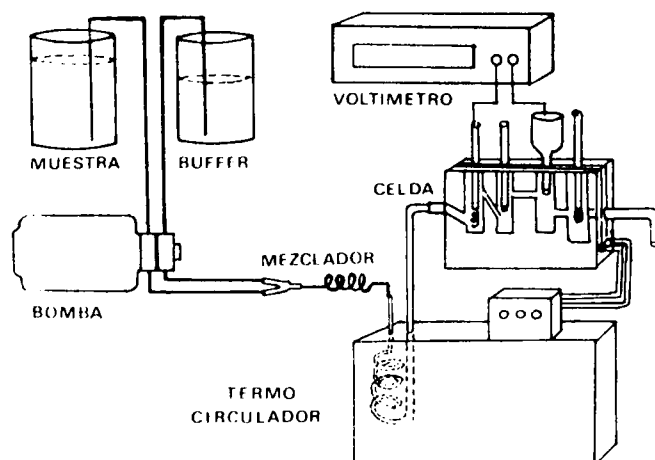


FIGURA 3

La Figura 4 muestra un ensayo típico con electrodo de Ag/AgCl a 10°C donde se representa la f.e.m. en función del tiempo. Las flechas indican el agregado de cloruro hasta alcanzar la concentración indicada. Los ensayos se realizaron con soluciones de concentraciones entre 100 y 850 ppb, observándose una respuesta lineal tal como lo predice la ecuación (5).

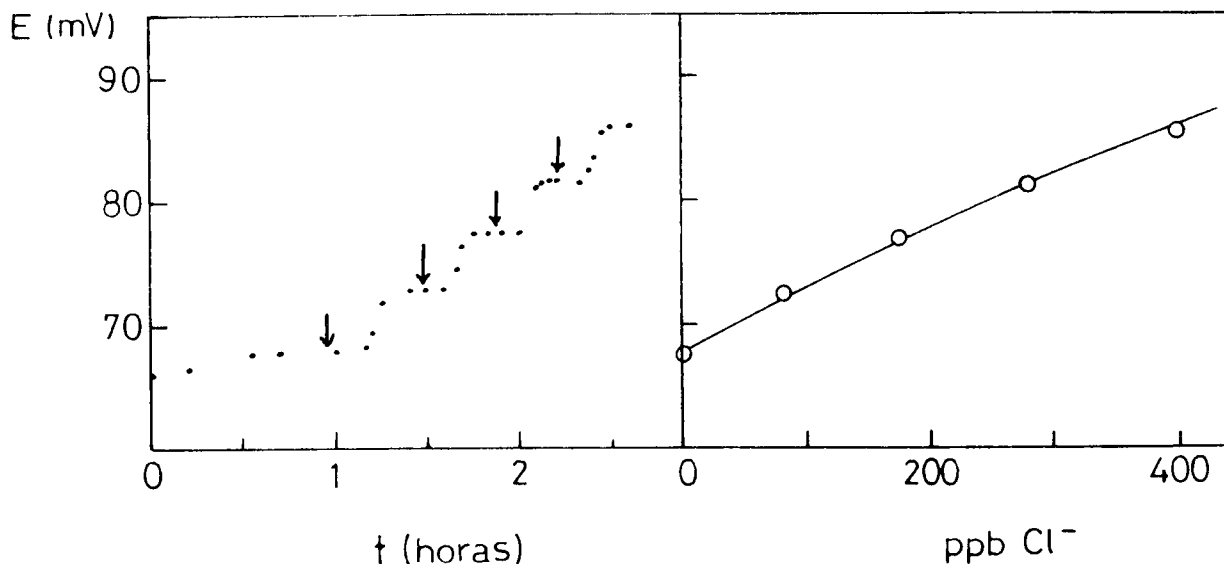


FIGURA 4

Se utilizaron distintos electrodos de Ag/AgCl obteniéndose en todos los casos respuestas del orden de 3,5 a 4,0 mV/100 ppb de Cl^- un valor cercano al esperado en virtud de la ecuación (5).

Dado que en nuestro caso la desviación standard para el blanco era de 0,1 mV, el límite de detección estadístico⁴ es del orden de 15 ppb.

El sistema es pues aceptable para la determinación de cloruros en el circuito secundario de CNA I. A tal efecto se realizaron mediciones en muestras obtenidas sobre la válvula de muestreo RV04 del generador de vapor N° 1 de la CNA I. Las medidas se realizaron durante 24 horas entre el 12-8-86 y 13-8-86 y la concentración se mantuvo entre 390 y 415 ppb, de acuerdo con la curva de calibración realizada previamente con soluciones patrón de cloruro.

Electrodos de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$

La cantidad de cloruro proveniente de la solubilidad del calomel a 25°C es del mismo orden que la del AgCl a 10°C por lo que se optó por trabajar con electrodos de calomel a 25°C , de modo de simplificar el dispositivo experimental. El inconveniente principal del electrodo de calomel es su fragilidad, debido a lo cuál se utilizó un electrodo construido sobre un soporte de oro que permite obtener un electrodo suficientemente rígido para usar en sistemas de flujo. La lámina de oro se sumerge durante unos minutos en Hg para formar una capa de amalgama de oro y posteriormente se electroliza en solución de HCl de modo de formar una delgada película de calomel sobre la superficie. El potencial de los electrodos así obtenidos no difieren apreciablemente de los electrodos convencionales de calomel lo cual indica que el mercurio debajo de la capa de calomel tiene una actividad similar a la del Hg puro.

El electrodo se probó en el rango 0-500 ppb usando Ag/AgCl en KCl 0,2 M como referencia y en un medio equivalente al del circuito secundario (sodio/fosfato=2,3). En la zona diluida ($c < 100$ ppb) la respuesta del electrodo fue de 13 mV/10 ppb de cloruro, es decir casi 4 veces superior a la del electrodo de Ag/AgCl . De esta manera el LD es de 6 ppb ($\sim 0,2$ mV). Es de esperar que el uso del electrodo de calomel a temperaturas menores (10°C) permita bajar el límite de detección a niveles del orden de 1 ppb, como ha sido reportado para este caso.⁵

En conclusión, los límites de detección logrados en este trabajo permiten utilizar el sistema para el control del agua del circuito secundario en condiciones más restrictivas que las de CNA I. El método es de fácil implementación en planta, puede realizarse en forma continua y solo requiere calibraciones periódicas con soluciones standard de NaCl .

- 1.- K. Tomlinson y K. Torrance; *The Analyst* 102, 1 (1977).
- 2.- G.B. Marshall y D. Midgley; *The Analyst* 103, 438 (1978).
- 3.- IUPAC, *Pure and Applied Chem.*, 48, 127 (1976).
- 4.- D. Midgley; *The Analyst* 104, 248 (1979).
- 5.- G.B. Marshall y D. Midgley; *The Analyst* 104, 55 (1979).

11. RADIOLISIS DE SOLUCIONES DE ACIDO BORICO EN AGUA LIVIANA Y PESADA

L. García Rodenas, S.P. Alí y S.J. Liberman.

Introducción

El comportamiento radiolítico de las soluciones acuosas de ácido bórico en medio ácido y alcalino ha sido objeto de estudios debido a su utilización como veneno líquido en los reactores nucleares. En dichos estudios se han realizado irradiaciones tanto con campos mixtos¹⁻³ como con fuentes gamma^{4,5}.

En el primer caso, condición similar a la de un reactor en operación, el rendimiento de las especies formadas es fuertemente dependiente de la concentración de ácido bórico, consecuencia de la reacción $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ que constituye una fuente interna de radiación. En el segundo caso, condición aproximada a la de parada y a la de un accidente por pérdida de refrigerante (LOCA), el ácido bórico actúa simplemente como capturador de radicales y la influencia de su concentración es mucho menos marcada.

Este trabajo es un estudio de los mecanismos de producción radiolítica de H_2 y H_2O_2 a partir de soluciones acuosas de bórico en H_2O y D_2O en condiciones aproximadas a las de un LOCA. Para ello las soluciones fueron expuestas a radiación gamma, midiéndose los rendimientos de H_2 , D_2 , H_2O_2 y D_2O_2 , que son los principales productos moleculares formados.

Experimental

Se utilizó agua liviana y pesada bidestiladas y en todos los casos drogas de grado analítico. El H_2O_2 (o D_2O_2) se determinó a partir de medidas de absorbancia a 410 nm del ácido pertitánico formado por oxidación del Ti(IV) con un espectrofotómetro Zeiss DM4 y el H_2 (o D_2) por cromatografía gaseosa con un sistema cromatográfico modelo Vista 44 de

Varian, utilizando argón como gas portador y un detector de conductividad térmica .

La composición del D_2O utilizada fue determinada por picnometría y resultó ser no menor de 99,5 % en todas las experiencias.

El pH y pD de las soluciones se determinó con un pHmetro Metrohm 672 y se ajustó mediante agregados de LiOH utilizando una corriente de nitrógeno en las soluciones diluidas para evitar la absorción de dióxido de carbono.

Las irradiaciones gamma se hicieron en ampollas de 10 cc. cerradas al aire para la determinación de H_2O_2 o D_2O_2 y provistas de robinete para el caso de la medición de H_2 o D_2 . Las ampollas se expusieron a dosis que oscilaron entre 30 y 280 krad medidas con dosímetros Fricke o Superfricke en un Gammacell 220, y entre 1 y 5 Mrad en la Planta de Irradiación del Centro Atómico Ezeiza. En todos los casos se mantuvo una relación constante volumen gas/líquido aproximadamente igual a 1.

Resultados y discusión

a) Producción de peróxido de hidrógeno y de deuterio

3, 5, 6, 7

TABLA 1. Reacciones de radiólisis de soluciones en agua liviana y pesada

Reacción	k ($l \text{ mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$)	k_D ($l \text{ mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$)
1. $OH + OH \longrightarrow H_2O_2$	$5,5 \times 10^9$	4×10^9
2. $H_2O_2 + e_{aq}^- \longrightarrow OH + OH^-$	$1,23 \times 10^{10}$	$1,23 \times 10^{10}$
3. $NO_3^- + e_{aq}^- \longrightarrow NO_3^{\cdot -}$	$1,1 \times 10^{10}$	
4. $B(OH)_3 + OH \longrightarrow H_2O + H_2BO_3^-$	$1,9 \times 10^8$	
5. $e_{aq}^- + e_{aq}^- \xrightarrow{2H_2O} H_2 + 2OH^-$	$5,0 \times 10^9$	$6,0 \times 10^9$
6. $e_{aq}^- + H \xrightarrow{H_2O} H_2 + OH^-$	$2,5 \times 10^{10}$	$2,3 \times 10^{10}$
7. $H_2 + OH \longrightarrow H_2O + H$	$3,6 \times 10^7$	$1,6 \times 10^7$
8. $Br^- + OH \longrightarrow Br + OH^-$	$1,2 \times 10^9$	
9. $B(OH)_3 + e_{aq}^- \longrightarrow H + H_2BO_3^-$	3×10^6	

En la Tabla 1 están indicadas las reacciones de radiólisis más significativas de soluciones acuosas de ácido bórico. También se incluyen algunas constantes de velocidad k_D en D_2O .

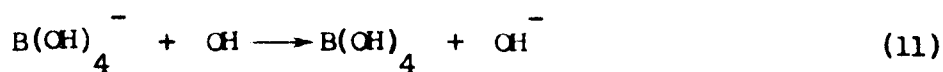
La Figura 1 muestra la producción de H_2O_2 y D_2O_2 en KNO_3 5×10^{-2} M y en agua pura. Se puede observar que en ausencia de NO_3^- se alcanza rápidamente un estado estacionario, mientras que el comportamiento en los otros dos casos es lineal, con los rendimientos radiolíticos que muestra la Tabla 2, en excelente acuerdo con la bibliografía⁸. La disminución de $G(D_2O_2)$ respecto de $G(H_2O_2)$ es consecuencia del efecto de un mayor tiempo de relajación de la atmósfera iónica en el primer caso⁸.

La ec.(1) es la principal fuente de producción de H_2O_2 (o D_2O_2). Para obtener los rendimientos primarios fue necesario impedir la reacción de retroceso (2) por lo que se agregó KNO_3 5×10^{-2} M que es un efectivo capturador de electrones, como lo indica la ec.(3).

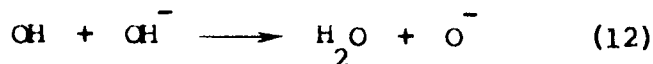
En la Figura 2 se graficó la concentración de H_2O_2 producida en soluciones de $B(OH)_3$ 10^{-4} , 0,02 y 0,2 M, en medio ácido y alcalino, conteniendo KNO_3 5×10^{-2} M. En todos los casos se obtuvieron rectas cuyos rendimientos radiolíticos figuran en la Tabla 2. Se puede observar que en soluciones acuosas de $B(OH)_3$ 0,2 M el rendimiento es coincidente con el valor primario, lo que permite descartar la competencia entre la ec(4) y la ec(1), indicando que posiblemente la constante de velocidad de la primera debe estar ligeramente sobrevaluada. Este resultado contradice a los obtenidos por Koike y col.⁵ que observaron entre 0 y 0,2 M una disminución en el $G(H_2O_2)$.

Los resultados en medio alcalino a pH 9,2-9,3 indican que el rendimiento de H_2O_2 disminuye sensiblemente con la concentración de $B(OH)_3$. Esto debe ser una consecuencia de la captura de los radicales OH por el ion tetrahidroxiborato, $B(OH)_4^-$, que tiene lugar en medio alcalino de acuerdo a:





Una parte de esta disminución en el rendimiento debe atribuirse a la captura de radicales OH en medio alcalino¹⁰ :



El B(OH)_4^- resultaría ser un capturador de radicales sumamente efectivo; la constante de velocidad de la ec(11) está siendo actualmente determinada.

Tabla 2. Rendimientos radiolíticos de H_2O_2 en KNO_3 $5 \times 10^{-2}\text{M}$.

Solución	pH	$G(\text{H}_2\text{O}_2)$ (moléculas/100eV)	$G(\text{D}_2\text{O}_2)$ (moléculas/100eV)
KNO_3 $5 \times 10^{-2}\text{M}$		$0,74 \pm 0,01$	$0,65 \pm 0,01$
B(OH)_3 $0,2\text{M}$	5,0	$0,74 \pm 0,02$	
B(OH)_3 10^{-4}M	9,3	$0,60 \pm 0,02$	
B(OH)_3 $0,02\text{M}$	9,2	$0,46 \pm 0,01$	
B(OH)_3 $0,2\text{M}$	9,3	$0,28 \pm 0,01$	

Producción radiolítica de H_2O_2 y D_2O_2

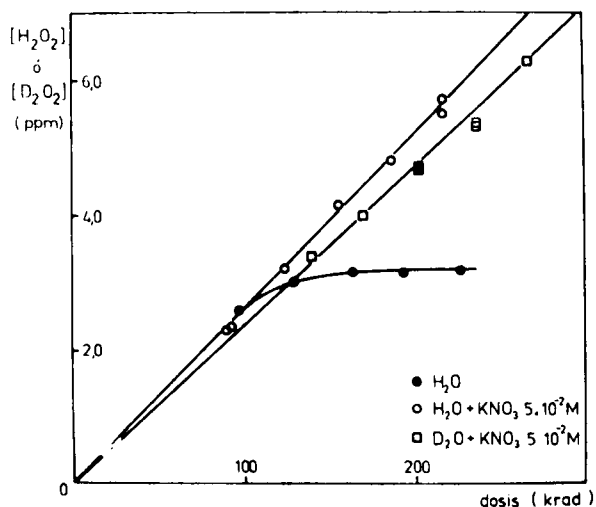


Figura 1

Producción radiolítica de H_2O_2 en soluciones de B(OH)_3 en KNO_3 $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$

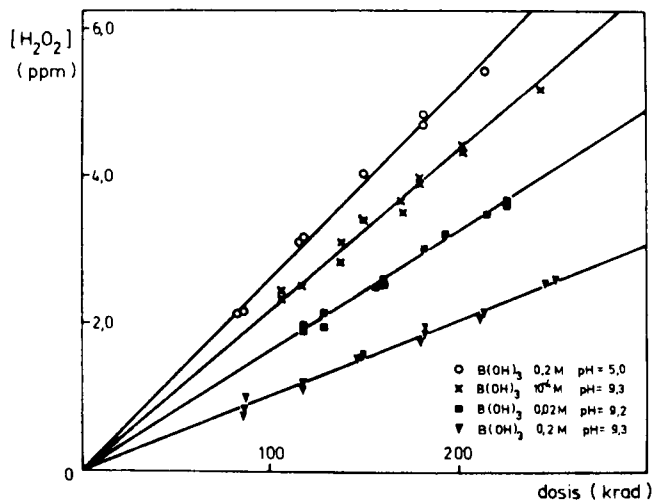


Figura 2

b) Producción de hidrógeno y deuterio

En la Figura 3 se observa la producción de H_2 en función de la dosis en soluciones acuosas.

Se puede observar que en presencia de KBr se obtiene un comportamiento lineal, con un rendimiento radiolítico concordante con el indicado en la bibliografía⁸ (Tabla 3), de acuerdo con las ecs.(5) y (6) que son la principal fuente de producción de H_2 .

En H_2O pura, así como en soluciones ácidas de $B(OH)_3$ 10^{-4} y 0,2 M se observa una desviación de la linealidad que se atribuye a la reacción de retroceso (7), la cual se elimina en presencia de Br^- (ec(8)), que captura la mayor parte de los radicales OH . A mayor concentración de $B(OH)_3$ hay un ligero aumento en la cantidad de H_2 producido, consecuencia de una competencia parcial de la ec(4) con la (7).

Tabla 3. Rendimientos radiolíticos de H_2 y D_2 en agua liviana y pesada

Solución	pH	$G(H_2)$	pD	$G(D_2)$
KBr $10^{-3}M$		0,44±0,01		0,34±0,01
$B(OH)_3$ $10^{-4}M$ + KBr $10^{-3}M$	6,2	0,44±0,01		
$B(OH)_3$ 0,2M + KBr $10^{-3}M$	5,0	0,44±0,01		
$B(OH)_3$ $10^{-4}M$	10,6	0,40±0,01	11,2	0,31±0,01
$B(OH)_3$ 0,2M	9,3	0,45±0,01	10,4	0,35±0,01

El rendimiento de H_2 en las soluciones de $B(OH)_3$ en KBr $10^{-3}M$ coincide con el valor primario (Tabla 3), indicando que el único efecto del bórico en medio ácido es el señalado en la ec.(4), siendo despreciable la contribución de la ec.(9) que no compete con las reacciones (5) y (6) dada su menor constante de velocidad.

Los resultados de la Figura 3 en medio alcalino muestran nuevamente el poder de captura del ion $B(OH)_4^-$ (ec.(11)), además del pequeño

efecto del ión OH^- (ec. 12), ya que en B(OH)_3 0,2M a pH 9,2 se elimina completamente la reacción de retroceso (7) con un rendimiento que coincide con el primario, mientras que a concentraciones más diluidas (10^{-4} M, pH 10,6) no hay una inhibición total de la misma ya que el rendimiento obtenido es ligeramente inferior.

La Figura 4 presenta los resultados en D_2O ; el valor obtenido en este medio en $\text{KBr } 10^{-3}$ M (Tabla 3) concuerda con el de la literatura. Puede apreciarse una tendencia similar al caso del H_2O aunque con valores de G algo menores, debido al efecto isotópico descrito anteriormente.

La Figura 5 indica la producción de H_2 y D_2 hasta valores elevados de dosis, incluyendo los datos pertinentes de las Figs. 3 y 4. Se puede observar que en los líquidos puros se alcanza un estado estacionario. Las otras dos curvas corresponden a una concentración de B(OH)_3 10^{-4} M que es la existente en el circuito primario de un reactor PHWR luego de un LOCA, observándose en este caso que la concentración de H_2 o D_2 del estado estacionario debe ser superior al caso anterior, no siendo aún alcanzada a la dosis máxima empleada.

Los resultados de este trabajo muestran que en soluciones alcalinas de ácido bórico 10^{-4} M (como las existentes luego de un LOCA), la presencia del ion B(OH)_4^- produce la captura de los radicales OH disminuyendo la velocidad de formación de H_2O_2 y aumentando la de H_2 respecto de las del líquido puro.

En las condiciones de un LOCA real, si bien el pH y la concentración de B(OH)_3 son similares a las del presente trabajo, se tiene una mezcla aproximadamente 1/1 de $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$, lo que debiera producir rendimientos radiolíticos intermedios a los indicados en la Figura 5 para ambos solventes. Por otra parte, se alcanzan dosis muy superiores (aprox. 10^3 Mrad 10 días después de ocurrido el evento) a las de este estudio, lo que ocasionaría que las reacciones de retroceso (2) y (7) tengan lugar en mayor proporción. Sin embargo, en este tipo de accidentes, el gran volumen de la fase gaseosa y la circulación de líquido favorecen el escape de los

gases formados antes de que estos participen en la reac.(7), incrementándose así su producción. En un cálculo conservativo del problema, Odar¹¹ utilizó un promedio ponderado de los rendimientos radiolíticos primarios de H_2 y D_2 de 0,38 y estimó que a los 40 días de ocurrido el accidente se podrían alcanzar concentraciones de estos gases próximas al límite de explosión (4%). Es posible que este tiempo sea demasiado desfavorable respecto del real. Si se supone que se produce la reac.(7) en alguna pequeña proporción, tal como lo sugieren los $G(H_2)=0,40$ y $G(D_2)=0,31$ (Tabla 3), 0,35 en promedio, se obtiene un tiempo límite de 48 días.

Estos cálculos tienen un carácter preliminar y deberán ser ajustados con valores experimentales de los rendimientos radiolíticos de mezclas de H_2O/D_2O , así como la determinación de la influencia de la relación de volúmenes gas/líquido.

Producción radiolítica de hidrógeno en soluciones en agua liviana.

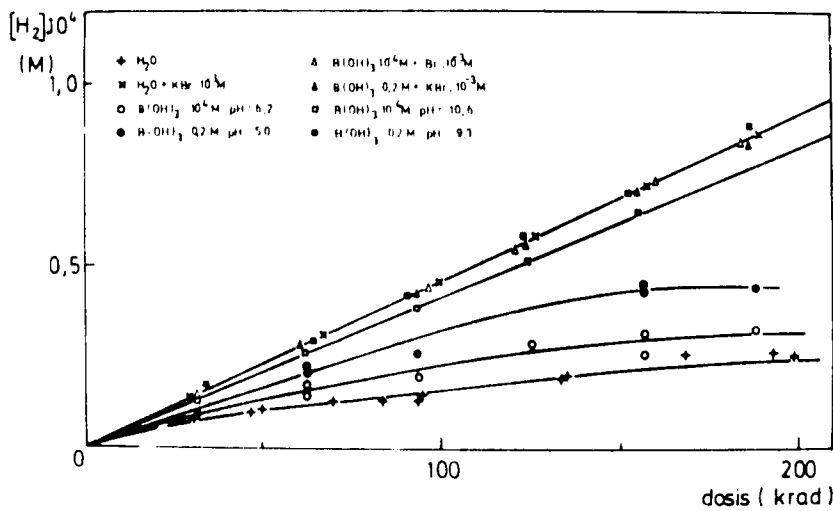


Figura 3

Producción radiolítica de deuterio en soluciones en agua pesada.

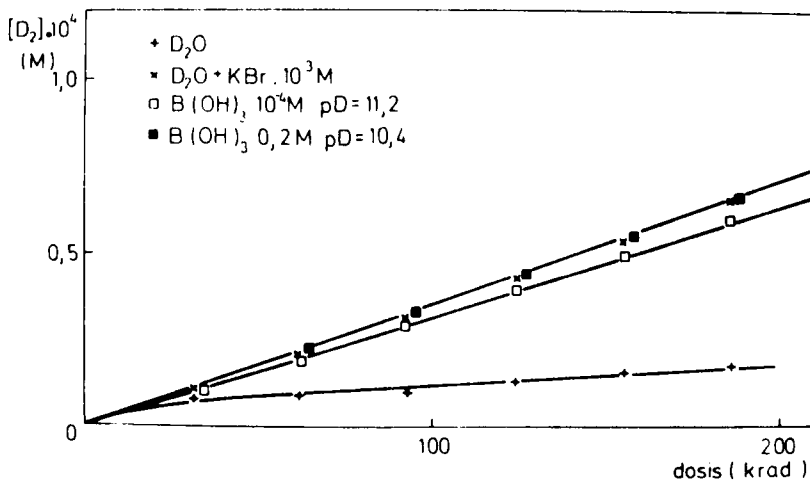


Figura 4

Producción radiolítica de hidrógeno y deuterio.

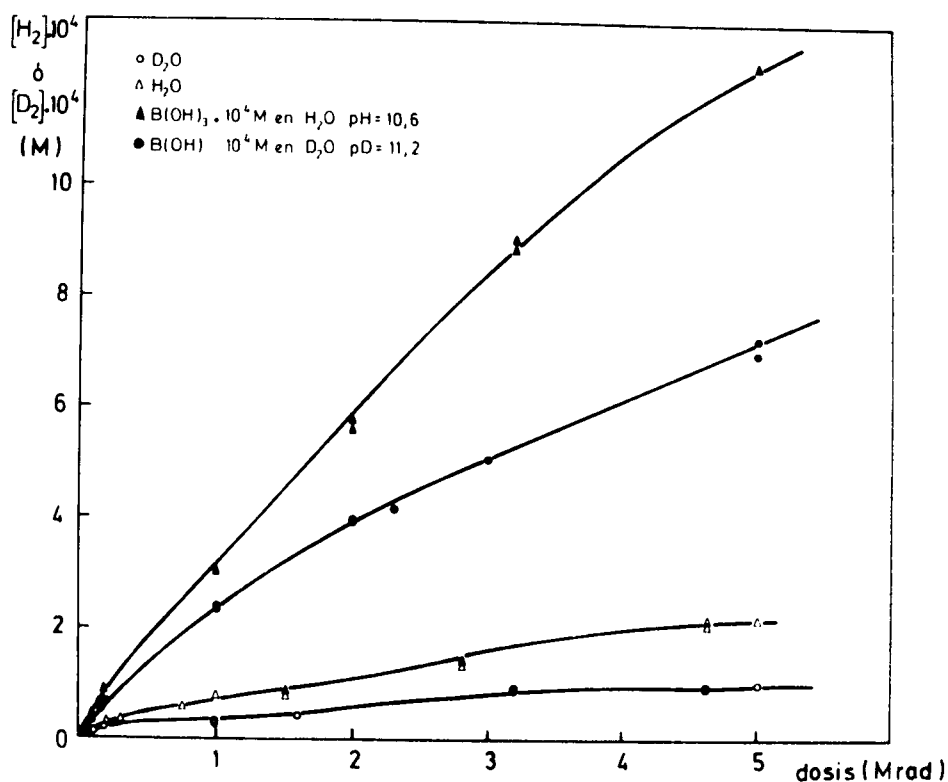


Figura 5

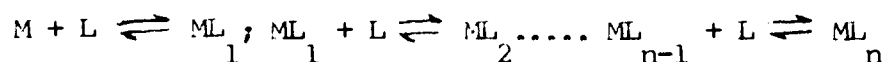
- 1.- A.O.Allen, F.A.Schwarz. Proc. 2nd U.N. Int. Conf. on the peaceful uses of Atomic Energy. 29 , 30 (1968).
- 2 - H.E.Zittel, T.H.Row. Nucl. Techn. 10 , 436 (1971)
- 3 - W.G.Burns. AERE-M 2702 , (1975).
- 4 - W.D.Fletcher et al. Nucl. Techn. 10 , 420 (1971).
- 5 - M.Koike, E.Tachikawa, T.Matsui. J.Nucl.Sci. and Techn. 6 ,(4),163, (1969).
- 6 - Anbar y Meyerstein, " Radiation Chemistry of Aqueous Systems", Interscience Publ. ,N.Y. 1968, p.109 .
- 7 - Hart y Anbar, "The Hydrated Electron" , Wiley Intersc., N.Y. 1970, p. 76.

- 8 - I.G.Draganic y Z.D.Draganic, "The Radiation Chemistry of Water", Academic Press, N.Y. 1971.
- 9 - F. Cotton y G.Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry" ,Intersc. Publish.,1966 ,p.263 .
- 10- L.García Rodenas, S.Alí y S.J.Liberman, resultados no publicados.
- 11- S.Odar , KWU Report: R 441/44/72, Erlangen , 1979.

12. UN PROCEDIMIENTO COMBINADO PARA CALCULAR CONSTANTES DE EQUILIBRIOS MÚLTIPLES EN SOLUCIÓN.

E. Baumgartner, R. Gettar^{*}, D. Mirgorance^{*} y J. Magallanes^{*}.

Uno de los problemas clásicos de la química de complejos ion metálico-ligando en solución es el cálculo de constantes de equilibrio correspondientes a los procesos



para los cuales se pueden definir las constantes de estabilidad sucesivas, $K_{e,j}$ o las constantes de estabilidad totales, B_j

$$K_{e,j} = \frac{[ML_j]}{[ML_{j-1}][L]} \quad B_j = \frac{[ML_j]}{[M][L]^j}$$

El problema consiste en calcular las sucesivas constantes a partir de datos experimentales, como por ejemplo, espectrofotométricos, potenciométricos o polarográficos. Se escriben las expresiones de las constantes de estabilidad, los balances de masa sobre el ion metálico y el ligando y la relación con la medida experimental, llegándose a expresiones del tipo

$$F_0 = 1 + B_1 [L] + B_2 [L]^2 + \dots B_n [L]^n$$

donde F_0 dependerá del método experimental utilizado. Como ejemplo, se da la expresión de F_0 para el caso de la potenciometría

$$F_0 = e^{(nF/RT)\Delta E}$$

* Departamento de Química-CNEA

Con un conjunto de datos de ρ_0 para distintas concentraciones de ligando se calculan los B_i a través de métodos gráficos y/o métodos de ajuste computacionales, tanto algebraicos como estadísticos.

En la literatura se observa que normalmente se aplica uno de estos métodos y se informan los B_i obtenidos, pero muchas veces aparecen problemas, errores o diferencias sustanciales entre distintos autores, las que frecuentemente son atribuibles a la aplicación "ciega" de alguno de estos métodos.

El objeto del presente trabajo es analizar los alcances y limitaciones de los distintos métodos disponibles y en base a ello, proponer un procedimiento combinado, capaz de dar valores confiables de B_i . Para lograrlo, se fijaron "a priori" valores de B_i , se calcularon a partir de ellos valores de ΔE en función de distintas $[L]$, los cuales a su vez fueron utilizados para recuperar los valores de B_i , usando los métodos disponibles. En base a esta simulación, se llegaron a las siguientes conclusiones:

- a) el método gráfico de Leden tiene muy mala precisión, pero ofrece una buena vía para obtener el número máximo de ligandos, siempre y cuando este valor no exceda 4.
- b) el método algebraico de Marquardt permite obtener valores relativamente buenos de B_i , aun con valores de entrada muy lejanos a los reales. Es imprescindible conocer el grado del polinomio, porque sino se obtienen valores incorrectos de B_i .
- c) El método estadístico (cuadrados mínimos no lineal) de Legget (POLAG) necesita valores de entrada muy cercanos a los reales, pero disponiendo de ellos ajusta con mucha precisión y en general rechaza los modelos incorrectos.

El análisis completo de estos métodos, hecho a través de la simulación, lleva a la conclusión que uno solo no basta, sino que es

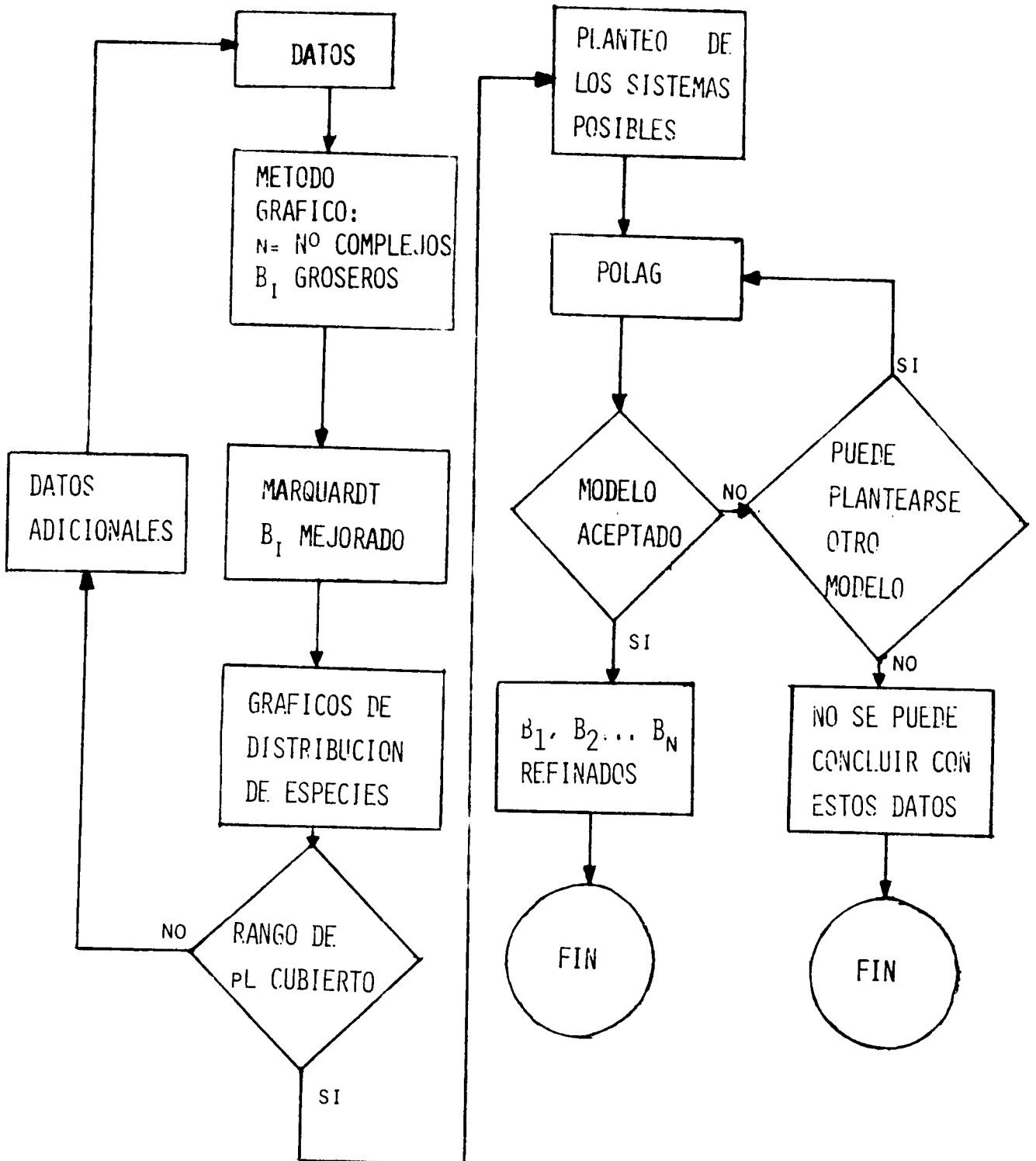
necesario una combinación de ellos. Se propone usar la combinación mostrada en la Figura.

Debe usarse el método gráfico para determinar el grado del polinomio y luego aplicar Marquardt. En este punto viene un paso imprescindible, y que generalmente no es efectuado en los trabajos publicados en la literatura: con los datos de B_i obtenidos se debe calcular la distribución de especies, para poder decidir si el rango cubierto de concentraciones de liqando es suficiente o no para detectar todas las especies, en caso contrario habrá que obtener datos adicionales.

Con los datos obtenidos, utilizando el método anterior se entra al programa de cuadrados mínimos y se analizan los distintos modelos posibles, y se obtienen finalmente los valores refinados de B_i . Puede suceder que ningún modelo sea aceptado por el programa, en cuyo caso habrá que cambiar el método experimental.

Con esta estrategia de cálculo se estudiaron algunos casos de la literatura. Como ejemplo se muestran en la siguiente Tabla los resultados obtenidos para el sistema Pb-2-hidroxibutirato.

METODO DE ANALISIS Y CALCULO



Sistema Pb - 2 - - hidroxibutirato (Piljac et al)

Análisis	Modelo ML_i	B_1	B_2	B_3	B_4	Conclusiones
Piljac	$N_1 \quad i = 1, 2, 3$	125 ± 16	563 ± 176	3839 ± 244	---	con signifi- cado físico
	$N_2 \quad i = 1, 2, 3, 4$	62 ± 7	1798 ± 107	-74 ± 286	2452 ± 170	no posee significado físico. $B_3 < 0$
Este trabajo	$N_3 \quad i = 1, 2, 4$	68 ± 7	1776 ± 53	---	2423 ± 52	Modelos N_1 y N_2 rechazados por POLAG

Se ve claramente que el modelo propuesto por los autores Piljac et al difiere considerablemente del propuesto en el presente trabajo, en el cual no existe la especie ML_3 .

También se estudió experimentalmente por el método polarográfico el sistema Cu-morfolina, importante para el conocimiento de la química del circuito secundario de reactores nucleares. Los resultados finales obtenidos a través de la aplicación del procedimiento combinado son los siguientes:

$$\log B_1 = 12,25 \pm 0,29; \quad \log B_3 = 14,86 \pm 0,12$$

La única referencia en la literatura relacionada con este sistema (N.H. Piacquadio y M.A. Blesa, *Polynedron* 1, 437 (1982)) indica la existencia de la especie ML_3 , cuyo B concuerda razonablemente con el mencionado en este trabajo, pero no fue detectado el complejo ML , probablemente debido a diferencias en las condiciones experimentales.

13. ESTIMACION DEL EFECTO DEL MEDIO SOBRE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO DE PROCESOS IONICOS

H.R. Corti y E.C. Baumgartner.

Muchas reacciones involucrando iones o complejos iónicos se estudian, por razones prácticas, en soluciones conteniendo exceso de un electrolito que no interviene en la reacción. La extrapolación de la constante de equilibrio expresada en concentraciones a dilución infinita no siempre es posible y es necesario en esos casos contar con un método de corrección por efecto salino que permita obtener la verdadera constante termodinámica de equilibrio.

Se usan en general diversos métodos, los más completos requieren el uso de parámetros de mezcla además de las propiedades de los componentes puros de la mezcla.

En este trabajo se aplicó un método que utiliza el modelo MSA (aproximación esférica media) para el tratamiento de soluciones multicomponentes de electrolitos. Este método ha sido desarrollado en un trabajo previo por Griqera y colaboradores y posteriormente extendido por uno de los presentes autores (H.R.C.) para el cálculo de coeficientes de actividad en mezclas de electrolitos, y sólo requiere el uso de diámetros iónicos como parámetros ajustables.

Este método fue aplicado al caso del equilibrio $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$, que ha sido estudiado experimentalmente en función de la fuerza iónica en diversos electrolitos. Se analizaron también otros equilibrios iónicos de interés práctico. Los resultados muestran claramente las ventajas del método propuesto sobre otros que utilizan un número mayor de parámetros ajustables.

14. UN MODELO PARA LA DISOLUCION DE OXIDOS METALICOS POR ACIDOS FUERTES

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

La disolución de óxidos metálicos juega un papel importante en varios procesos de interés en tecnología nuclear:

En la extracción de uranio, los procesos hidrometalúrgicos basados en el uso de ácidos fuertes como disolventes de óxidos presentan posibilidades interesantes.

En los procedimientos de descontaminación de superficies metálicas, la disolución química de los productos de corrosión es una de las vías más empleadas. En este caso deben distinguirse aquellos procesos destinados al tratamiento de las superficies que deben continuar en uso, y aquellos destinados a descontaminar instalaciones que han llegado al final de su vida útil. En el primer caso, las opciones se ven fuertemente limitadas por las consideraciones de seguridad, que definen tests de calificación de procedimientos muy rigurosos en lo que al daño del material se refiere¹. En el segundo caso, es posible recurrir a soluciones altamente agresivas, lo que simplifica los procesos y optimiza su eficiencia. Típicamente, los solventes a emplear para estos fines serán ácidos fuertes en soluciones concentradas, a altas temperaturas.

En el reprocesamiento de elementos combustibles quemados, debe disolverse el óxido de uranio, con el fin de recuperar (dependiendo del elemento combustible) el plutonio y el uranio por procesos de extracción por solventes. En este caso se emplea ácido nítrico concentrado. Otros procesos, no comerciales, además de disolver el óxido de uranio, disuelven también a la vaina del elemento combustible, empleando, por ejemplo, ácido fluorhídrico, mezclas de ácido fluorhídrico y ácido nítrico, etc.

En el análisis de factibilidad de repositorios geológicos para desechos nucleares, la disolución es una de las formas potencialmente peligrosas de movilización del uranio, que debe ser prevista adecuadamente.

Para el diseño de procesos eficaces de disolución de óxidos metálicos con ácidos minerales fuertes, se ha recurrido hasta esencialmente al procedimiento de prueba y error. Por ese motivo, los desarrollos implican un elevado número de pruebas de laboratorio, y los mismos son de aplicabilidad muy limitada e intransferibles de un material a otro. El presente trabajo describe un modelo para las reacciones de disolución de óxidos que provee bases científicas al desarrollo de procesos, optimizando el diseño de los experimentos involucrados.

Los resultados del modelo se comparan con los de un estudio experimental de la disolución de magnetita por ácido sulfúrico. Este trabajo está extractado de la Tesis Doctoral de V.I.E. Bruyère (en redacción).

El modelo

Se acepta que la disolución de un óxido metálico en contacto con un medio acuoso ácido implica los siguientes fenómenos:

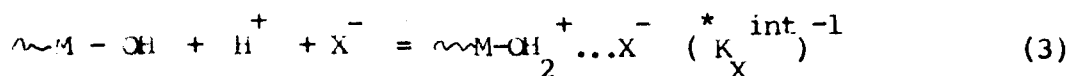
a) Adsorción de protones del ácido. Se distinguen tres tipos de adsorción. La primera corresponde a la protonación de sitios superficiales:



f queda descrita por la ecuación:

$$\begin{aligned} (1) \\ \Gamma_H^+ = [\sim M - OH_2^+] = (K_{al})^{-1} \{ [M - OH] \cdot a_H + \exp [e \psi_o / kT] \} \end{aligned} \quad (2)$$

La segunda corresponde a la protonación de sitios superficiales asistida por los aniones presentes en el medio:



que se representa matemáticamente mediante la relación (3):

$$\Gamma_H^+ = \{\sim M-OH_2^+ \dots X^-\} = (K_X^{*int})^{-1} \{\sim M-OH\} a_H + a_X^{-1} \exp [e(\psi_o - \psi_\beta)/kT] \quad (4)$$

En las ecuaciones (2) y (4), los Γ representan los excesos superficiales parciales de protones, los corchetes concentración de sitios superficiales, a es actividad en la fase acuosa y ψ_o y ψ_β son los potenciales eléctricos en los planos de adsorción de H^+ y X^- respectivamente, referidos al potencial en el seno de la solución.

Estas ecuaciones describen prácticamente la totalidad de la adsorción de protones, de manera que el total de sitios superficiales por unidad de superficie, N_s , cumple con la relación:

$$N_s = \{\sim M-OH\} + \{\sim M-OH_2^+\} + \{\sim M-OH_2^+ \dots X^-\} \quad (5)$$

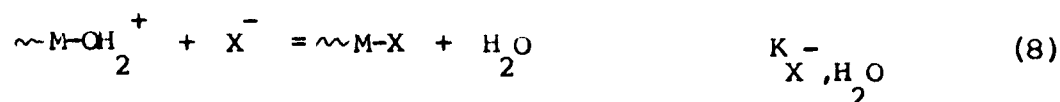
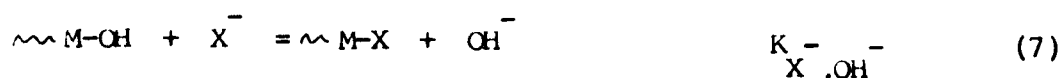
La tercera forma de adsorción de protones, si bien es másicamente despreciable, es cinéticamente crucial, ya que corresponde a la adsorción de protones en sitios de reacción y representa el requerimiento de ácido para protonar los iones óxido del sólido. Esta adsorción se describe por una isoterma de Freundlich:

$$\Gamma_H^+ = K a_H^n \quad (6)$$

donde el valor del exponente n suele aproximarse a 0,5.

b) Quimisorción de aniones

Los aniones complejantes (X^-) pueden adsorberse a través de un proceso de intercambio de ligandos (OH^- y H_2O) de los iones metálicos superficiales:



c) Transferencia de fase de los iones metálicos adecuadamente complejados y protonados:

Este proceso puede ocurrir por una ruptura de uniones O-M, en cuyo caso la ecuación de velocidad es:

$$v = \sum_i \sum_j k_{ij} \Gamma_{ci,j} \exp [\alpha_{ij} z_{ij} e (\psi_o - \psi_p) / kT] \quad (9)$$

En la ecuación (9) se identifica un conjunto de sitios de disolución de diversa reactividad: $\Gamma_{ci,j}$ representa la concentración superficial de estos sitios, que están caracterizados por el número de aniones asociados (i) y el número de H^+ que los rodean (j), lo cual determina diferentes valores para k_{ij} . En casos sencillos un solo tipo de sitio superficial predomina en la reacción, pero en el caso más general deben tenerse en cuenta varios tipos de sitios. En (9) α_{ij} es el coeficiente electroquímico de transferencia de fase (usualmente $_{ij}^{0,5}$) y z_{ij} es la carga del ion transferido.

También puede ocurrir que la velocidad de transferencia de fase sea controlada por una reacción de transferencia electrónica heterogénea desde una especie disuelta a un sitio superficial, o a la inversa. El

primer caso es de aplicación para la disolución de óxidos de hierro (III), y el segundo caso es de importancia en el análisis de los caminos de movilización del uranio al medio ambiente desde repositorios de desechos nucleares. En ambos casos, la ecuación cinética toma la forma:

$$V = k_{TE} f(a_Q) \{M\}_H^{\pm} \exp[\pm \alpha ze (\psi_O - \psi_\beta) / KT] \quad (10)$$

En (10) k_{TE} es la constante de transferencia electrónica que se modela según la teoría de Marcus, $f(a_Q)$ es una función de la actividad de los iones de la cupla redox presente en la fase disolvente (que toma diversas formas en distintos casos) y $\{M\}_H$ es la concentración superficial de sitios potencialmente activos. Los distintos signos (+ y -) del exponencial corresponden respectivamente a la disolución reductiva (óxidos de hierro) u oxidativa (óxidos de uranio).

Los potenciales que aparecen en las ecuaciones (2), (4), (9) y (10) quedan determinados por los propios equilibrios (1), (3), (7) y (8) y son susceptibles de cálculo a partir de valores experimentales de las constantes de dichos equilibrios.

La aplicación del modelo requiere de dichas determinaciones experimentales, las que se realizan con técnicas implementadas en el Departamento Química de Reactores. El procedimiento de resolución de las ecuaciones está también implementado.

Estudio experimental de la disolución de magnetita (Fe_3O_4).

Por la exigüidad del espacio disponible, se resumirán solamente algunas de las conclusiones o aspectos de importancia:

a) en soluciones sulfúricas, hasta ~1 M y entre 70 y 90°C, los equilibrios (7) y (8) son poco importantes, y la concentración de ácido esencialmente afecta los valores de Γ_H^+ a través de las ecuaciones (2) y (4) y a través de los potenciales ψ_O y ψ_β .

b) a mayores concentraciones y a 90°C comienzan a tener importancia los equilibrios (7) y (8).

c) el reemplazo de H_2SO_4 por HCl debiera favorecer las reacciones (7) y (8) porque los valores de K_x son más favorables, lo que se traduciría en valores más altos de k_{ij} .

d) el agregado de sales ferrosas u otros reductores permite establecer en paralelo los caminos representados por las ecuaciones (9) y (10).

En síntesis, para el caso particular de la magnetita, el modelo predice como condiciones óptimas de proceso las siguientes:

- Alta acidez.
- Uso de ácidos complejantes, en particular ácido clorhídrico más que sulfúrico o perclórico (que no es complejante).
- Agregado de reductores, en particular sales ferrosas. Este criterio hace menos importante aún el uso de alta acidez.

1.- Ensayos de calificación de descontaminación química en aceros inoxidables de la Serie 300.

A.M. Olmedo, M. Villegas, M.A. Blesa, A.J.G. Maroto., M. Mijalchik y E.C. Baumgartner. XI Reunión Científica de la AATN 14-18/11/83, Buenos Aires.

15. DISOLUCIÓN ÁCIDA DE MAGNETITA EN PRESENCIA DE $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{isonic}^{4-}$ *

M.A. Blesa y V.I.E. Brivère

Introducción

La disolución ácida de la magnetita ocurre con mucha mayor velocidad por la vía reductiva, ya que la reducción de los iones $\text{Fe}(\text{III})$ superficiales tiene como consecuencia la labilización de las uniones $\text{Fe}-\text{O}$.

En trabajos previos se ha descrito la disolución ácida reductiva de la magnetita en presencia de diversos reductores, como ser: $\text{V}(\text{III})$ (1), $\text{Ti}(\text{III})$ (2,3) y $\text{Ce}(\text{III})$ (4), $\text{Fe}(\text{II})$ (5,6), ácido tioglicólico (7), $\text{Fe}(\text{II})/\text{ácido oxálico}$ (8), $\text{Fe}(\text{II})/\text{EDTA}$ (9), $\text{Fe}(\text{II})/\text{NTA}$.

En este trabajo se describe la cinética de la disolución ácida de la magnetita en presencia del complejo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{isonic}^{4-}$.

Parte experimental

La magnetita (10) y la sal compleja $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{isonic}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (11) fueron sintetizados y caracterizados según métodos descritos en la bibliografía.

Las determinaciones de Fe fueron llevadas a cabo por el método espectrofotométrico de la o-fenantrolina en presencia de dimetil sulfóxido, a fin de eliminar interferencias espectrales a 510 nm (λ_{max} del complejo $\text{Fe}(\text{fen})_3^{2+}$).

Las medidas cinéticas fueron llevadas a cabo en un reactor de vidrio con camisa externa por la cual circulaba agua termostatizada.

* isonic = anión isonicotinato = 4-piridín carboxilato.

Durante el curso de la reacción se burbujeó N_2 a fin de desoxygenar la suspensión y se mantuvo constante el pH mediante un pH estato. La velocidad de agitación (magnética) fue tal que la velocidad de reacción no se encontrara limitada por ésta. Se siguió el curso de la reacción a través de medidas de Fe disuelto en función del tiempo. Las velocidades se expresaron como moles de Fe disueltos por unidad de área (m^2) y de tiempo (s).

Resultados y discusión

1.- Los productos de reacción

Se estudiaron los cambios espectrales que se producen durante el curso de la reacción (Figura 1) llevada a cabo a $30,0^\circ C$, $pH = 3,30$ y $C_{Fe(CN)_5^{4-}} = 1,00 \cdot 10^{-3} F$.

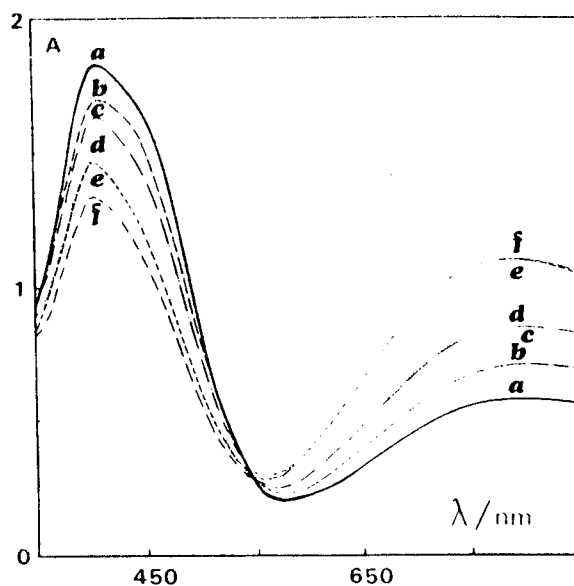


FIGURA 1

Disolución ácida de Fe_3O_4 en presencia de $Fe(CN)_5^{4-}$: barridos espectrales de la mezcla de reacción (filtrada) a los 18,8 (a), 31,5 (b), 36,5 (c), 57,5 (d), 69,0 (e) y 76,3 (f) min de iniciada la reacción.

En estos espectros se observan dos bandas bien definidas, que se

encuentran centradas a 407 y 750 nm. La primera corresponde a una transición de transferencia de carga metal-ligando $d \rightarrow \pi^*$ en el complejo de partida $(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{isonic})^{4-}$ (11); su intensidad va disminuyendo a medida que transcurre la reacción. La segunda banda, muy ancha, aparece y va aumentando su intensidad a medida que progresa la reacción, y es característica de complejos binucleares de metales de transición en los que se produce intercambio electrónico entre ambos centros metálicos ("banda de intervalencia") (12,13). En este caso, la transferencia electrónica se produciría entre Fe(II) y Fe(III) presentes en un complejo binuclear, producto de la reacción, cuya estructura sería $(\text{H}_2\text{O})_2\text{Fe}(\text{III})\text{isonicFe}(\text{II})(\text{CN})_5^-$. Dicho complejo se formaría durante la disolución a partir de Fe(III) proveniente de la magnetita y $(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{isonic})^{4-}$.

El estudio de la banda de intervalencia según el método de Hush (14) permite determinar que el electrón óptico involucrado en la transición se encuentra asociado al centro donador (Fe(II)) en un 96% en el complejo binuclear formado. Ello implica que la transferencia electrónica del Fe(II) al Fe(III) dentro del complejo binuclear será altamente desfavorable desde el punto de vista termodinámico.

2.- Efecto del pH

A partir de los datos de velocidad de disolución de magnetita en presencia de complejo $4,00 \cdot 10^{-3}$ F a $30,0^\circ\text{C}$ se determinó un orden parcial de reacción en $\text{C}_\text{H}^+(n)$ que es variable con el pH: $0,58 \leq n \leq 1,18$ para $1,95 \leq \text{pH} \leq 3,95$.

Esta variación en el orden aparente en C_H^+ como función del pH está relacionada con la participación directa de los H^+ , pero también debe estar reflejando las variaciones en la concentración de las formas protonadas de los aniones complejos participantes.

Si se analiza la distribución de especies del complejo como función del pH, es posible observar que los cambios en v y los cambios en la concentración de la especie diprotonada $\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{CNH})\text{isonicH}^{2-}$ corren paralelos (Figura 2).

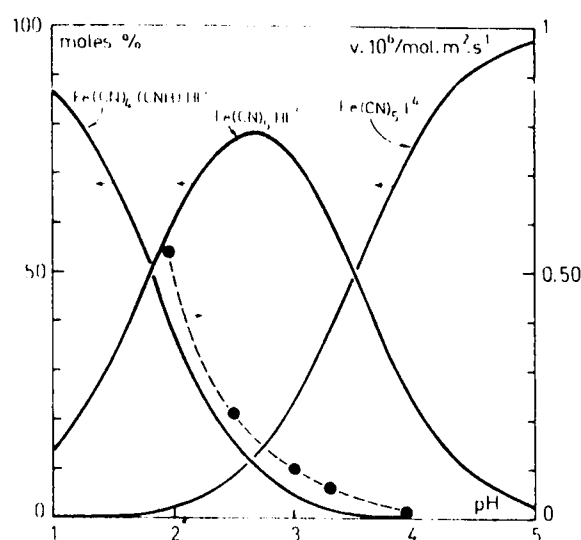


FIGURA 2

Distribución de especies del complejo $\text{Fe}(\text{CN})_5 \text{isonic}^{4-}$ y velocidad de disolución de magnetita en presencia del complejo como función del pH (las condiciones experimentales están detalladas en el texto).

El paralelismo antes mencionado es evidente a través de la linealidad de la representación gráfica de v como función de la concentración de la especie $\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{CNH})\text{isonic}^{2-}$, de tal forma que el orden de reacción en esta especie es ~ 1 .

Este hecho parecería sugerir que la forma diprotonada del complejo es la más adecuada para conducir a la disolución. Inclusive, según el modelo de adsorción de aniones de Blesa y Regazzoni^(15,16) este especie sería la más favorecida para adsorberse químicamente dado que es la que generaría menor carga neta en la superficie al hacerlo. Es posible suponer que al adsorberse la forma diprotonada del complejo podría ceder H^+ a sitios adyacentes, contribuyendo así a la generación de sitios superficiales altamente protonados y por lo tanto, especialmente susceptibles a la disolución. Sin embargo el incremento local de acidez, por sí solo es seguramente insuficiente, y debe operar un mecanismo en el cual esté involucrada la transferencia electrónica.

3.- El mecanismo de la reacción

La disolución de magnetita ocurre en este caso por la vía reductiva, siendo el mecanismo semejante al que se postula para reacciones de transferencia electrónica en medio homogéneo. Dicho mecanismo se ilustra en la Figura 3.

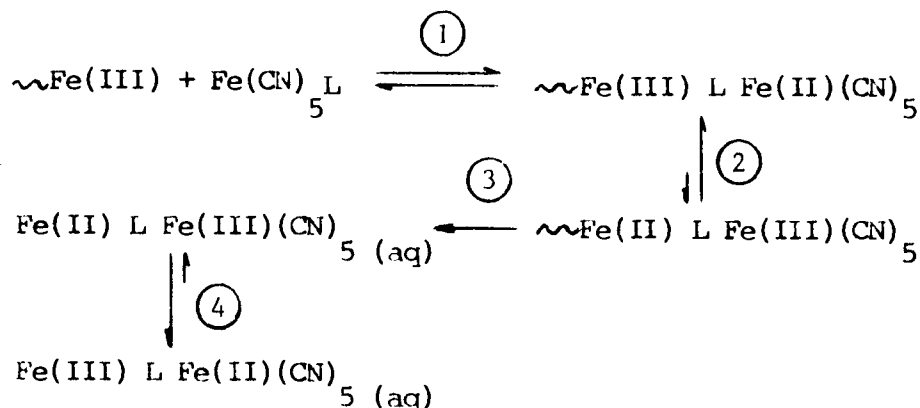


FIGURA 3

Esquema simplificado del mecanismo de reacción.

El primer paso es una reacción rápida que representa la formación del par precursor donador-aceptor. En una etapa posterior(2), se produce la transferencia electrónica intramolecular dentro del complejo precursor donador-aceptor para dar el complejo sucesor: este paso es desfavorable, según indican los datos espectroscópicos. El complejo binuclear es transferido de fase aprovechando el incremento en la labilidad de las uniones Fe-O (etapa (3)); el complejo binuclear disuelto en su forma estable tiene Fe(II) unido a los iones cianuro (etapa (4)).

- 1.- Valverde, N.; Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 80, 333 (1976).
- 2.- Gorichev, I.G. y Kipriyanov, N.A.; Russ. J. Phys. Chem., 52, 473 (1979).
- 3.- Bruyère, V.I.E. y Blesa, M.A.; J. Electroanal. Chem., 182, 141 (1985).
- 4.- Baumgartner, E.C.; Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G.; J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1649 (1982).
- 5.- Baumgartner, E.C., Blesa, M.A., Marinovich, H.A. y Maroto, A.J.G.; Inorg. Chem. 22, 2224 (1983).
- 6.- Blesa, M.A., Marinovich, H.A., Baumgartner, E.C. y Maroto, A.J.G.; Inorg. Chem., en prensa (1987).
- 7.- Blesa, M.A., Borghi, E.B., Maroto, A.J.G. y Regazzoni, A.E.; J. Coll. Int. Sci., 98, 295 (1984).
- 8.- Borghi, E.B., Regazzoni, A.E., Maroto, A.J.G. y Blesa, M.A.; J. Coll. Int. Sci., en prensa (1987).
- 9.- Hidalgo, M. del V., Katz, N.E., Maroto, A.J.G. y Blesa, M.A.; J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, en prensa (1987).
- 10.- Regazzoni, A.E., Urrutia, G.A., Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G.; J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 1489 (1981).
- 11.- Morancio, P.J., Bruyère, V.I.E., Blesa, M.A. y Olabe, J.A.; Trans. Met. Chem. 8, 99 (1983).
- 12.- Toma, H.E.; J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 431 (1976).
- 13.- Toma, H.E. y Oliveira, L.A.A.; Inorg. Chim. Acta, 33, L-143 (1979).
- 14.- Hush, N.S.; Progr. Inorg. Chem.; 8, 391 (1967).
- 15.- Regazzoni, A.E.; Tesis Doctoral, U.N. del Tucumán (1984).
- 16.- Regazzoni, A.E., Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G.; J. Coll. Int. Sci., en prensa (1987).

16. UN MODELO PARA LA DISOLUCION REDUCTIVA DE OXIDOS DE HIERRO.

H.A. Marinovich, E.C. Baumgartner y M.A. Blesa

Introducción

Nuestros estudios preliminares de la disolución de Fe_3O_4 con ácido oxálico¹ muestran que el proceso es autocatalítico estando involucrada en el mecanismo una etapa de transferencia electrónica interfacial desde complejos Fe(II) -oxalato hacia iones $\sim\text{Fe(III)}$ superficiales.

El presente trabajo es un estudio cinético detallado del sistema magnetita, Fe(II) , ácido oxálico donde se postula que la transferencia electrónica controla el proceso de disolución.

Experimental

La magnetita empleada fue sintetizada² y caracterizada¹ siguiendo procedimientos descriptos previamente.

La metodología experimental es la descrita en un trabajo anterior.¹

Las velocidades iniciales de disolución se determinaron a partir de las pendientes de la porción inicial de curvas f / t (f = fracción disuelta, con masa de óxido y volumen de solución constantes), procedimiento adecuado cuando la concentración inicial de Fe(II) es suficiente para eliminar el período de inducción. El valor $(df/dt)_0$ obtenido está relacionado con R_0 (moles de Fe_3O_4 disueltos por unidad de área y de tiempo a tiempo cero) según:

$$R_0 = M_0^{-1} S_s^{-1} (df/dt)_0$$

donde M_0 es la masa molar del óxido y S_s su área superficial específica.

En el caso de ausencia de Fe(II) a tiempo cero, los perfiles sigmoideos se analizaron asumiendo una cinética de esfera contráctil y velocidad dependiente de la concentración instantánea de Fe(II).

Resultados y discusión

La adsorción de ácido oxálico sobre magnetita no puede ser medida directamente debido a la rápida disolución del óxido, catalizada por los productos de reacción. Sin embargo, se infiere la existencia de la misma por medidas de movilidad electroforética y puede estimarse el valor de la constante de interacción Fe-oxalato sobre el sólido, K_s , aceptando la correlación de Stumm :

$$\log K_s = \alpha \log k_b \quad (1)$$

donde k_b es la constante de estabilidad de $\text{Fe C}_2\text{O}_4^+$ en solución y α una constante (~ 0.5).

Nuestro análisis se centra en sistemas con alta concentración de ligando ($\sim 0.1\text{M}$), de modo de poder asegurar la saturación de la superficie del óxido.

Los resultados presentados en las Figuras 1 a 3 pueden interpretarse en términos del siguiente mecanismo:



La Ecuación (2) representa un equilibrio rápido de adsorción de especies oxalato ($[\text{OX}] = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$) sobre hierro superficial, representado como $\sim\text{Fe}$.

Para altas concentraciones de ácido oxálico la reacción (2) está completamente desplazada hacia la derecha. El presente modelo supone una superficie completamente cubierta de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ y un solo tipo de complejo superficial, por lo cual el ajuste de los resultados experimentales es

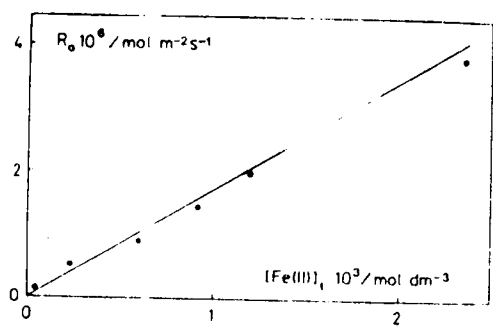


Figura 1

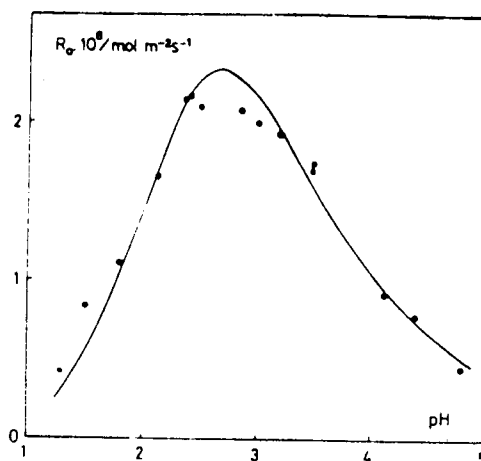


Figura 2

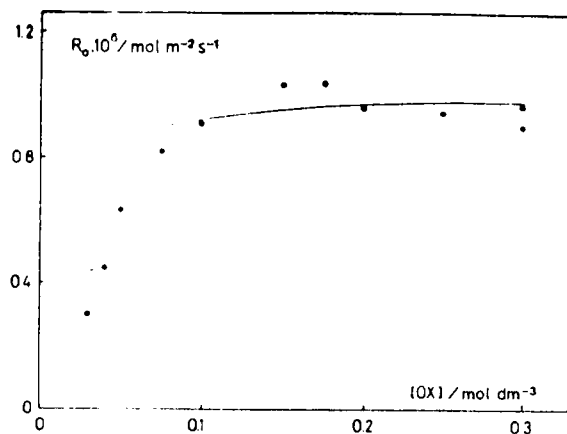
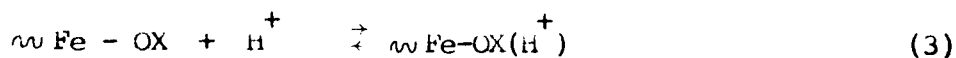


Figura 3

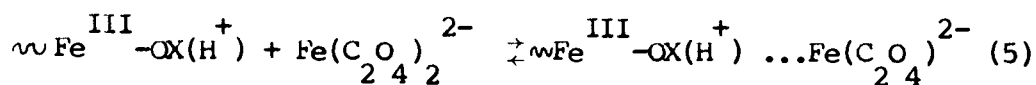
mejor para concentraciones de ácido oxálico > ca. 0.08 M.



La Ecuación (3) representa la adsorción de H^+ , que puede describirse empíricamente por una isoterma de Freundlich (Ec.4), e indica que se necesitan protones para la disolución en adición a los involucrados en el equilibrio (2)

$$[n \text{ Fe} - \text{OX}(\text{H}^+)] = K_H [\text{H}^+]^n \quad (4)$$

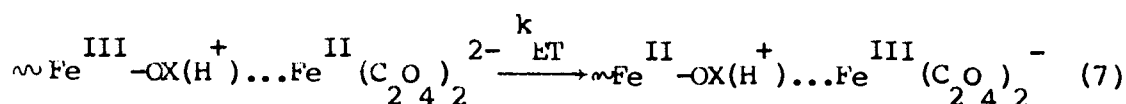
A continuación se centra la atención en los sitios $n \text{ Fe(III)}$ dada la menor labilidad de los enlaces O-Fe(III) , comparada con la de los enlaces O-Fe(II)



La Ecuación (5) corresponde al equilibrio de adsorción de $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$, que puede representarse por:

$$K^{\text{int}} = \frac{[n\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OX}(\text{H}^+) \dots \text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}]}{[n\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OX}(\text{H}^+)][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}]} \exp(-2e\psi_\beta/kT) \quad (6)$$

Se postula que la transferencia electrónica es el paso determinante de la velocidad.



El proceso descrito por (7) es exergónico, dependiendo el valor de ΔG^0 del estado de complejación del Fe disuelto y del superficial, a través de:

$$\Delta G^0 = -RT \ln (K_2^{\text{III}}/K_2^{\text{II}}) + \bar{\alpha} RT \ln (K_1^{\text{III}}/K_1^{\text{II}}) \quad (8)$$

En la Ecuación (8), las constantes de estabilidad k tienen un subíndice que indica el número de ligandos y un supraíndice asociado al estado de oxidación del Fe; $\bar{\alpha}$ es un valor promedio de α (ec.1) para Fe(II) y Fe(III).

Se ha supuesto que las especies superficiales son del tipo 1:1 y sus constantes de estabilidad se estimaron con la ec. (1).

Tomando los valores de la literatura⁴

$$\Delta G^0 = -36.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Finalmente, la disolución se completa con la rápida desorción de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ y la también rápida transferencia de fase de $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OX}(\text{H}^+)$.

Para $[\text{OX}] \gg [\text{Fe(II)}]_T$ (concentración de Fe(II) agregado), la

velocidad inicial de disolución es:

$$R_o = k_{ET} K^{int} \exp(2e\zeta/kT) [\sim Fe^{III}-OX(H^+)] [Fe(C_2O_4)_2^{2-}] \quad (9)$$

$$R_o = k_{ET} K^{int} K_H \exp(2e\zeta/kT) [H^+]^{+n} [Fe(II)]_T K_2^{II} [OX]/(Q^2 + K_1^{II} [OX] Q + K_2^{II} [OX]^2) \quad (10)$$

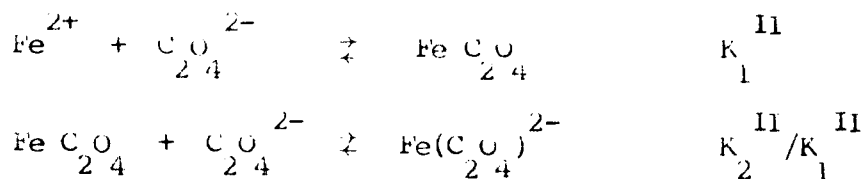
donde: $Q = K_{a,1}^{-1} K_{a,2}^{-1} [H^+]^{+2} + K_{a,2}^{-1} [H^+]^{+1} + 1$

$$K_{a,1} = \frac{[H^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} \quad K_{a,2} = \frac{[H^+][C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]}$$

La Ecuación (10) ha sido deducida empleando (4), (6), y los balances de masa para las especies que contienen oxalato y Fe(II). En el balance de oxalato, debido a la condición $[OX] \gg [Fe(II)]$, las concentraciones de las especies $\sim Fe-OX(H^+)$, $Fe(C_2O_4)_2^{2-}$ y $Fe(C_2O_4)_2^{2-}$ pueden despreciarse.

La Ecuación (10) ajusta el conjunto de resultados experimentales con $k_{ET}^{exp} = k_{ET} K^{int} K_H \exp(2e\zeta/kT) = 0.09 \text{ mol}^{-0.4} \text{ dm}^{4.23} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y $n = 0.41$, correspondiendo las líneas llenas en las Figuras 1 a 3 al ajuste empleando estos parámetros.

Este mecanismo explica la influencia de la concentración de ácido oxálico a través de los equilibrios



Los resultados presentados en la Figura 2 son la base para postular a $Fe(C_2O_4)_2^{2-}$ como la especie electroactiva. Esta debería ser aquella especie que maximice $k_{ET} K^{int} K_H \exp(2e\zeta/kT)$; de acuerdo con la teoría de Marcus-Hush, el problema puede plantearse como la minimización

de $W + \Delta G^\ddagger$, donde:

$$W = 96.5 z \psi_\beta \quad (11)$$

$$y \quad \Delta G^\ddagger = (1 + \Delta G^\circ / \lambda)^2 \lambda / 4 \quad (12)$$

Con ψ_β en volts, la ec. (11) da el término de trabajo en kJ mol^{-1} ; la ec. (12) relaciona el $\Delta G^\ddagger$ con la energía de reorganización λ y el ΔG° del proceso, calculado a partir de la ec. (8) para las especies $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$ y $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{4-}$.

Los resultados de los cálculos paramétricos se muestran en la Figura 4, donde se tomaron distintos valores arbitrarios para ψ_β y λ , lo mismo que para $k_3^{\text{II}} / k_2^{\text{II}}$ (1 ó 10), por no disponerse de esta información.

La Figura 4 muestra que la especie $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ ocupa una zona de alta probabilidad para los valores de ψ_β y λ , por lo cual su elección como especie electroactiva es razonable aun desde un punto de vista teórico.

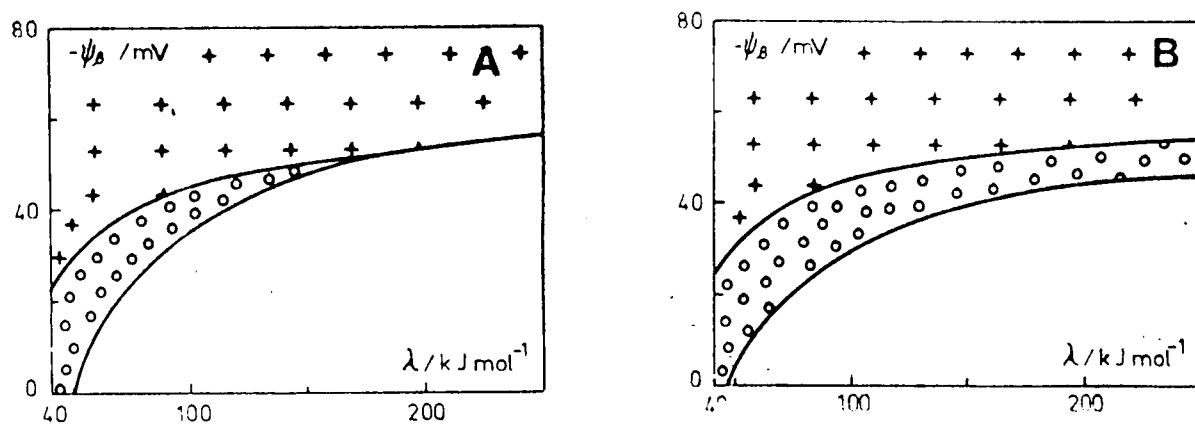


Figura 4: (+) $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$; (o) $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$; () $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{4-}$

A) $k_3^{\text{II}} / k_2^{\text{II}} = 1$; B) $k_3^{\text{II}} / k_2^{\text{II}} = 10$

Disolución de magnetita en medio ácido oxálico sin agregado de Fe(II)

El $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ disuelve a la magnetita aún en ausencia de Fe(II) agregado; también disuelve óxidos de Fe(III) a alta temperatura o en presencia de luz ^{1,6}.

En la oscuridad, la magnetita se disuelve mediante un mecanismo autocatalítico, caracterizado por un largo período de inducción seguido de otro de disolución rápida.

Durante el período de inducción, el Fe(II) pasa lentamente a solución; a medida que ésta se enriquece en Fe(II) se acelera el camino reductivo de disolución, originándose los típicos perfiles sigmoideos.

Asumiendo una ley de tipo núcleo menquante para las partículas de óxido y una dependencia de primer orden de la velocidad del camino reductivo, se tiene:

$$\begin{aligned} d[\text{Fe(II)}]/dt &= k_{\text{Fe}} [\text{Fe(III)}] S + v_o = \\ &= k'_{\text{Fe}} [\text{Fe(II)}] \{ [\text{Fe(II)}]_{\text{tot}} - [\text{Fe(II)}] \}^{2/3} + v_o \end{aligned}$$

donde v_o es una velocidad empírica que representa cualquier proceso disolutivo independiente de $[\text{Fe(II)}]$.

Esta función alcanza un máximo cuando la fracción disuelta de magnetita (f) es 0.6, lo cual concuerda con los resultados experimentales. Por integración numérica de la misma puede calcularse el perfil f/t y compararlo con el experimental (Figura 5)

En presencia de luz visible, la transferencia de carga en los complejos superficiales $\text{Fe(III)}-\text{oxalato}$ provee un camino adicional para la disolución. En solución acuosa, la fotólisis del $\text{Fe(C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ tiene lugar con altos rendimientos cuánticos en un amplio intervalo de longitudes de onda, siendo los productos Fe(II) y CO_2 ⁷.

La iluminación de suspensiones de óxidos de Fe(III) o magnetita en presencia de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ conduce a su disolución, estando estos procesos actualmente en estudio.

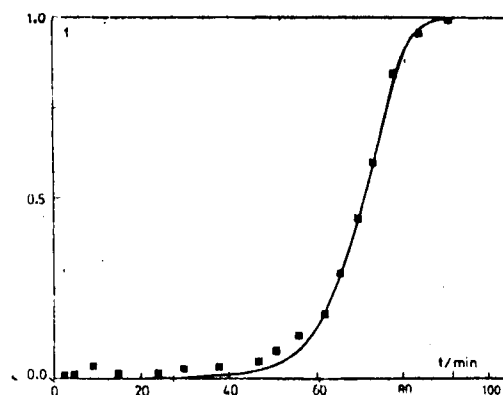


Figura 5

- 1.- E.C. Baumgartner, M.A. Blesa, H.A. Marinovich y A.J.G. Maroto. Inorg. Chem. 1983, 22, 2224.
- 2.- A.E. Rexazzoni, G.A. Urrutia, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto; J. Inorg. Nucl. Chem. 1981, 43, 1489.
- 3.- H. Hohl, L. Sigg, W. Stumm in "Particulates in Water"; Kavanaugh M.C.; J.O. Leckie (Editors); Chapter 1; Advances in Chemistry N° 189; ACS Washington, 1980.
- 4.- R.M. Smith, A.E. Martell; "Critical Stability Constants"; Plenum Press: New York, 1974.
- 5.- R.M. Sellers, W.J. Williams. Faraday Discuss. Chem. Soc. 1984, 77, 265.
- 6.- M.L. Litter, S.J. Liberman, M.A. Blesa; Resultados no publicados.
- 7.- J.G. Calvert, J.N. Pitts Jr.; "Photochemistry", John Wiley & Sons: New York, 1966, p.783.

17. DISOLUCION REDUCTIVA DE MAGNETITA POR SOLUCIONES CONTENIENDO EDTA Y Fe(II).

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

Introducción

La disolución de óxidos de hierro por agentes complejantes es un proceso termodinámicamente posible¹. La presencia de agentes reductores aumenta notablemente la velocidad de la disolución; en este caso la disolución involucra la transferencia de fase de especies Fe(II), más lábiles, generadas por la transferencia interfacial de electrones². El mecanismo reductivo puede ser considerado simplemente como un camino catalítico.

Este camino puede lograrse por la adición de iones Fe(II) al solvente que contiene el agente quelante. Este último debe estar en gran exceso como para quelar todo el Fe disuelto y agregado.

En este trabajo se presenta un estudio cinético del mecanismo de disolución de magnetita en soluciones que contienen cantidades variables de EDTA y Fe(II).

Uno de los objetivos del trabajo fue establecer el problema de las reactividades relativas de los sitios $\sim\text{Fe}^{\text{III}}$ superficiales complejados y no complejados.

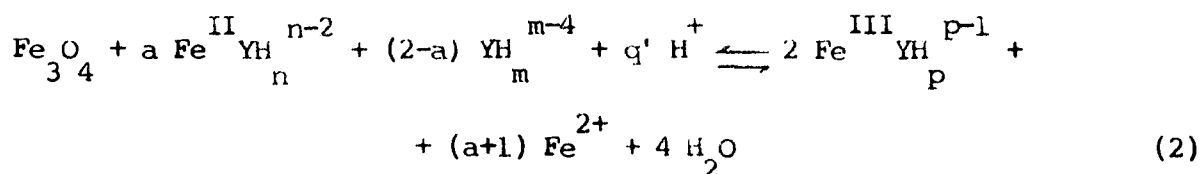
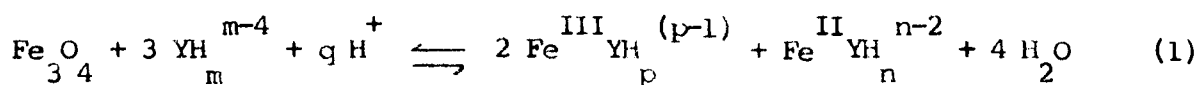
Experimental

³El óxido usado fue preparado y caracterizado por los métodos habituales.

En la mayoría de los experimentos las corridas cinéticas comenzaron por el agregado de Fe_3O_4 (sólido) a la solución de EDTA-Fe(II) del pH adecuado.

En otras experiencias la reacción comenzó por el agregado de la solución Fe(II)-EDTA a la suspensión de magnetita en EDTA.

La fracción de hierro disuelta fue calculada a partir del consumo de ácido clorhídrico necesario para mantener el pH de la solución constante; en este cálculo se usaron los coeficientes estequiométricos correspondientes (ecuaciones 1 y 2).



donde $q = [8 + 2p + n - 3m]$ y $q' = [8 - a(m+n) + 2(p-m)]$.

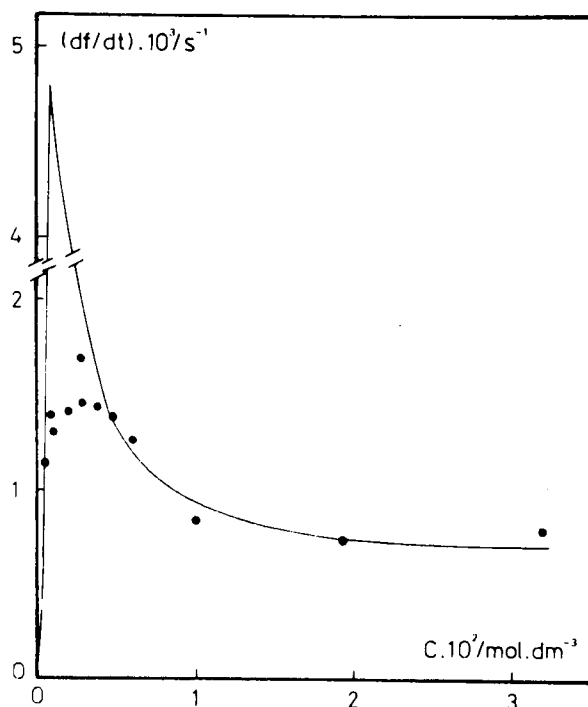
La ecuación (1) representa la disolución catalítica en exceso de EDTA y la (2) corresponde al medio en defecto de EDTA.

Todas las experiencias fueron hechas en atmósfera de N_2 y a 25°C .

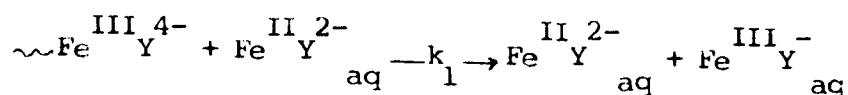
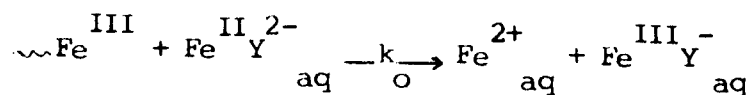
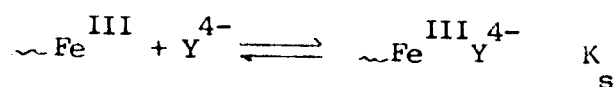
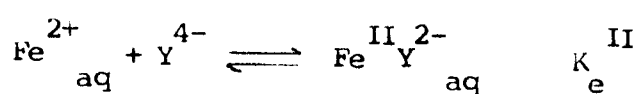
Resultados y discusión

La Figura 1 muestra la influencia de la concentración de EDTA sobre la velocidad de disolución de magnetita en soluciones de Fe(II) ($1.1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) a pH = 3.7.

FIGURA 1



Se observa un máximo a $[\text{EDTA}] = [\text{Fe}^{\text{II}}]$. Esto sugiere que los equilibrios de complejación (superficial y en el seno de la solución) involucrando EDTA y Fe influyen la velocidad en sentidos opuestos. Este perfil experimental se fitea bien con el esquema cinético:



encontrándose que $k_o > k_1$. Estos resultados ponen de manifiesto la menor reactividad de los sitios complejados por EDTA ($\sim \text{Fe}^{\text{III}}\text{Y}$).

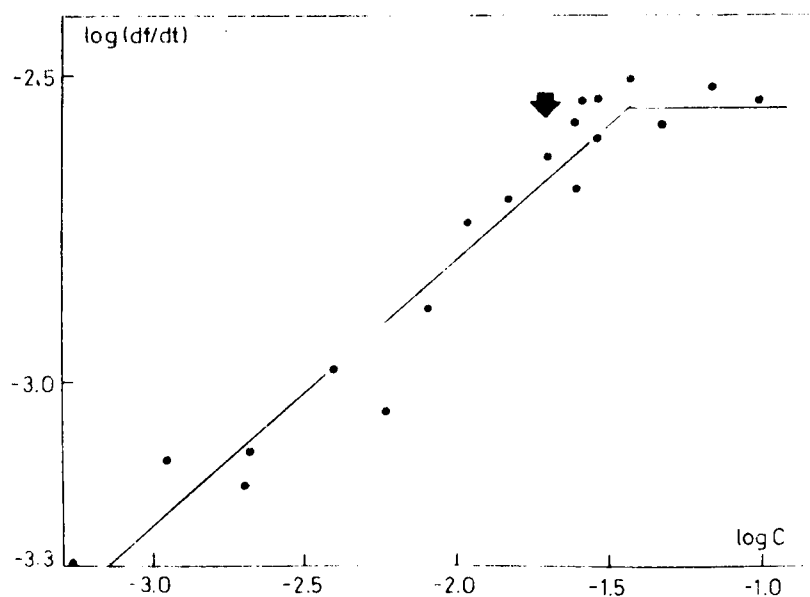
La alta afinidad de Fe^{II} por Y^{4-} (4,5) (gran relación K_e/K_s) es lo que determina el desarrollo del máximo.

En la Figura 2 se muestra la dependencia de la velocidad con la concentración de Fe^{2+} a una concentración fija de EDTA = 2.0×10^{-2} M y $\text{pH} = 3.7$. Los puntos caen en una línea recta en el gráfico $\log/\log$.

Su pendiente es 0,45 aún cuando Fe(II) es ligeramente superior a EDTA.

Cuando $[\text{Fe}^{2+}]$ está en gran exceso frente a EDTA la velocidad se vuelve insensible a posteriores adiciones de ión ferroso.

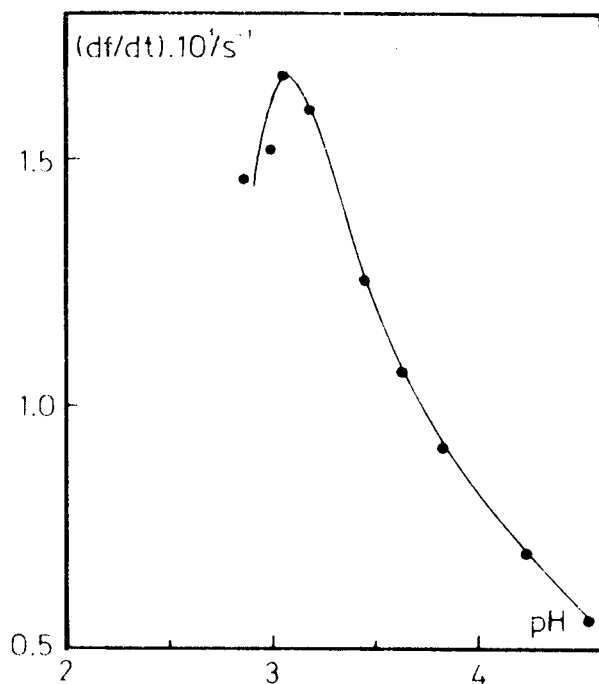
FIGURA 2



Para mostrar la influencia del Fe(III) en la velocidad de disolución se realizaron algunas experiencias con EDTA constante y Fe(III) constante y cantidades variables de Fe(II). Se observó una ligera disminución de la velocidad. Esto es compatible con un orden de reacción respecto a Fe(III) variable entre -0.07 y 0, e indica que la velocidad de disolución es insensible a las variaciones del potencial redox de la solución.

La forma de la dependencia de la velocidad de disolución con el valor de pH (Figura 3) debe ser el resultado de varios factores que no pueden ser experimentalmente separados:

FIGURA 3



- i) influencia sobre el estado de protonación de kinks adecuadamente complejados.
- ii) Cambios en k_0 y k_1 por cambios del estado de protonación de las especies superficiales.
- iii) cambios del valor de las constantes de complejación superficial.
- iv) cambios de la especiación de Fe(II)-EDTA.
- v) cambios en $\Delta \mathcal{T}_0$.

En las experiencias cinéticas donde la reacción comenzó por el agregado de una solución de Fe(II) a la suspensión de Fe_3O_4 /EDTA se comprobó que la velocidad es superior a la misma comenzada por agregado de óxido (ver Tabla).

Este efecto se hace más notorio al aumentar la concentración de Fe(II). También se encontró que el consumo de H^+ para lograr disolución total es menor que el esperado teóricamente sugiriendo que las especies disueltas son oligómeros de Fe(III) complejoado con EDTA, inestables termodinámicamente, pero estables en términos cinéticos. El origen de estas observaciones debe relacionarse con los distintos estados de la superficie de Fe_3O_4 previa a la reacción de disolución.

Distintos estados superficiales pueden dar lugar a diferentes caminos de reacción.

TABLA

[EDTA] = 2.0×10^{-2} M; $t = 25^{\circ}\text{C}$

Reactivo agregado último	$[\text{Fe}^{\text{II}}]_0$ mol dm^{-3}	pH	$([\text{H}^+]/[\text{Fe}])_{\text{dis}}$		(df/dt) $10^3/\text{s}^{-1}$	OH/Fe en oligómeros
			exp.	teo		
Fe(II)	7.3×10^{-4}	3.7	0.57		0.55	0
Fe_3O_4	5.4×10^{-4}	3.7	0.60	0.60	0.50	
Fe(II)	7.7×10^{-3}	4.2	0.64		1.27	0
Fe_3O_4	7.6×10^{-3}	4.2	0.617	0.68	1.11	
Fe(II)	1.60×10^{-2}	4.1	0.50		4.50	0.28
Fe_3O_4	1.60×10^{-2}	4.1	0.64	0.68	2.08	
Fe(II)	2.58×10^{-2}	4.0	1.83		6.39	1.21
Fe_3O_4	2.55×10^{-2}	4.0	2.29	2.64	3.25	
Fe(II)	6.95×10^{-2}	4.2	1.92		5.17	1.10
Fe_3O_4	6.88×10^{-2}	4.2	2.45	2.65	2.22	
Fe(II)	1.00×10^{-1}	3.7	1.50		8.67	1.65
Fe_3O_4	9.78×10^{-2}	3.7	2.40	2.60	2.92	

- 1.- M.A. Blesa y A.J.G. Maroto, in "Decontamination of Nuclear Facilities", Keynote Addresses, American Nuclear Society and Canadian Nuclear Association, Eds., pp 1, 1982.
- 2.- M.A. Blesa y A.J.G. Maroto, J. Chim. Phys., 83, 757 (1986).
- 3.- A.E. Regazzoni, G.A. Urrutia, M.A. Blesa and A.J.G. Maroto, J. Inorg. Nucl. Chem. 43, 1489 (1981).
- 4.- E.A. Martell and R.M. Smith, "Critical Stability Constants", Vol.1, pp 204, Plenum Press, New York, 1974.
- 5.- M.A. Blesa, E.B. Borghi, A.J.G. Maroto and A.E. Regazzoni, J. Colloid Interface Sci., 98, 295, 1984.

18. COMPORTAMIENTO DE ÓXIDOS DE HIERRO EN SOLUCIONES DE TIOCIANATO.

A.E. Regazzoni, M. Litter, G. Bilmes^{*} y M.A. Blesa.

En este trabajo se presenta un estudio preliminar del sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ /solución de tiocianato. La disolución de varios óxidos y oxohidróxidos de Fe (III) en soluciones acuosas de tiocianato es precedida por la rápida adsorción química de los iones SCN^- que dan lugar a la formación de complejos superficiales del tipo $\alpha\text{-Fe-tiocianato}$. Estas especies superficiales fueron puestas en evidencia a través de la comparación de espectros de reflectancia de sólidos previamente suspendidos en soluciones con y sin tiocianato. El espectro atribuible a los complejos superficiales presenta un máximo a 540 nm, que corresponde a la banda de transferencia de carga metal-liqando (esta banda para el complejo análogo en solución está ubicada a 480 nm). Esta identificación es sólo posible cuando la separación de las bandas de conducción y de valencia del óxido es mayor que 2.5 eV. La existencia de los complejos superficiales fue corroborada por espectros de absorción I.R. de óxidos previamente suspendidos en soluciones de tiocianato, que muestran la banda característica del estiramiento C-N (1080 cm^{-1}).

También se discuten los resultados de un intento de caracterización del espectro electrónico de los complejos superficiales mediante técnicas de espectroscopía optoacústica. Dichos complejos superficiales evolucionan con transferencia electrónica desde el SCN^- al Fe^{III} superficial de manera análoga al comportamiento del FeSCN^{2+} (ac). Se genera así Fe^{II} superficial que es transferido a la fase acuosa; el proceso global es la disolución reductiva del óxido.

* CiOP, CICPBA-La Plata.

19. ESTUDIO COMPARATIVO DE LA DISOLUCION REDUCTIVA DE MAGNETITA
EN PRESENCIA DE SURFACTANTES IONICOS.

E. Baumgartner, M.A. Blesa, G.B. Reartes y J.N. Romagnolo.

Antecedentes:

En nuestros laboratorios se estudió la disolución reductiva de magnetita con ácido tioalícólico (TGA)¹ y con ácido oxálico-Fe(II)².

Los factores que pueden modificar la velocidad de reacción son:

- a) concentración de reactivos
- b) temperatura
- c) pH

todos ellos analizados en los trabajos anteriores^{1,2}.

Otro factor importante a ser tenido en cuenta es la influencia de sustancias que pueden adsorberse fuertemente sobre las partículas de óxido, tales como polielectrolitos³⁻⁵ y sustancias tensioactivas (surfactantes). Sobre este último aspecto existen muy pocos antecedentes, por lo cual se decidió analizarlo en detalle⁶⁻⁹. En este trabajo se realiza un estudio comparativo de la influencia del agregado de tensioactivos aniónicos (dodecil sulfato de sodio, SDS) y catiónicos (CTABr, bromuro de cetil trimetilamonio) sobre las reacciones de disolución de magnetita con ácido oxálico y con ácido tioalícólico.

Experimental:

A) Reacción de disolución con ácido oxálico:

Se emplearon reactivos de pureza analítica y Fe₃O₄ sintetizada

siguiendo el procedimiento de Regazzoni y otros¹⁰. El óxido sintetizado fue caracterizado por difracción de rayos X, microscopía electrónica, área superficial (BET) y determinación del hierro ferroso por o-fenantrolina. Los experimentos cinéticos se llevaron a cabo en un recipiente cilíndrico de vidrio provisto de agua termostatizada y agitación magnética. En dicho recipiente se dejaba equilibrar durante una hora y media las suspensiones de magnetita, que contenían la cantidad adecuada de sulfato ferroso amónico y surfactante. Para asegurarse que el proceso de adsorción haya llegado al equilibrio, se dejaba acondicionar tiempos variables (de 1 a 24 hs.) para determinar cuál era el óptimo. Finalmente se optó por un tiempo de equilibración de 1h 30 min. Durante este acondicionamiento el pH es aproximadamente 8,00. En estas condiciones se determinó que no hay disolución apreciable.

Para evitar la oxidación del Fe(II) se mantenía en todo momento una atmósfera de N_2 purificado. La reacción se inicia por acidificación hasta el pH prefijado y es seguida extrayendo, con una micropipeta, alícuotas homogeneizadas. Las muestras extraídas, alcalinizadas con NH_3 , se diluyen en solución de TGA; luego son filtradas y sobre las mismas se determina Fe total espectrofotométricamente a 530 nm.

B) Disolución con ácido tioglicólico:

La parte experimental sólo difiere de la anterior en que no se emplea N_2 , ya que en la experiencia no se usa una sal ferrosa¹.

Resultados:

1) Para el sistema Fe_3O_4 -oxálico-Fe(II)-surfactante

Se estudió la variación de la velocidad de disolución con los siguientes factores: a) concentración de surfactante; los empleados fueron: uno catiónico (CTABr) y un aniónico (SDS), b) pH y c) temperatura (a partir de estos resultados se realizó el cálculo de la energía de activación usando la ecuación de Arrhenius).

Se resumen los puntos a) y b) en los siguientes gráficos y el punto c) en la Tabla N^o 1:

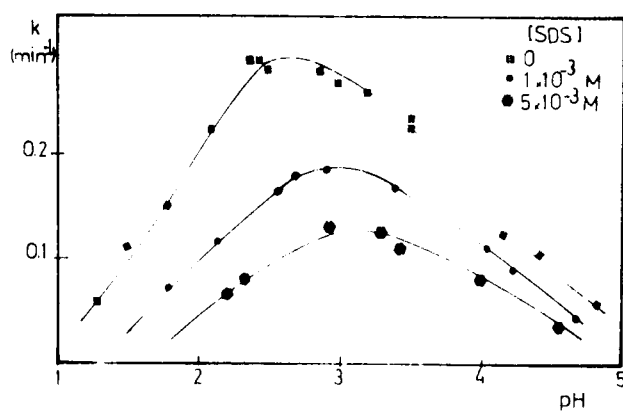
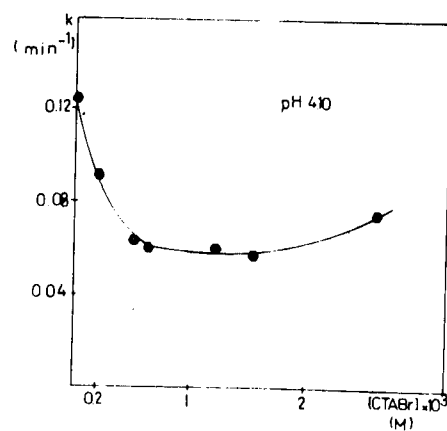
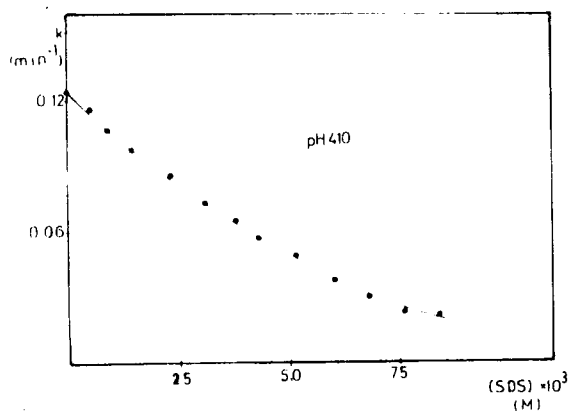


TABLA 1

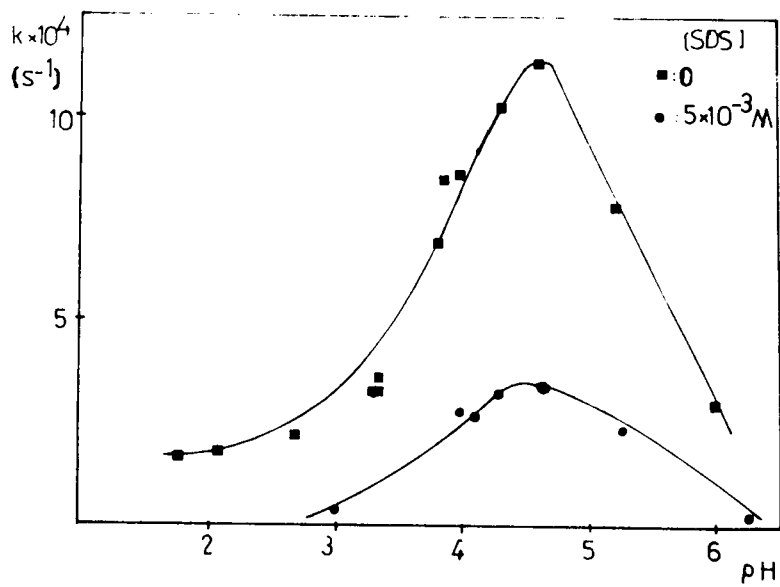
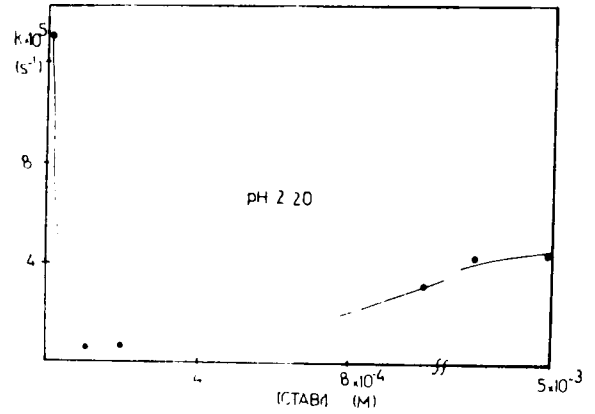
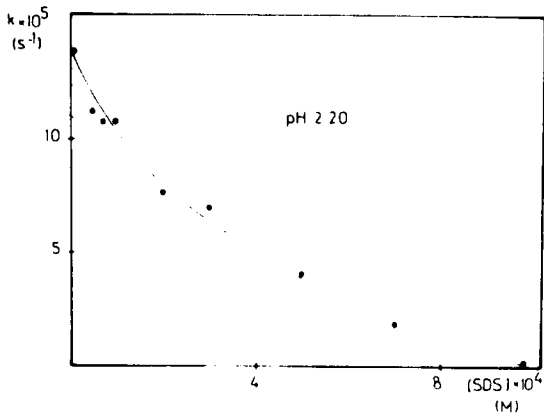
Surfactante agregado	E_a (kJ/mol)
sin tensioactivo	28
SDS (5×10^{-3} M)	33
CTABr (1×10^{-3} M)	101

2) Sistema TGA-Fe₃O₄ + surfactante:

Se estudió la variación de la velocidad de disolución con:

- a) concentración de surfactante.
- b) pH.
- c) temperatura.

Se resumen los puntos a) y b) en los gráficos siguientes:



En la tabla siguiente se resume el punto c):

TABLA 2

<u>Surfactante agregado</u>	<u>Ea (kJ/mol)</u>
sin tensioactivo	55
SDS (1×10^{-3} M)	137
SDS (2×10^{-3} M)	111
SDS (5×10^{-3} M)	175
SDS (1×10^{-2} M)	148
SDS (2×10^{-4} M)	82
CTABr(1×10^{-3} M)	120

Discusión:

Es evidente el efecto inhibitorio que ejercen los tensioactivos sobre la disolución de magnetita. Se presentan efectos similares independientemente del reductor estudiado. Esto sugiere que la interacción surfactante- Fe_3O_4 es la causa de la modificación de la velocidad de disolución.

Una explicación posible es que la adsorción del surfactante sobre las partículas de Fe_3O_4 impide el acceso de los reactivos a los puntos de ataque. Para corroborar esto se realizarán experiencias de adsorción. Queda también la posibilidad de hacer medidas de movilidad electroforética.

Los resultados concernientes a CTABr indican que la interacción no es sola electrostática, ya que si así fuera, este surfactante no debería inhibir la reacción (punto de carga cero $\text{Fe}_3\text{O}_4 = 6,8$).

Comparando los gráficos de k vs [surfactante] se observa que para ambas reacciones (TGA y oxálico- Fe(II)), la presencia de SDS produce inhibición total, mientras que en el caso del CTABr se presenta un mínimo.

Esto sugiere una competencia entre la tendencia de las moléculas a formar micelas y a adsorberse sobre las partículas de Fe_3O_4 .

Reacción de disolución en presencia de SDS: el SDS es un surfactante con baja tendencia a formar micelas (concentración micelar crítica, CMC, alta) y alta tendencia a adsorberse, en consecuencia se llega a la inhibición total de la reacción de disolución.

Reacción de disolución en presencia de CTABr: este tensioactivo tiene alta tendencia a formar micelas (CMC baja) y baja tendencia a adsorberse. Se observa por lo tanto una inhibición parcial a bajas concentraciones, la cual desaparece a altas concentraciones. Cabe aclarar que todavía no es posible dar una explicación clara del aumento de k con la $[\text{CTABr}]$ a concentraciones relativamente altas, ya que a cualquier concentración mayor que la CMC, la concentración de monómeros, que son los que se adsorben sobre las partículas, es constante. Se está investigando la posibilidad que esa subida sea debida a un efecto de fuerza iónica.

Con respecto a los datos de energía de activación para el sistema Fe_3O_4 -oxálico- $\text{Fe}(\text{II})$ con CTABr, y en presencia de SDS y de CTABr para el sistema TGA- Fe_3O_4 , se puede observar que hay un aumento considerable de la misma, comparado con el valor obtenido al realizar la disolución sin tensioactivo.

El aumento de E_a con la concentración de surfactante puede interpretarse de la siguiente forma: a cubrimiento total de las partículas los reactivos y los productos deben difundir a través de la capa de surfactante, acoplándose estos procesos al de disolución y por lo tanto aumenta la E_a . A concentraciones mas bajas de surfactante, parte de la superficie está descubierta: en esa zona, la reacción se produce como si no hubiera surfactante presente, mientras que en las zonas cubiertas sigue produciéndose la reacción, pero en forma más lenta. La E_a total será una combinación de la E_a correspondiente a la reacción en ausencia de surfactante y la E_a correspondiente a zonas cubiertas.

$$E_a(\text{total}) = E_a(\text{zona descubierta}) \cdot \alpha + (1 - \alpha) \cdot E_a(\text{zona descubierta})$$

donde α es el grado de cubrimiento.

Para el caso de la disolución de magnetita con oxálico-Fe(II) en presencia de CTABr sería:

$$E_a(\text{total}) = 28 \text{ kJ/mol } \alpha + (1 - \alpha) \cdot 101 \text{ kJ/mol.}$$

En el caso del sistema Fe_3O_4 -oxálico-Fe(II) con SDS no hay casi variación de la E_a , constituyéndose en el hecho discordante en la explicación anterior. En cambio, en la reacción TGA- Fe_3O_4 , E_a aumenta en un factor 3. Es decir, en líneas generales, los comportamientos observados en ambos sistemas son similares. Especialmente cabe remarcar que ambas reacciones son fuertemente inhibidas por la presencia de SDS. Esto marca una diferencia sustancial con los polielectrolitos, ya que los estudiados anteriormente inhiben fuertemente la disolución con TGA, pero no así la de oxálico-Fe(II)³⁻⁵. Una explicación tentativa, basada en que la primera reacción de transferencia de electrones es de esfera interna, mientras que la segunda es de esfera externa, fue adelantada en el IV Congreso de Fisicoquímica, Río Cuarto, (1985)⁴.

Finalmente, cabe destacar la importancia práctica de estos estudios, ya que la mayoría de los inhibidores de corrosión utilizados en soluciones descontaminantes contienen surfactantes para mejorar el contacto con las superficies metálicas. Se puede producir en consecuencia un efecto antagónico con la descontaminación, al inhibirse la disolución de los óxidos contaminados. Es muy importante tener en cuenta este hecho al formularse las soluciones descontaminantes.

- 1.- Baumgartner, E., Blesa, M.A. y Maroto, A.J.G.; J.Chem. Soc. Dalton Trans., 1649 (1982).
- 2.- Baumgartner, E.; Blesa, M.A.; Marinovich, H. y Maroto, A.J.G.; Inorg. Chem.; 22, 2224 (1983).
- 3.- Baumgartner, E.; 5th Int. Conf. on Surface and Colloid Science Postdam, EE.UU, 1985.
- 4.- Baumgartner, E.; Blesa, M.A. y Marinovich, H.; 4^{to} Congreso Argentino de Fisicoquímica, Río Cuarto, 1985.
- 5.- Baumgartner, E. y Romagnolo, J.; 3^{er} Congreso Argentino de Fisicoquímica, La Plata, 1983.
- 6.- Vermilyea, D.A.; J. Electrochem. Soc., 116, 1179 (1969).
- 7.- Jones, C.F; Segall, R.L; Smart, R. y Turner, P.S; J.Chem. Soc. Faraday I, 74, 1624 (1978).
- 8.- Segal, M.G y Sellers, R.M; J.Chem. Soc. Faraday I, 78, 1149 (1982).
- 9.- Gorichev, I.G y Kipriyanov, N.A; Zh. P. Khimii, 50, 503 (1977).
- 10.-Regazzoni, A.E; Urrutia, G.A; Blesa, M.A y Maroto, A.J.G; J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 1489 (1981).

suspensión se introducía en una celda de cuarzo prismática (de 10 mm de camino óptico) provista de una llave de teflon. En algunos casos, el sistema era purgado con nitrógeno. La muestra se irradiaba durante dos horas con agitación magnética a 25°C. Después de la irradiación, la suspensión se filtraba por membrana de 0,45 µm de tamaño de poro, y en el filtrado se analizaba hierro total¹⁰ y formaldehído¹¹. Se llevaron a cabo experimentos en la oscuridad, en las mismas condiciones, para determinar el grado de disolución térmica.

Las irradiaciones a 254 nm se realizaron con una lámpara germicida. Para las irradiaciones a 366 nm se usó una lámpara de arco de alta presión de mercurio, y para las irradiaciones a 450 nm se empleó una lámpara de tungsteno de 200 W con un filtro de interferencia centrado a 450 nm.

La actinometría a 254 y 366 nm se llevó a cabo por el método del ferrioxalato¹², mientras que la sal de Reinecke se usó a 450 nm¹³.

Los espectros de reflectancia se obtuvieron con un espectrofotómetro Shimadzu 210 A equipado con una esfera integradora.

Resultados y Discusión

La irradiación a 254 y 366 nm de suspensiones de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{EDTA}$ provoca disolución del óxido con formación de formaldehído. La Tabla muestra los resultados de los diferentes experimentos. Las Figuras 1 y 2 muestran la dependencia del rendimiento cuántico con la longitud de onda a cada pH. Por irradiación a 254 y 366 nm en soluciones ácidas, la velocidad de disolución aumenta sustancialmente por encima de la velocidad de la reacción oscura.

La conclusión más importante de la Tabla es la relación $\phi_{\text{Fe dis}} / \phi_{\text{CH}_2\text{O}}$. En soluciones ácidas, por irradiación a 254 ó 366 nm,

esta relación es cercana a 2; en medios alcalinos, a las mismas longitudes de onda, $\phi_{\text{Fe dis}}$ cae a valores muy bajos y $\phi_{\text{CH}_2\text{O}}$ es

20. FOTODISOLUCION DE OXIDOS DE HIERRO: I. MAGHEMITA EN SOLUCIONES DE EDTA.

M. I. Litter, S.J. Liberman y M.A. Blesa.

Los óxidos de hierro son materiales interesantes para la conversión de la energía solar. Debido a su alta estabilidad han sido empleados en celdas fotoelectroquímicas, ya que por irradiación con luz visible no se promueve la fotodisolución¹ del óxido. Sin embargo, las longitudes de onda más cortas son, en principio, adecuadas para provocar procesos de fotodisolución. La fotodisolución de óxidos de hierro por ligandos orgánicos e inorgánicos fue descrita recientemente en algunos artículos²⁻⁴. Todos ellos proponen mecanismos basados en la excitación por la luz de la banda de semiconductor del óxido o de las bandas de transferencia de carga de los complejos superficiales $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-L}$.

En el presente trabajo se describe la influencia de la iluminación sobre la disolución de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) suspendida en soluciones de EDTA. La disolución de óxidos metálicos^{2,3} es un fenómeno de interés creciente en varios campos además de la utilización de la energía solar: corrosión, nutrición de plantas, transporte de metales contaminantes en aguas naturales^{5,6}. En particular, el EDTA es usado ampliamente en la limpieza química de calderas y descontaminación de componentes de acero de reactores nucleares, debido a su potencial capacidad para disolver óxidos de hierro⁶⁻⁹.

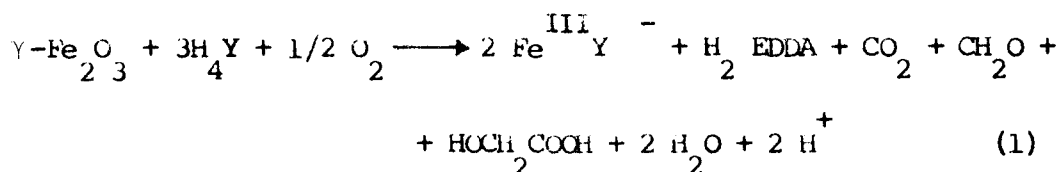
Parte experimental

La maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) era una muestra comercial, y fue caracterizada por difracción de rayos-X, análisis químico, MEB y mediciones de área superficial.

Los experimentos se llevaron a cabo de acuerdo con el siguiente procedimiento general: una muestra₃ pesada de óxido (0,01g) fue suspendida en 1 cm³ de EDTA 10^{-2} mol dm⁻³ previamente ajustado al pH deseado; la

considerablemente más bajo que en medio ácido. La fotólisis a 450 nm es sustancialmente diferente: ni la fotodisolución ni la producción de formaldehído tienen lugar a esta longitud de onda a ninguno de los dos pH.

El proceso que tiene lugar en las condiciones de irradiación puede ser descripto como la fotoautooxidación del EDTA acoplado con la disolución estequiométricamente no reductiva de la maghemita.

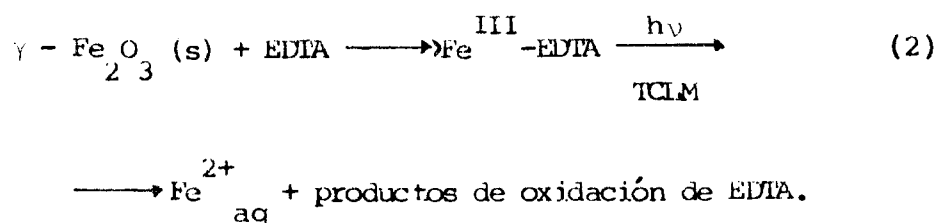


donde Y = EDTA⁴⁻

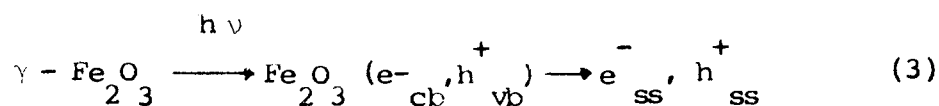
Cada proceso es termodinámicamente posible pero muy lento en ausencia del acoplamiento provisto por la luz.

Pueden proponerse dos posibles mecanismos para el acto de absorción fotofísica original^{3a}.

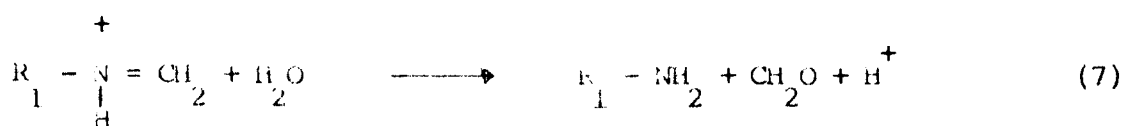
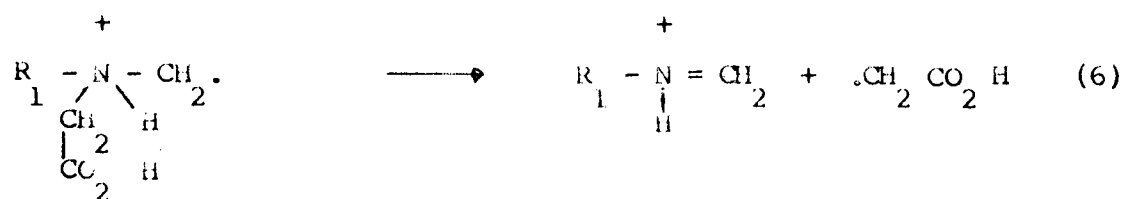
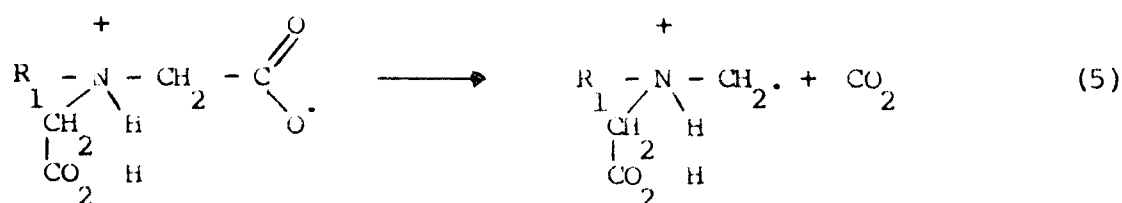
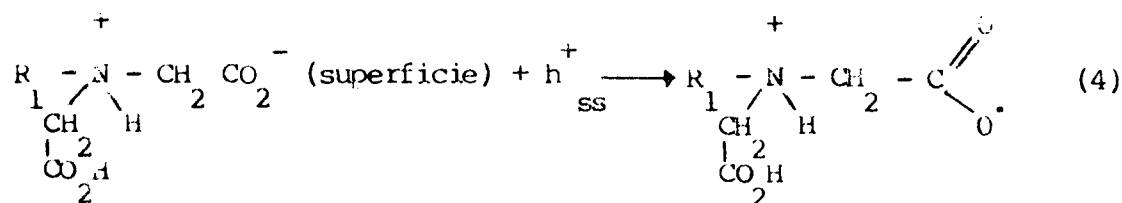
1) Activación fotoquímica de las bandas de transferencia de carga ligando-metal en complejos superficiales Fe^{III}-EDTA, seguido por disolución del Fe^{II} formado:



2) Reacción foto-Kolbe: por irradiación del óxido con luz de energía mayor que el potencial del "band-gap" del semiconductor (ca. 2,2 eV.; $\lambda < 570 \text{ nm}$), se generan pares electrón-agujero en la red del óxido:

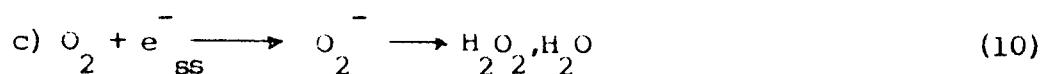
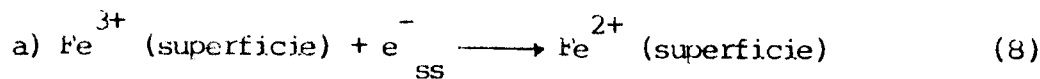


Los e^-_{ss} son atrapados, entonces, por sitios superficiales Fe^{III} y el ligando orgánico sufre la siguiente secuencia de reacciones:

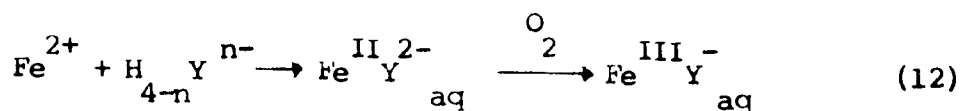
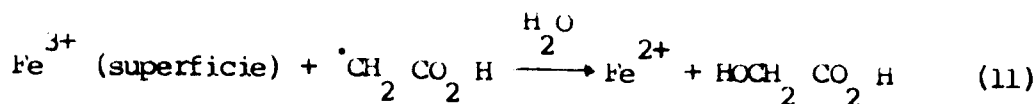


El mecanismo es similar al propuesto para la fotólisis de soluciones de Fe^{III} -EDTA^{14,15}.

El electrón generado podría reaccionar por tres caminos alternativos: a) con Fe^{3+} de la superficie del óxido, b) con agua y c) con el oxígeno presente en el sistema.



Además, el Fe^{3+} puede atrapar radicales orgánicos.:



La estequiometría de ambos procesos es indistinguible y cada mecanismo predice la producción de dos moles de hierro disuelto por cada mol de formaldehído. Esta relación coincide, en primera aproximación, con los datos de la Tabla a pH 2.

La irradiación a 450 nm no produce ninguna reacción. Este hecho puede explicarse suponiendo que están involucrados pares (e^- , h^+), es decir, que ocurre el mecanismo (2) pero que solamente la transferencia de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ conduce a cambios químicos. El espectro de reflectancia de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ presenta una serie de bandas en el u.v. asociados a dicha transferencia de carga. Por otro lado, los complejos superficiales $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-EDTA}$ absorben probablemente a longitudes de onda menores que 450 nm, lo cual explicaría también la falta de reacción; asimismo, se favorecería la excitación de los niveles $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ frente a los niveles $>\text{Fe}^{3+}\text{-EDTA}$ debido a la mayor disponibilidad de las especies superficiales.

Los complejos superficiales son, sin embargo, cruciales en el mecanismo: independientemente de los estados electrónicos originales involucrados, el Fe^{2+} y los iones radicales orgánicos deben originarse en la superficie. El proceso implica, probablemente, características de ambos mecanismos.

Las desviaciones de la relación $\phi_{\text{Fe dis}} / \phi_{\text{CH}_2\text{O}} = 2$ se deben,

posiblemente a la competencia de los otros dos caminos reductivos (reacciones (9) y (10)), que obviamente bajan la relación $\phi_{\text{Fe dis}} / \phi_{\text{CH}_2\text{O}}$.

Como no se han encontrado diferencias en los resultados en sistemas desoxigenados, se concluye que es la naturaleza del sitio superficial la que determina si la fotooxidación del ligando procede con o sin

disolución. Los procesos (9) y (10) se pueden considerar como posteriores a (8), cuando la configuración del sitio superficial no es adecuada para transferir Fe^{2+} a la solución. Los caminos (b) y (c) son más importantes en medio alcalino, ya que si bien $\phi_{\text{Fe dis}}$ y $\phi_{\text{CH}_2\text{O}}$ son más bajos a pH 7

que a pH 2, la caída de $\phi_{\text{Fe dis}}$ es mucho mayor.

Los altos rendimientos cuánticos a pH 2 son el resultado de una importante labilización de las uniones $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}$ en el estado excitado debido a la excitación vibrónica⁶. La alta acidez y alta concentración de EDTA da lugar, por su parte, a modos de complejación superficial muy adecuados para la disolución¹⁶. La velocidad de reacción depende probablemente de la tendencia del EDTA a adsorberse sobre la superficie del óxido¹⁷.

En resumen, a pH 2 la principal reacción es la fotooxidación del EDTA con disolución del hierro, lo cual depende fuertemente de la cantidad de protones disponibles. Cuando el pH aumenta, debido a la menor adsorción y la disolución más dificultosa, la fotooxidación del EDTA sin disolución es la principal reacción.

TABLA

λ (nm)	pH	$\phi_{\text{Fe dis}} \times 10^2$	$\phi_{\text{CH}_2\text{O}} \times 10^2$	$\phi_{\text{Fe dis}} / \phi_{\text{CH}_2\text{O}}$
254	2.0	29	17	1,71
254	7.0	0,8	11	0,07
366	2.0	11	7	1,57
366	7.0	$\leq 0,1$	1,3	$< 0,1$
450	2.0	0	0	—
450	7.0	0	0	—

Rendimientos cuánticos para la disolución y la producción de formaldehído.

Cada valor representa experimentos por triplicado.

- 1.- L.C. Schumacher, S. Mamiche-Afara, M.F. Weber and M.J. Dignam, J. Electrochem. Soc., 132, 2945 (1985).
- 2.- K.M. Cunningham, M.C. Goldberg and E.R. Weiner, Photochem. and Photobiol. 41, 409 (1985).
- 3.- a) T.D. Waite, and F.M.M. Morel. J. Colloid Interface Sci. 102, 121 (1984); b) T.D. Waite, A. Torikov, and J.D. Smith, J. Colloid Interface Sci., 112, 412 (1986).
- 4.- B.C. Faust and M.R. Hoffmann, Environ. Sci. Technol. 12, 1309 (1978).
- 5.- J.A. Davis and J.O. Leckie, Environ. Sci. Technol. 12, 1309 (1978).
- 6.- M.A. Blesa and A.J.G. Maroto, J. Chim. Phys. 83, 757 (1986).
- 7.- "Decontamination of Nuclear Reactors and Equipment" (J.A. Ayres, Ed.), p. 762 y siguientes. Ronald Press, New York, 1970.
- 8.- J.L. Means and C.A. Alexander, Nuclear and Chemical Waste Management 2, 183 (1981).
- 9.- M.A. Blesa and A.J.G. Maroto, in "Proceedings, International Joint Meeting ANS-CNA on Decontamination of Nuclear Facilities" (Canadian Nuclear Association and American Nuclear Society, Eds.), Keynote Addresses, p.1, 1982.
- 10.- Y. Uzumaza, M. Nishimura and T. Seo, Bull. Chem. Soc. Japan 30, 438 (1957).
- 11.- C.E. Bricker and H.R. Johnson, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17, 400 (1945).
- 12.- C.G. Hatchard and C.A. Parker, Proc. Roy. Soc., Ser.A 235, 518 (1956).
- 13.- E.E. Wegner and A.W. Adamson, J. Am. Chem. Soc. 88, 394 (1966).
- 14.- P. Natarajan and J.F. Endicott, J. Phys. Chem. 77, 2049 (1973).
- 15.- J.H. Carey and C.H. Larigford, Can.J. Chem. 51, 3665 (1973).
- 16.- M.A. Blesa and A.J.G. Maroto, "React. of Solids" (P. Barrett and L.C. Dufour, Eds.), p.529. Elsevier Sci. Publ. B.V. Amsterdam, 1985.
- 17.- D.N. Furlong, D. Wells, and W.H.F. Sasse, Aust.J. Chem. 39, 757 (1986).

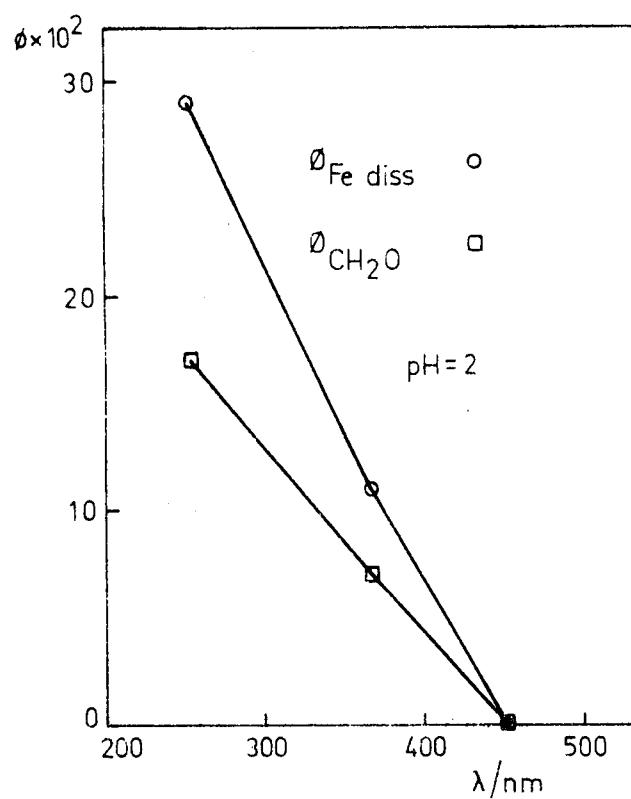


FIGURA 1

Dependencia del rendimiento cuántico con la longitud de onda a pH 2.

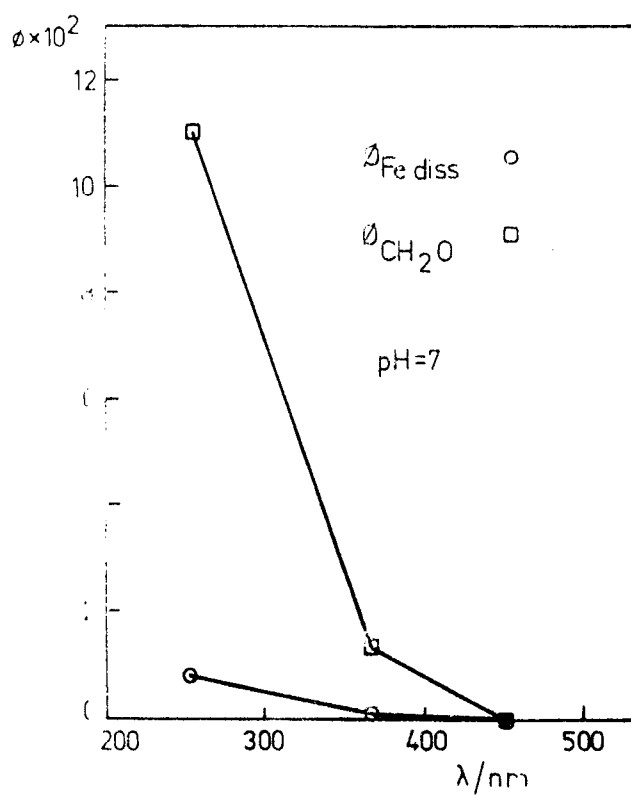


FIGURA 2

Dependencia del rendimiento cuántico con la longitud de onda a pH 7.

21. TRANSFERENCIA DE ELECTRONES A TRAVES DE PELICULAS DE POLIELECTROLITOS ADSORBIDOS SOBRE LA SUPERFICIE DE OXIDOS METALICOS.

E.C. Baumgartner, M.A. Blesa y H.A. Marinovich.

Los estudios referentes a los mecanismos de transporte de cargas a través de películas de polielectrolitos adsorbidos sobre superficies de electrodos se incrementaron considerablemente en los últimos años, debido especialmente a su interés en procesos electrocatalíticos. Con el fin de extender estas investigaciones a sistemas en los cuales el polielectrolito actúa como barrera entre los reactivos, se han estudiado en forma comparativa dos reacciones heterogéneas de disolución, ambas de tipo reductivo. Las reacciones analizadas fueron:

a) la disolución de magnetita con ácido tioglicólico, en la cual hay una transferencia de electrones del tipo esfera interna entre el anión reductor tioglicolato y los cationes Fe(III) del sólido, y

b) la disolución de magnetita con ácido oxálico, en la cual la transferencia de electrones es del tipo esfera externa entre el anión $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ y el Fe(III) del sólido, ambas en presencia de poliacrilato de sodio (NaPA).

El resultado más importante obtenido es que en los dos casos, la presencia del NaPA inhibe la reacción, pero que la magnitud de la inhibición es mucho mayor para la disolución de magnetita con ácido tioglicólico que para la disolución con ácido oxálico. Esto indica claramente que el polielectrolito adsorbido sobre el óxido actúa de barrera efectiva cuando la transferencia de electrones es de esfera interna, mientras que cuando la reacción es de esfera externa, la transferencia de electrones es posible, aún a través de la película de polielectrolito.

22.

TRANSFORMACIONES DE FASE DE ÓXIDOS, OXOHIDRÓXIDOS Y ÓXIDOS
HIDRATADOS DE HIERRO EN MEDIOS ACUOSOS.

M.A. Blesa y E. Matijevic*.

En este reseña se discute y analiza la información existente referida a los caminos que conducen a la precipitación de óxidos hidratados de hierro, y las transformaciones de fase entre diversos óxidos y oxohidróxidos suspendidos en medios acuosos. Se discute especialmente la importancia de los mecanismos de disolución-recristalización, y las consecuencias de los factores cinéticos sobre la estructura, la morfología y el tamaño de las partículas que se forman.

La reseña se basa en buena medida en los resultados obtenidos por los autores en sus respectivos laboratorios.

* Clarkson University, EE.UU.

23. IMPLEMENTACION DE UN PROGRAMA DE AJUSTE ROBUSTO DE DATOS EXPERIMENTALES, CON METODOS NO LINEALES, PARA ESTUDIOS DE REACCIONES EN ESTADO SOLIDO.

M.A. Bianchet^{*}, M.A. Blesa y G. Rigotti^{*}

En el curso del estudio del mecanismo de deshidratación del ácido 11-Aminoundecanoico dihidratado en fase sólida, fue necesario ajustar las curvas experimentales de fracción de reacción α en función del tiempo, con la ecuación de Avrami-Erofev:

$$(1-\alpha) = \exp (-[k.(t-t_0)^n]) \quad (1)$$

donde t_0 es el tiempo de nucleación y k y n son parámetros relacionados con la velocidad y con el mecanismo de la reacción, respectivamente. El ajuste lineal de esta ecuación implica reescribirla como:

$$\ln (-\ln(1-\alpha)) = n.\ln k + n.\ln (t-t_0) \quad (2)$$

Quedando la forma lineal:

$$Y = A - B.X \quad (2')$$

Los resultados obtenidos con el ajuste lineal no son satisfactorios. Este procedimiento disimula desviaciones sistemáticas importantes a través de coeficientes de correlación adecuados.

Para lograr un ajuste más adecuado se implementó un programa de ajuste no lineal. En vista de la importancia generalizada de contar con ajustes no lineales, consideramos de interés informar sobre el programa implementado por nosotros, encontrándose a disposición de quien lo necesite.

* Universidad Nacional de La Plata.

El algoritmo usado es básicamente un ajuste iterado (regresión robusta), por cuadrados mínimos de la ecuación (1), de un conjunto de datos experimentales $t_i, a_i, w_i, i = 1, \dots, m$, donde la función peso w_i es calculada en cada iteración por la siguiente expresión:

$$w_i = \begin{cases} (1 - (r_i / KS)^2)^2 & r_i \leq KS \\ 0 & r_i > KS \end{cases} \quad (3)$$

Siendo r_i residuos de la regresión, K una constante de sintonía y S un factor de escala. Comúnmente es utilizada la media del valor absoluto de los residuos r_i . La constante de sintonía K, tal como se puede ver de la expresión (3), es una constante que determina cuán duramente serán tratadas las observaciones que se aparten sensiblemente del valor estimado por el ajuste. Un pequeño valor de K da a observaciones con gran apartamiento, un menor peso haciendo a la regresión más insensible a éstas.

Nuestro programa usa como forma de ajuste la minimización de una función $F(\underline{x})$, donde $\underline{x}$ representa el vector de parámetros n, k, t_0 , y $F(\underline{x})$ está dada por la siguiente expresión:

$$F(\underline{x}) = \sum_{i=1}^m (y_i - f(x, t))^2 \quad (4)$$

siendo $f(x, t)$ en nuestro caso la ecuación A-E.

La minimización utiliza el método modificado de Marquardt. Para éste, una primera estimación de los parámetros es necesaria. Esto se consigue en este programa a través de un primer ajuste lineal, por cuadrados mínimos, de la ecuación A-E, llevada a la forma (2). Una primera estimación del parámetro t_0 es obtenida con un método de prueba y error, buscando el t_0 de mejor ajuste.

El programa devuelve datos estadísticos, como desviación estandar, intervalos de confianza y matriz de covarianza de los parámetros.

Fue implementado en lenguaje FORTRAN-4PLUS, en un computador PDP-11/34, del Dpto de Física de la UNLP, utilizando subrutinas del paquete de subrutinas científicas Harwell e IMSL.

Conclusiones

El ajuste lineal de la ecuación de Avrami-Erofev de la forma (2) implica una doble logaritmación; de ésta resultan ajustes que, aún dando los resultados apropiados de coeficientes de correlación, no representan fielmente los datos experimentales. El ajuste no lineal proporciona una clara mejoría. Además, un método robusto como el descripto es un procedimiento óptimo para el análisis de datos experimentales en química, ya que en éstos no se puede esperar una distribución normal, ideal, de los errores, que está implícita en una regresión común (cuadrados mínimos), siendo la regresión robusta más insensitiva a distribuciones no ideales de error.

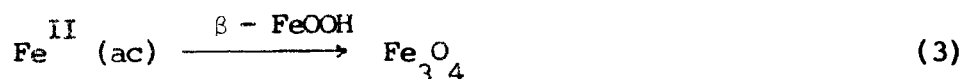
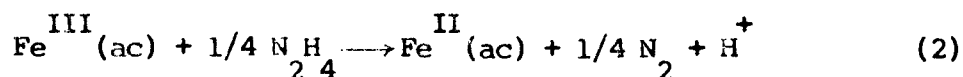
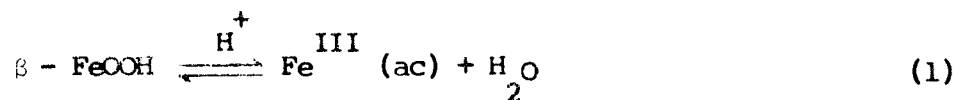
24. SINTESIS DE FERRITAS DE MORFOLOGIA PREDETERMINADA

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

En este trabajo se presentan los resultados de estudios de síntesis de diversos óxidos metálicos con estructura de espinela, que demuestran la interrelación entre el método de síntesis y el tamaño y morfología de las partículas. En sus aplicaciones tecnológicas estos parámetros son de importancia primordial, y los resultados obtenidos son de utilidad para el diseño de procesos.

Formación de magnetita cúbica monodispersa

La reacción de una suspensión acuosa de oxohidróxidos de Fe(III) con un agente reductor adecuado, como hidracina, da lugar a la formación de partículas cúbicas monodispersas de magnetita. El mecanismo involucra la disolución del oxohidróxido de Fe(III), la reducción de los iones Fe(III) en solución y la posterior nucleación de las partículas de magnetita sobre la fase sólida preexistente.

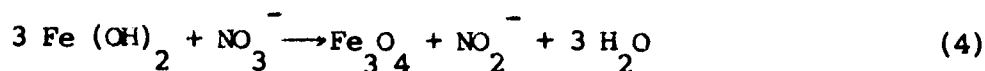


siendo la velocidad global del proceso controlada por la reducción de los iones Fe(III) en solución (2).

* IPEN - Perú.

Formación de magnetita esférica

La oxidación de suspensiones acuosas de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ con agentes oxidantes suaves a 80-100°C da lugar a la formación de magnetita.

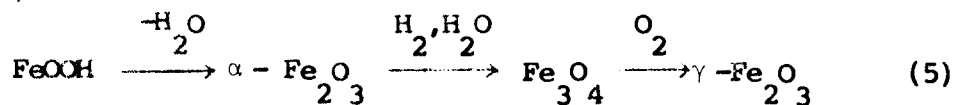


En presencia de $\text{Co}(\text{OH})_2$ y/o $\text{Ni}(\text{OH})_2$, la reacción 4 lleva a la formación de ferritas de cobalto y/o níquel de estequiometría variable.

La morfología de las partículas depende del valor de pH de la solución, que está esencialmente controlado por la relación $[\text{Fe}(\text{II})]:[\text{OH}^-]$. Cuando ésta es menor que 0.5 se obtienen partículas de hábito cubo-octaédrico. Si el valor de esta relación es igual o mayor que 0.5, se obtienen partículas esféricas monodispersas; éstas son agregados de microcristales de hábito cúbico.

Transformaciones en fase sólida

La preparación de partículas aciculares monodispersas de maghemita tiene gran relevancia tecnológica. Dado que la maghemita cristaliza usualmente con un hábito cúbico o cubo-octaédrico, la preparación de precursores de morfología adecuada y el control del proceso



Se convierten en los pasos más importantes de la síntesis de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ acicular.

Los estudios de síntesis de precursores realizados, pusieron de manifiesto que la reacción



lleva a la formación de partículas de $\alpha\text{-FeOOH}$ ó $\gamma\text{-FeOOH}$ de morfología

adecuada cuando el valor inicial de pH de la solución es ~ 0.5 unidades menor que el valor de pH de precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y la velocidad de oxidación es muy lenta; estos dos parámetros juegan un rol fundamental en la definición de la cristalinidad y morfología de los precursores.

25. LA INTERFAZ DIOXIDO DE CIRCONIO/SOLUCION ELECTROLITICA.
LIMITACIONES DEL MODELO DE SITIOS DE UNION.

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

La superficie del dióxido de circonio suspendido en una solución de electrolito indiferente, adquiere una carga neta cuyo signo y magnitud depende del pH del medio, de la temperatura y en mucha menor medida que lo esperado de la fuerza iónica.

El punto de carga cero que resulta de la intersección de las curvas σ vs pH a diferentes fuerzas iónicas para una dada temperatura, disminuye con la temperatura y la diferencia $1/2 pK_w - pH$ se mantiene independiente con la inversa de la temperatura lo que indica que la relación de afinidad de H^+ y OH^- por la superficie en el pH se mantiene constante e independiente de la temperatura y el cambio en el pH se debe al cambio en la constante de ionización del agua con la temperatura.

La diferencia de entalpía y de entropía de los procesos de transferencia de un mol de H^+ y OH^- desde la solución cuyo pH es pH hasta la superficie sin carga neta es nula y positiva respectivamente.

Las curvas σ vs pH muestran a todas las temperaturas de trabajo que la influencia de la fuerza iónica en el desarrollo de la carga superficial es nula a valores de pH inferiores al pH. Esto indicaría según el modelo de sitios que la constante de formación de pares iónicos debido al anión NO_3^- es nula y que la generación de carga debido a la coadsorción de los iones K^+ a fuerzas iónicas elevadas es apenas comparable con aquella, debido a la disociación de sitios superficiales; por eso la necesidad de determinar las constantes globales ($pK_{int}^* + pK_C$) como paso previo para determinar los pK_C^+ .

La acidez de los grupos SOH_2^+ y SOH aumenta al aumentar la temperatura y ambos procesos son endotérmicos acompañados por una disminución de entropía.

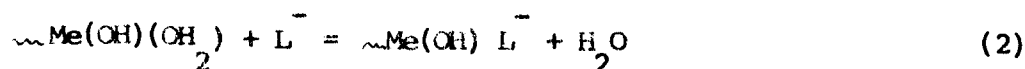
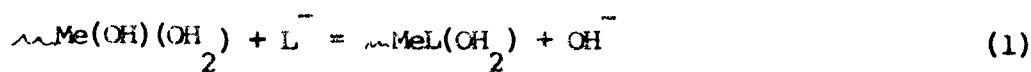
El intento de describir el comportamiento de la interfaz ZrO_2 / solución en base al modelo de doble capa porosa no es lo suficientemente válido, ya que una de las limitaciones a este intento se debe a que los valores de carga superficial son demasiado bajos como para justificar la presencia de una capa de gel. Si bien el ZrO_2 tampoco se ajusta al modelo de sitios de unión como se ajusta la magnetita (Regazzoni, 1984), este modelo permite una descripción que debe considerarse una primera aproximación, y permite describir la electrificación de la interfaz en términos de reacciones químicas sencillas asignando valores numéricos concretos a los parámetros correspondientes.

26. LA INTERFAZ ÓXIDO METÁLICO/SOLUCIÓN DE ANIONES COMPLEJANTES MONOVALENTES.

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

En este trabajo se presenta un modelo general que describe conjuntamente la adsorción de aniones complejantes monovalentes en la interfaz óxido metálico/solución acuosa y la distribución de cargas y potencial a través de dicha interfaz.

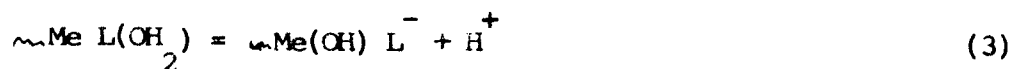
El modelo acepta que los centros metálicos superficiales deben, dependiendo de su posición en la superficie, coordinar no sólo grupos OH, sino también moléculas de H₂O. La representación más simple de estos sitios es $\sim\text{Me}(\text{OH})(\text{OH})_2$. Ambos grupos pueden ser intercambiados por el anión que se adsorbe formando uniones químicas con los centros metálicos superficiales.



La ecuación (1) representa el modo de adsorción de L^- que da lugar a la formación de un complejo superficial neutro, mientras que la ecuación (2) indica que la especie superficial formada cuando L^- es intercambiado por una molécula de agua coordinada a la superficie, confiere a la superficie carga negativa.

El modo de adsorción (2) muestra que los aniones complejantes monovalentes son iones determinantes (primarios) del potencial superficial.

La dependencia de la adsorción de aniones complejantes monovalentes con el pH está dada por la suma de los equilibrios superficiales 1 y 2, ambos relacionados entre sí



El modelo finalmente acepta que la distribución de cargas y poten-

cial a través de la interfaz es descripta por la estructura propuesta por el modelo GCSG, donde la carga de las especies ubicadas en el plano superficial es parcialmente balanceada por la adsorción de los iones del electrolito indiferente que se adsorben en el plano de Stern.

A diferencia de modelos anteriores, el presente modelo puede describir el comportamiento electroforético de óxidos metálicos suspendidos en soluciones que contienen aniones complejantes monovalentes sin recurrir a suposiciones contradictorias o poco realistas.

27. INTERACCION ENTRE ARCILLAS EN SUSPENSION ACUOSA Y ESPECIES SOLUBLES DE HIERRO (III)

M.B. Vece de Raimondo^{*}, M.E. Perondi^{*}, M.C. Apella^{*}, M. del V. Hidalgo^{*}, G.E. Bossi^{*}, A.E. Regazzoni, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto

En el presente trabajo se describen los primeros resultados obtenidos en un proyecto de investigación conjunto sobre las propiedades fisicoquímicas de diversas arcillas. En particular, se busca caracterizar tanto las propiedades superficiales en suspensiones acuosas de composición variada, como la reactividad frente a soluciones agresivas (a temperaturas moderadas) y a sólidos reactivos (altas temperaturas). La primera etapa consistió en el estudio de la adsorción de hierro (III) sobre una muestra de smectita de alta cristalinidad procedente del yacimiento de Burruyacu de la Provincia de Tucumán; su composición química y la concentración de iones en equilibrio cuando la arcilla es suspendida en agua se muestra en la Tabla.

COMPOSICION QUIMICA (%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O
55.1	9.72	1.99	0.04	2.3	0.3	2.4	1.65	26.5

IONES INTERCAMBIADOS EN AGUA*

pH natural en H₂O : pH = 9.2-9.4
 K liberado en H₂O : $[K^+] = 2.80 \times 10^{-4}$ M
 Na liberado en H₂O : $[Na^+] = 3.65 \times 10^{-5}$ M
 * [arcilla] = 5 g dm⁻³.

* Facultad de Ciencias Naturales - UNT - Tucumán.

La afinidad es una fuerte función del pH, y la fracción adsorbida se incrementa de 0 a 80% en el intervalo de pH de 2 a 3 en experimentos realizados con concentraciones de hierro (III) en equilibrio entre $3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ y $10 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ y 5 g dm^{-3} de arcilla en suspensión. Este comportamiento se ajusta bien a los modelos de adsorción de iones hidrolizables por óxidos metálicos y muestra que la interacción química domina el fenómeno de adsorción; la interacción electrostática es secundaria. La hidrólisis de hierro (III) es imprescindible para la adsorción.

28. TERMODINAMICA DE DISOLUCION DE S_2Mo EN AGUA EN UN AMPLIO RANGO DE TEMPERATURA Y SU EFECTO EN LA CORROSION DE ACEROS INOXIDABLES.

H.R. Corti, A. Iglesias y C.R. de Pattin.

Objetivo: Estudiar la estabilidad del disulfuro de molibdeno (S_2Mo) en soluciones acuosas a diversas temperaturas y en distintas condiciones de pH y potencial Redox, con el objeto de interpretar un problema de corrosión de acero inoxidable en contacto con S_2Mo ocurrido en la CNA I.

Introducción:

La molibdenita (S_2Mo) es un producto natural empleado extensamente como lubricante sólido con dispersantes líquidos de naturaleza orgánica, menos frecuente es su uso en sistemas lubricantes en contacto con agua a temperatura ambiente, y menos aún a temperaturas elevadas.

En Centrales Nucleares el S_2Mo se utiliza en estas últimas condiciones y se han observado problemas de corrosión localizada (picado), en algunos componentes de acero inoxidable en contacto con agua a aproximadamente $100^{\circ}C$, pH = 10 y condiciones reductoras.

Dentro de este contexto es de interés el estudio termodinámico del sistema S_2Mo-H_2O en condiciones similares a las de trabajo, dadas las características del sistema, este estudio se ha encarado desde dos aspectos:

I) Revisión de los datos termodinámicos de las especies posibles en el sistema S_2Mo-H_2O entre 25 y $150^{\circ}C$ y construcción de los diagramas de Pourbaix correspondientes.

II) Verificación experimental de las predicciones termodinámicas en la región de interés práctico.

Termodinámica del sistema S_2Mo-H_2O

El único análisis de este sistema hasta el momento es el de Chen et al (EPRI REPORT, 1983), donde se muestran los diagramas de Pourbaix (potencial vs pH) a 25° y 300° C obtenidos a partir de datos de tablas (NBS) y semiempíricas del tipo de Criss y Cobble.

Es sabido que el principio de correspondencia de Criss y Cobble (1964) utilizado para el cálculo de las propiedades termodinámicas (S , C_p) de especies iónicas puede dar resultados muy alejados de la realidad a temperaturas mayores de 200° C. Es por ello que no resulta conveniente interpolar el comportamiento de este sistema a temperaturas menores. Los diagramas de Pourbaix han sido reconstruidos en este trabajo a 25°, 100° y 150° C, utilizando información termodinámica más reciente.

Las modificaciones más importantes respecto al trabajo de Chen et al; son:

- 1) Se usa $G_F^0(S Mo) = -265,5$ kJ/mol, obtenido por O'Hare et al (1970) por medidas calorimétricas, en lugar del valor $-225,9$ kJ/mol, proveniente de medidas de FEM (Mako/kin, 1940) en la celda $Pt/H_2, KCl//KCl/H_2S/MoS_2/$.
- 2) Se usan los valores de Spivak et al (1976) para $G_{(T)}^0$ de $7/2 MoS_3 + MoO_3 \rightleftharpoons 9/2 MoS_2 + 1/2 SO_2$ y $MoS_2 + 7/2 O_2 \rightleftharpoons MoO_3 + 25/2 O_2$ y los valores de Brewer (1982) para el $G_F^0(SO_2)$ para el cálculo del equilibrio entre MoS_2 y MoS_3 .

Los diagramas de Pourbaix calculados se muestran en las Figuras 1 (25°) y 2 (100° y 150° C). En la Figura 1 se muestran también el diagrama de Pourbaix informado por Chem. Las modificaciones introducidas en el cálculo afectan fundamentalmente la zona de reducción del MoS_2 y la región de estabilidad de MoS_3 que se reduce considerablemente ($G = 7$ kJ/mol).

La ampliación en caso 150 mv de la región del MoS_2 en condiciones reductoras es de fundamental importancia en relación con los problemas de corrosión antes mencionados.

Efecto de la temperatura

Se ve claramente que el intervalo de estabilidad del S_2Mo en medio reductor disminuye considerablemente con el aumento de temperatura

T° (C)	25	100	150
pH	12,5	9,0	8,0

El S_3Mo desaparece como fase estable a temperaturas mayores que 25°C .

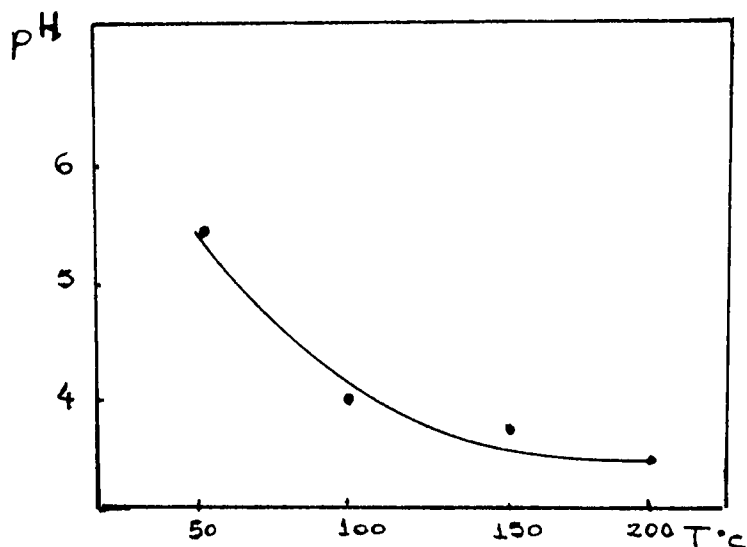
El comportamiento en la región de oxidación es muy similar al dado por Chem. Dado que está fundamentalmente fijado por las propiedades de las especies iónicas, para las cuales se utilizaron cantidades termodinámicas similares.

Es un hecho experimental bien conocido la disolución del MoS_2 en soluciones alcalinas oxigenadas para dar $\text{MO}_4^{=}$ y $\text{SO}_4^{=}$ (Dresher et al 1956).

En el caso que nos ocupa el Mo_2S está en contacto con acero inoxidable AISI 347, efecto que fue tenido en cuenta.

Estudios experimentales

Se realizaron una serie de experiencias de disolución de MoS_2 entre 40° y 200°C , utilizando autoclaves de acero inoxidable con recipiente de teflon conteniendo polvo Z (MoS_2 comercial), la autoclave se carga luego con H_2 a 1 atm, luego de purgar el sistema para eliminar el oxígeno disuelto, se tomaron muestras a intervalos regulares hasta que el pH de la solución en equilibrio alcanza un valor constante los valores obtenidos, se resumen en la Figura 3 donde se muestran las concentraciones de molibdato determinadas en la solución sobrenadante.



T °C	[MnO ₄ ⁻] ppm
100	3,3
150	0
200	0

FIGURA 3

En las medidas realizadas a 25 °C en ambiente de N₂, el electrodo de hidrógeno se reemplazó por un electrodo de calomel saturado, se realizaron algunas medidas a 25, 40, 60, 80, 120 y 160 °C en atmósfera reductora (H₂), algunos de los potenciales corregidos a ENH, se muestran en los diagramas de las Figuras 1 y 2, el acuerdo es cualitativamente bueno, aunque es imposible en base a estos datos decidir, por ejemplo cual de los dos diagramas es el correcto a 25 °C.

Cuando se trabaja en un medio con N₂ las medidas realizadas entre pH = 7 y 12 (Figura 1) se ubican bien por encima de la curva de equilibrio MoS₂-MoO₄²⁻, la presencia de óxido de molibdeno no parece explicar satisfactoriamente reevaluar los datos termodinámicos correspondientes a HMoO₄⁻ y MoO₄²⁻.

El electrodo de MoS₂ como sensor de sulfuros

Es interesante mencionar las medidas de Sharma y Singh (1982) indicadas en la Figura 1 dado que estos autores sostienen la utilidad de un electrodo constituido por un depósito de Mo sobre Pt y posterior ataque con H₂S como electrodo sensible a sulfuros.

El método empleado en la preparación lleva muy probablemente a la formación de óxidos del molibdeno y la dependencia encontrada entre potencial y contenido de Na_2S puede explicarse por los cambios de pH de la solución. Los resultados preliminares obtenidos con nuestros electrodos de MoS_2 -Mo en medios regulados con soluciones buffer indican una respuesta muy lenta a cambios en la concentración de sulfuros.

La disminución del pH de equilibrio al aumentar la temperatura esta cualitativamente de acuerdo con el comportamiento indicado en los diagramas de Pourbaix, pero resulta inexplicable la presencia de molibdato en la muestra de 100°C, una posible causa es la presencia, en el MoS_2 utilizado de impurezas de MoO_3 (el producto comercial podría contener hasta 0,1%), el diagrama de Pourbaix para los óxidos de molibdeno se muestra superpuesto al del MoS_2 en la Figura.

Los resultados de las medidas de FIM también soportan esta conclusión.

Aprovechando las características semiconductoras del MoS_2 se construyeron electrodos sólidos de esta material por prensado del polvo Z a presiones superiores a 1000 kg cm^{-2} .

El contacto eléctrico en la pastilla se realizó con un alambre delgado de platino y posteriormente recubierto con resina epoxi.

Con ellas se realizaron una serie de ensayos en celdas del tipo:

i Pt/ H_2 (P), NaOH (o Na_2S)/ MoS_2

ii Pt/ H_2 (P), NaOH (o Na_2S)/ MoS_2 /MO

También fue explorado el comportamiento de estos electrodos frente al acero inoxidable AISI 347 en un posible acoplamiento galvánico.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla siguiente:

$T^{\circ}\text{C}$	I A/cm ²
25	2
60	4
80	6
120	9,5
200	25

En una experiencia realizada en autoclave, poniendo en contacto un cupón de acero inoxidable con polvo de MoS_2 , se polariza el conjunto anodicamente obteniéndose las curvas que se muestran en la Figura 4 donde hay un notable efecto de la temperatura.

Conclusiones

- 1.- El comportamiento del MoS_2 se puede describir al menos cualitativamente en base a los datos termodinámicos existentes.
- 2.- La interpretación de las medidas de potencial vs pH deben estar precedidas de una cuidadosa caracterización de las muestras para eliminar interferencias de otros equilibrios que involucren óxidos de molibdeno.
- 3.- El uso de MoS_2 como lubricante en contacto con agua puede llevar a formación de sulfuros con las consecuencias que puede acarrear para los aceros inoxidables en contacto.
- 4.- Existe en las condiciones ensayadas un acoplamiento galvánico entre el acero inoxidable y el MoS_2 que contribuye al deterioro del material en contacto con este lubricante.

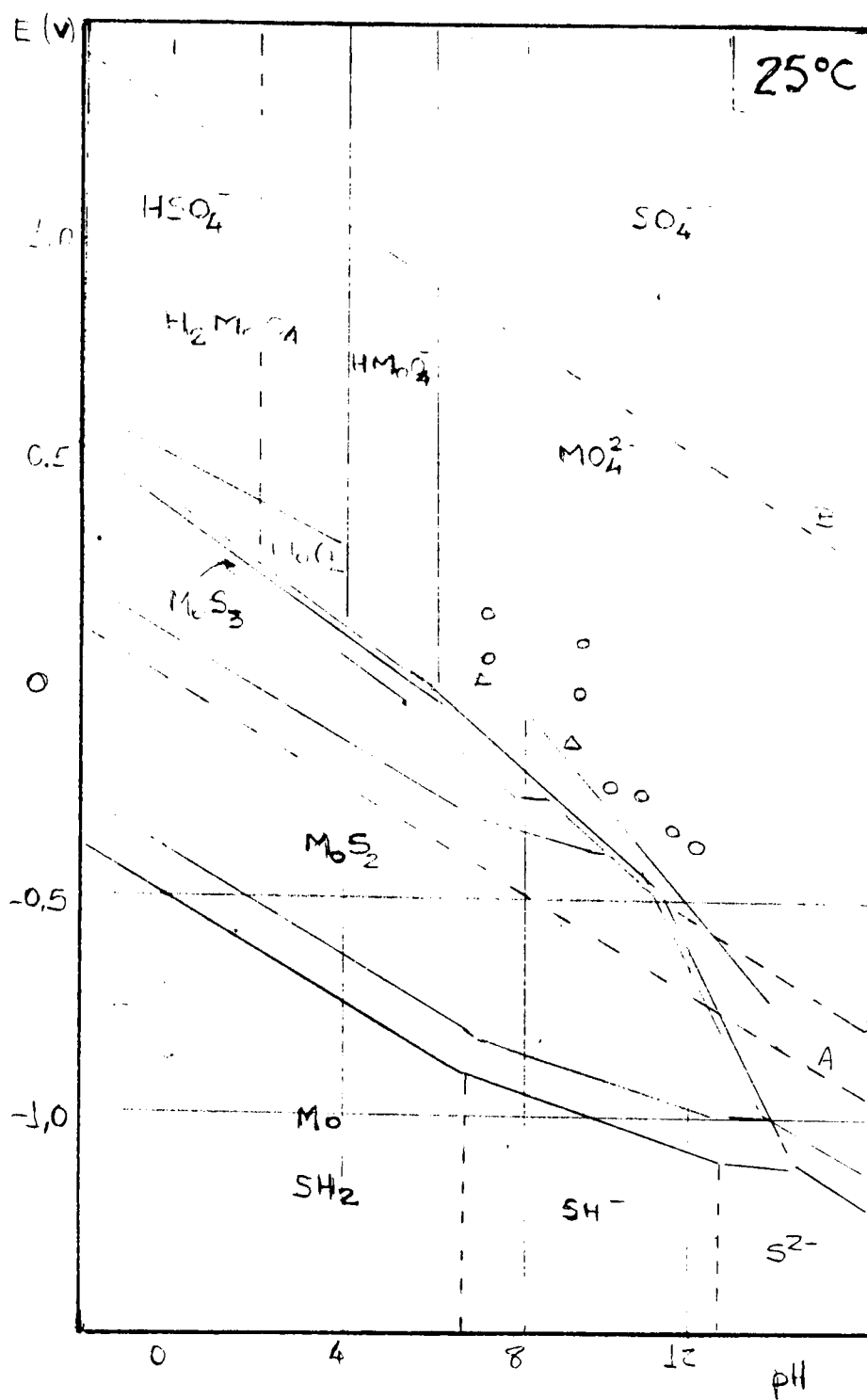


FIGURA 1

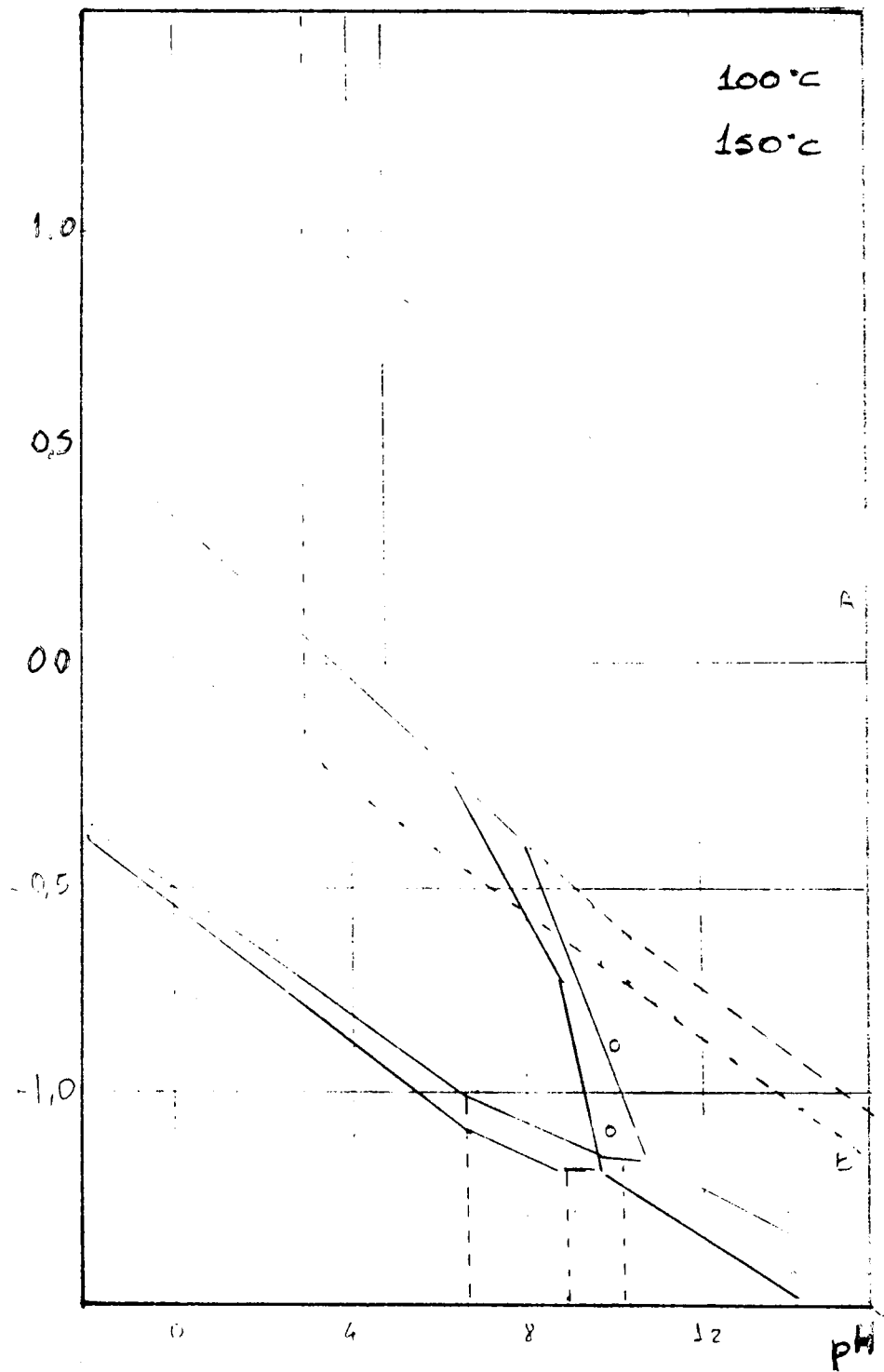


FIGURA 2

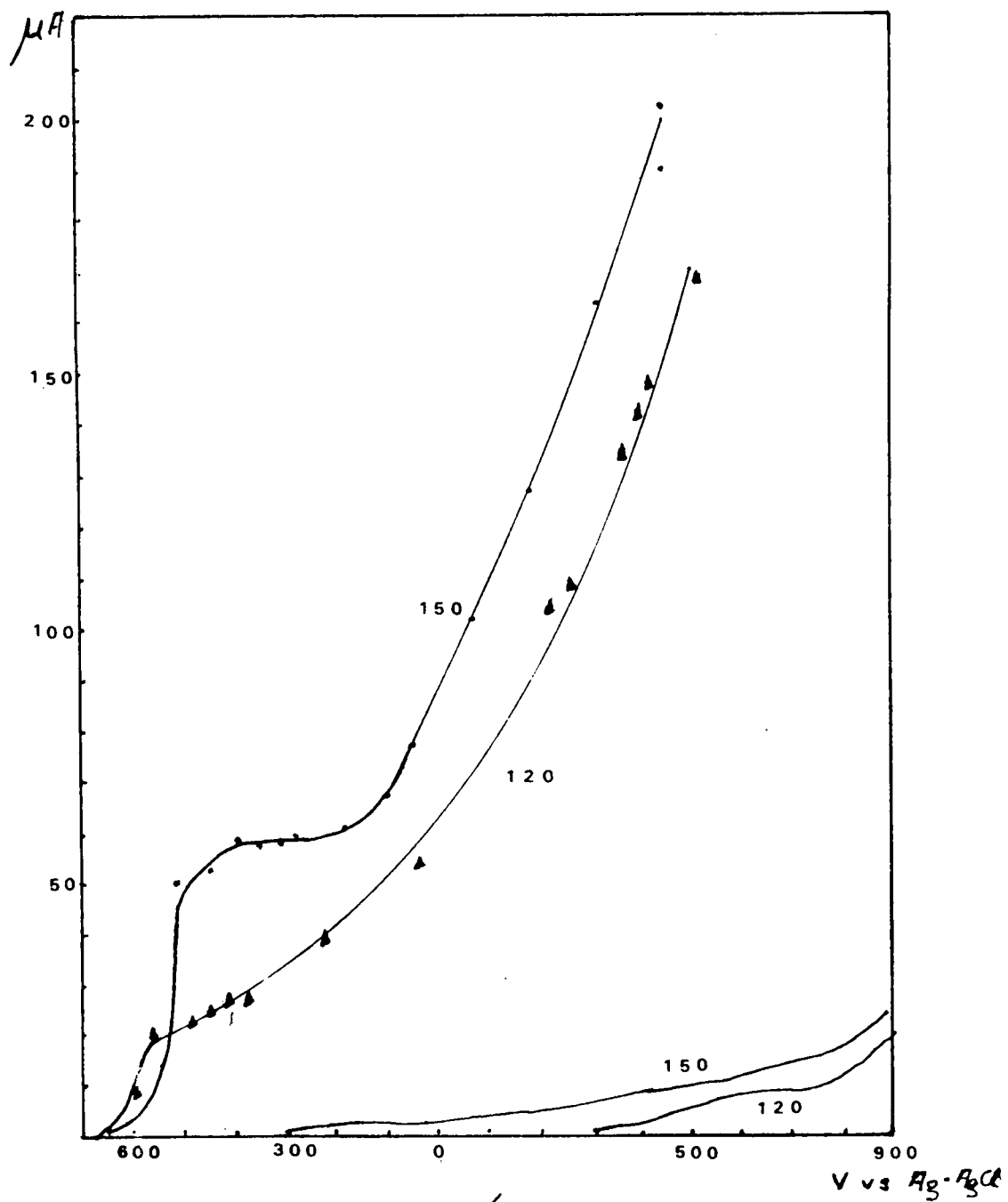


FIGURA 4

A.M. Iglesias, M.C. Geldstein e I. Raspini*.

Introducción

Respondiendo a la necesidad de evaluar el comportamiento de los materiales que se hallan presentes en los reactores experimentales, se estudió la posible ocurrencia de pares galvánicos entre aleaciones de aluminio:

Al 6061 y Al 1050

Al 6061 A y Al 6061

Al 6061 A y Al 1050

La denominación Al 6061 A corresponde a una aleación 6061 sometida a un tratamiento superficial denominado "Alodine".

Estos materiales son utilizados como estructurales en la construcción de algunos componentes del núcleo de los reactores de investigación.

Se cuenta con información en la literatura sobre cuplas galvánicas entre Al 6061 y Al 1100, en medios corrosivos que contienen cloruros.

Teniendo en cuenta que estos materiales pueden sufrir ataque localizado y que no fue posible hallar información respecto a los pares antes mencionados, se decide efectuar una serie de experiencias con estos materiales.

* Dto. Combustibles Nucleares.

Las curvas de polarización fueron hechas con un potencios-
tato marca L y P operando a una velocidad de barrido de 0,5 mv/minuto, en
el mismo medio (ver Figura 2).

Resultados

El gráfico de corriente galvánica versus tiempo o de poten-
cial versus tiempo, muestran un acierta estabilidad en el tiempo, no se
observan inversiones en la polaridad (excepto al comienzo, en el par
6061-1050) ni aumentos bruscos en la corriente que den indicios acerca de
la generación de procesos localizados (ver Figura 3).

Las medidas de potencial permiten deducir que la aleación
1050 se comporta como ánodo frente a 6061 y 6061 A.

Las oscilaciones de corriente entre 1 y $3 \mu A/cm^2$ son típicas
de sistemas que pasan alternativamente por períodos de pasividad, ataque
y repasivación. Las observaciones realizadas con microscopio electrónico
de barrido permiten confirmar este hecho.

Se pueden apreciar discontinuidades en la película de
óxido (ver Figuras 4,5,6,7).

Para el lapso ensayado (6 semanas) se observa que con una
relación de áreas de 1:1 las discontinuidades no alcanzan la configuración
de un proceso de picado.

Las curvas de polarización mostradas en la Figura 8, indican
que el potencial de picado de la aleación 1050 en 10^{-4} N NaCl es facilmen-
te accesible, mientras que la aleación 6061 se encuentra en la región pa-
siva.

Al ponerse en contacto con un medio acuoso dos metales que se hallen en contacto eléctrico pueden desarrollar un proceso de corrosión galvánica caracterizado principalmente por: el metal más noble actúa como cátodo y su corriente de corrosión se ve disminuida respecto a la que tendría en el mismo medio si se hallara solo. El metal menos noble actúa como ánodo y su corriente de corrosión se ve aumentada.

La corriente de oxidación es igual a la corriente de reducción y debido a ello las densidades de corriente dependen de las áreas expuestas de cada material. (ver Figura 1).

Una forma de conocer la respuesta de un dado material a un medio corrosivo es apartar dicho material de su potencial de reposo y obligarlo a tomar potenciales que comprometan su estabilidad electroquímica. Mediante un equipamiento electrónico relativamente sencillo es posible someter a una probeta a un programa de potenciales y estudiar su respuesta en corriente.

Experimental

La medición de corrientes galvánicas resultantes del acoplamiento, se efectuaron mediante la técnica de resistencia nula. En la Figura 2 se muestran los circuitos estilizados, que permiten medir además potencial.

Las probetas utilizadas fueron pulidas hasta pasta de diamante de $1\text{ }\mu\text{m}$ y su área fue normalizada a 1 cm^2 en todos los casos.

Las mediciones se efectuaron simulando ciclos de temperatura, tratando de reproducir las condiciones de operación de reactor RA3:

- 8 horas a $75-80^{\circ}\text{C}$ y 16 horas a temperatura ambiente, diariamente durante 6 semanas.
- medio electrolítico: $\text{NaCl } 10^{-4}\text{ N}$ $\text{pH} = 6,5$.

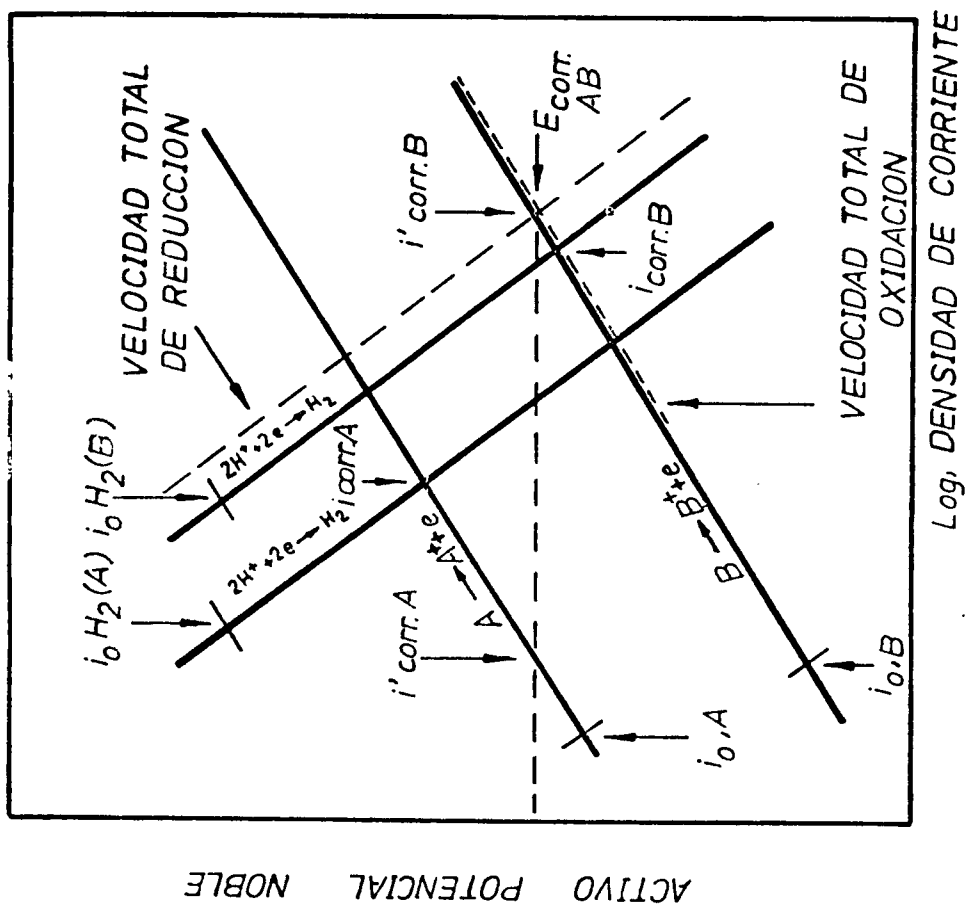
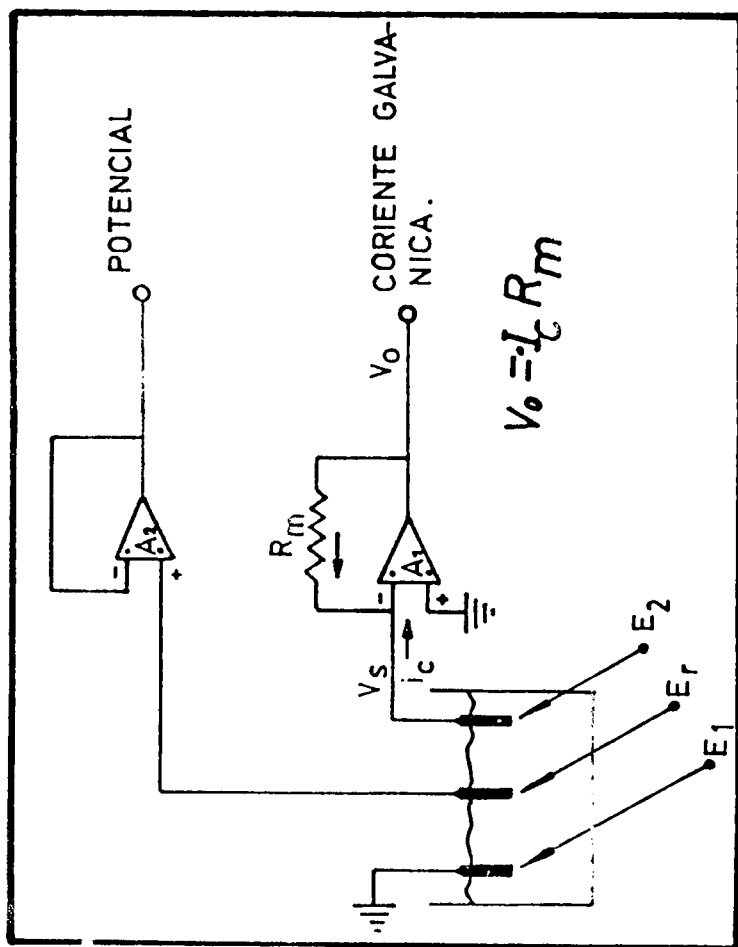


FIG. 1

CIRCUITOS

②



①

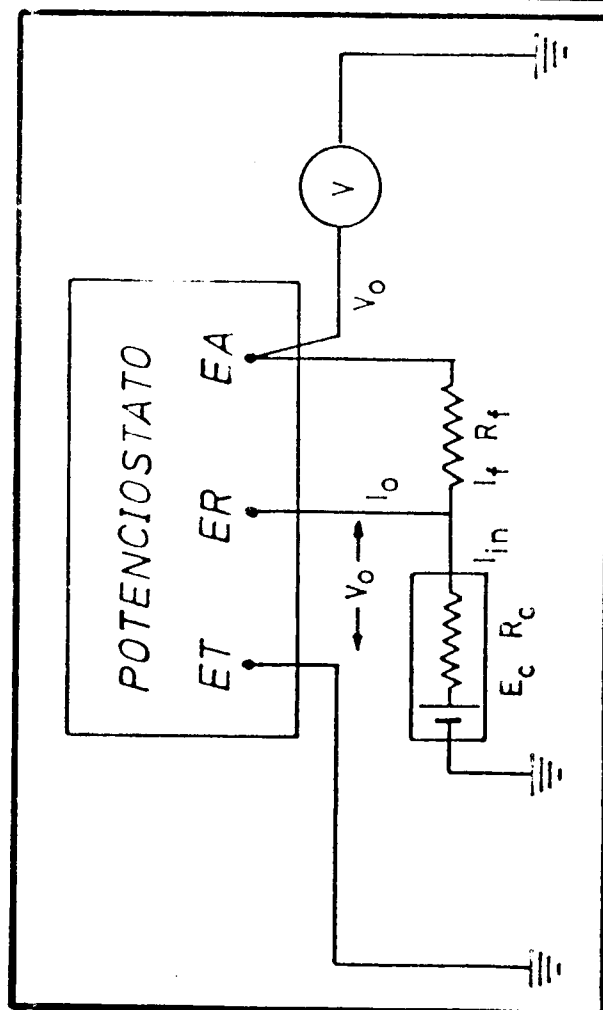


FIG. 2

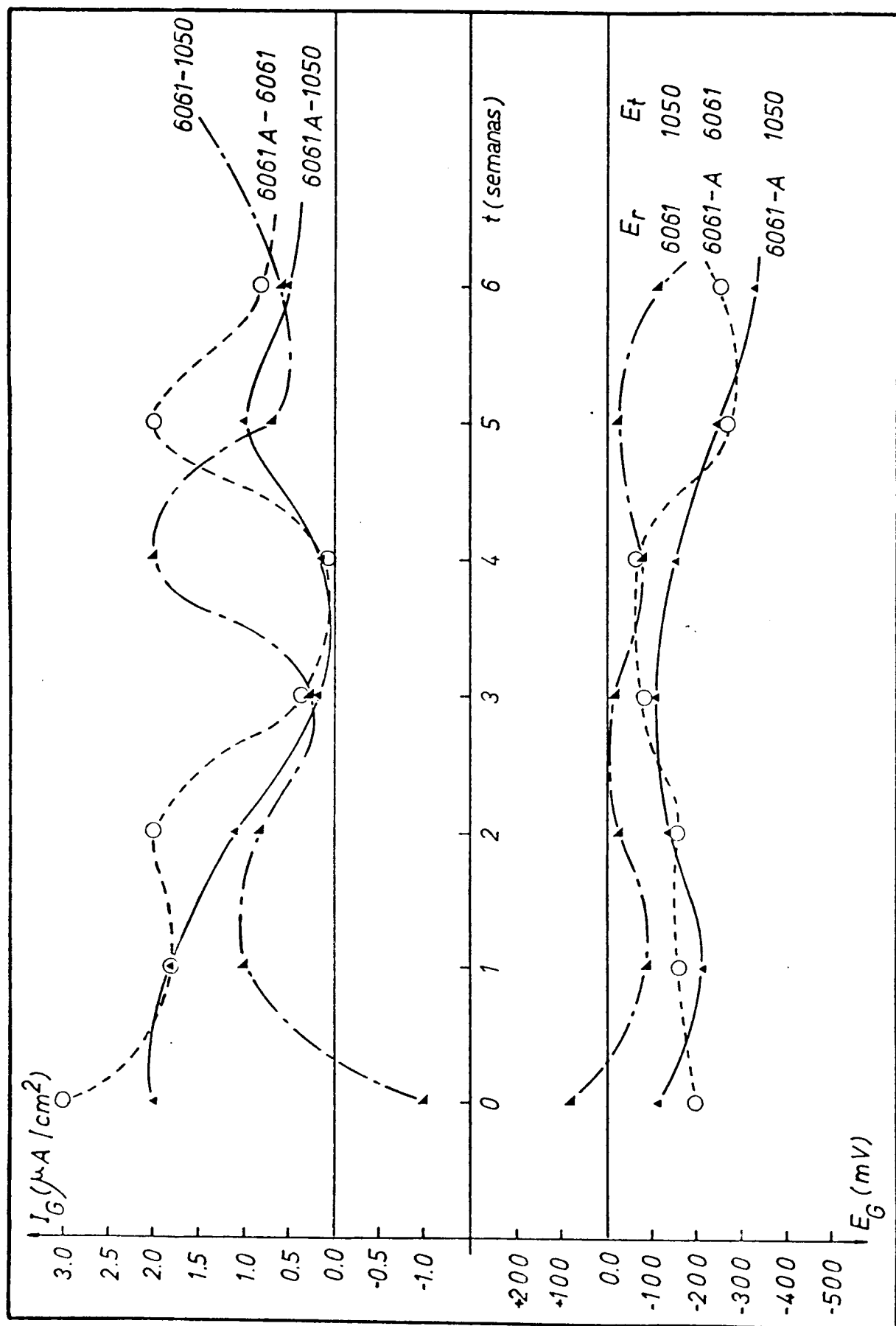
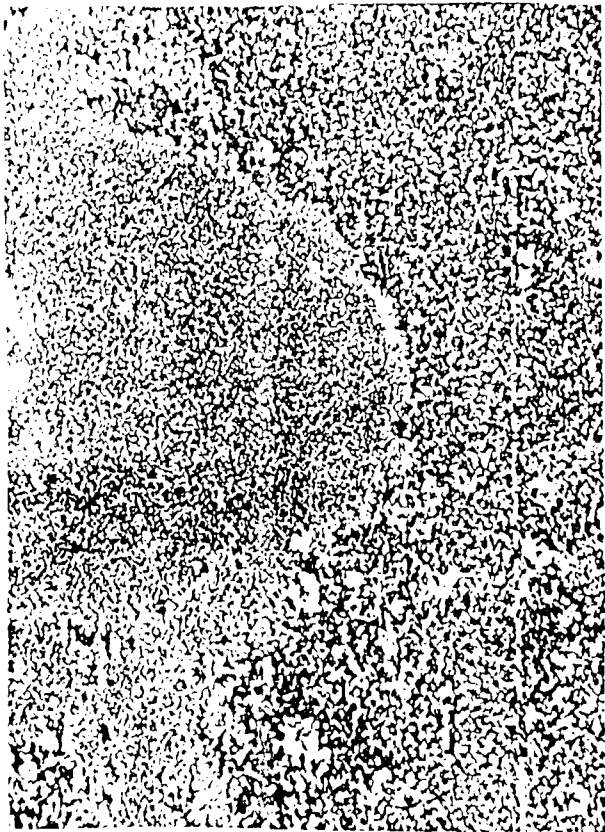


FIG 3

140x

5a



70x

5b



FIG. 4

2200x

5c

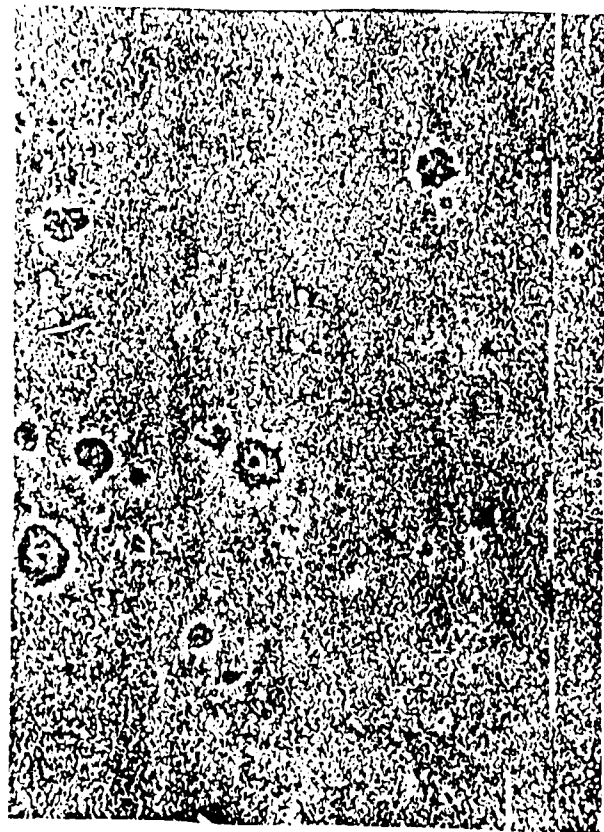


2200x

5d



6061 contra 6061-A



70x 6a

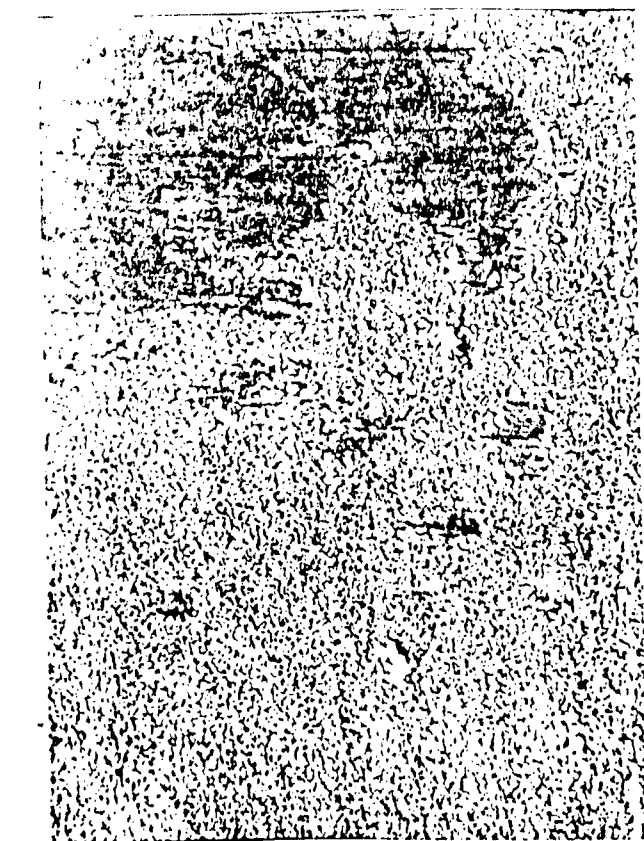


1100x 6b



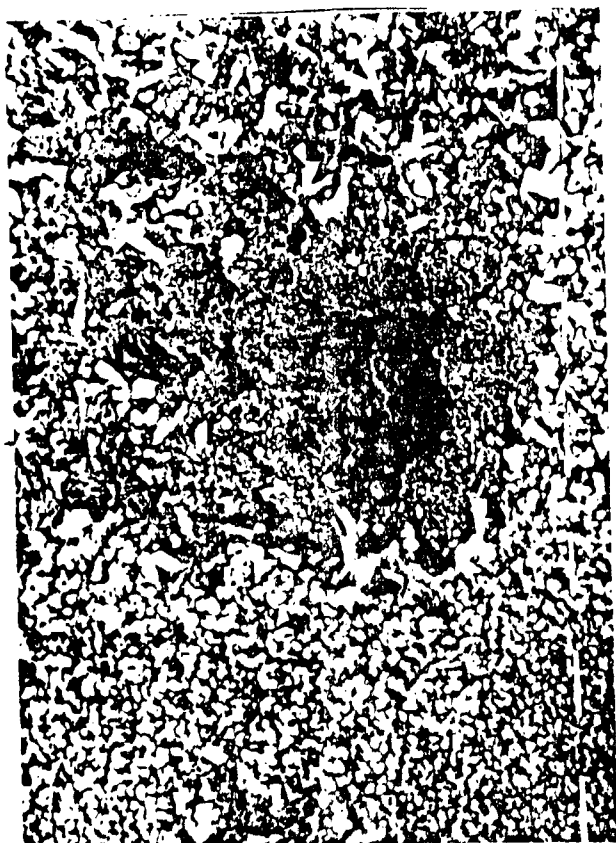
2200x 6c

FIG. 5



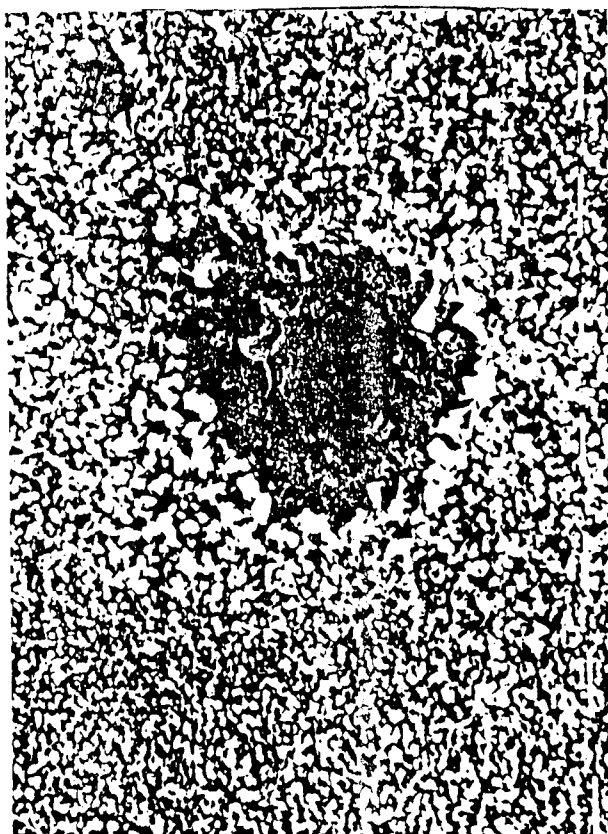
160x

7a



640x

7c



640x

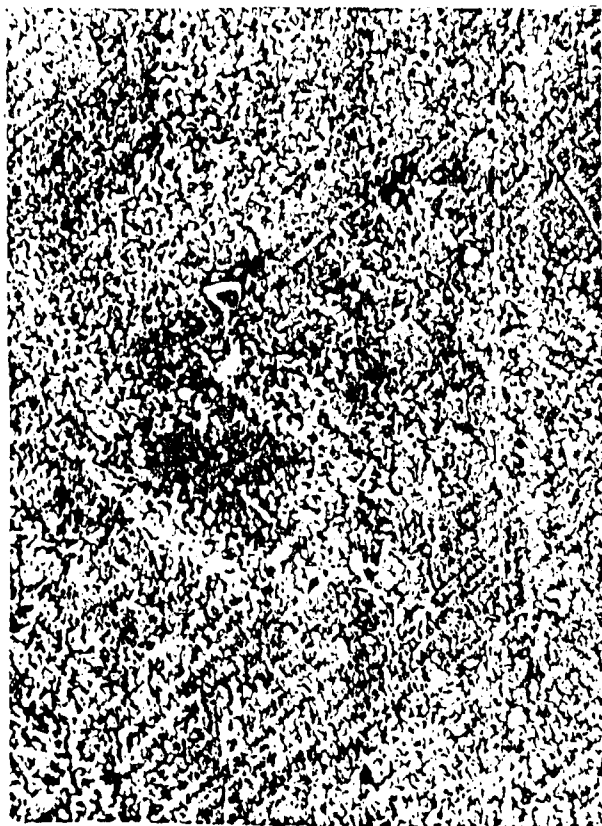
7b



2500x

7d

6061-A contra 5061



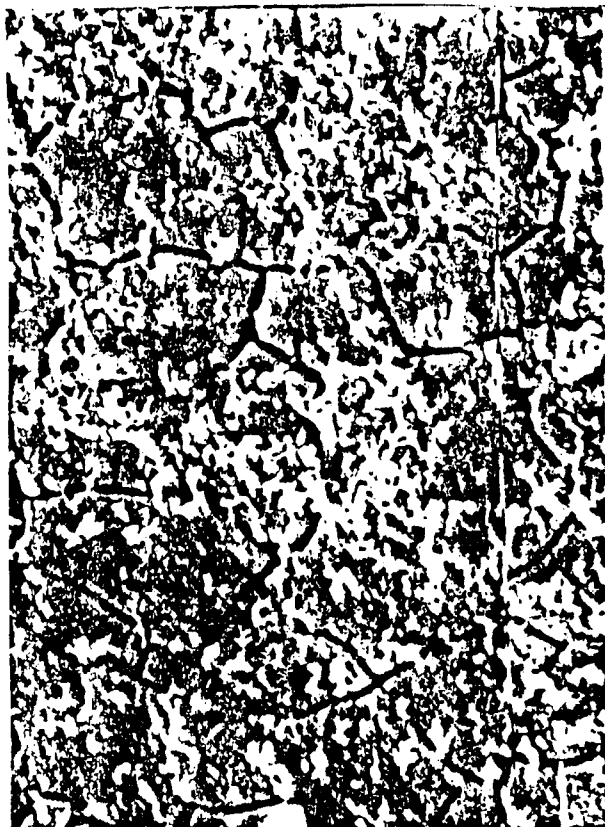
180x

8a



2500x

8b



5800x

8c

FIG 7

CURVAS DE POLARIZACION POTENCIODINAMICAS EN SOLUCION DEAERADA DE NaCl 10^{-4} N

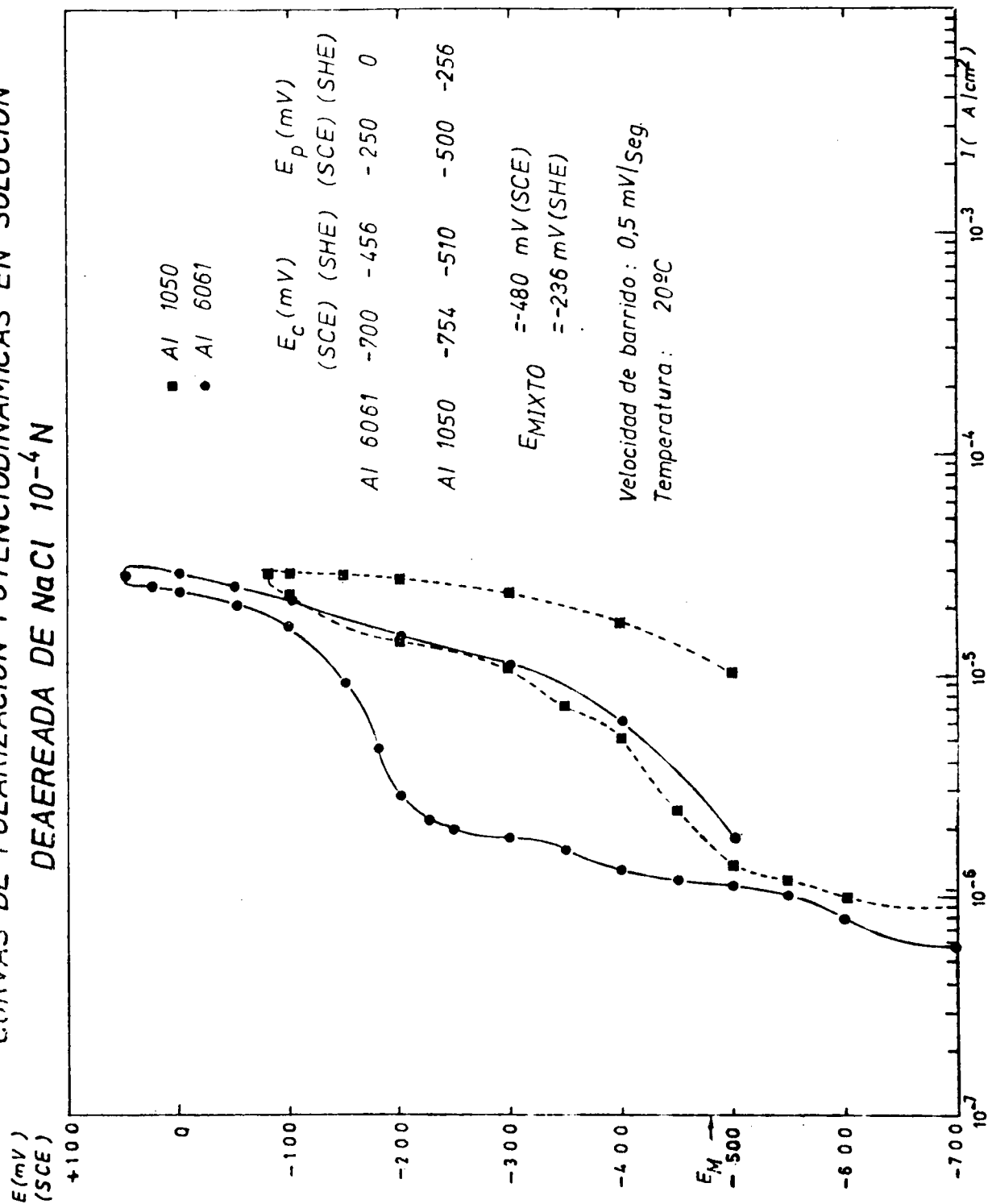


FIG. 8

30. CARACTERISTICAS ELECTROQUIMICAS DE LOS OXIDOS FORMADOS HIDROTERMICAMENTE SOBRE ACEROS INOXIDABLES

R. Fernández Prini y A. Iglesias.

Objetivos

Conocer el comportamiento electroquímico del acero inoxidable cuya superficie se haya cubierta de óxidos debido a tratamientos hidrotérmicos de alta temperatura, comparar esto con la respuesta electroquímica de las mismas aleaciones que tienen sus películas pasivantes formadas naturalmente, como también con la de los compuestos que integran las capas de óxidos.

Antecedentes

Los óxidos formados sobre superficies de aceros inoxidables en condiciones hidrotérmicas presentan una estructura de dos capas, una interna compacta con un espesor de 0,5 μ m y una externa de cristales de 1 a 3 μ m. En ellas fueron halladas: Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 , NiCr_2O_4 y FeCr_2O_4 . (1)

Mediante microscopía electrónica fue establecido que la capa interna está constituida por láminas de un espesor de 5 a 20 nm, superpuestas. (2)

Las películas pasivas formadas a potencial controlado o circuito abierto sobre estos aceros, tienen un espesor de aprox. 2,5 nm. Su estructura responde a compuestos de hierro y cromo. (3)

Experimental

El material ensayado fue en todos los casos acero AISI 316 y 347, pulido con pasta de diamante (1 μ m), una parte de los mismos fue oxidada en autoclave, en solución de NaOH a 220°C durante 60 días.

Los óxidos ensayados: ferrita de níquel, cromita de hierro, oxihidróxido de cromo y magnetita, fueron preparados en el laboratorio, prensados aplicando una presión de 7000 Kg/cm^2 ; resultando una pastilla de 2 mm de espesor.

Mediante un potencióstato y generador de funciones LyP fueron realizados los voltamperogramas a $0,3 \text{ V/min}$, tanto acero como pastillas, utilizando una celda de tres electrodos. Todos los valores de potencial están referidos al electrodo de Calomel saturado. Las soluciones utilizadas fueron: NaOH 0,5 M y citrato de amonio 0,1 M.

Resultados

La Figura 1 muestra los voltamperogramas que se obtienen cuando se realizan sobre acero 316 oxidado. En sucesivos ciclos el pico previo a evolución de oxígeno desaparece. Sobre material pulido el comportamiento resulta similar (Figura 2). Situación que se repite con aceros 304 y 347, como también trabajando con soluciones de hidróxido de sodio.

En la Figura 3 se muestran los voltamperogramas obtenidos en solución de NaOH sobre material oxidado, cuando se aplican las perturbaciones que se han esquematizado en el inserto.

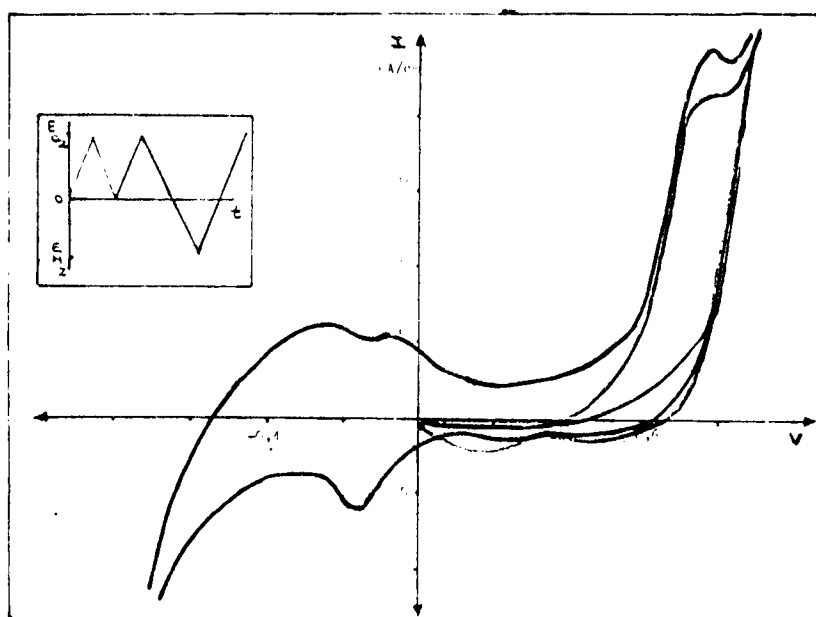


Figura 1

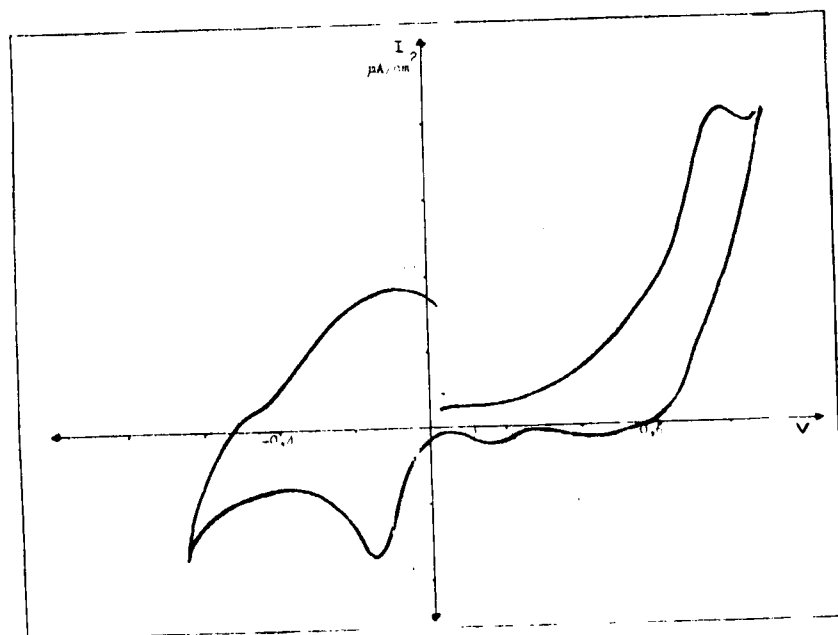


FIGURA 2

El pico previo a la evolución de oxígeno se recupera si el sistema se deja a circuito abierto durante un tiempo, o si la excursión catódica llega hasta evolución de hidrógeno.

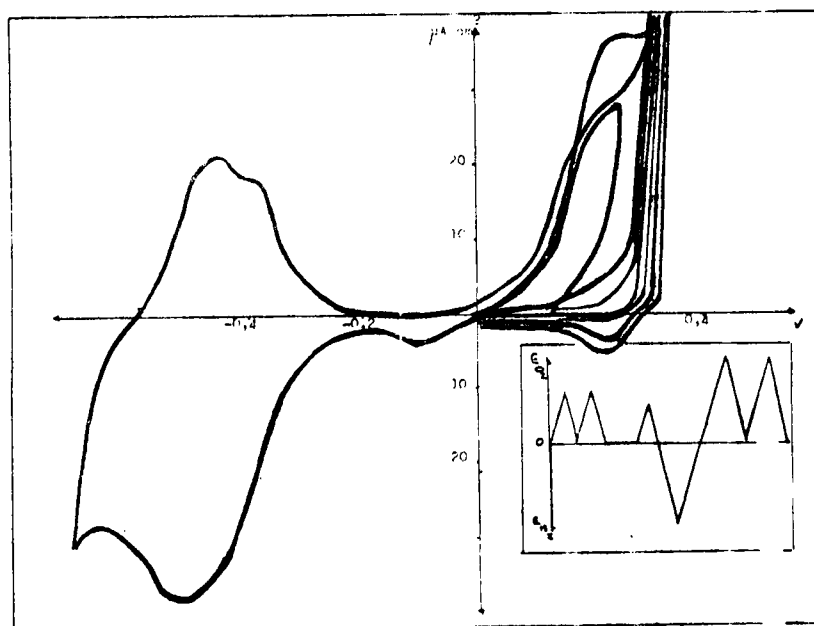


FIGURA 3



La fotografía muestra el efecto del tratamiento electroquímico sobre una parte de un cupón que luego fue sometido a las siguientes condiciones: solución de NaOH pH 10,5, 30^o C, durante 60 días.

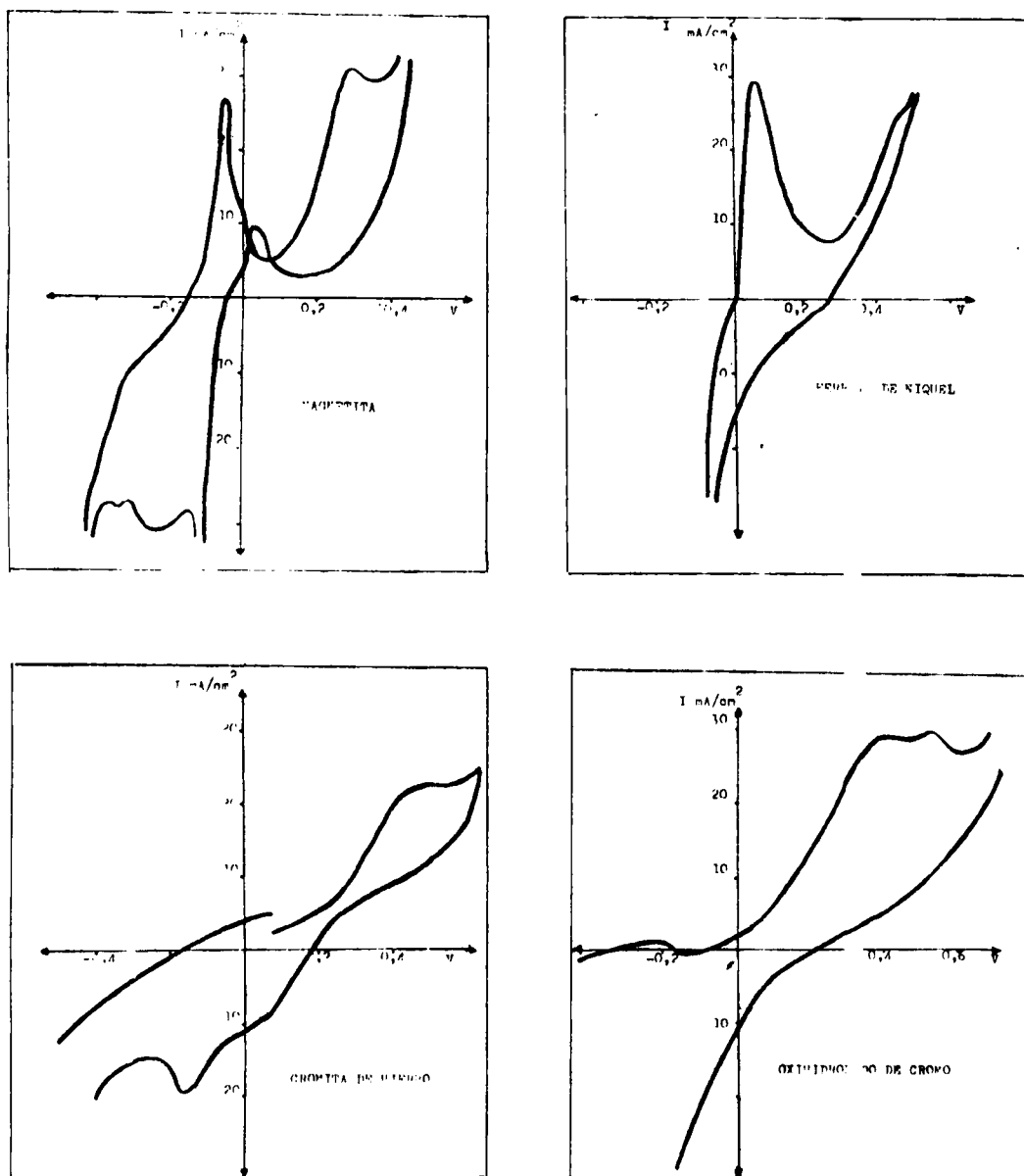


FIGURA 4

En la Figura 4 se han reunido los voltamperogramas correspondientes a los óxidos antes mencionados.

Conclusiones

La película pasiva es responsable de la respuesta electroquímica idéntica de aceros pulidos, pasivados a potencial controlado y oxidados en condiciones hidrotérmicas de alta temperatura.

La reacción anódica que tiene lugar en el pico previo a la evolución de oxígeno, posibilita la remoción de la capa de óxido.

La carga involucrada en dicho pico de 2 μC , corresponde a un espesor de 2,8 nm valor que no guarda relación con el espesor de la capa compacta de óxidos, pero es comparable con los publicados para películas pasivas.

Los voltamperogramas de los aceros presentan similitud con los obtenidos sobre cromita de hierro y oxihidróxido de cromo.

El proceso electroquímico de remoción del óxido, altera el comportamiento posterior bajo condiciones hidrotérmicas de alta temperatura y presión.

- 1.- E. Jauhianen, E. Minni, H. Hanninien. Scand. J. Metallurgy, 13, (1984), 166.
- 2.- G. Romeo, Proc. 7th. Inter. Cong. Metal. Corrosion, p.1456, Río de Janeiro, 1978.
- 3.- V. Mitrovic-Scepanovic, B. MacDougall, M.J. Grahlan, Corros. Sci., 24, (1984), 479.

31. CARACTERIZACION MEDIANTE SEM Y XPS DE OXIDOS DE HIERRO CECIDOS HIJROTERMICAMENTE SOBRE HIERRO Y ACERO INOXIDABLE.

A.M. Olmedo, M. Villegas, M.A. Blesa y E.A. García.

Resumen

Se analizó la composición y morfología de la capa de óxido crecida hidrotérmicamente sobre Fe y acero inoxidable del tipo 18/10 por SEM y XPS. El espesor promedio, estimado en las distintas experiencias, para las capas del Fe es menor de $0.3\text{ }\mu\text{m}$. La composición y morfología de la capa externa varían con el tiempo de crecimiento. El óxido sobre acero inoxidable presenta estructura de capas y su espesor en 360 h es aún menor. La capa externa es de cristales bien distinguibles ($1\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$) con alta concentración de Fe y la interna es de pequeños cristallitos, uniforme. La capa interna presenta en su parte externa Fe^{3+} , Cr^{3+} y Ni^{2+} , y por debajo de ésta Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} y Ni^{O} .

Introducción

La película de óxidos ferrosos, férricos y oxohidróxidos formada en la oxidación de superficies metálicas de Fe y aceros en medio acuoso depende de las condiciones de crecimiento (1). Si bien las consideraciones termodinámicas permiten establecer las diversas fases de óxidos estables son insuficientes para explicar las fases observadas en dichas películas. Cuando su espesor es del orden de algunas capas atómicas o cientos de Å las técnicas usuales como microsonda electrónica, difracción de Rayos X, etc. también resultan ineficaces.

La espectroscopía XPS, junto con bombardeo iónico controlado, es una herramienta apta para el estudio de tales óxidos. En el sistema hierro/oxígeno, se presentan complicaciones debido a que las interacciones electrónicas involucradas generan espectros de líneas relativamente anchas donde pueden quedar ocultos los corrimientos de la línea al pasar de una fase a otra.

Experimental

Se empleó hierro puro (99,99) y acero inoxidable comercial DIN 1.4550.

El crecimiento hidrotérmico de la película de óxido se realizó a $220 \pm 10^\circ\text{C}$ en agua bidestilada, deaerada, alcalinizada con NaOH a $\text{pH } 25^\circ\text{C}=10.5$ en autoclave con sobrepresión de hidrógeno. El espesor promedio estimado en todas las experiencias era menor que $0,3 \mu\text{m}$.

Las mediciones XPS se realizaron con un equipo ESCA-3-II de VG Scientific. La calibración se hizo usando la línea $4f_{7/2}$ del oro (83,9 eV) y se midieron los picos de Fe (2p) de una lámina de hierro sin óxido obteniéndose los valores 706,8 y 719,9 eV.

La interpretación de la composición se basó en la medición de las energías de ligadura de los picos O 1s y Fe $2p_{3/2}$. La deconvolución de algunos espectros se realizó mediante un programa desarrollado en el Lab. de Análisis de Superficies de CNEA (2). Para ello se emplearon los valores de energía de ligadura y ancho a altura mitad de componentes del pico Fe $2p_{3/2}$ y O 1s estimados a partir de la referencia (3).

Resultados y discusión

A.- Morfología

La observación por SEM de la lámina de Fe del ensayo de 770 h mostró el desprendimiento parcial de la capa externa, Fig. 1, y que la capa interna era compacta y de cristales de tipo octaédrico, características del hábito de crecimiento de la magnetita, Fig. 2.

La capa de óxido crecido sobre Fe durante 410 h era más porosa y en forma de pétalos, Fig. 3.

En el acero inoxidable tratado 360 h la película era de microcristalitos, compacta y adherente. Dispersos sobre ella aparecían cris-

tales de forma octaédrica de 1-2 μ m, Fig. 4, que, de acuerdo a un análisis cualitativo con EDAX, no contenían Ni y estaban enriquecidos en Fe.

B.- Análisis XPS

La Fig. 5a presenta el espectro XPS, después de un bombardeo iónico de 60s, de la capa interna de la lámina de Fe tratada 770 h donde el máximo del Fe 2p $_{3/2}$ está en 711,4 eV. El espectro de la misma muestra luego de 180 s de bombardeo total, Fig. 5b, da un corrimiento característico de un cambio de oxidación, de 0,6 eV.

La deconvolución para el pico Fe 2p $_{3/2}$ del espectro de la Fig. 5a ($t_b = 60$ s) reveló sólo Fe $^{3+}$. De la misma deconvolución para $t_b = 180$ s (Fig. 5b) surgió la presencia de Fe $^{2+}$ y Fe $^{3+}$, ambos iones presentes en la magnetita Fe $_3O_4$. Esto se atribuye a que con el bombardeo iónico se eliminó la capa de Fe $_3O_4$ formada por el contacto de la magnetita con el aire. La susceptibilidad de la magnetita a la oxidación en aire se ve reflejada en los datos termodinámicos ($G = -95$ kJ/mol). Estas observaciones coinciden con los datos obtenidos mediante difracción de electrones rasantes en las mismas donde se encontraron líneas de hematita (Fe $_2O_3$) junto con las de magnetita.

Los espectros del pico Fe (2p) para $t_b = 60$ s y $t_b = 180$ s de la lámina de Fe tratada 410h. están en las Fig. 5c y 5d y no se detecta entre ellos ningún corrimiento. El pico Fe 2p $_{3/2}$ de 410 h. es más angosto y definido que el de 770 h. Análisis de espectros Fe 2p $_{3/2}$ en muestras patrones de óxidos férricos y magnetita muestran que este pico es más ancho en la magnetita que en los óxidos férricos (3) debido a la contribución del Fe $^{2+}$ que se sitúa a menor energía de ligadura. Si bien aparece ensanchamiento del pico después de $t_b = 5$ min. no es posible decidir si este óxido está realmente presente o si se produce como consecuencia del bombardeo iónico (3).

En las Fig. 7a y 7b aparecen las deconvoluciones del pico 01s del Fe a 770 y 410 h. El ancho del pico a altura mitad en 410 h. es 0.6 eV más ancho que en 770 h. A la señal del 0 ls contribuyen tres componen-

tes. la de menor energía de ligadura (O-H) debido a la unión oxígeno/metal, la de la unión metal/oxihidrilo (O-H) y la del agua físicamente adsorbida O (H₂O). Estudios de Harvey y col. (4) con oxohidróxidos de Fe muestran ensanchamiento así como corrimiento del pico O 1s hacia energías mayores a mayor contenido de agua adsorbida. En el Fe de 410 h. aparecen ambos efectos y con el t_b aumenta la intensidad de la componente de menor energía (O-M) a expensas de las otras dos. No así en el de 770 h.

En la capa superficial del óxido crecido sobre acero inoxidable el análisis XPS mostró la existencia de Fe^{OX}, Cr^{OX} y Ni^{OX}. El Ni se presenta a t_b = 5 min., no así el Fe^O y el Cr^O. Con mayor tiempo de bombardeo aparece antes el Fe^O que el Cr^O. El pico del Cr^{OX} conserva a distintas profundidades la posición correspondiente a Cr₂O₃ de las capas más externas. Esto coincide con datos obtenidos sobre óxidos de mayor espesor crecidos en superficies internas de tubos provenientes de PWR (5) o en ensayos de autoclave que simulan dichas condiciones (6).

La posición del pico Fe 2p_{3/2} en la capa más externa del óxido y su deconvolución indicaron la presencia de Fe³⁺. El corrimiento del pico del Ni^{OX} al pasar a Ni^O es compatible con los valores medidos por McIntyre y col. en patrones para Ni₂Fe₂O₄ y Ni(OH)₂. Ambos resultados sugieren la formación de Ni₂Fe₂O₄ y/o Ni₂Cr₂O₄ (7).

Conclusiones

El análisis morfológico de las muestras de Fe permite observar la modificación de la película formada sobre las láminas a distintos tiempos. La capa crecida durante 410 h. tiene apariencia más porosa, lo cual es compatible con la presencia de los componentes de mayor energía de ligadura en el pico O 1s, aún hasta tiempo de bombardeo prolongados, detectados por XPS y atribuibles a agua adsorbida en la misma.

La película de 770 h. tiene dos o más capas de las cuales la externa se desprende casi totalmente dejando al descubierto otra capa

compacta más adherente de cristales octaédricos. El análisis XPS identifica a esta última como Fe_3O_4 .

En el acero inoxidable la película de óxido también está formada por dos o más capas, la interna adherente y de microcristalitos y sobre ella otra de cristales regulares de mayor tamaño. El análisis XPS de la capa interna muestra la posible formación de una ferrita y/o cromita de níquel en la superficie en contacto con el medio acuoso. Por debajo de ésta coexisten óxidos de hierro y cromo.

No es descartable en todos los casos la presencia de oxohidróxidos en la parte más externa de las películas por la contribución de la componente OH y por el máximo del pico $\text{Fe } 2p_{3/2}$ a energías de ligadura mayores, consistentes con $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ó $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3,4).

Agradecimientos

Al Lic. S. Hild por las mediciones XPS realizadas y a la Dra. C. Oviedo por las discusiones de gran utilidad.

- 1.- A.M. Olmedo, M. Villegas, M.A. Blesa, R. Fernández Prini y A.J.G. Maroto.
Proc. VII Inter-American Conf. in Mat. Technology, México, oct. 1981 p.27.
- 2.- C. Oviedo.
Tesis Univ. de Córdoba, 1983, CNEA-NT 24/83.
- 3.- N.S. Mc Intyre y D.G. Zetaruk.
Anal. Chem. 49, (1977), 1521.
- 4.- P.T. Harvey y R.W. Linton.
Anal. Chem. 53, (1981), 1684.

5.- J.P. Coad y J.H. Carter.

AERE-RP768-Harwell, junio 1977.

6.- E. Jauhisinen, E. Minni y H. Hänninen.

Scand. J. of Metallurgy, 13, (1984), 166.

7.- N.S. Mc Intyre, D.G. Zetaruk y D. Owen.

J. Electrochem. Soc., 126, (1979), 750.



Fig. 1. Fe, 770h, Capa externa

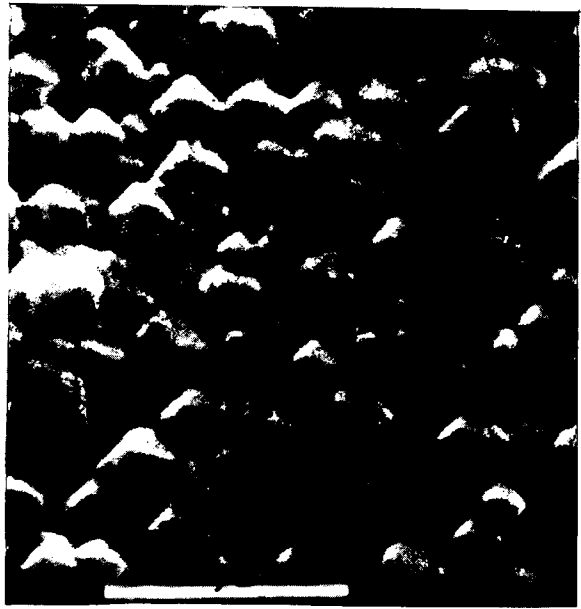


Fig. 2. Fe, 770h, Capa interna

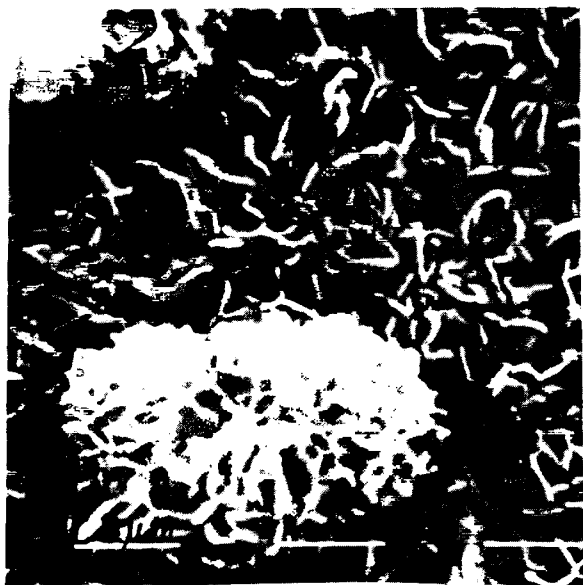


Fig. 3, Fe, 410h, Capa externa



Fig. 4. Acero inoxidable, 360h.

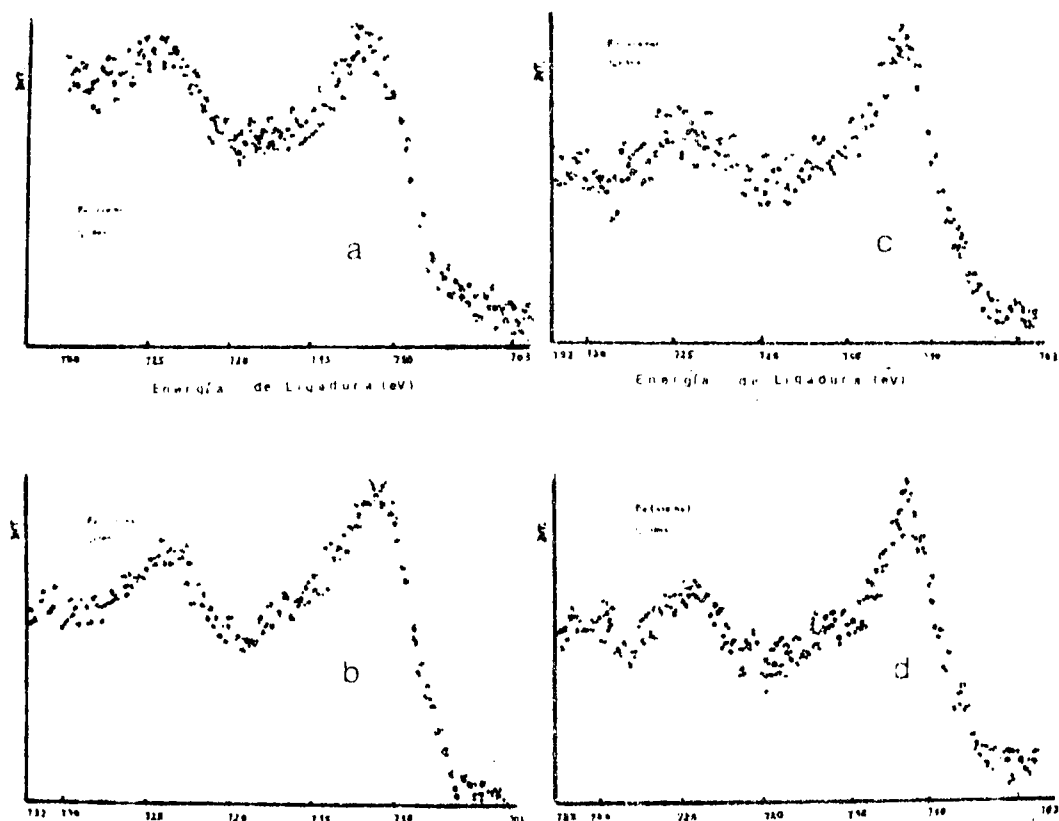
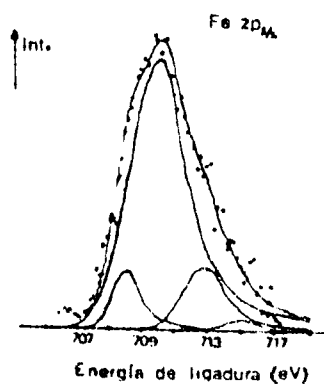


Fig. 5: lámina de Fe a) 770 h, $t_b=60s$; b) 770h, $t_b=180s$; c) 410h, $t_b=60s$; d) 410h, $t_b=180s$.



← Fig. 6: Deconvolución del Fe $2p_{3/2}$, $t_b=180s$.

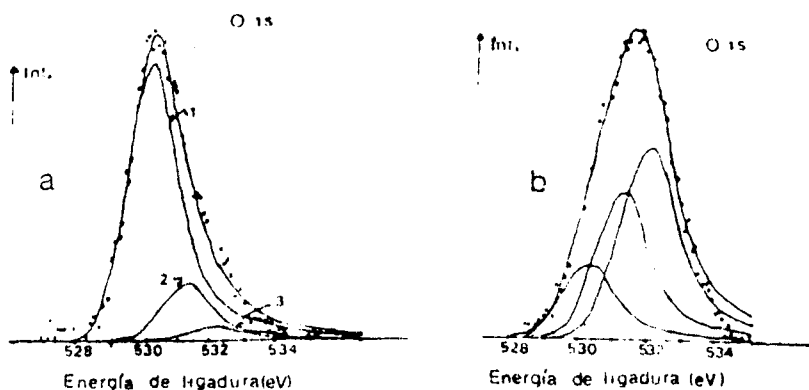


Fig.7: Deconvolución del O 1s a) Fe, 770h, $t_b=180s$.
b) Fe, 410h, $t_b=180s$.
1) pico O-M
2) pico O-H
3) agua físicamente adsorbida.

32. ACEROS AUSTENÍTICOS CON DISTINTO GRADO DE DEFORMACION: SU RESPUESTA A LA DESCONTAMINACION

P. Alvarez*, A.M. Olmedo y M. Villegas.

Introducción

La influencia de los procesos de trabajado mecánico en los aceros inoxidables austeníticos de uso más corriente ha sido ya estudiada, en particular en los de deformación homogénea y deformación superficial por maquinado. Se ha establecido que cuando la deformación supera un determinado umbral se produce un cambio de estructura, de austenita fcc o fase γ a ferrita bcc ó α ^{1,2}. El grado de estabilidad estructural del material frente a la deformación puede establecerse mediante el valor de la temperatura M_{D30} ³, que se calcula a partir de la composición del material.

Similarmente, la respuesta de los aceros austeníticos a la descontaminación química también ha sido cuidadosamente analizada y documentada³, pero los dos fenómenos no han sido relacionados entre sí. De ahí la necesidad de estudiar los alcances del trabajado mecánico del material frente a la descontaminación química. La primer etapa de este estudio se refiere exclusivamente a materiales desnudos, en ausencia de la capa de óxido que crece sobre ellos durante su vida útil en servicio, para establecer así la importancia del daño por trabajado mecánico en los efectos de una descontaminación química.

Experimental

Materiales

Se trabajó con DIN 1.4550 de origen alemán y AISI 304 L de procedencia comercial. La composición de ambos aceros se presenta en la Tabla I.

* Departamento Materiales, CNEA.

Preparación de las muestras

Todas las muestras fueron sometidas a un recocido previo de una hora a 1050°C con enfriamiento natural, ambas etapas en vacío, para unificar la estructura de los aceros. Se espera que los materiales utilizados tengan distinta respuesta a la deformación, ya que difieren en su estabilidad estructural como se ve reflejado en sus M_{D30} , Tabla II. El maquinado se realizó a baja temperatura para introducir una cantidad de martensita de fácil cuantificación. El tipo de maquinado se identifica como maquinado grueso; profundidad de pasada 2.5 mm y avance 0.6 mm. Una vez maquinadas las probetas se dividieron en dos lotes, uno de los cuales pasó por un tratamiento térmico de una hora a 700°C y enfriamiento natural, ambos en vacío, para transformar la martensita formada por deformación a austenita, separando así el cambio estructural introducido por deformación del efecto de la rugosidad superficial.

Tratamiento químico

Se utilizó el AP CitroX modificado, consistente en:

- a) una etapa alcalina, oxidativa, con KMnO_4 dos horas a 100°C .
- b) una etapa ácida, reductora, con una mezcla de ácidos orgánicos, complejantes e inhibidores seis horas a 90°C .

Métodos de análisis

Las probetas maquinadas y decapadas se analizaron mediante ensayos destructivos y no destructivos, tales como: perfil de penetración de dureza en corte transversal, respuesta magnética superficial (equipo Dr. Foster Mod. 1053), microdureza superficial, pérdida de peso durante el decapado y MEB de superficie (Philips SEM 500).

Resultados y Discusión

Respuesta magnética

Se midió la respuesta magnética antes y después del tratamiento químico. Si bien los últimos valores representan una disminución respecto de los iniciales, la diferencia es poco significativa por estar dentro del error del método.

Perfil de microdureza

En los materiales sometidos a tratamiento químico se obtuvo el perfil de microdureza de corte transversal. En la Figura 1 se observa una disminución en la primera parte de la curva por la eliminación de una capa cuyo espesor no es posible determinar por errores propios del método.

Pérdida de peso

La Figura 2 muestra el comportamiento de aceros austeníticos "as received" sometidos a 10 ciclos consecutivos de descontaminación. La diferencia entre 4550 y los restantes aceros se ve claramente. Como fuera observado en los trabajos antes citados, el 4550 también presenta diferencias apreciables en cuanto a los cambios estructurales sufridos por transformaciones inducidas por deformación y temperatura. La pérdida de peso de las probetas utilizadas está en el rango aceptado para los aceros inoxidable austeníticos.

Observaciones por SEM

Para un mejor análisis de las observaciones de scanning se describen los ensayos en la Tabla III. Entre E 1 y E 3 se observan diferencias superficiales de los dos aceros, Figura 3 , donde el 4550 presenta más irregularidades superficiales que el 304.

E-11 y E-4 son los materiales maquinados con tratamiento térmico de homogeneización y sometidos ambos al mismo tratamiento químico. Como durante el tratamiento térmico se elimina la capa de martensita subsuperficial podemos considerar como responsable de las diferencias que se observan en la Figura 4 a la diferente calidad superficial que presentaba el material antes del tratamiento. En otras palabras, el tratamiento químico puso en relieve defectos superficiales ya existentes.

E-10 y E-14 son probetas maquinadas que se trataron químicamente, Figura 5. En estos ensayos se pone claramente en evidencia la diferencia de comportamiento de los materiales en estudio. Al efecto superficial introducido en el maquinado se le suma la influencia de la capa de martensita generada durante el mismo, que es mayor en el 4550 debido a la diferente estabilidad estructural del 4550 y el 304. El efecto de martensita y de superficie hacen que el 4550 sea más susceptible al ataque que el 304.

Conclusiones

Así como es conocida la relación biunívoca entre estabilidad estructural y criticidad del maquinado se establece de los resultados del presente trabajo la relación entre criticidad del maquinado y tratamiento químico. De manera tal que, al optimizar un proceso de descontaminación, resulta útil considerar la historia mecánica más desfavorable con la que podría haber sido fabricado el material.

Al descontaminar un componente, eliminando la capa de óxido crecida y depositada sobre el mismo, en su etapa de servicio, el daño al material está vinculado al porcentaje de martensita introducida por deformación.

- 1.- P. Alvarez, A. Hey, A.B.M. julio 1983.
- 2.- T. Gladman, J. Harmond, F.W. Marsh, Sheet Met. Ind. 51(5), mayo 74,19.
- 3.- A.M. Olmedo, M. Villegas, M.A. Blesa, A.J.G. Maroto, E. Baumgartner y M. Mijalchik, AATN, Nov. 1983. Bs.As.

TABLA T

	C %	Mn %	Si %	Ni %	Cr %	Mo %	N %	Nb %
Acero 304	0,03	1,67	0,79	10,22	17,82	0,70	0,031	0,015
Acero 4550	0,05	1,48	0,44	9,88	17,52	0,36	0,035	0,044

TABLA II

$$M_{D_{30}} = 497 - 462 (\%C + \%N) - 9.2 (\%Si) - 8.1 (\%Mn) - 13.7 (\%Cr) - 20 (\%Ni) - 18.5 (\%Mo)$$

Material	$M_{D_{30}}$
4550	-2.6
304	-13.5

TABLA III

Material	Procesos	Ensayo
4550	Maq. + TT	E-1
304	Maq. + TT	E-3
4550	Maq. + TT + TQ	E-11
304	Maq. + TT + TQ	E-4
4550	Maq. + TQ	E-10
304	Maq. + TQ	E-14

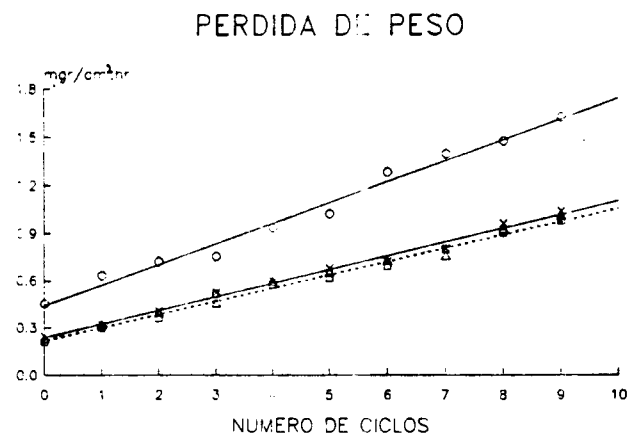
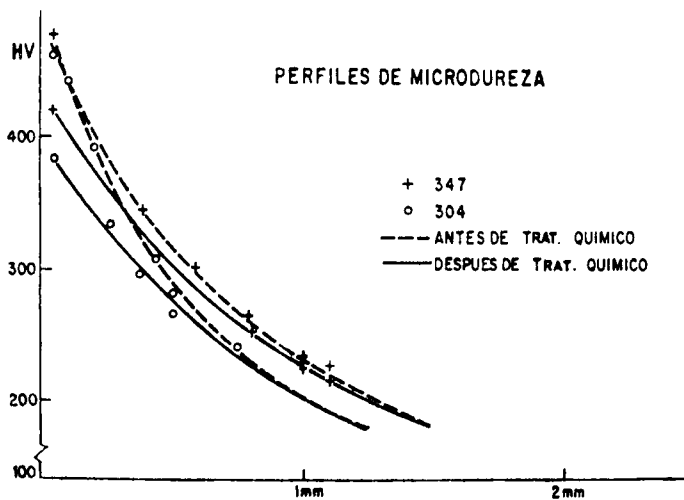




FIGURA 1



FIGURA 2



FIGURA 3

33. TRATAMIENTO DE RESIDUOS DE MEDIANA ACTIVIDAD ORIGINADOS EN PROCESOS DE DESCONTAMINACION DE COMPONENTES MAYORES.

A.E. Regazzoni, E.B. Borghi, N.H. Piacquadío, G.A. Urrutia, M.A. Blesa y A.M. Iglesias.

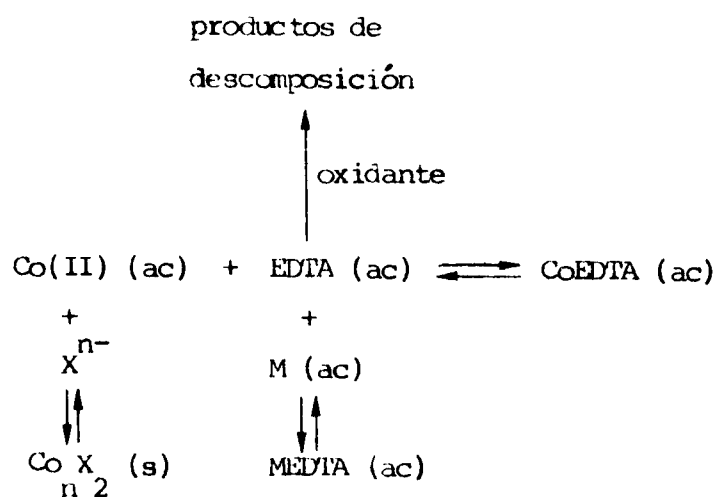
Introducción

Las características propias de la CNA I (1) obligan a prever que el contenido de radioisótopos, esencialmente ^{60}Co , en las soluciones residuales generadas después de la descontaminación química o electroquímica de los componentes mayores de la Central, será muy importante. El tratamiento de estas soluciones, de volumen y actividad considerables, requiere, según se estima, de facilidades especiales que no se poseen en la CNA I. Esto hace necesario la búsqueda de métodos alternativos que permitan adecuar los residuos para su tratamiento con los sistemas disponibles en la Central. En este trabajo se discuten distintas posibilidades de pretratamiento de residuos de soluciones descontaminantes y se presentan los resultados de ensayos realizados a escala de laboratorio.

Planteo Químico del Problema

En las soluciones residuales de los procesos de descontaminación, los radioisótopos se encuentran formando complejos solubles con los aniones de los ácidos policarboxílicos empleados como reactivos en las soluciones descontaminantes. La alta estabilidad de estos complejos dificulta notablemente la separación de los radioisótopos, en especial la de ^{60}Co . El objetivo de este trabajo fue encontrar condiciones químicas adecuadas para la destrucción de los complejos formados por Co y aniones de ácidos policarboxílicos, y la posterior precipitación de sustancias que incluyan Co de modo de generar residuos sólidos filtrables.

El siguiente esquema ejemplifica las posibles formas de encarar el problema:



La primera alternativa estudiada fue la posibilidad de destruir los aniones de ácidos policarboxílicos por oxidación con un agente adecuado, ya que la destrucción total o parcial de los ligandos orgánicos facilitaría notablemente la remoción de Co(II) como residuo sólido; en general, la estabilidad de los complejos formados por Co(II) y aniones de ácidos policarboxílicos disminuye apreciablemente al disminuir el número de grupos carboxílicos del ligando (2).

La oxidación controlada de geles de Fe(OH)_2 , Co(OH)_2 y de otros hidróxidos metálicos, como Ni(OH)_2 , coprecipitados ha sido investigada por varios autores y constituye un método de síntesis de ferritas de cobalto muy conocido (3,4). La posibilidad de precipitar ferritas de cobalto a partir de soluciones que contienen aniones de ácidos policarboxílicos también fue investigada.

Datos de literatura indican que los ditiocarbamatos presentan gran afinidad por Co(II) y otros cationes de metales de transición, y que los complejos formados son poco solubles (5). Estas características de los ditiocarbamatos los convierten, a pesar de ciertas limitaciones prácticas, en agentes potenciales para el pre-tratamiento de residuos de soluciones descontaminantes. En este trabajo también se investigó la posibilidad de emplear pirrolidinditiocarbamato (PDTC) de amonio como agente precipitante de Co(II).

Datos termodinámicos (2,6) indican que, en soluciones fuertemente alcalinas, el ion Ca(II) es capaz de desplazar al Co(II) de los complejos CoEDTA, facilitando la precipitación de Co(OH)_2 . Esta alternativa fue investigada. También se investigó el efecto combinado de Ca(II) y PDTIC.

Composición Química de las Soluciones Residuales

Este trabajo requiere de la formulación de soluciones de prueba que simulen el probable comportamiento químico de los residuos de soluciones descontaminantes. La composición de las soluciones residuales se estimó a partir de datos de la composición química de los productos de corrosión presentes en el circuito primario (7-9), de la masa de sólido que se estima disolver en una operación de descontaminación, de la probable formulación de las soluciones descontaminantes (10), y de los volúmenes de dichas soluciones y de agua de enjuague que probablemente se empleen en la operación. La composición química de las soluciones de prueba, con que se realizó la mayoría de los ensayos, se muestra en la Tabla I; ésta sería la correspondiente para una operación de descontaminación de 500 m^2 de superficie donde se disuelve una película de óxido ($\rho = 5.4 \text{ g/cm}^3$; $\text{PF} = 232$) de $1 \text{ }\mu\text{m}$ de espesor y se emplea un volumen total de 3 m^3 .

Resultados y Discusión

A.- Oxidación de Aniones de Ácidos Policarboxílicos

La posibilidad de oxidar ácido cítrico con ozono fue investigada pasando una corriente de una mezcla O_2/O_3 (flujo $6 \text{ dm}^3/\text{min}$) por 100 cm^3 de una solución 0.022 M de citrato diamónico ($\text{pH } 2.5$) durante 12 horas a 60°C ; la producción de O_3 fue 150 mg/hora . Los espectros ultravioleta de muestras de la solución tomadas a distintos intervalos de tiempo no presentaron ninguna modificación durante la experiencia, indicando que, bajo estas condiciones experimentales, el oxono es incapaz de oxidar al ácido cítrico. Esto podría ser debido a efectos cinéticos asociados al diseño del reactor empleado.

TABLE I

Sustancia	Concentración (mol/dm ³)
Reactivo DQR/86	2.20 x 10 ⁻² 6.50 x 10 ⁻³
Fe	9.85 x 10 ⁻³
Ni	1.25 x 10 ⁻³
Cr (III)	1.25 x 10 ⁻³
* Co	1.32 x 10 ⁻⁴

* Para los ensayos la actividad (⁶⁰Co) fue 3000 cpm.

También se investigó la posibilidad de oxidar EDTA con Na O₂ en presencia de pequeñas cantidades de Co(II); los ensayos se realizaron a temperatura ambiente. En este caso sólo se observó la oxidación del centro metálico formándose el complejo Co(III)-EDTA, cuya constante de estabilidad es 25 órdenes de magnitud mayor que la de Co(II)-EDTA.

B.- Precipitación de Ferritas de Cobalto

Siguiendo las bases establecidas por los métodos de síntesis de ferritas, se estudió, en una primera etapa, el efecto de la presencia de aniones de ácidos policarboxílicos sobre la formación de ferritas de níquel. Los resultados se presentan en la Tabla II e indican que prácticamente la totalidad del hierro es removida de la solución. En base a esta información y a la experiencia previa, debería esperarse que el Co(II) presente como trazas en la solución de prueba, se incorpore totalmente en la fase sólida. Sin embargo, esto no ocurre; los resultados experimentales obtenidos mostraron claramente que el Co(II) permanece en la solución. Esto debe resultar de la compleja interrelación entre los fenómenos de nucleación y crecimiento de la fase sólida y los equilibrios Co(II)-ligando.

TABLE II

Ligando	Concn. mol/dm ³	Oxidación min.	envejecimiento horas	Fe Precipitado %
CIT	0.024	60	6	99.17
Oxalato	0.023	60	6	99.95
Oxalato	0.023	60	3	99.87
EDTA	0.0067	60	4	80.20
EDTA	0.0065	120 *	6	99.60
EDTA	0.0065	60	3	99.89

[Fe(II)] = 0.012 M; [Ni(II)] = 0.007 M; oxidante: O₂; *oxidante: O₃.

C.- Precipitación de Co(PDTC)₂

Los resultados presentados en la Tabla III muestran la influencia del valor de pH inicial del medio sobre la precipitación de Co(PDTC)₂ a partir de la solución de prueba. La reducción de actividad de la solución, debida a ⁶⁰Co y expresada como factor de descontaminación (FD), disminuye al aumentar el pH inicial de la solución hasta hacerse 1 a pH 7. Esta dependencia y observaciones visuales, indican que la disminución de la actividad de la solución se debe a la precipitación de Fe(PDTC)₃ que induce la coprecipitación de Co(PDTC)₂; a valores de pH mayores que 7 no se observó precipitación, aún después de varias semanas de equilibrio. Debe destacarse que la cantidad de PDTC presente en los sistemas fue siempre inferior a la estequiométrica, ya que, al ser el PDTC soluble en alcohol, ésta estuvo limitada por la solubilidad de PDTC en etanol y por la composición de la mezcla etanol-agua que corresponde al límite inferior de inflamación a 30°C.

Tabla III

pH	FD [*]
3.0	5.2
4.2	3.4
4.7	2.9
5.6	2.1
6.3	1.1
7.6	1.0
9.2	1.0

* Sólidos filtrados a través de membranas de 0,45 μm de tamaño de poro;
 tiempo de equilibración: 90 min; $[\text{PDTIC}] = 0.01 \text{ M}$; $T = 25^{\circ}\text{C}$.

D.- Precipitación de $\text{Co}(\text{OH})_2$

Los resultados que se presentan en la Tabla IV muestran que efectivamente, la presencia de $\text{Ca}(\text{II})$ favorece la precipitación de $\text{Co}(\text{OH})_2$, y que la reducción de actividad de la solución de prueba es mayor al aumentar el pH del medio. Esta tendencia es un reflejo de las variaciones de las constantes efectivas de estabilidad de los complejos CoEDTA y CaEDTA . Esta Tabla también indica que el aumento de la temperatura se traduce en un aumento notable de FD.

En otra serie de experimentos, se investigó la influencia de la concentración total de $\text{Ca}(\text{II})$ sobre la reducción de actividad de la solución de prueba. Los resultados presentados en la Tabla V muestran que los valores de FD aumentan con la concentración de $\text{Ca}(\text{II})$ hasta alcanzar un valor máximo, y que luego disminuyen. Los menores valores de FD a altas concentraciones de $\text{Ca}(\text{II})$ se deben a la precipitación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que produce una disminución del pH, alterando, así, la relación entre las constantes efectivas de estabilidad de los complejos CoEDTA y CaEDTA .

TABLA IV

pH	FD [*]
8.1	1.3
10.0	1.9
11.5	3.0
12.3	5.8
12.3 ^a	537 ± 125

* Sólidos filtrados a través de membranas de 0.45 μm de tamaño de poro; $[\text{Ca(II)}] = 0.25 \text{ M}$; Tiempo de equilibración: 90 min; $T = 25^\circ\text{C}$.^a Tiempo de equilibración: 60 min; $T = 80^\circ\text{C}$.

TABLA V

$[\text{Ca(II)}]/\text{M}$	FD [*]
0.00	1.2
0.06	10.0
0.25	537 ± 125
0.47	190 ± 19
1.20	57 ± 4

* Sólidos filtrados a través de membranas de 0.45 μm de tamaño de poro; Tiempo de equilibración: 60 min; $T = 80^\circ\text{C}$; $\text{pH}_i = 12.3$.

En otro ensayo se estudió el efecto combinado de Ca(II) y PDTC; el valor de pH inicial fue 12.3, la temperatura 25°C y las concentraciones totales de Ca(II) y PDTC fueron respectivamente 0.25 y 0.01 M. Para tiempos cortos de equilibración, el agregado de PDTC no alteró el valor de FD, aunque éste aumentó sustancialmente cuando el sistema fue dejado equilibrar durante 6 días. Esta observación sugiere que la precipitación de Co(PDTC)_2 es mucho más lenta que la de Co(OH)_2 .

Conclusiones

Entre las distintas posibilidades investigadas en este trabajo, sólo la precipitación de $\text{Co}(\text{OH})_2$, que se produce al desplazar $\text{Co}(\text{II})$ de los complejos formados por Co y uniones de ácidos policarboxílicos por $\text{Ca}(\text{II})$ en medios fuertemente alcalinos, se presenta como una alternativa válida de pre-tratamiento de las soluciones residuales generadas después de una operación de descontaminación química o electroquímica de los componentes mayores. Debe, sin embargo, destacarse que debido a los altos volúmenes de sólidos generados (por unidad de volumen de solución) por la precipitación de citrato, y eventualmente oxalato, de calcio, se requiere de un estudio cuidadoso a escala planta piloto para establecer la factibilidad de su aplicación en la Central.

- 1.- M.A. Blesa, R. Fernández Prini, A.J.G. Maroto y G.A. Urrutia, X Reunión AATN, Bahía Blanca, 1981.
- 2.- E.A. Martell y R.M. Smith, "Critical Stability Constants", Plenum Press, New York, 1976.
- 3.- M.A. Blesa, N.M. Figliolia, H.A. Marinovich, A.J.G. Maroto y S.I. Passaggio, X Reunión AATN, Bahía Blanca, 1981.
- 4.- A.E. Regazzoni y E. Matijevic, Corrosion, 38 (1982) 212; Colloids & Surfaces, 6 (1983) 189.
- 5.- A. Hulanicki, Talanta, 14, (1967) 1371.
- 6.- C.F. Baes y R.E. Mesmer, "The Hydrolysis of Cations", John Willey & Sons, New York, 1976.
- 7.- M.A. Blesa, R. Fernández Prini, L.J. Helzel García, A.J.G. Maroto, F.M. Roumiguere y R.A. Sainz, VI Reunión AATN, Alta Gracia, 1977.
- 8.- L.J. Helzel García, A.A. Klekl, M.A. Blesa, J.G. Riesgo, F.M. Roumiguere y J. Magallanes, VII Reunión AATN, San Rafael, 1978.
- 9.- E.C. Baumgartner, M.A. Blesa, A.N. Fernández, L.J. Helzel García, A.A. Klekl, F.M. Roumiguere y R.A. Sainz, VIII Reunión AATN, Buenos Aires, 1979.
- 10.- M.A. Blesa y A.J.G. Maroto, XI Reunión AATN, Buenos Aires, 1983.

34. SÍNTESIS Y COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE UNA SERIE DE PENTACIANOLIGANDO-FERRATO(II)

E.E. Sileo*, M.G. García Posse*, P.J. Morando, M.A. Blesa, H.A. Herrera**, C.O. Della Vedova⁺ y A. Esteban⁺.

Introducción

Se reporta la preparación y comportamiento térmico de una serie de complejos del tipo $M Fe^{II} (CN)_5 L.X H_2O$ ($M = Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Fe^{III}$); $L =$ derivados piridínicos o pirazínicos), buscándose responder a los siguientes interrogantes

- a) Cual es la naturaleza de las moléculas de agua de hidratación.
- b) Búsqueda de evidencia espectroscópica de la interacción entre aniones y cationes.
- c) La influencia de la naturaleza de M en el comportamiento térmico.

Experimental

Los complejos $Na [Fe(CN)_5 L].X H_2O$ fueron preparados según técnicas de literatura^{1,2} a partir de $Na [Fe(CN)_5 NH_2].3 H_2O$ y exceso del ligando L, por precipitación con etanol. Los complejos $M [Fe(CN)_5 L].X H_2O$ se obtienen por precipitación en medio acuoso de mezclas del complejo sódico con una solución de una sal del metal M. Los precipitados se lavan con etanol y se secan sobre $CaCl_2$.

Sobre ellos se realiza análisis elemental (C, H, N) análisis del metal por adsorción atómica espectroscopía visible e I.R. y termogravimetría.

* Depto. Qca.Inorg., Anal. y Química Física, Fac.Cs.Exactas Nat., UBA.

** Lab. Fisicoq. Fac. Agron. y Agroindustria U.N.S.E.

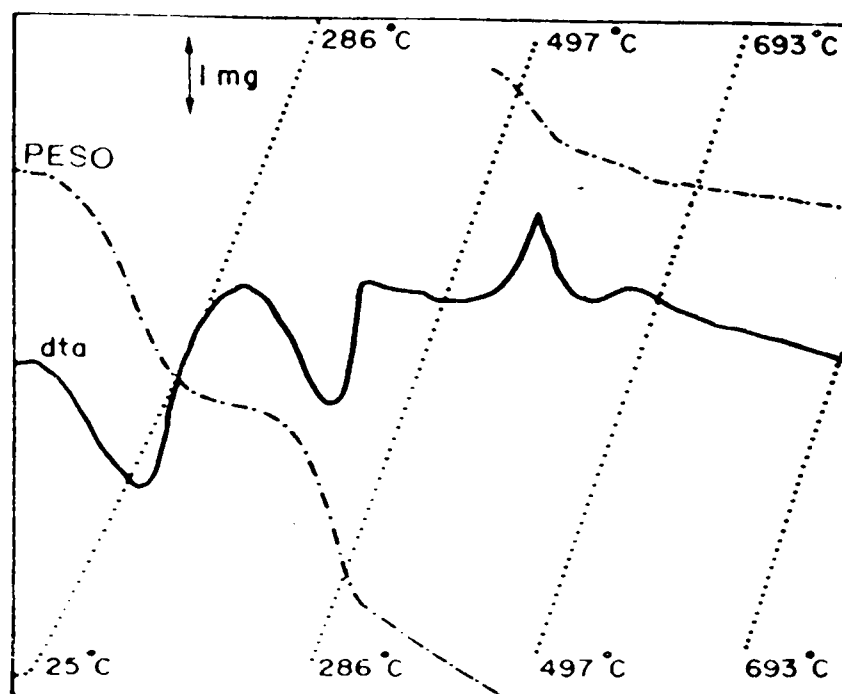
⁺⁺ Programa QUINOR Fac. Cs. Es. U.N.L.P.

⁺ Dpto. Combust. Nucl. C.N.E.A.

Resultados y Discusión

Los espectros electrónicos salvo el caso de las sales de Cu(II) y Fe(III) presentan un único pico correspondiente a la transferencia de carga $2g_{Fe} \rightarrow \pi_L^*$. La longitud de onda del máximo sigue la secuencia nicotínica en buen acuerdo con las propiedades aceptoras de los ligandos. Para el caso de Cu(II) y Fe(III) se puede observar además una banda de intervalencia en los rangos 480-540 nm y 650-670 nm respectivamente.

Los espectros IR muestran para el estiramiento CN un comportamiento similar al observado en los hexacianoferrato de los correspondientes metales. La frecuencia se incrementa desde Na siguiendo la secuencia $Mn < Fe < Co < Ni < Cu$, según la serie de Irwin-Williams y refleja el aumento de la fuerza de los puentes $Fe(II)-CN-M(II)$. Los datos de estiramientos simétricos y antisimétricos de CO_2 y el estiramiento de CO y deformación de NH_2 coinciden con los valores del ligando libre lo que indica que se debe descartar la quelación del metal M por grupos carboxilato o amida.



FIGURA

Comportamiento Térmico. En la Figura se observa un termograma típico, obtenido en atmósfera de nitrógeno. En él pueden observarse las zonas correspondientes a la deshidratación, pérdida de ligando y pérdida de $(\text{CN})_2 + \text{N}_2$.

Según el tipo de secado a que se haya sometido el complejo se observa distinto número de moléculas de agua. Las muestras secadas sobre CaCl_2 presentan generalmente relaciones $\text{H}_2\text{O}:\text{M}$ entre 3 y 5 mientras que muestras sometidas a vacío a 40°C por 24 h muestran relaciones de 1 a 3. La diferencia está probablemente relacionada con la formación de sólidos conteniendo cationes parcialmente hidratados y la existencia de moléculas de agua de cristalización.

En la Tabla 1 se muestran los picos correspondientes a la pérdida de ligandos. Para ligandos neutros y excepto para Cu(II) y Fe(III) la temperatura sigue la secuencia nida < izonida < pzida lo que indica que la termólisis es gobernada por la ruptura del enlace Fe-L^{3-5} .

TABLA 1

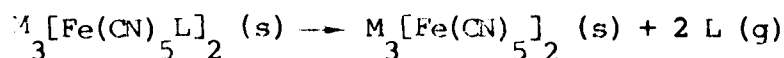
Temperatura de pérdida o descomposición de ligandos

Compuesto	nida	izonida	pzida	nic	isonic
Na	277	252	320	401	436
Mn	309	331	400	428	415
Fe(II)	290	305	300	400	390
Co	358	362	392	391	390
Ni	291	316	388	397	370
Cu	210	235	180	180	230
	325	315	335	335	320
Fe(III)	295	275	270	270	250
			360	360	340

Los valores encerrados en el rectángulo indican los casos en que no se

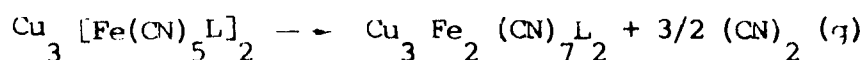
observa descomposición.

La temperatura de descomposición aumenta en el orden Na < Fe < Ni < Mn < Co. La pérdida de ligando está representada por:

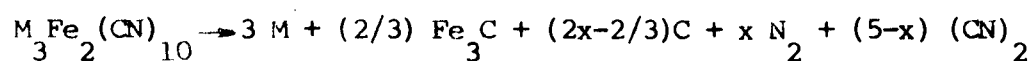
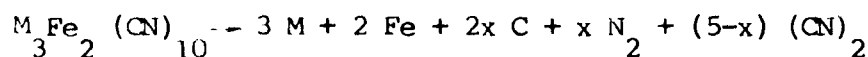


Los ligandos aniónicos se pierden a mayores temperaturas con descomposición y produciendo CO_2 .

Para los complejos de Cu(II) la salida de los ligandos neutros ocurre a temperaturas más bajas, en un complejo proceso que sugiere la posible formación de Cu(I). En el caso del Fe(III) también la salida del ligando se superpone con procesos redox aunque los termogramas no son tan claros. La conclusión es que en los casos de Fe(III) y Cu(II) el comportamiento térmico es gobernado por la química redox de los cationes y no hay mucha diferencia entre ligandos neutros y aniones. Para el Cu(II) la primera etapa sería:



La pérdida de ligando tiene lugar en más de un paso probablemente con fragmentación. Así se han detectado en los sólidos mezclas de ambos metales y cementita. Esto puede visualizarse como una superposición de las ecuaciones:



Se puede concluir que los eventos competitivos son:

- Oxidación de CN^- por Fe(II), M(II) o Cu(I) para dar Fe(o), M(o), $(CN)_2$ y
- Descomposición del CN^- para dar cementita, M(o) y N_2 .

Dependiendo de la naturaleza de M se favorecerá una u otra vía.

- 1.- P.J. Morando. Tesis Doctoral, Fac.Cs.Es. Universidad Nac. de La Plata (1981).
- 2.- P.J. Morando, V.I.E. Bruyere, H.A. Blesa y J.A. Olabe. Trans. Met. Chem. 1983, 8, 99.
- 3.- P.J. Morando y M.A. Blesa. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1982, 2147.
- 4.- M.G. Emschwiler, Compt. Rend. 1954, 238, 1414.
- 5.- P.J. Morando, V.I.E. Bruyere, M.A. Blesa y A. Esteban. Term. Acta 1983, 62 249.

35. LA INTERACCION DE METILVIOLOGENO CON POLIELECTROLITOS ANIONICOS.
UN ESTUDIO A TRAVES DEL "QUENCHING" DE FLUORESCENCIA.

E. Baumgartner^{*}, S.G. Bertolotti^{*}, H.E. Gsponer^{*}, M. Hamity^{*} y
C.M. Previtali .

Los polielectrolitos pueden afectar la velocidad de reacción de sustratos orgánicos e inorgánicos por interacciones electrostáticas o hidrofóbicas. Para reacciones entre sustratos iónicos, el efecto del polímero cargado depende principalmente de su potencial electrostático, que es el que determina a su vez la atmósfera iónica¹. Los mismos principios se aplican al efecto de poliones sobre la eficiencia con que la fluorescencia de especies iónicas es reducida por agentes iónicos de "quenching"².

En los últimos años se ha estudiado el efecto del medio sobre reacciones de transferencia de electrones inducidas fotoquímicamente, con el fin de encontrar sistemas con los cuales es posible mejorar la eficiencia total de la conversión de energía solar en energía química^{3,4}.

Dada su habilidad de separar iones de carga opuesta, se han utilizado polielectrolitos en este tipo de estudios^{5,6}.

El metil viológeno (MV^{2+}) tiene un potencial redox adecuado para reducir agua a hidrógeno. Es por eso que se lo ha usado como aceptor de electrones en reacciones de transferencia de electrones estimuladas fotoquímicamente.

Resultados obtenidos por técnicas electroquímicas indican que existe una fuerte interacción entre el MV^{2+} y el grupo sulfonato del polielectrolito poliestirensulfonato (PSS). Dicha interacción fue postulada ser no solo⁷ de tipo electrostático, sino también de naturaleza química.

* Universidad Nacional de Río Cuarto

En el presente trabajo se informa sobre un enfoque diferente para estudiar la interacción entre MV^{2+} y polielectrolitos aniónicos. Está basado en medidas del "quenching" de fluorescencia de una molécula de prueba por MV^{2+} , el cual se encuentra en los dominios de las macromoléculas.

Experimental

La molécula de prueba utilizada fue 1-naftilamina (1-NA) de Fluka, recristalizada tres veces de etanol-agua y luego sublimada al vacío. El dicloruro de metil viológeno fue recristalizado de metanol. Los polielectrolitos utilizados fueron: polivinil-sulfonato de sodio (PVS), poliestirensulfonato de sodio, poliacrilato de sodio (PA) y polimetacrilato de sodio (PMA).

Los espectros de absorción fueron obtenidos con un espectrofotómetro Cary 17. Las mediciones de fluorescencia fueron realizadas en un espectrofluorómetro Aminco SPF125. El aparato para medir tiempos de vida de fluorescencia estaba compuesto de un laser de nitrógeno 5 ns FMHW, un filtro fluorómetro TRW 75-A y una unidad TRW 32-A de tiempo de decaimiento.

Resultados y discusión

Si se compara el espectro de absorción de una solución de PSS conteniendo MV^{2+} con el de una solución de MV^{2+} , se observó un corrimiento al rojo del final de la banda de absorción. Este efecto depende de la concentración de ambas especies, resultado típico de sistemas en los cuales ocurre asociación entre las especies intervinientes. Cabe aclarar que este corrimiento no fue observado cuando otros polielectrolitos, tales como PVS, PMA o PA fueron mezclados con soluciones de MV^{2+} .

Para estudiar con más detalle la interacción MV^{2+} con polielectrolitos se usó una molécula fluorescente que no interactúa con el polielectrolito y cuya fluorescencia es "quencheada" por MV^{2+} : 1-NA. La adición de PSS al sistema 1-NA - MV^{2+} disminuye la acción de "quencheo" de 1-NA por MV^{2+} . El efecto aumenta al aumentar la concentración de PSS. Al

contrario que en el caso de absorción, resultados similares fueron obtenidos al agregar otros polielectrolitos, tales como PVS o PMA.

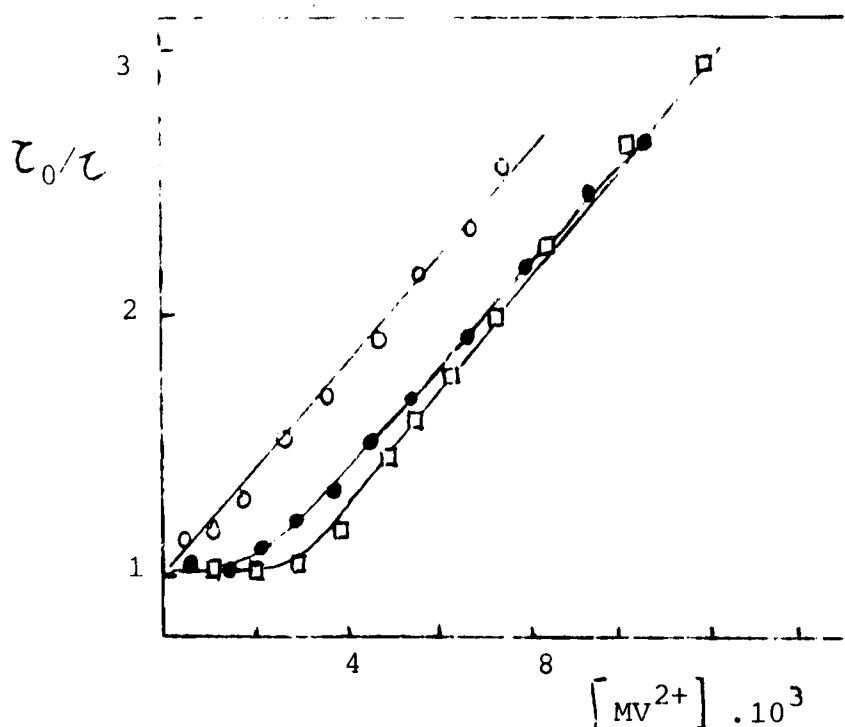
En la Figura se muestra τ_o/τ (τ_o y τ : vida media de fluorescencia de I-NA en ausencia y presencia de MV^{2+}) en función de la concentración de MV^{2+} , en presencia y ausencia de PSS o PVS. Se puede observar que existe un corrimiento de la curva hacia concentraciones mayores de MV^{2+} . Esto puede interpretarse de la siguiente forma: al agregarse MV^{2+} a la solución es atrapado en los dominios del polielectrolito y en consecuencia no puede actuar de "quencher" de la fluorescencia de la I-NA, que está distribuida uniformemente en toda la solución. Solamente después que todos los dominios están saturados con MV^{2+} , el exceso estará libre para reducir la fluorescencia.

La constante de asociación MV^{2+} -PSS puede ser obtenida a partir de datos de absorbancia y de los datos de τ_o/τ . En el primer caso da un valor de $(180 \pm 20) M^{-1}$, mientras que en el segundo se obtiene $(800 \pm 100) M^{-1}$. Para la interacción MV^{2+} con PVS se puede estimar un valor de la constante mayor de $8000 M^{-1}$ a partir de los datos de τ_o/τ .

El hecho de que MV^{2+} se une más fuertemente a PVS que a PSS puede ser racionalizado en base a que la densidad de carga del PVS es mayor que la del PSS.

Creemos que la diferencia entre la constante de la asociación MV^{2+} -PSS obtenida a partir de datos espectrofotométricos y a partir de datos de fluorescencia es debido a lo siguiente: la asociación se produce por la suma de dos interacciones; la atracción electrostática del polielectrolito (con carga negativa) y el catión MV^{2+} y la formación de un complejo del tipo donador-aceptor de electrones entre los anillos fenílicos del PSS y los del MV^{2+} . La técnica espectrofotométrica solamente detecta esta última interacción, mientras que la del "quenching" de fluorescencia detecta ambas, sin poder distinguir las. Dado que en el caso de los polielectrolitos PVS, PA o PMA no hay anillos fenílicos, no se forma el complejo donador-aceptor y la técnica espectrofotométrica no detecta ninguna

asociación mientras que la técnica del "quenching" de fluorescencia detecta el aumento de la concentración de MV^{2+} en los dominios del polielectrolito por efecto electrostático.



○ : agua ● : PSS 0,01N □ : PVS 0,01N

- 1.- Baumgartner, E. y Fernández Prini, R. en "Polyelectrolytes" (K.C. Frisch, D. Klemmer y A.V. Patsis, Eds.) p.1, Technomic, Westport, 1976.
- 2.- Taha, I.A. y Morawetz, H., J. Amer. Chem. Soc. 93, 829 (1971); J. Polym. Sci. Part A-2, 9, 1669 (1971).
- 3.- Calvin, M., Acc. Chem. Res. 11, 369 (1978).
- 4.- Fendler, J.H., Acc. Chem. Res. 13, 7 (1980).
- 5.- Jonah, C.D., Matheson, M.S. y Meisel, D., J. Phys. Chem. 83, 257 (1979).
- 6.- Sassoon, R.E. y Rabani, J., Isr. J. Chem. 22, 138 (1982).
- 7.- Kobayashi, K. y Niki, K., Chem. Lett. 829 (1982).

36. LA DESHIDRATACION TOPOTACTICA DEL ACIDO 11-AMINOUNDECANOICO
DIHIDRATADO (11-AUD) EN FASE SOLIDA.

M. Bianchet^{*}, E.M. Macchi^{**}, G. Rigotti^{*} y M.A. Blesa.

Se estudió la cinética de deshidratación del compuesto del título en condiciones isotérmicas y a diversos valores de presión de vapor de agua, sobre monocristales y material en polvo polidisperso. Se emplearon técnicas de difracción de rayos X, microscopía óptica y termogravimetría. La reacción transcurre por nucleación sobre las caras (100) y (010) y avanza a lo largo del plano ab que corresponde a los planos de moléculas de agua situadas entre sucesivos planos de cadenas alineadas a lo largo del eje c. Para monocristales grandes, la cinética es la de avance de una interfaz plana. En términos de la ecuación de Avrami-Erofe'ev el exponente n es en esas condiciones próximo a 1. Para polvos policristalinos, n varía con la presión de vapor. Es próximo a 1 tanto a presiones muy bajas como cercanas al valor de equilibrio (13,6 torr), y alcanza valores próximos a 2 en la zona intermedia. La velocidad disminuye monótonamente con la presión de agua. Estos resultados se compatibilizan con los de monocristales admitiendo que los núcleos crecen normalmente a la superficie con velocidad específica k_g y lateralmente con velocidad específica k_l , y que k_g y k_l varían con la presión de agua de manera distinta. Las observaciones microscópicas y difractométricas confirman este mecanismo y el carácter topotáctico del proceso.

* Laboratorio Cristalografía, Dto. Física, Fac.Cs.Exctas-UNLP.

** INIFTA, Fac. Cs. Exactas, UNLP.

37. DESCOMPOSICION TERMICA DE FORMIATO FERRICO.

P.J. Morando, N.H. Piacquadío, M.A. Blesa y C.O. Della Védova*.

Introducción

Pese a la abundancia de trabajos que dan cuenta de la termólisis de carboxilatos metálicos, y especialmente las relativas a sales del ácido fórmico, hay escasas referencias a la descomposición del formiato férrico. En este trabajo se realiza dicho estudio mostrando la influencia de la química redox del hierro, la inestabilidad del ion formiato y la reactividad de los óxidos de hierro y de los productos gaseosos.

Experimental

Se obtuvo $\text{Fe}(\text{HCOO})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ por disolución de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ recién obtenido, en exceso de ácido fórmico. Se cristalizó por evaporación a vacío, siendo recrystalizado por disolución en ácido fórmico y repetición de la evaporación. El sólido lavado en agua y etanol se guarda en desecador sobre CaCl_2 . La caracterización se realizó por espectroscopía infrarroja y difracción de rayos X. Los termogramas se realizaron en un Metler Recording Thermoanalyzer 1 con alrededor de 10 mg de muestra, calentado entre 25 y 500 °C a una velocidad de 6 ° min⁻¹ en flujo de nitrógeno usando como referencia alúmina. Los gases producidos en experiencias isotérmicas se analizaron por i.r. y los sólidos por difracción de rayos X.

Resultados y Discusión

En la Figura 1 se muestra un clásico termograma en el que se observan dos zonas netas.

a) la deshidratación según:

* Programa QUINOR, Cat.Qca.Inorg., Fac.Cs.Es. U.N.L.P.

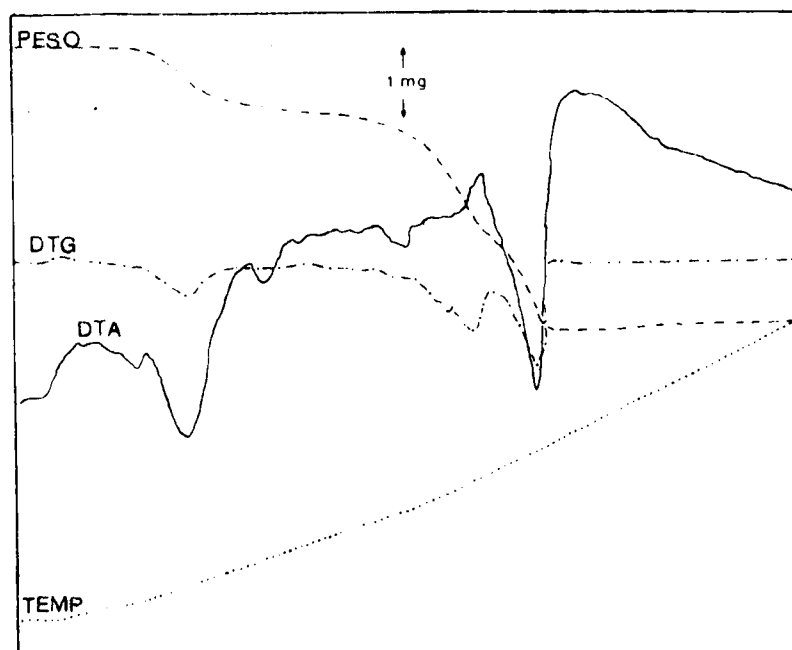
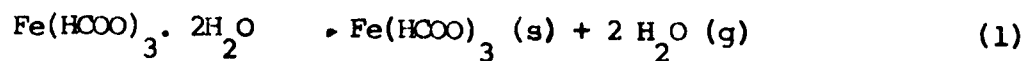
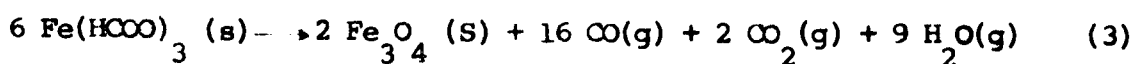
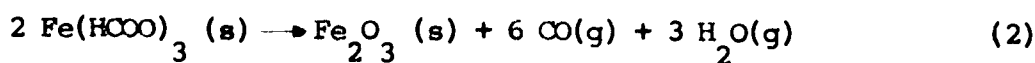


FIGURA 1

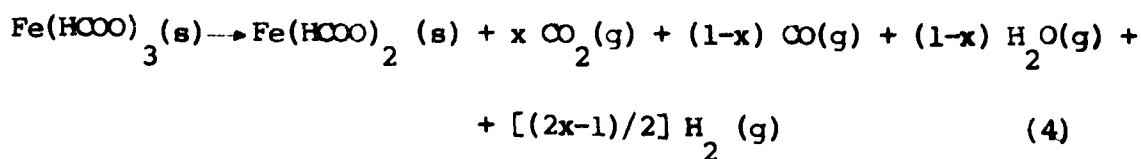
b) dos picos de dta centrados en 278 y 325°C cuya pérdida de peso promedio se corresponde a las estequiometrias (2) ó (3).



El análisis de los gases producidos muestran la existencia de CO_2 y CO en una relación 1,2:1, a la vez que comprueban la formación de agua.

Los sólidos muestran presencia de Fe_3O_4 y Fe_2O_3 en relaciones variables según la experiencia.

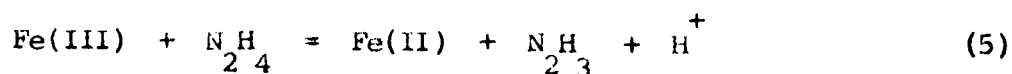
Con estos resultados se propone que la primera etapa es



los requisitos que debe reunir una sustancia para ser eficaz con estos fines. Los resultados que se presentan han constituido una parte de la Tesis Doctoral presentada por I.A. Funni (UBA, 1986).

Sistemas catalizadores constituidos por cuplas de iones metálicos

Estos constituyen un grupo grande de sustancias, sobre los cuales existe bastante información dispersa en la literatura. Los mejores catalizadores están constituidos por cuplas redox basadas en complejos Fe(III)/Fe(II). El potencial del par constituye un aspecto crucial para la efectividad del sistema. La catálisis comienza a través de la oxidación de la hidracina por Fe(III) para formar un radical hidracilo:



El potencial del par hidracina/hidracilo fija las condiciones que hacen efectivo el par Fe(III)/Fe(II). Este último debe estar caracterizado por un potencial más positivo que el anterior. Si los potenciales no son muy distintos, la reacción inversa a (5) se vuelve importante, restando eficiencia al catalizador. Tal es el caso de los catalizadores formados por complejos de hierro que contienen ligandos que estabilizan el estado de oxidación (III): el EDTA es un ejemplo típico.

El ciclo catalítico comenzado con la reacción (5) debe completarse con la reoxidación del Fe(II) por el oxígeno disuelto:



y con la posterior evolución del radical hidracilo, por reacción con más oxígeno o por descomposición. La suma de los procesos (5) y (6) más las etapas adicionales del hidracilo conducen, en el caso ideal, a la estequiometría de la reacción (3).

La reacción (5) se ve afectada por los potenciales de las cuplas Fe(III)/Fe(II) de manera inversa que la reacción (6). En efecto, la reacción del O_2 con Fe(II) en presencia de EDTA, por ejemplo, es muy eficien-

te. Sin embargo, como ya se dijo, en este caso la reacción (5) no transcurre adecuadamente. La inversa ocurre con los complejos de hierro con o-tenantrolina.

La Figura 1 muestra curvas de consumo de hidracina por oxidación con oxígeno disuelto, en presencia de una de las cuplas redox investigadas por nosotros. La eficiencia, a nivel de ensayos de laboratorio, y a concentraciones relativamente altas de oxígeno, es muy buena.

Sistemas catalizadores constituidos por cuplas orgánicas

Para su uso en planta, las cuplas metálicas adolecen de varios defectos, todos asociados al agregado de metales al medio acuoso. Este agregado es inconveniente, especialmente en las condiciones de temperatura de operación, ya que la estabilidad de los iones disueltos es escasa, y se podrían formar sustancias potencialmente peligrosas para la integridad de los materiales estructurales. Es por ello que los sistemas redox orgánicos son potencialmente más atractivos. Se debe garantizar una estabilidad razonable de las sustancias involucradas, un poder reductor termodinámico adecuado, y una alta velocidad de las reacciones de transferencia de electrones con oxígeno por un lado y con hidracina por el otro. Dos sistemas potencialmente interesantes son las cuplas quinonas/hidroquinonas, y la cupla ácido ascórbico/ácido dehidroascórbico. Los potenciales son adecuados, tal como se muestra en la Figura 2, donde se ha incluido comparativamente algunas cuplas Fe(III)/Fe(II) . También las velocidades de transferencia de electrones son adecuadas, tal como lo demuestra la información bibliográfica.

Es más complicado el análisis de la estabilidad de las moléculas orgánicas en las condiciones exigentes de operación, y en vista de la elevada reactividad de la hidracina frente a sustancias que contienen grupos carbonilo. La Figura 3 muestra algunos de los cambios que se observan al mezclar soluciones de ácido ascórbico con hidracina. En base a todas las observaciones experimentales reunidas, cabe consignar las reacciones químicas indicadas en la Figura 4 como caminos de reacción de importancia entre ambas sustancias. El impacto de la complejidad de la química de es-

te sistema sobre la viabilidad de empleo de ácido ascórbico como "catalizador" del uso de la hidracina no es obvio de la información indicada. En realidad, los resultados muestran sin duda que algunas de las interacciones químicas entre hidracina y ácido ascórbico potencian notablemente la efectividad de estas sustancias frente al oxígeno. Sin embargo, es también probable que el consumo del ácido ascórbico sea demasiado alto para que su uso sea aceptable, y la seguridad de la instalación frente a las complejas sustancias formadas tampoco es obvia.

La Figura 5 muestra la evolución de la concentración de hidracina en una solución libremente aireada cuando la misma contiene hidroquinona. Comparativamente, la reacción en ausencia de hidroquinona es apreciablemente más lenta. Los estudios muestran que la hidracina protege a la hidroquinona con respecto a la oxidación irreversible que tiene lugar en medio alcalino en presencia de oxígeno. Es así que la estabilidad de la formulación es apreciablemente mejor. De cualquier manera, resulta también claro del análisis del proceso en condiciones de reactor, que la viabilidad del uso de esta formulación depende, no sólo de la eficiencia intrínseca del catalizador, sino de variables operativas que pueden definir el éxito o el fracaso del proceso empleado.

Conclusiones

Los fenómenos involucrados en la "activación" de la hidracina son ahora comprendidos adecuadamente como para superar la vulnerabilidad que significaba la dependencia de un insumo importado cuyo mecanismo de acción se desconocía.

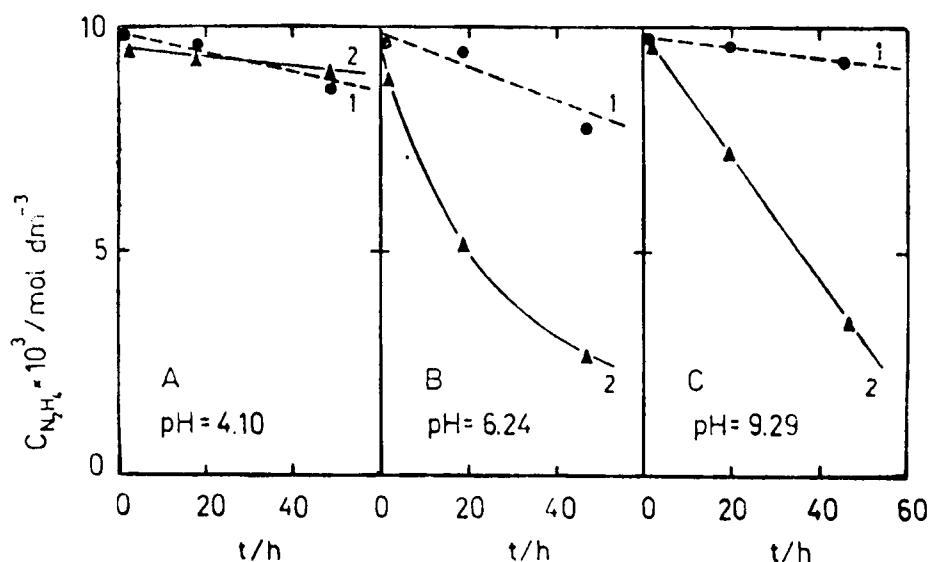


FIG. 1: Dependencia de la concentración de hidracina con el tiempo a varios pH en ausencia (1) y presencia (2) de $(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{N}_2\text{H}_4)^{3-} \cdot 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

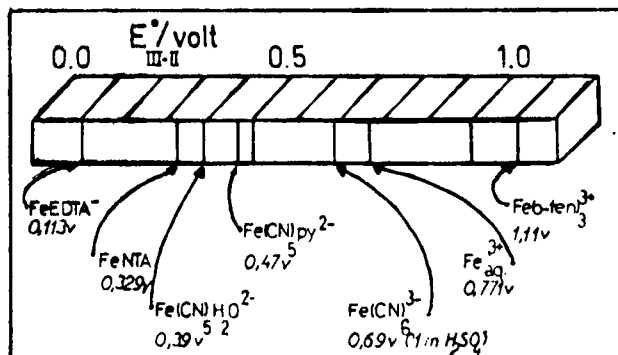
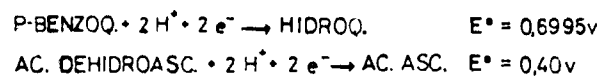
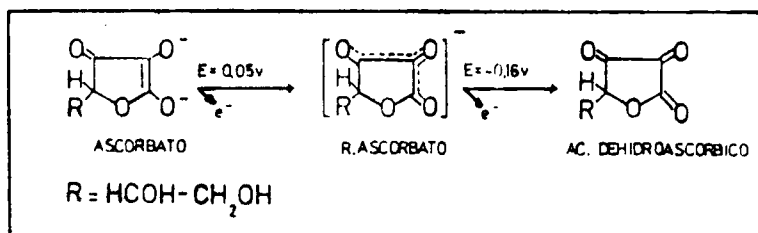
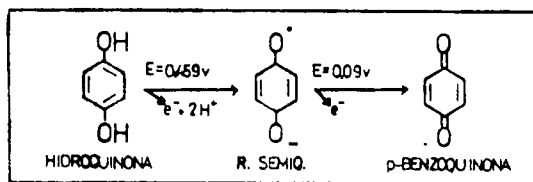


FIG. 2

FIG. 3

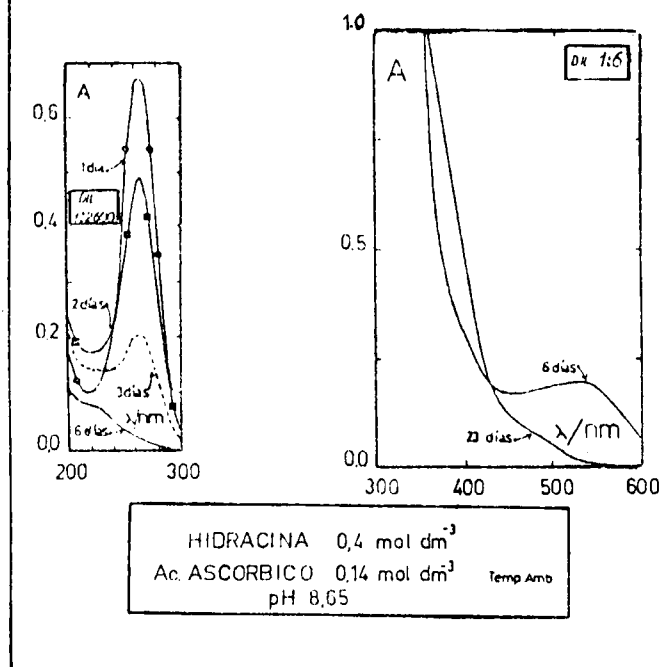
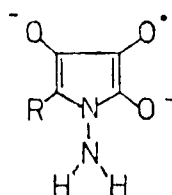
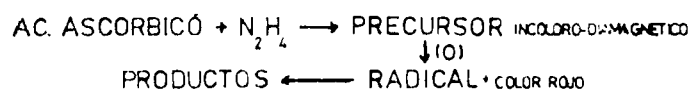
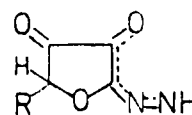


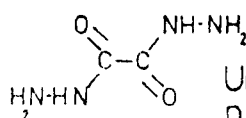
FIG. 4



Radical

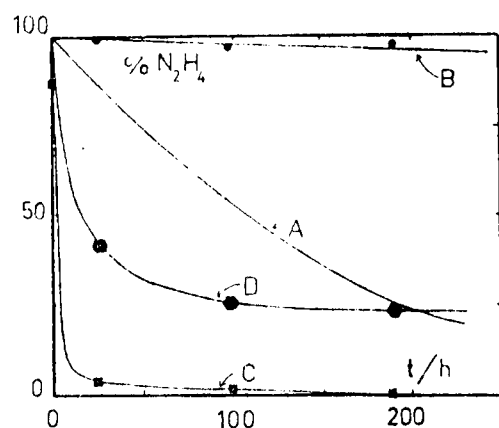


OXALILHIDRACINA



Uno de los productos

FIG. 5



CONDICIONES EXPERIMENTALES	$(\text{N}_2\text{H}_4) = 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ (inicial)		ABCD
	pH 9,7 temp. amb.		Aire - Oscuridad
	B: BURBUJEÓ N_2 Continuo		C: HIDROQUINONA $2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$
	D: $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$		EDTA $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

39. CRITERIOS DE EVALUACION DE IMPUREZAS LIBERADAS AL MEDIO POR LECHOS DE RESINAS DE GRADO NUCLEAR Y TECNICO. ESTUDIO COMPARATIVO.

E.K. de Blanco, C.R. de Pattin y R. Fernández Prini

Se realizó una evaluación comparativa de la calidad de distintos lechos de resina de grado nuclear y técnico, por la cantidad de impurezas liberadas al medio durante su uso en los sistemas de limpieza.

Dada la imposibilidad de reproducir en el laboratorio las condiciones de operación de las resinas en las Centrales (gran caudal, largo tiempo), se realizaron los ensayos tratando de acelerar los procesos elevando la temperatura, teniendo en cuenta que no existe una temperatura característica de descomposición de las resinas y que el proceso ocurre siempre, variando tan solo el tiempo que tarda en manifestarse ⁽¹⁾.

Las experiencias se realizaron calentando las resinas (forma Li^+ , OH^- o mixta) en presencia de agua a $90-95^\circ\text{C}$ durante 13 días en estufa (relación (resina/agua) = 1/2) y otra serie de ensayos por extracción en Soxhlet durante alrededor de 12-14 horas (relación (resina/agua) = 1/3). En todos los casos, en el líquido sobrenadante se determinó pH, conductividad, densidad óptica y residuo sólido obtenido por evaporación.

En la Tabla 1 se resumen los resultados, los que no permiten establecer una diferencia sustancial en cuanto al comportamiento de las resinas de grado nuclear. Los mismos ensayos realizados con resina de grado técnico (IR-120/NA⁺), dan valores muy altos para la densidad óptica y el residuo sólido, lo que permite vincular esas medidas con la cantidad de impurezas liberadas al medio.

Por lo tanto pueden utilizarse estas propiedades, 1) como criterio para la evaluación de la calidad de diferentes resinas y batches por la calidad del agua obtenida y 2) su variación en el tiempo como índice de impurificación del medio por degradación de resina.

Resina	Forma	Origen	Is	hs	O	S	pH	O	S	K(mS.cm ⁻¹)	O	S	R(mg/cm ³ resina)	O	S	D.O.
Lewatit (G.N.)	OH ⁻	CNA I.	13	12	11,83		11,62	1,517		1,060	1,67		1,07	0,565		0,118
Amberlite (G.N.)	OH ⁻	Lab.	13	12	11,67		10,75	1,075		0,279	1,13		0,76	0,464		0,173
Amberlite (G.N.)	OH ⁻	CNE	13	14	11,77		11,08	1,060		0,302	0,55		0,57	0,192		0,087
Ionac(G.N.)	OH ⁻	Lab.	13	14	11,73		9,73	0,877		0,039	0,96		0,07	0,349		0,102
Wofatit (G.N.)	OH ⁻	Lab.		14			9,14			0,072			*			0,056
Lewatit (G.N.)	Li ⁺	Lab.	13	14	6,65		9,60	0,088		0,191	0,44		0,79	0,584		0,333
Amberlite (G.N.)	Li ⁺	Lab.	13	14	6,70		9,85	0,085		0,103	0,47		0,30	0,494		0,199
Amberlite (G.N.)	Li ⁺	CNE	13	14	9,49		10,25	0,177		0,090	0,69		0,25	0,305		0,256
Ionac (G.N.)	Li ⁺	Lab.	13	14	8,86		10,94	0,205		0,273	0,79		0,69	0,829		0,234
Wofatit (G.N.)	Li ⁺	Lab.		14						0,256			0,48			0,091
Lewatit (G.N.)	H ⁺ /OH ⁻	Lab.	13	14	7,21		6,91	0,006		0,022	0,03		*	0,017		0,023
Amberlite (G.N.)	H ⁺ /OH ⁻	Lab.	13	14	9,85		6,71	0,025		0,010	0,02		*	0,013		0,017
IR 120 (Técnica)	NA ⁺	Lab.	13	14	8,54		11,11	1,808		0,780	9,04		3,52	> 3		2,73

* Por debajo del límite de detección
O Calentamiento en estufa (estático)
S Calentamiento en Soxhlet (dinámico)
R Residuo
D.O. Densidad Óptica, λ= 226 nm (dil.1:10)

- 1.- Hydrothermal Decomposition of Ion Exchange Resins. R. Fernández Prini, C.R. de Pattin y P. Schulman, Power Industry Research (1982) 2, 101-108.

E.K. de Blanco, C.R. de Pattin y R. Fernández Prini

Las resinas aniónicas (G.N.) utilizadas en los sistemas de limpieza de Centrales Nucleares (tanto en lechos mixtos como aniónicos) contienen carbonatos como parte de los contraiones y fijan en operación el CO_2 existente en el fluido que se trata, disminuyendo por ambos motivos la capacidad de retención para otros aniones.

Se evaluó la fijación de CO_2 atmosférico durante el almacenamiento y/o acondicionamiento de las resinas. Con este objeto se realizaron experiencias con resinas Lewatit M-500 y Amberlite IRN-78 en capas delgadas: a) escurridas, en contacto directo con el aire, b) bajo agua, en contacto indirecto con el aire. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 1 como % de carga en función del tiempo. El contenido de CO_2 de las resinas se determinó gravimétricamente por tratamiento con H_2SO_4 recogiendo el CO_2 desprendido en un frasco con ascarita (OHNa sobre asbesto).

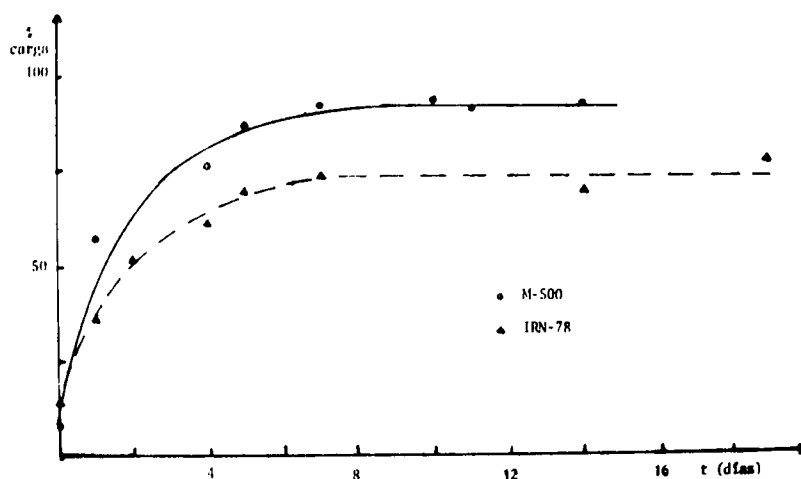


FIGURA 1

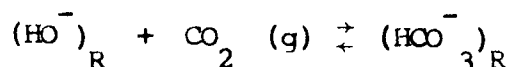
Los resultados indican que el porcentaje de carga crece rápidamente con el tiempo, alcanzando el valor máximo al 7^o día.

Se observó un aumento del contenido de CO_2 en las muestras mantenidas bajo agua aun en los casos en que los recipientes con resina y agua eran guardados en bolsas con cal sodada, debido probablemente al CO_2 que se introducía durante las tomas de muestras (Tabla 1).

	$\frac{\text{Ci}}{\text{mg/cm}^3}$	$\frac{\text{tiempo}}{\text{días}}$	$\frac{\text{Cf}}{\text{mg/cm}^3}$
Bajo agua al aire			
Lewatit M500 OH^-	3.23	13	5.05
Amberlite IRN78	3.69	13	7.24
Ambiente controlado con cal sodada			
Lewatit M500 OH^-	1.89	90	2.23

TABLA 1

La relación entre la masa total de CO_2 retenido y la capacidad de la resina, indica que se incorpora como (HCO_3^-) a la misma.



Los ensayos realizados indican que deben observarse precauciones al almacenar y acondicionar las resinas aniónicas para evitar pérdida de capacidad por carbonatación y aún mayores cuidados si se tiene en cuenta que la regeneración es muy poco eficiente para contenidos de carbonato menores que el 10% (es conocido que se necesitan alrededor de 5 lechos de OHNa 2M para llevar el contenido de $\text{CO}_3^{=}$ al 5%).

41. ANALISIS DEL COMPORTAMIENTO DE RESINAS ANIONICAS DEBILES Y MODERADAMENTE DEBILES PARA EL SISTEMA DE LIMPIEZA DEL CIRCUITO MODERADOR C.N.E.

E.K. de Blanco, C.R. de Pattin y R. Fernández Prini

El uso de intercambiadores aniónicos débiles en alguna de las columnas del sistema de limpieza del moderador de la CNE es requerido por la presencia simultánea de nitrato de gadolinio y ácido bórico, y por la necesidad de modificar en forma independiente las concentraciones de estos reactivos.

El nitrato de gadolinio se utiliza como veneno neutrónico soluble altamente eficiente para un control rápido de la reactividad del núcleo y el ácido bórico para un control a largo plazo.

Se estudió el comportamiento de lechos mixtos con diferentes intercambiadores aniónicos débiles y moderadamente débiles, para eliminar nitrato de gadolinio sin modificar la concentración de boro.

Se realizaron ensayos con lechos formados por resina catiónica fuerte Lewatit SP-112 y aniónica débil Lewatit MP-62, MP-64, CA-9222 y lecho mixto Duolite ARM 9390 (catiónica fuerte ARC 9351 y aniónica moderadamente débil ARA 9371).

Se usaron lechos mixtos y dobles (unidades de lecho catiónico seguido por uno aniónico) que se obtuvieron, los primeros por mezclado mecánico o con aire, con control del nivel de agua para evitar la segregación de resina, los segundos de modo que la solución atravesase primero la resina catiónica ya que en caso contrario serían ineficientes.

En todos los casos se recirculó por un lecho de 5 cm^3 de resina, 1,5 l de solución (caudal = $100 \text{ cm}^3/\text{min}$) de $B \sim 4 \text{ ppm}$ ($B(OH)_3$), $NO_3^- \sim 23 \text{ ppm}$ (KNO_3 ó $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) y $Gd^{+3} \sim 20 \text{ ppm}$.

Las concentraciones de nitrato se determinaron mediante electrodo selectivo; las de boro con ácido cromotrópico y las de gadolinio con Arsenazo III.

Los resultados obtenidos con lechos mixtos o dobles con resina aniónica débil son:

Concentración final de Gd^{+3} < 0,03 ppm
Concentración final de NO_3^- < 1 ppm
Concentración final de B = 4 ppm = concentración inicial.

En el caso de lecho mixto Duolite ARM 9390 con aniónica moderadamente débil:

Concentración final de Gd^{+3} < 0,01 ppm
Concentración final de NO_3^- < 0,1 ppm
Concentración final de B ~ 3,5 ppm (9% menos que la concentración inicial).

Estos valores indican muy buen comportamiento de los lechos mixtos con resina aniónica débil, mientras que aquellos con resina aniónica moderadamente débil si bien muestran muy buena eficiencia para la retención de NO_3^- y Gd^{+3} , modifican en ~ 9% la concentración de B.

42. ENSAYO COMPARATIVO ENTRE LABORATORIOS SOBRE MUESTRAS DE CARBON
ACTIVADO IMPREGNADO PARA FILTROS DE CENTRALES NUCLEARES.

R. Fernández Prini, J. Helzel García y P. Schulman

Son numerosos los parámetros que intervienen en la medida de la eficiencia de retención del carbón activado impregnado con respecto al yodo radioactivo, tal como se lo utiliza en los filtros para efluentes gaseosos en centrales nucleares.

Uno de los objetivos del programa de trabajo del DQR es lograr una especificación clara de los requerimientos analíticos necesarios en este área.

Se llevó a cabo un estudio en colaboración con el Laboratorio correspondiente del Kernforschungszentrum de Alemania que contó con la participación del Dr. J. Wilhelm experto en el tema.

Se compararon los resultados de los dos laboratorios entre sí sobre muestras idénticas y donde las líneas generales del procedimiento y las condiciones de ensayo eran fijas. En ningún caso se trataba de evaluar la calidad intrínseca de las muestras.

De este modo pudieron discutirse los detalles técnicos importantes que pueden producir una eventual dispersión en los datos. Esta experiencia permitirá corregir errores mejorando la confiabilidad de los resultados.

Resultados Experimentales

Según el procedimiento ya descripto (Informe de Actividades, DQR (1981-1982)) antes de proceder a la inyección del material radioactivo es necesario hacer circular el gas portador (aire prefiltrado) a la humedad relativa deseada por un período de tiempo preestablecido.

De este modo el carbón activado puede fijar la cantidad de agua correspondiente al equilibrio dinámico de adsorción a la temperatura, caudal y velocidad lineal especificados.

En análogas condiciones operativas es de interés comparar estos valores tal como se miden en ambos laboratorios.

TABLA 1

Incremento en peso por humedad (%) Temperatura = T = 30° C

Muestra	H.R(%)	1 ^a Det	2 ^a Det	Dif	Prom	KFK	Dif
2002	70	15.62	15.08	0.54	15.32	20.01	4.69
1997A	98-100	18.59			19.38	21.6	2.22
1997B	98-100	20.17					
1991	98-100	42.07	35.27	7	38.67	34.38	4.29

TABLA 2

Eficiencia de Retención Temp. = T = 30° C

Muestra	HR (%)	1 ^a Det.	2 ^a Det	Prom.	KfK
2002	70	99,9927	99.9949	99.9938	99.9920
1997 A	98-100	99,9982		99.9956	99.9997
1997 B	98-100	99,9930			
1991	98-100	99,9990	99,9999	99,9995	99,9999

Conclusiones

El equipo montado en el laboratorio en CNEA opera adecuadamente para los análisis de rutina de filtros de ventilación de centrales nucleares. Los resultados obtenidos a 70% de humedad relativa fueron considerados buenos con respecto a la reproducibilidad interna del laboratorio así como a las medidas de las muestras intercambiadas entre KfK y CNEA.

Para una humedad del casi 100% los resultados no son ajustados. La eficiencia del equipo para regular las condiciones del aire que circula se ve dificultada por las fluctuaciones ambientales y esto requiere un condicionamiento especial.

R.Jiménez Rebagliati, S.P. Alf, A.J.G. Maroto, R.E. Cosentino^{*} y
S.J. Liberman.

La corrosión generalizada de los materiales estructurales de una central eléctrica pone en circulación partículas de diferentes óxidos que plantean diversos problemas en la operación de las mismas, tales como disminución en la eficiencia térmica, taponamiento de cañerías e incremento de la velocidad de corrosión de las superficies.

En el circuito primario de las centrales nucleares estas partículas contienen distintos radionucleídos que son responsables del aumento de los campos de radiación permanentes. Para mantener los valores de estos campos en el nivel más bajo posible, se utilizan sistemas de limpieza (TC en la CNA I) que disminuyen el transporte de productos de corrosión en la planta.

De acuerdo con las especificaciones, los filtros mecánicos utilizados en el sistema TC de la CNA I tienen un poro nominal de 5 μ m y una eficiencia de 80% para partículas de 10 μ m de diámetro. Sin embargo, experiencias realizadas con este tipo de cartuchos indicaron eficiencias relativamente grandes aún para partículas submicrónicas¹. Para conocer en forma precisa el comportamiento de los cartuchos, en el presente trabajo se determinó la eficiencia de retención de los mismos para óxidos de hierro con diferentes tamaños de partículas.

Experimental

Se estudiaron cartuchos Pall MCS 1001 UTRFN como los que se usan en el sistema TC de la CNA I utilizando un circuito experimental

^{*} Central Nuclear Atucha I

para usos múltiples (CMA) descrito previamente². Los filtros fueron colocados en el portafiltro del CMA haciéndose circular suspensiones de distintos óxidos de hierro a través de los mismos con un caudal de $1,2 \text{ m}^3/\text{h}$, igual al que circula por cada uno de ellos en la CNA I.

En todos los casos el pH del sistema se ajustó a 10,5 con sulfuro borato. Se operó a una temperatura de entre $35-40^\circ\text{C}$ con una presión de línea de aproximadamente $1,2 \text{ kg/cm}^2$.

La eficiencia de filtración se determinó por valoración espectrofotométrica de hierro con ácido tioglicólico en la suspensión a la entrada y salida del filtro, utilizando un espectrofotómetro Zeiss DM4. Con el fin de reponer la masa depositada en el filtro y en otras partes del sistema, como así también el volumen extraído por los tomamuestras de funcionamiento continuo, durante las experiencias se inyectó una suspensión concentrada con caudales máscicos variables entre 4 y 6 g/h, mediante una bomba dosificadora Pascal RPQ 0.76. Simultáneamente se determinó la pérdida de carga a través del filtro a lo largo de cada experiencia con un transductor Tecmes SP7.

Al finalizar cada filtración los cartuchos se secaron al vacío a temperatura ambiente para obtener la masa total depositada mediante diferencia de pesadas con el cartucho limpio.

Las microfotografías de las muestras utilizadas tomadas con un microscopio electrónico de barrido se indican en la Figura 1. La hematita natural (Fe_2O_3) que se observa en la Figura 1(a) fue provista por el INTI y presenta diámetros equivalentes promediados en masa y número de $6 \pm 3 \mu\text{m}$ y $3 \pm 1 \mu\text{m}$ respectivamente. La Figura 1(b) corresponde a una magnetita (Fe_3O_4) BDH con diámetros equivalentes promediados en masa y en número, de $1,4 \pm 0,8 \mu\text{m}$ y $0,9 \pm 0,8 \mu\text{m}$ respectivamente y la Figura 1(c) es una hematita Mallinckrodt con diámetros de esfera equivalente promediados en masa y en número, de $0,7 \pm 0,5 \mu\text{m}$ y $0,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$ respectivamente.

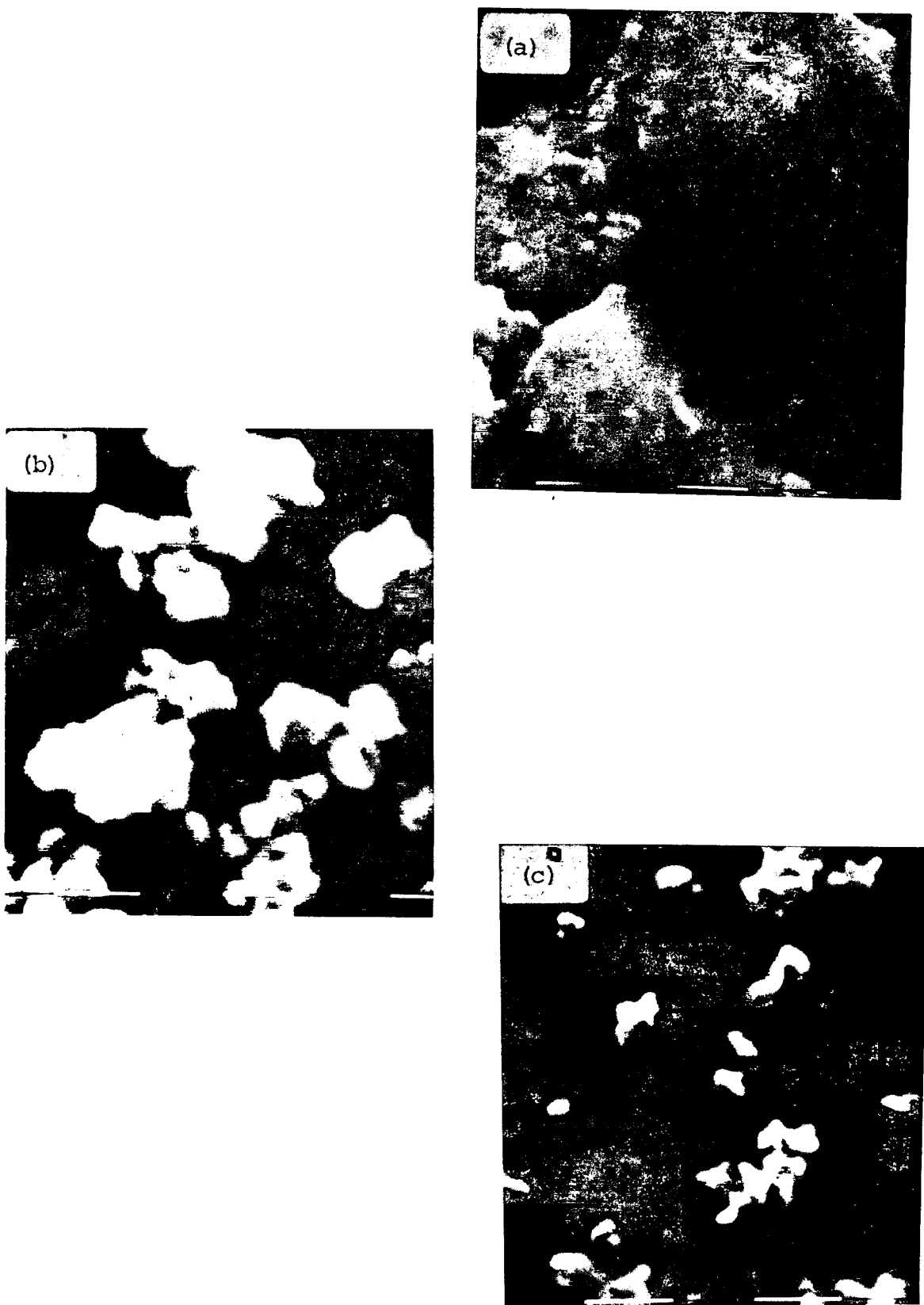


Figura 1. Microfotografías de óxidos: a) Hematita natural. b) Magnetita comercial
c) Hematita comercial. (1 div.= 1 μ m)

Sobre la muestra de hematita natural la División Materiales Combustibles del C.A.C. realizó un estudio de distribución de tamaños con un equipo Sedigraph 5000, observándose que el 50% de las partículas son mayores de $4,5 \mu\text{m}^3$.

Se hicieron filtraciones utilizando cuatro cartuchos, dos con hematita natural y uno con cada una de las muestras restantes. Las experiencias llevadas a cabo con la hematita natural fueron en general cortas y no se continuaron debido a las bajísimas eficiencias obtenidas, en cambio las realizadas con hematita y magnetita comerciales se continuaron varios días hasta alcanzar un ΔP de 1 kg/cm^2 , que corresponde al valor al cual se reemplaza al filtro en la Central.

Resultados y Discusión

Las filtraciones realizadas con hematita natural dieron eficiencias de retención promedio de $8 \pm 6\%$ y $9 \pm 3\%$ sin presentar variaciones significativas del ΔP . Este resultado, que no debiera sorprender, ya que las especificaciones de los filtros indican eficiencias elevadas (80%) para partículas de diámetro grande ($10 \mu\text{m}$) y no dan valores para tamaños menores, parecería contradecir lo obtenido en un trabajo efectuado con partículas sintetizadas en el laboratorio¹, en donde en filtraciones de corta duración, se obtuvieron eficiencias del 39 y 17% para diámetros de magnetita de $1,0 \pm 0,2 \mu\text{m}$ y de hematita de $0,6 \pm 0,5 \mu\text{m}$ respectivamente.

Las Figuras 2 y 3 muestran las eficiencias y pérdidas de carga en función de la masa depositada para las suspensiones de magnetita y hematita respectivamente. Se puede observar que en ambos casos al comienzo de la filtración la eficiencia aumenta llegándose a un máximo de 82,6% para magnetita y 97% para hematita, disminuyendo luego lentamente con el sólido depositado. Los valores de retención inicial se asemejan a los mencionados anteriormente para las partículas submicroónicas de hematita y magnetita.

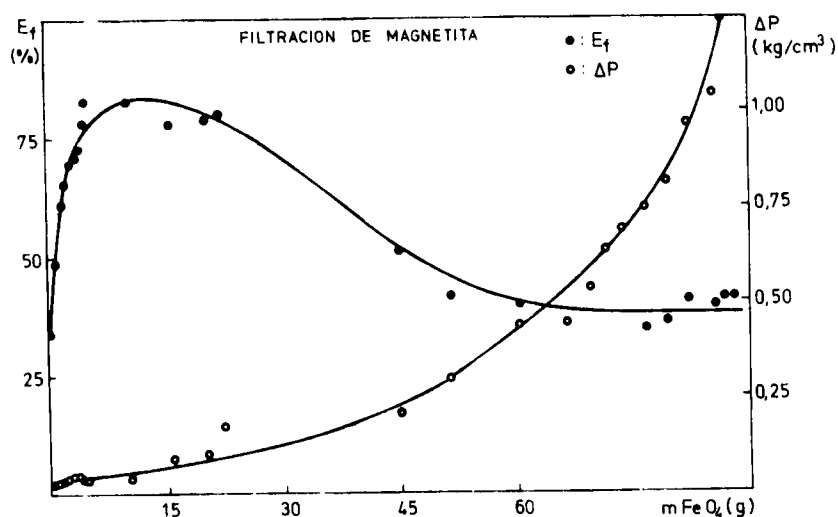


Figura 2. Eficiencia y pérdida de carga en función de la masa de magnetita depositada

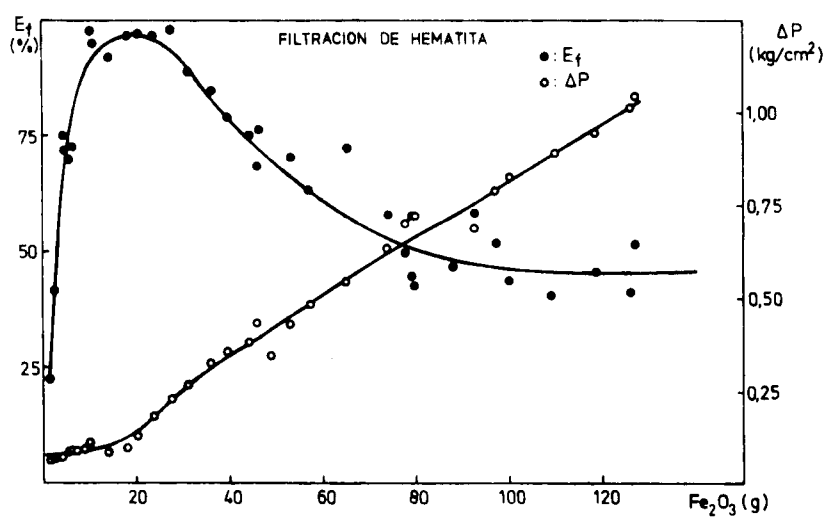


Figura 3. Eficiencia y pérdida de carga en función de la masa de hematita depositada.

El resultado de las Figuras 2 y 3 contradice el conocido mecanismo de filtración de tipo superficial, en donde las partículas son retenidas en la superficie del filtro por un efecto tamiz. Este mecanismo es el más común para filtraciones con los cartuchos que se utilizan en el presente trabajo, en donde las especificaciones indican que para partículas de $10\text{ }\mu\text{m}$ la eficiencia es de 80% y para $15\text{ }\mu\text{m}$ aumenta hasta 94,7%. La filtración de tipo superficial ocurre cuando el tamaño de poro es del orden del diámetro de las partículas a filtrar, que no es el de las partículas involucradas en las Figuras mencionadas.

Quando el tamaño de poro es muy superior al diámetro de partícula como ocurre en las filtraciones representadas en las Figuras 2 y 3, se produce un mecanismo de filtración de tipo profundo⁴ en donde las partículas son retenidas dentro de los poros del filtro y su adhesión a la pared será tanto mayor (a igualdad de condiciones de la superficie de partícula) cuanto menor sea la partícula, por lo tanto no deben sorprender los valores de eficiencia algo superiores para las partículas de hematita más pequeñas. Los depósitos así formados son susceptibles de desprenderse por efecto de arrastre del fluido o por cambios hidrodinámicos bruscos en el sistema.

En consecuencia, las Figuras 2 y 3 pueden interpretarse de acuerdo a este mecanismo de filtración de tipo profundo: el máximo de eficiencia en función de la masa depositada puede atribuirse a un aumento en la obstrucción de los poros como consecuencia de la retención de las partículas, seguido de un desprendimiento de las mismas por arrastre hidrodinámico luego de haberse producido una reducción considerable del tamaño de los poros. En menor medida, también se podría producir una disminución de la eficiencia como consecuencia de la recirculación de partículas no filtrables en el sistema.

Los valores de la masa total retenida, superiores para hematita con respecto a magnetita, debido a su mayor eficiencia, 109 g y 73 g respectivamente, son elevados. Sin embargo los depósitos obtenidos son susceptibles de desprenderse como consecuencia de su limitada adhesión.

Este efecto se observa en la disminución de los valores de ΔP luego de una interrupción del flujo, indicación clara de una descompactación del sólido.

Los datos de planta de ΔP en función del tiempo para estos cartuchos indican que se produce un aumento considerable en la retención de sólidos cuando se liberan en el sistema partículas que pueden ser ocasionadas por cambios en las condiciones operativas de la Central (arranque y parada).

El estudio realizado permite conocer en forma más detallada que hasta la fecha el comportamiento de los filtros TC frente a distintos tipos de partículas, indicando que además de las partículas grandes, para lo cual fueron colocados, también puede retener un porcentaje elevado de partículas pequeñas presentes en el fluido como lo revelan estudios previos⁵. Este efecto podría ser muy beneficioso desde el punto de vista de las resinas de intercambio iónico pues conduciría a un eventual aumento de su vida útil por la menor degradación radiolítica de las mismas.

- 1.- S.P. Alí, M.N. Brofman, R.E. Cosentino, J.M. Grimaux, R. Jiménez Rebagliati, S.J. Liberman y A.J.G. Maroto. "Análisis de la Eficiencia de los Filtros TA y TC de la CNA I Mediante un Circuito Experimental de Usos Múltiples." Actas de la XI Reunión de la AATN, p.57, 1983.
- 2.- R.E. Cosentino. "Circuito Experimental de Usos Múltiples." Actas de la X Reunión de la AATN, p.363, 1981.
- 3.- S.P. Alí, R. Jiménez Rebagliati y S.J. Liberman. "Retención de Sólidos en Cartuchos Alternativos Para el Sistema TC." AI-7-85. Depto. Química de Reactores, CNEA.
- 4.- Nicholas Nickolaus. "What, When and Why of Cartridge Filters". Filtration and Separation, p.155, March-April 1975.
- 5.- M.A. Blesa, A.J.G. Maroto y G. Urrutia. "Cladding Behavior in Water Cooled Type Reactors." Special Meeting of IAEA on Influence of Water Chemistry on Fuel Elements. Budapest, Hungría, 1984.

44. ESTUDIO PRELIMINAR PARA MEJORAR LA EFICIENCIA DE LOS SISTEMAS DE LIMPIEZA EN CNA I. AUMENTO DEL TIEMPO DE RESIDENCIA DE PARTICULAS COLOIDALES DE "CRUD" EN EL CIRCUITO PRIMARIO POR AGREGADO DE DISPERSANTES.

E. Baumgartner, A.J.G. Maroto y G. Urrutia

Tal como está expresado en el título, el objeto del presente trabajo es lograr aumentar la eficiencia de los sistemas de limpieza en CNA I y la idea que se propone es hacerlo en forma indirecta. La propuesta consiste en aumentar el tiempo de residencia de partículas coloidales de óxidos, el llamado "crud", en el circuito primario, de forma tal que permanezcan en suspensión y puedan llegar a los sistemas de limpieza antes que se produzca la redeposición sobre las paredes. Este objetivo se puede lograr por agregado de dispersantes, que aumentan la estabilidad de la suspensión de partículas.

Es un fenómeno muy conocido que cuando se producen cambios bruscos de parámetros operacionales de las Centrales Nucleares, como por ejemplo pH, concentración de oxígeno, temperatura, caudal, ocurren desprendimientos masivos de partículas de los óxidos formados sobre las paredes internas de las cañerías del circuito primario. Mediciones realizadas por el Departamento Química de Reactores durante estos eventos muestran que la concentración de "crud" sube de un valor de $<10 \mu\text{g/kg}$, correspondiente a condiciones normales, a valores significativamente más altos. Algunos ejemplos se muestran en la Tabla I.

Dado que estas partículas, constituidas básicamente por el óxido de hierro magnetita, contienen ⁶⁰Co y otros radionucleídos, que son los que producen los campos de radiación existentes en todo el circuito primario, es posible disminuir esos campos, reteniendo las partículas en los sistemas de limpieza. De hecho se está utilizando este fenómeno como un método de descontaminación, desarrollado por nuestro Departamento, pro-

vocando desprendimientos masivos de crud durante paradas programadas, a través de cambios controlados en concentración de oxígeno y temperatura.

Tabla I

Evento	[Crud] _{máximo} / $\mu\text{g kg}^{-1}$
Parada fría	100 - 200
Parada caliente	200 - 300
Arranque desde parada fría	
(Arranque primera bomba QF)	300 - 600
(Arranque segunda bomba QF)	200 - 300
Inyección de O_2 durante parada	1000 - 3000
Condiciones normales	< 10

En apariencia el método es muy promisorio, pero en general, a pesar que cualitativamente ocurre una disminución de los campos de radiación, la cantidad de "crud" eliminado es significativamente menor que la esperada. Esto es debido al fenómeno de redeposición, típico de partículas coloidales, por el cual se une una partícula en suspensión con otra similar, que se encuentra sobre las paredes del circuito, volviendo así a quedar inmovilizada, y en consecuencia seguir contribuyendo al campo de radiaciones.

Estudios de concentración de "crud" en el primario en función del tiempo, esquematizados para algunos casos típicos en la Figura 1, muestran claramente que, una vez producida la perturbación, la concentración cae a una fracción 1/e de la original en aproximadamente 4 horas. Este tiempo es el llamado tiempo característico de redeposición, τ_r .

Si el tiempo característico de limpieza τ_1 , definido como el tiempo que tarda el sistema de limpieza en reducir a una fracción 1/e la

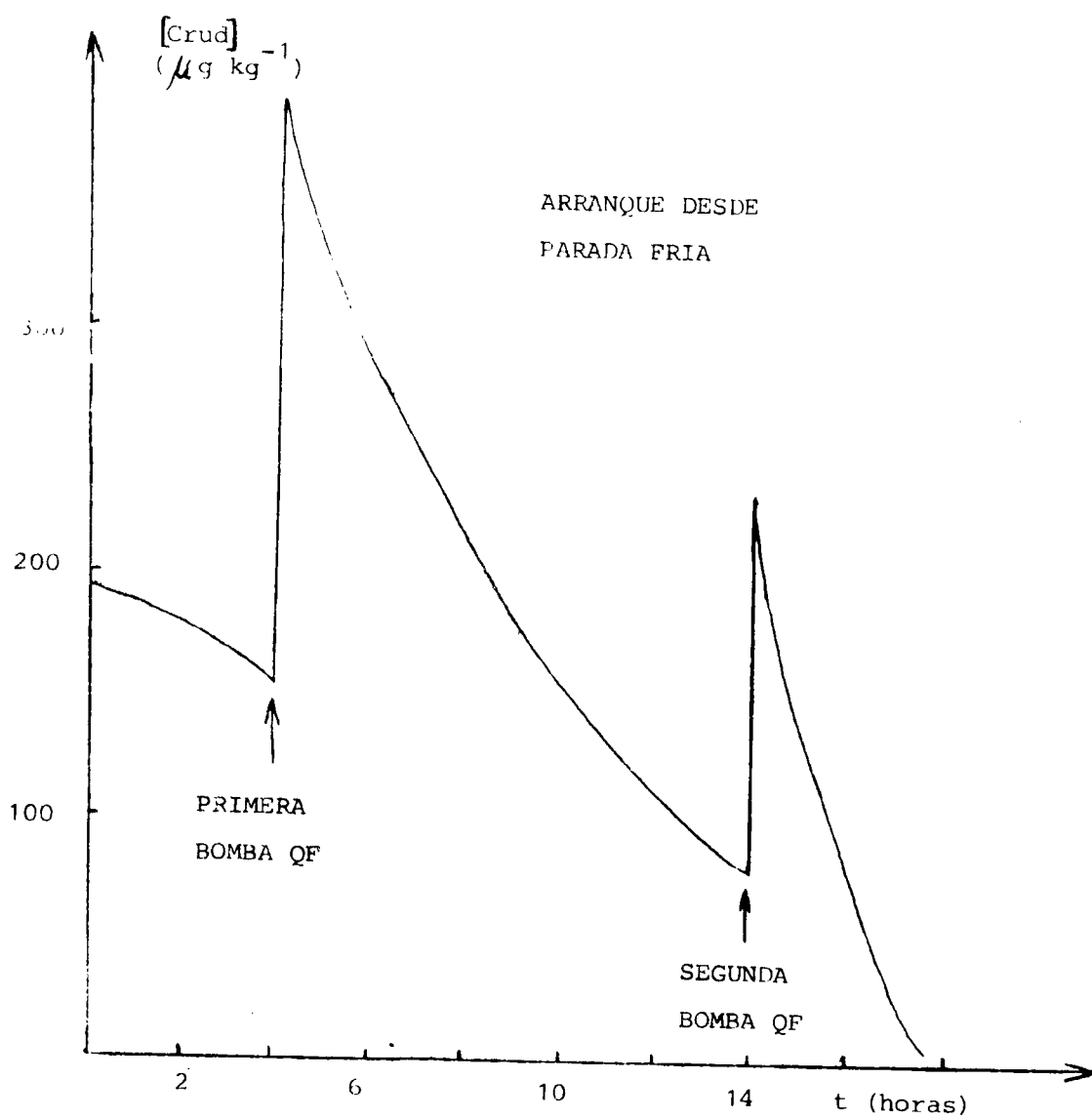
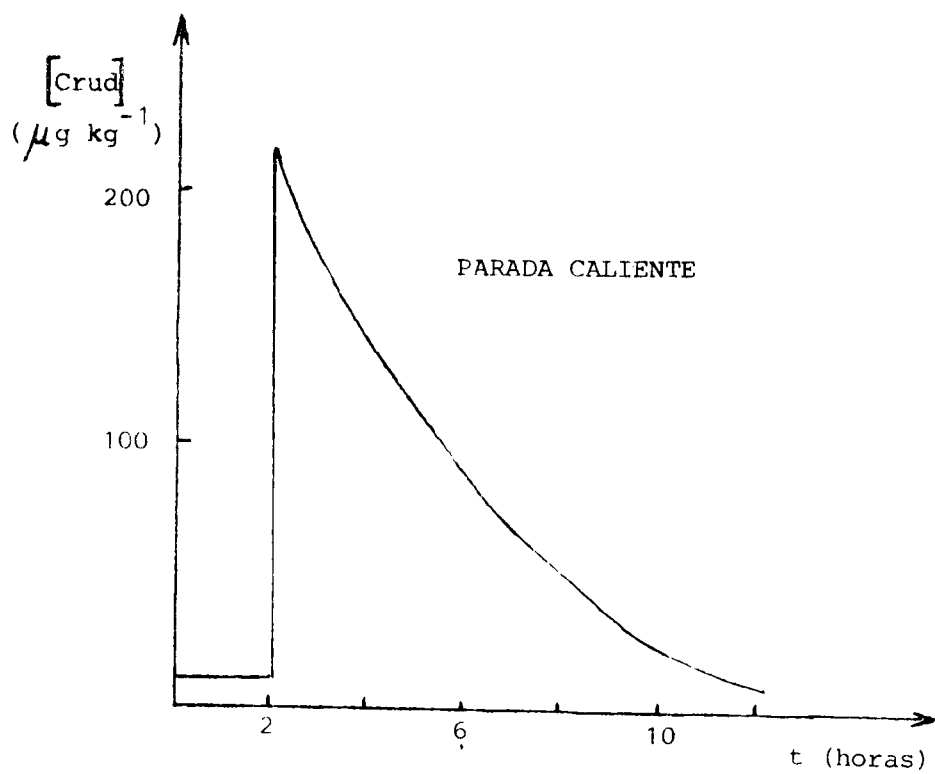


FIGURA 1

concentración de alguna impureza, fuera apreciablemente menor que el de redeposición, todo el crud producido durante algún desprendimiento masivo sería retenido en los filtros del sistema de limpieza (TC). Lamentablemente no es así, ya que ese tiempo es 11 hs con una sola bomba TA en operación y 5,5 horas cuando están operando 2 bombas. Habrá por lo tanto competencia entre ambos procesos y es debido a eso que no se logra retener en los filtros todo el "crud" producido durante el desprendimiento, sino que en gran parte ocurre solamente un desplazamiento de radioactividad.

Se puede demostrar que la fracción de materia extraída por cada camino, TC y redeposición (en este último caso se trata obviamente de la "extracción" desde el líquido y depósito sobre las paredes), depende de ambos tiempos característicos. En particular, en la Figura 2 se muestra la variación de la fracción de materia extraída por el sistema TC (la verdaderamente extraída del primario) en función del tiempo característico de redeposición. Se puede observar que para el caso de una bomba en

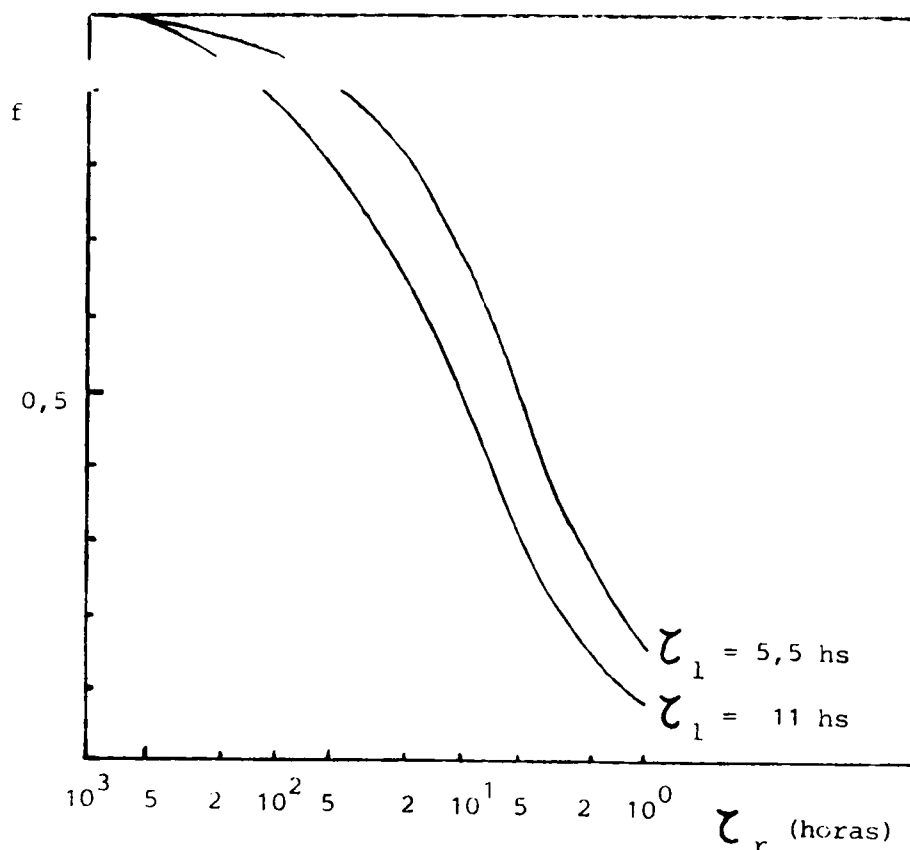


FIGURA 2

funcionamiento y un τ_r de 4 hs., solamente aproximadamente 25% de "crud" es retenido en el sistema de limpieza, y que esta fracción aumenta, pero no supera 40%, aun cuando funcionan ambas bombas.

Evidentemente, sería altamente deseable mejorar estos valores. Las dos posibilidades inmediatas serían por un lado disminuir τ_1 , lo cual significaría aumentar el caudal del TC. Claramente esto no es posible, o en el mejor de los casos, muy costoso. La otra posibilidad es aumentar τ_r . Como ya fue mencionado mas arriba, la idea para lograrlo es agregar una sustancia dispersante que estabilice la suspensión de partículas coloidales. Esto significa una sustancia que se adsorba fácilmente sobre las partículas de óxido y que evite la redeposición. En la Tabla II se muestran los resultados obtenidos al hacer un estudio de redeposición de magnetita sobre acero al carbono en presencia de diversas sustancias potencialmente útiles. El dispersante más efectivo es evidentemente el A, una formulación basada en una sustancia iónica macromolecular. Un estudio más detallado del fenómeno de redeposición muestra que la concentración óptima de A está alrededor de 10-20 mg/kg y además, que pesos moleculares relativamente bajos (5000-10000) dan mejores resultados.

Tabla II

Dispersante	Redeposición (%)
-	15
A	2,4
B	5,7
C	7,7
D	8,5

Obviamente, para que el dispersante elegido sea un buen candidato, debe cumplir con las siguientes condiciones: a) Debe ser estable a las temperaturas de uso (100-150 °C). En este sentido hay suficiente informa-

ción sobre A, ya que se lo usa con frecuencia en generadores de vapor convencionales, integrando formulaciones que controlan la formación de depósitos de óxidos de hierro. Además hay trabajos básicos que demuestran que recién a aproximadamente 150°C empieza a degradarse térmicamente. b) Radiólisis: este punto no está estudiado a fondo y merecería una investigación. De cualquier forma trabajos muy recientes indican que puede haber una lenta degradación, dando como productos mayoritarios CO_2 y también CO , CH_4 y C_2H_6 . Cálculos muy conservativos indican que menos del 1% se degrada en una hora. Esto significa que la pérdida de dispersante por radiólisis no es demasiado importante en el tiempo que debe actuar el dispersante, aproximadamente 20 hs. En cuanto a la eliminación posterior del dispersante, la fracción no degradada, por ser iónica, es retenida sin problemas en las resinas aniónicas, lo mismo que el producto de degradación CO_2 , mientras que los otros productos de degradación son eliminados en el desgasificador.

En resumen, y como conclusión, se propone el uso de este dispersante durante las paradas programadas, con el fin de lograr una mayor eficiencia en la eliminación de los productos de corrosión coloidales, para así disminuir los campos de radiación.

Finalmente se esbozará someramente el mecanismo por el cual funcionan los dispersantes: luego de producirse la adsorción del dispersante sobre las partículas, éstas quedan cubiertas por una capa que hace que cuando 2 partículas chocan, la distancia máxima de aproximación es mayor que en ausencia de dispersante. Esto impide que actúen las fuerzas de interacción atractivas, fuerzas de London, que son de muy corto alcance, y en consecuencia no hay ni aglomeración ni depósito. El efecto del peso molecular se explica por el hecho que cadenas más largas pueden unirse a dos o más partículas, causando de esta forma su aglomeración.

45, RECUPERACION DE PLATA DE LOS ANILLOS DEL TAPON DE CIERRE DE LOS CANALES DE REFRIGERACION

C.M. Alexenicer y A.M. Iglesias

Generalidades

Los anillos del tapón de cierre de los canales de refrigeración de los elementos combustibles de la CNA I, son construídos en acero inoxidable y brindan la estanqueidad necesaria por medio de un recubrimiento de plata metálica.

Depende de la integridad de este recubrimiento para que puedan ser reutilizados.

De acuerdo al tiempo de operación que lleva la Central y a la frecuencia de recambio de los elementos combustibles se cuenta con una considerable cantidad de anillos fuera de uso (más de 3000), dado que hasta hace muy poco tiempo se usaba por cada cambio de elemento y se lo descartaba.

Debido al alto costo de dichos anillos, surge la necesidad de restituir el recubrimiento de los mismos respetando las dimensiones originales. Para ello es necesario quitarlo totalmente al igual que un depósito de cobre metálico intermedio entre el acero y la plata, inspeccionar el material base y si este se encuentra intacto proceder a su replataado, utilizando si es posible la plata removida o proveyendo plata nueva.

Debido a la posición de los anillos en el reactor resultan activados, lo que dificulta su manipulación.

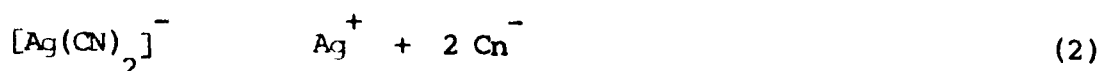
Se presenta una metodología desarrollada en conjunto con el Departamento Química de Reactores para la eliminación del recubrimiento total, con la recuperación de plata al estado metálico y al anillo en condiciones de ser inspeccionado.

Fundamentos teóricos

De los varios y posibles métodos de extracción de plata se seleccionó el llamado, proceso de cianuración que puede ser explicitado por la siguiente ecuación:



Se forma un complejo de cianuro y plata el cuál es soluble en agua, y se encuentra en equilibrio con iones plata



teniendo una constante de equilibrio de $1,2 \cdot 10^{-21}$

En la reacción (1) se observa que se puede extraer plata como complejo manteniendo una concentración de oxígeno disuelto en un medio cianurado y controlando el pH en forma adecuada.

Además el equilibrio planteado en (2) posibilita disponer de una concentración de iones plata que pueden ser reducidos a plata metálica electroquímicamente a través de la reacción catódica:



El límite de iones disponibles, (Ag^+) para la reacción (3) dado por el equilibrio planteado en (2) en lugar de provocar inconvenientes resulta ser una condición normalmente utilizada para obtener electrodeósitos de mayor adherencia y homogeneidad.

Determinaciones Experimentales

Para verificar las posibilidades mencionadas se implementó en el laboratorio radioquímico de la CNA I una experiencia de recuperación sobre 30 anillos usados.

Los mismos fueron alojados sobre soportes de acero en un recipiente plástico con tapa hermética la cuál tenía dos orificios para entrada y salida de aire, se conectó a ellos un pequeño aireador ajustando su caudal a 100 cm^3 por minuto aproximadamente. A la salida de la cuba se colocaron dos frascos burbujeadores en serie conteniendo solución 3 molar de hidróxido de sodio.

En la cuba los anillos fueron cubiertos con solución de cianuro de potasio 0,5 molar y el pH ajustado a 9. Se mantuvo el burbujeo de aire a través de la solución durante 14 días, luego de lo cual se procedió a inspeccionar los anillos. Aproximadamente un 95% se encontraban totalmente desplataados, y el resto presentaba zonas con trazos de recubrimiento no más allá del 10% de la superficie expuesta, el depósito de cobre también fue removido en la experiencia.

Medida la solución de cianuro remanente en la cuba presentaba una actividad del orden de 100 mR/hora.

Para efectuar la recuperación de la plata disuelta en la solución de cianuro se utilizó una celda electroquímica consistente en un vaso de vidrio de 100 ml de capacidad donde se alojaron dos electrodos contruídos en chapa de acero inoxidable con un área de aproximadamente 6 cm^2 que hacían de ánodo y cátodo respectivamente.

Se completó el sistema con un electrodo de Calomel saturado utilizando como electrodo de referencia. Se mantuvo al cátodo a una tensión de -0,6 voltios respecto del electrodo de Calomel, mediante un potenció-tato marca L y P.

El ensayo tuvo una duración de 2 horas y se registró una densidad de corriente del orden de 1 mA/cm^2 . Finalizada la experiencia se lavaron con agua destilada los electrodos y se efectuaron mediciones de actividad, resumidos en la Tabla 1.

El depósito de plata obtenido en el cátodo resultó ser de ^{110}Ag , actividad identificada en el detector multicanal del Laboratorio Radioquímico.

TABLA 1

Componente	cuentas/minuto (descontado del fondo)
10 ml. soluc. de desplateado	133,786
10 ml. soluc. luego de la electrólisis	122,108
Cátodo de Acero	64,534
Anodo de Acero	70,000

La experiencia realizada muestra que es posible separar la plata de los anillos de cierre y recuperarla como metal.

Se implementó el siguiente esquema de trabajo para procesar 60 aros limpios por cada operación:

Equipo Utilizado

Cuba de acrílico de aprox. 45 l de capacidad con soportes interiores para suspender los anillos con dos salidas laterales para conexión con celda electroquímica y bomba de recirculación, y tapa hermética con 1 salida para conexión hacia los burbujeadores y 2 entradas para los aireadores.

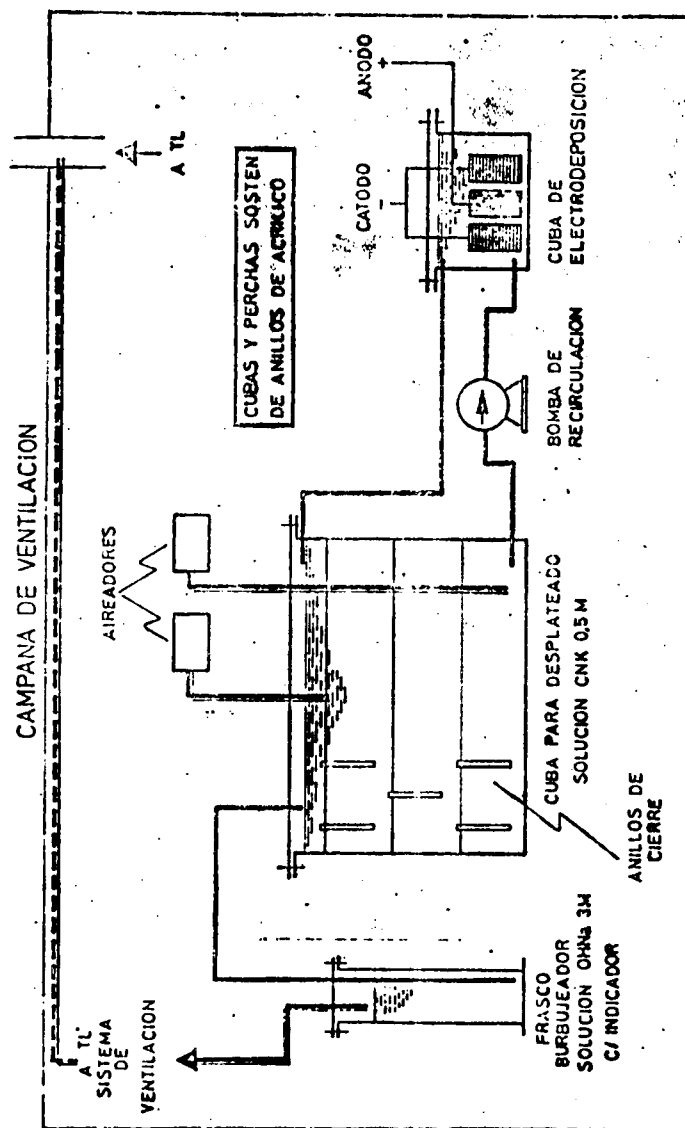
Se implementó el mencionado esquema utilizando como lugar de trabajo el recinto de mediciones de TV , dentro de la campana de acrílico utilizada para medición de Boro en la puesta en marcha de la Central. Esta campana tiene una conexión a TL y es hermética, en razón de las precauciones que hay que tener en cuenta dado que las soluciones de cianuro utilizadas son extremadamente tóxicas.

Hasta el momento del presente Informe se desplatearon 124 anillos, con una recuperación de plata metálica de aprox. 480 gr. quedando plata en solución para seguir recuperando. En la Fig. 1 se muestra un diagrama del proceso.

Aproximadamente 1 gr de dicha plata metálica recuperada se envió al Centro Atómico Ezeiza para que se analice tenor de Cobre y Plata y pureza del metal; siendo su resultado de 220 ppm de Cu, 200 mg/KgAg. Además se enviaron 20 anillos tomados al azar a CONUAR para ser objetos de un análisis dimensional y rugosidad.

Asimismo se están efectuando ensayos de cobreado y posterior plateado de los anillos desplateados, para luego ser sometidos a los ensayos requeridos en las especificaciones técnicas según normas DIN y AFNOR.

Estos ensayos serán objetos de un Informe posterior.



FIGURA

46. ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES DE Gd^{+3} EN CONDICIONES DEL MODERADOR DE LA C.N.E.

L. García Rodenas y S.J. Lieberman

En la literatura no se encuentran valores precisos del producto de solubilidad del $Gd(OD)_3$ a $70^\circ C$ ni de las dos primeras constantes de hidrólisis del Gd^{+3} en D_2O a la misma temperatura, datos necesarios para conocer con certeza el pH límite de estabilidad de la solución de $Gd(NO_3)_3$ en las diferentes condiciones de operación del moderador de la CNE. Tampoco se conocen los valores en H_2O en estas condiciones. Por ello en este trabajo se determinaron potenciométricamente las constantes de hidrólisis K_1^D y K_2^D del Gd^{+3} y el producto de solubilidad K_s^D del $Gd(OD)_3$ recién preparado a $70^\circ C$. Asimismo se determinaron esas constantes a $25^\circ C$ en H_2O y D_2O y a $70^\circ C$ en H_2O para obtener información sobre dichos equilibrios y compararlos con los valores conocidos a $25^\circ C$. Se presenta un diagrama de estabilidad de las especies involucradas en el equilibrio en función del pH en las condiciones de una parada por inyección en la CNE.

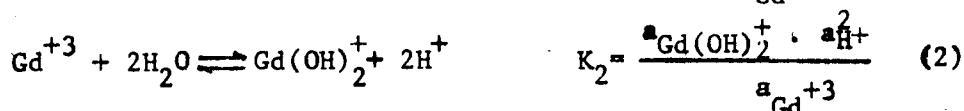
Experimental

Las determinaciones potenciométricas del pH y pD se hicieron en soluciones de Gd^{+3} $10^{-2} M$ con volúmenes variables de NaOH aproximadamente $0,2$ y $5 \times 10^{-2} M$ (valorado con biftalato de potasio) para la determinación de las constantes de hidrólisis, y de Gd^{+3} $10^{-3} M$ e NaOH $3 \times 10^{-2} M$ hasta precipitación completa del hidróxido en el caso del cálculo del producto de solubilidad. Las lecturas de pH o pD se hicieron luego de cada agregado de hidróxido.

El CO_2 fue eliminado de las soluciones por burbujeo con N_2 . La composición del D_2O utilizada (99,8%) se determinó por picnometría. Se utilizó un pímetro Metrohm 654 provisto de un electrodo de vidrio combinado y se lo standarizó a 25 y $70^\circ C$ tanto en H_2O como en D_2O . En éste último caso los buffers para la calibración fueron preparados por disolución de las sales en D_2O según lo establece el National Bureau of Standards¹.

Resultados y Discusión

Las ecuaciones correspondientes son las siguientes:



A partir del balance de masa para la sal y de las ecuaciones (1) y (2) se calculó la masa de sólido depositada:

$$m_s / (V_o + V) = c - (\text{Gd}^{+3}) \left[1 + \frac{K_1 \cdot f_{\text{Gd}^{+3}}}{a_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{GdOH}^{+2}}} + \frac{K_2 \cdot f_{\text{Gd}^{+3}}}{a_{\text{H}^+}^2 \cdot f_{\text{Gd}(\text{OH})_2^+}} \right] \quad (4)$$

donde: m_s : masa de $\text{Gd}(\text{OH})_3$ sólido

V : volumen inicial de solución

V_o : volumen de base agregado

i : coeficiente de actividad de la especie i .

Para el cálculo de K_1 y K_2 se consideró $m_s = 0$ y mediante las ecuaciones (1), (2) y (4) y el balance de masa para la base agregada se derivó la ecuación (5).

$$\frac{c_b}{2c - c_b} \cdot \frac{2}{a_{\text{H}^+}} \cdot \frac{f_{\text{Gd}(\text{OH})_2^+}}{f_{\text{Gd}^{+3}}} = \frac{a_{\text{H}^+}}{2} \cdot \frac{f_{\text{Gd}(\text{OH})_2^+}}{f_{\text{GdOH}^{+2}}} \cdot K_1 + K_2 \quad (5)$$

que es una recta de pendiente K_1 y ordenada al origen K_2 , siendo las abscisas y ordenadas datos experimentales. Sólo se consideraron los primeros agregados de base que están representados vs. el pH o pD en la Figura 1.

Los coeficientes de actividad f_i de los cationes se calcularon de la ecuación de Davies :

$$\log f_i = - A \cdot z_i^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,30 \cdot I \right]$$

donde A : constante de Debye-Huckel

z_i : carga del ion i

I : fuerza iónica de la solución

Las Figuras 2 y 3 muestran el cálculo de K_1 y K_2 en H_2O y D_2O a 25 y 70 °C y en la Tabla 1 figuran los resultados obtenidos.

A partir de la ecuación (4) y del balance de masa para la base agregada se derivó la ecuación (6):

$$3c - c_b = \frac{K_s}{K_w^3} \left[\frac{3a_{H^+}^3}{f_{Gd^{+3}}} + \frac{2K_1 \cdot a_{H^+}^2}{f_{GdOH^{+2}}} + \frac{K_2 \cdot a_{H^+}}{f_{Gd(OH)_2^+}} \right] \quad (6)$$

donde K_w : producto iónico del agua. Esta ecuación corresponde a la ecuación de una recta que pasa por el origen, de cuya pendiente se evaluó el K_s .

Los resultados utilizados para el cálculo de K_s se muestran en la Figura 4, en donde se representó el pH o pD en función de la concentración de base agregada para soluciones de Gd^{+3} aproximadamente 10^{-3} M en H_2O y D_2O a 25 y 70 °C. Puede apreciarse que en ambos medios a 25 °C la precipitación del hidróxido no comienza hasta que se alcanzan pHs alcalinos. Luego, durante la precipitación, la variación del pH o pD es muy pequeña y a una dada T los pHs son más bajos para H_2O que para D_2O , lo que implica una mayor hidrólisis en H_2O . También puede apreciarse el conocido incremento de la hidrólisis con la T que desplaza ambas curvas a pHs más bajos de precipitación. Finalmente, la inflexión de las curvas señala el punto final correspondiente a la precipitación completa del hidróxido, el que debe señalarse es distinto en las cuatro curvas debido a que las concentraciones de Gd^{3+} difieren algo entre sí.

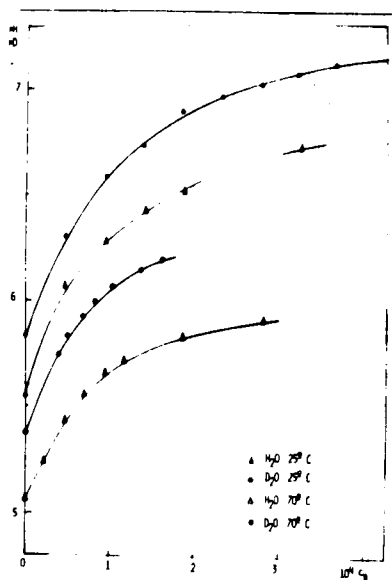


Fig.1 pH o pD en función de la concentración de base agregada c_b para el cálculo de K_1 y K_2

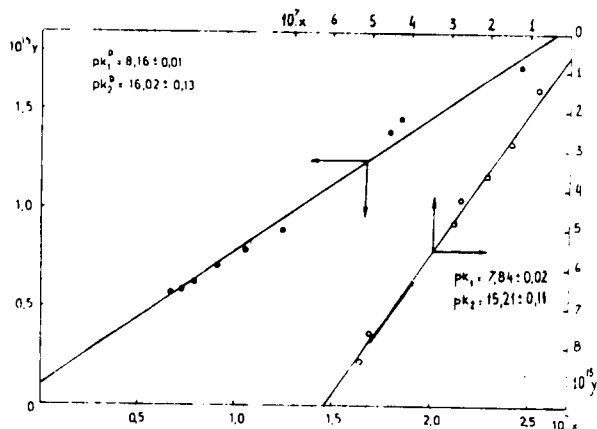


Fig.2 Cálculo de K_1 y K_2 en H_2O y en D_2O a $25^\circ C$

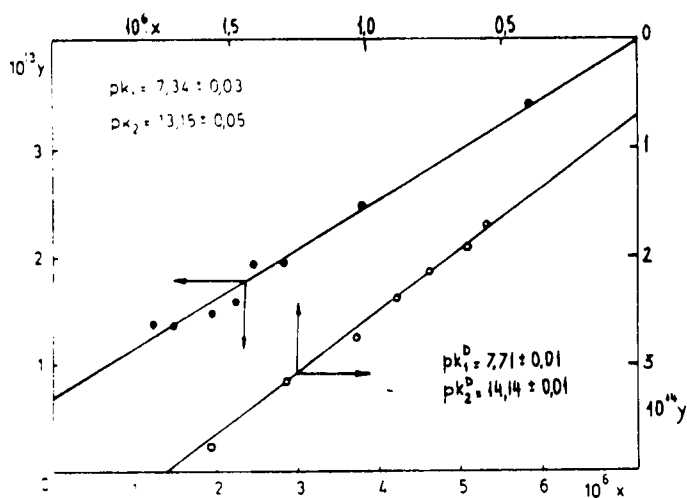


Fig.3 Cálculo de K_1 y K_2 en H_2O y en D_2O a $70^\circ C$

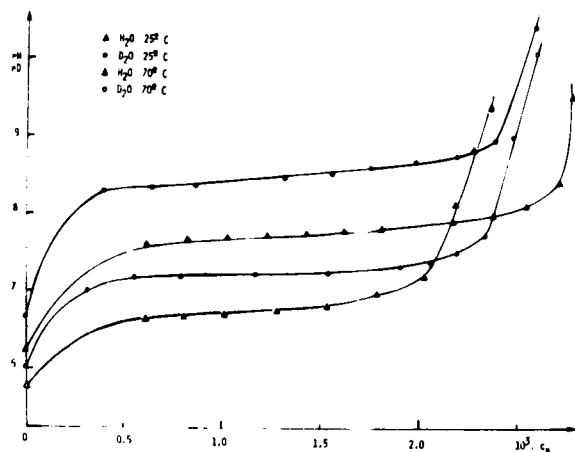


Fig.4 pH o pD en función de la concentración de base agregada c_b para el cálculo de los K_s

Cabe señalar que en estas concentraciones de trabajo la literatura³ muestra que la formación de compuestos de Gd^{+3} polinucler es despreciable, así como también la asociación del Gd^{+3} con el NO_3^- .

Las Figuras 5 y 6 indican la representación de la ecuación (6), y los correspondientes valores del K_s se encuentran en la Tabla 1. Para su cálculo se consideraron los siguientes valores del producto iónico del H_2O (K_w) y del D_2O (K_w^D)

$$25^\circ C: pK_w = 14,00^4 \quad pK_w^D = 14,87^4; \quad 70^\circ C: pK_w = 12,73^4 \quad pK_w^D = 13,40^5$$

Con respecto a los pK de hidrólisis que muestra la Tabla 1, puede verse que tanto en H_2O como en D_2O hay un aumento de la hidrólisis con la T , mientras que los valores de las constantes de equilibrio son algo menores en D_2O que en H_2O a una dada T . Este efecto isotópico del hidrógeno en la disminución del valor de la constante de hidrólisis ya fue observado por otros autores para las reacciones de hidrólisis de otros iones metálicos, como el cobre⁶.

El valor de pK_1 obtenido en H_2O a $25^\circ C$ (7,84) coincide con el obtenido por Usherenko y Skorik (7,85)² y con el dado por la correlación empírica de Kumok y Serebrennikov⁸.

En lo referente a los K_s de la Tabla 1 se puede observar que a una dada T la solubilidad del hidróxido en D_2O es menor que en H_2O , como figura en la bibliografía⁹ para precipitados envejecidos una semana a $25^\circ C$. En ambos medios se observa un pequeño aumento del producto de solubilidad al aumentar la T de 25 a $70^\circ C$, efecto que en apariencia se contradice con el encontrado por Meloche y Vrátný¹⁰ entre 10 y $40^\circ C$ para el $Gd(OH)_3$ formado a partir del óxido de gadolinio disuelto en ácido perclórico.

El pK_s en H_2O a $25^\circ C$ (22,68) concuerda con el obtenido por Moeller y Fogel (22,7)¹¹ para un precipitado fresco, aunque otros autores han encontrado valores con un rango amplio de variación entre 21,7 y 26,68^{9,10,11}, dependiendo del tiempo de envejecimiento del sólido, probablemente debido a un cambio en la estructura cristalina del mismo.

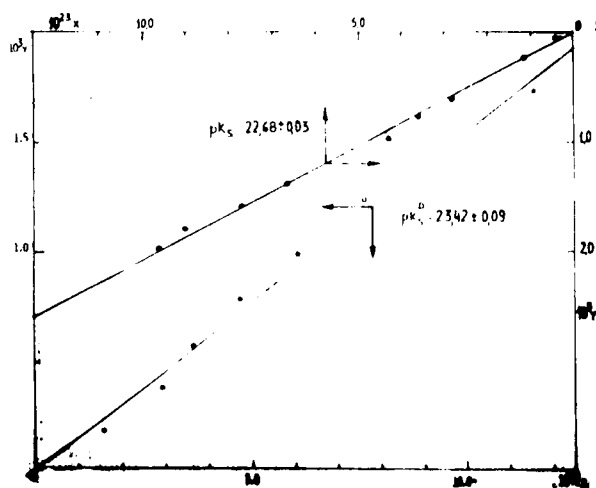


Fig. 5 Cálculo de K_s en H_2O y en D_2O a $25^\circ C$

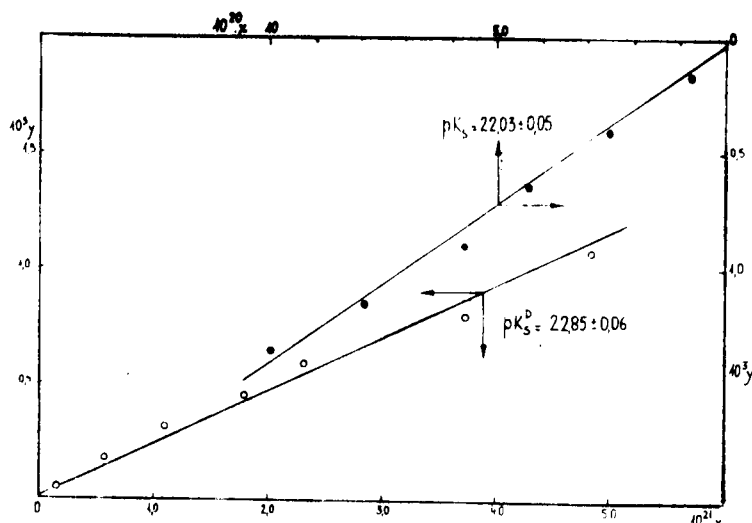


Fig. 6 Cálculo de K_s en H_2O y en D_2O a $70^\circ C$

	pK_1	pK_1^D	pK_2	pK_2^D	pK_s	pK_s^D
$25^\circ C$	$7,84 \pm 0,02$	$8,16 \pm 0,01$	$15,21 \pm 0,11$	$16,02 \pm 0,13$	$22,68 \pm 0,03$	$23,42 \pm 0,09$
$70^\circ C$	$7,34 \pm 0,03$	$7,71 \pm 0,01$	$13,15 \pm 0,05$	$14,14 \pm 0,01$	$22,03 \pm 0,05$	$22,85 \pm 0,06$

Tabla 1. Estabilidad de soluciones de Gd^{+3} en H_2O y D_2O .

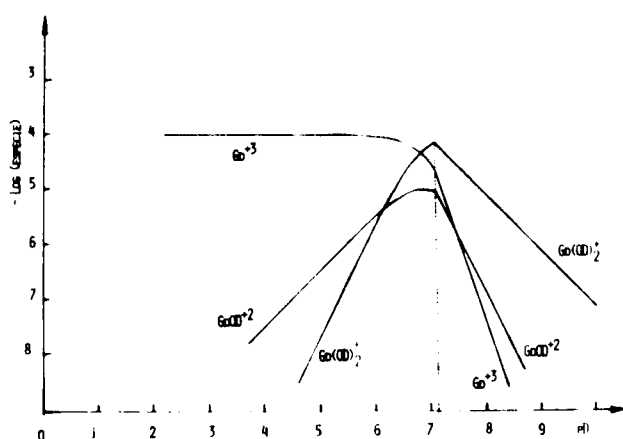


Fig. 7 Estabilidad de los productos de hidrólisis del Gd^{+3} ($c=16$ ppm) en las condiciones de parada por inyección en el moderador.

La Figura 7 muestra un diagrama de estabilidad de las especies en solución en función del pD a 70°C a la concentración de $Gd^{+3} 10^{-4} M$ que corresponde a una parada por inyección. El pD límite de precipitación a esa T es de 7,15, que corresponde a un pH límite de 7,40 determinado a 25°C. A pDs inferiores puede verse la concentración de cada una de las especies, en las que predomina el Gd^{+3} respecto de las otras dos. A un pD cercano al límite de precipitación éstas se vuelven comparables y a pDs superiores la concentración de las tres especies baja bruscamente.

Un cálculo idéntico en condiciones de operación normal y de control de reactividad para la sustitución del Xe indicaría pHs límite a 25°C superiores al anterior. Sin embargo, el pH de 7,40 no debe ser superado para evitar la precipitación del $Gd(OD)_3$ en el caso de realizarse una parada por inyección.

Los resultados obtenidos permiten concluir que el pH de operación de la CNE está dentro de las condiciones adecuadas de seguridad para impedir la precipitación del sólido, e incluso podría aumentarse en algunas décimas la cota superior del pH especificado sin riesgo de precipitación del Gd^{+3} por hidrólisis.

- 1.- R. Bates, "Determination of pH: Theory and Practice", J. Willey and sons, N.Y. 1964.
- 2.- C. Davies, "Ion Association", Butterworth, Washington, D.C., 1962.
- 3.- R. Garnsey and D.W. Ebdon, J. Am. Chem. Soc., 91, 50 (1969)..
- 4.- Handbook of Chemistry and Physics, 61st. edition, 1980-1981; CRC Press, Florida.
- 5.- Journal of Solution Chemistry, 7 (12), 901 (1984).
- 6.- H. Kakihana et al., Pure and Appl. Chem., 34, 49 (1972).
- 7.- Usherenko y Skorik, Russ. J. Inorg. Chem., 17, 1533 (1972).
- 8.- Baes y Mesmer "The Hydrolysis of Cations", J. Willey and sons, N.Y. 1976.
- 9.- E. Baumann, J. Inorg. Nucl. Chem., 42, 1705 (1980).
- 10.- Meloche y Vrátný, Anal.Chim. Acta, 20, 415 (1959).
- 11.- Moeller y Fogel, J. Am. Chem. Soc., 73, 4481 (1951).

47. NO ESTEQUIOMETRIA DE D_2 Y D_2 EN EL MODERADOR DE CNE: FORMACION DE D_2O_2 .

N.H. Piacquadío, I.A. Funai, M.A. Blesa, H. Rosales, N. Fernández y G.A. Urrutia.

En la práctica operativa de la CNE se agregan aproximadamente 20 litros PTN de O_2 por día para compensar la diferencia respecto de la relación estequiométrica necesaria para regenerar D_2O a partir de D_2 y O_2 en el recombinador del moderador.

Este fenómeno puede analizarse mediante hipótesis de I) desaparición de O_2 por corrosión del material estructural o reacción de oxidación de finos de resina en el seno de la fase líquida. II) formación de D_2O_2 y posterior desaparición por reacción con las resinas del sistema de purificación.

La dosis de radiación en el moderador puede estimarse en $1,8 \times 10^8$ Rad/h, en base a una potencia radiante total (radiación γ más neutrones) de 120 MW (100% de potencia) y un inventario del moderador incore de 240 Mg. Los productos moleculares de interés generados por la radiólisis del D_2O son O_2 , D_2 y D_2O_2 , cuyos rendimientos (G) se vinculan a través de:

$$1/2 G(D_2) = G(O_2) + 1/2 G(D_2O_2) \quad (1)$$

La transferencia (T) de productos moleculares hacia el gas de cobertura, es directamente proporcional a la concentración en la fase líquida de la especie transferida:

$$T(D_2) = K(D_2) [D_2] \quad (2)$$

$$T(O_2) = K(O_2) [O_2] \quad (3)$$

$$T(D_2O_2) = K(D_2O_2) [D_2O_2] = 0 \quad (K(D_2O_2) = 0) \quad (4)$$

Las transferencias ocurren en las interfases moderador-gas de cobertura ubicadas en cada uno de los ductos de alivio, en el enfriador (aquí existe un aporte de $23 \text{ cm}^3/\text{s}$ desde la línea principal) y en menor proporción, en los dispositivos para medición de nivel del moderador (Fig. 1).

El defecto de O_2 en el gas de cobertura se caracteriza por una diferencia (Δ) positiva:

$$\Delta = 1/2 T(D_2) - T(O_2) \quad (5)$$

Esta falta de oxidante en el gas de cobertura, se vincula a su vez con un consumo irreversible de especies potencialmente oxidantes (O_2 y/o D_2O_2), a través de la corrosión del material estructural y/o de la oxidación de materia orgánica. Cualquiera de estas posibles vías reducen la transferencia relativa de O_2 respecto de D_2 al gas de cobertura..

Si se llama:

A = pérdida de O_2 por reacciones de oxidación de material estructural y/u orgánico.

B = pérdida de D_2O_2 por reacción con las resinas del sistema de purificación.

O = pérdida de D_2 por reacciones.

$P(D_2)$, $P(O_2)$ y $P(D_2O_2)$ = Producción de D_2 , O_2 y D_2O_2 respectivamente.

en estado estacionario, las transferencias se vinculan con las producción según:

$$T(D_2) = K(D_2) [D_2] = P(D_2) \quad (6)$$

$$T(O_2) = K(O_2) [O_2] = P(O_2) - A \quad (7)$$

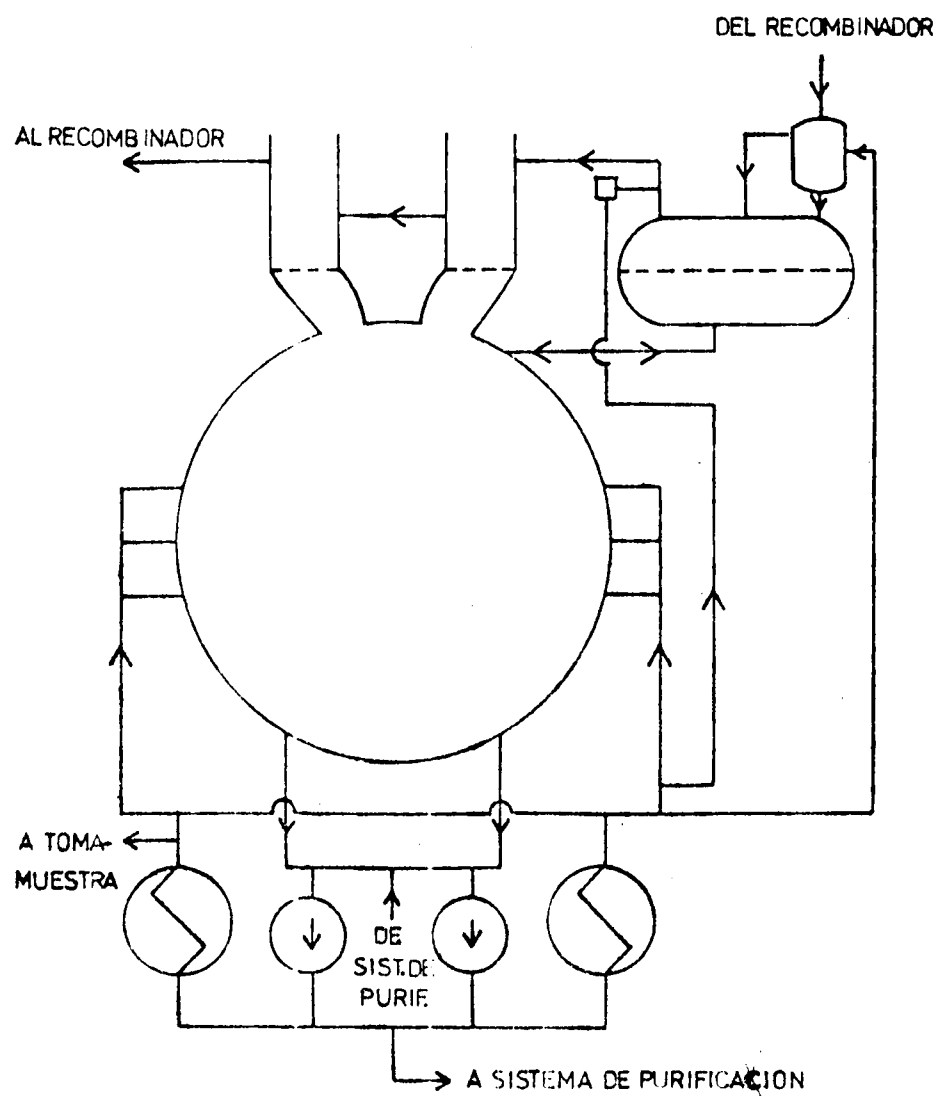


FIGURA 1

$$T(D_2O_2) = 0 = P(D_2O_2) - B \quad (8)$$

De aquí surge:

$$\Delta = 1/2 T(D_2) - T(O_2) = 1/2 P(D_2) - P(O_2) + A \quad (9)$$

Como $1/2 P(D_2) = P(O_2) + 1/2 P(D_2O_2)$ (en estado estacionario) y dado que la transferencia de D_2O_2 al gas de cobertura es nula:

$$\Delta = 1/2 P(D_2O_2) + A = (1/2 + A) \quad (10)$$

Si sólo se considera a la reacción de D_2O_2 con las resinas del sistema de limpieza del moderador, y dado que $\Delta \cong 1$ mol de O_2 /día.

$$B \cong 2 \text{ moles de } D_2O_2/\text{día} \quad (11)$$

Se puede estimar el correspondiente consumo de D_2O_2 :

$$\begin{aligned} B/Qsl &= [D_2O_2] \text{ entrada} - [D_2O_2] \text{ salida} \cong \\ &\cong \frac{2 \text{ moles } D_2O_2/\text{día}}{630 \text{ T/día}} = 3,2 \times 10^{-3} \text{ mol } D_2O_2/T = \\ &= 115 \text{ ppb } D_2O_2 \end{aligned} \quad (12)$$

donde:

Qsl = caudal del sistema de limpieza = 7,3 kg/s =

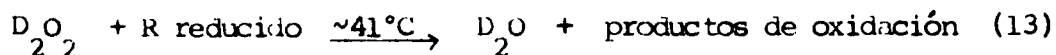
= 26,3 T/h ~ 630 T/día

$[D_2O_2]$ entrada = concentración a la entrada del sistema de limpieza.

$[D_2O_2]$ salida = concentración a la salida del sistema de limpieza.

La hipótesis de un consumo de D_2O_2 de 115 ppb supone considerar como reacción más probable a la de D_2O_2 con la resina. Existen estudios de laboratorio que avalan este tipo de reactividad (1,2,3). La comprobación experimental en las condiciones de operación, se realizó a través de la medida de $[D_2O_2]$ en muestras de moderador tomadas antes y después del flujo por el sistema de limpieza. Se utilizó un método espectrofotométrico de determinación de D_2O_2 , que consiste esencialmente en la medida de la absorbancia debida a la fenolftaleína generada catalíticamente por oxidación de fenolftalina (4). En la Figura 2 se muestra un ejemplo de la curva de calibración, junto con los resultados obtenidos sobre diluciones de las muestras en estudio (5). El consumo de D_2O_2 (~ 1200 ppb) supera ampliamente el esperado según estimación (12). La diferencia en concentraciones, no puede atribuirse en modo alguno a la descomposición del D_2O_2 en la cañería (salida del D_2O desde el moderador hacia el sistema de limpieza), ya que la temperatura es de $70^\circ C$, el tiempo de residencia antes del enfriador del sistema de limpieza es de aproximadamente 70 segundos y la constante de descomposición del D_2O_2 es inferior a $7,5 \times 10^{-6} s^{-1}$ (6). Por otra parte, un efecto catalítico para la descomposición de D_2O_2 en la cañería, no tiene influencia debido a que la transferencia del D_2O_2 hacia la superficie del caño no es suficientemente rápida.

Por consiguiente, el relativamente alto consumo de D_2O_2 se origina en la superposición de dos procesos. Debe tenerse en cuenta, por un lado, la oxidación de la resina (R) según:

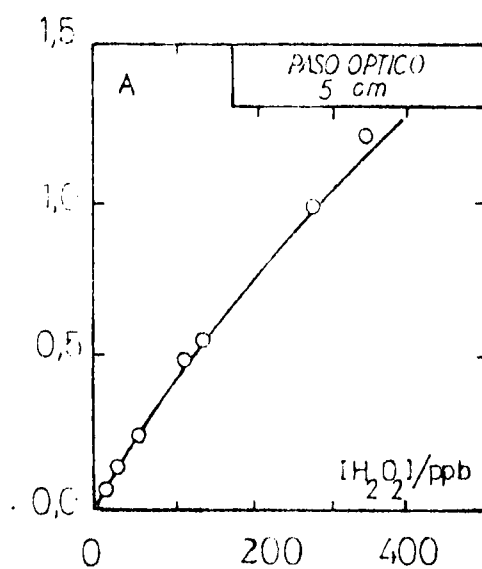
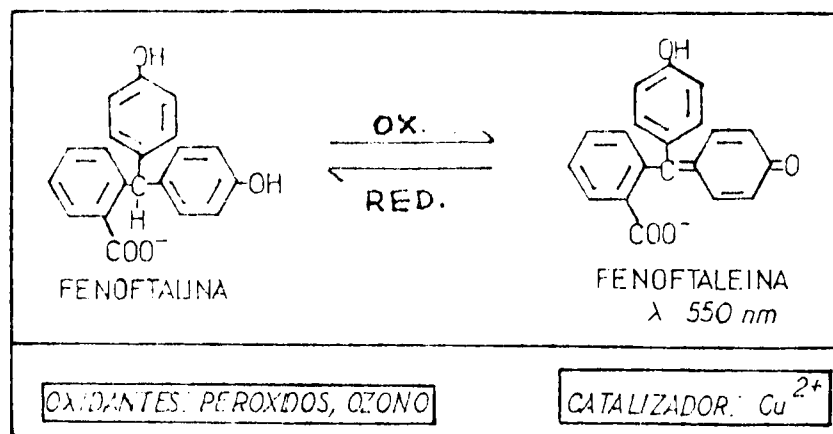


y por otro, un consumo de D_2O_2 que no elimina oxidante del sistema, según:



favorecida por la probable catálisis de descomposición que produciría la resina. La catálisis por la presencia de resina en la descomposición térmica del H_2O_2 fue comprobada en ensayos de laboratorio a $45^\circ C$.

ANALISIS DE PEROXIDOS



FECHA DET D_2O_2	(D_2O_2) ENTRADA/PPB	(D_2O_2) SALIDA/PPB
27/8/86	2300	1140
28/8/86	2230	1160
29/8/86	2280	1120
COLUMNA DE PURIFICACIÓN N° 1		MODERADOR C.N.E.

FIGURA 2

La dilucidación del problema planteado continuará con la medida del total de los oxidantes:

$$X = \left\{ \left[D_2O_2 \right] + 1/2 \left[O_2 \right] \right\} \text{ entrada} - \left\{ \left[D_2O_2 \right] + 1/2 \left[O_2 \right] \right\} \text{ salida} \quad (15)$$

y únicamente si X es nulo, podrá descartarse la incidencia de la oxidación de las resinas con D_2O_2 y poner a prueba las otras posibilidades.

- 1.- H. Matsuzuru, M. Toshiyuki, A. Yamanaka y N. Moriyama. JAEI I-M-82-087 (1982).
- 2.- T. Asada. J.P. Patent Document 58-71483/A (1983).
- 3.- S.C. Lee. Informe Savannah River Lab. DP-1594. Du Pont de Nemours (1981).
- 4.- N.H. Piacquadio e I.A. Funai. Informe Técnico DQR. E/5/85 (16-12-85).
- 5.- N.H. Piacquadio e I.A. Funai. Informe Técnico DQR-E/2/86 (7-2-86).
- 6.- C.J. Hochanadel. ORNL CF 56-11-54 (nov. 1956).

48. ESTUDIOS SOBRE RELLENO DE LA COLUMNA DE ENRIQUECIMIENTO DE D_2O
EN CNE Y LOS ÓXIDOS DESPRENDIDOS

M. Villegas, R. Larotonda, R. Fiorini, N.H. Piacquadío y R. Saínz

Para el análisis del problema de desprendimiento de óxidos en la columna de enriquecimiento de D_2O en CNE se dispone de variada evidencia respecto de la presencia de impurezas en el sistema:

- I.- Alta conductividad y bajo pH en la calota del evaporador de cola.
- II.- Presencia de cobre en calota.
- III.- Especies no volátiles provenientes del arrastre de líquido en el evaporador de alimentación.
- IV.- Especies volátiles del tipo amoníaco y dióxido de carbono en alimentación provenientes del procesamiento de los sistemas de recuperación de vapor de D_2O .
- V.- Presencia de materia orgánica en los mismos.

Se pueden hacer por lo tanto, diversas hipótesis sobre las causas que generaron este fenómeno, por ejemplo:

- A.- Disolución de la cubierta de óxidos.
- B.- Corrosión generalizada.
- C.- Ataque localizado.
- D.- Falla de adherencia en la cubierta de óxidos.

Teniendo en cuenta que el relleno de la columna es el tipo Sulzer CY¹ de tela metálica de aleación de cobre con preoxidación de la superficie, es necesario conocer la composición química del medio en contacto y su tenor de agresividad.

Desde el punto de vista operativo las impurezas que disuelven el óxido de cobre o que afectan la humectabilidad del relleno se admiten en muy pequeñas cantidades, no debiendo exceder los siguientes límites la alimentación:¹

TABLA 1

Especificaciones operativas en alimentación

Nitrato	< 1 ppm
ácido bórico	< 1 ppm
cloruros	< 1 ppm
aminas y amoníaco	< 1 ppm y 40 ppm (horas/semana).
7 < pH	< 10
conductividad	< 3 mhos/cm
aceite	< 0

Química del medio

Los resultados de la aplicación del programa desarrollado² para hallar la distribución de especies químicas en la columna, considerando las posibles entradas dentro de estas especificaciones, se muestran en las Figuras 1, 2 y 3.

Entre otras, pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- Las especies volátiles se concentran entre el primer y segundo o tercer plato teórico asociados a la parte superior de la primer

etapa de la columna.

Su concentración permanece aproximadamente constante en el resto de la misma para decaer luego de la etapa de alimentación. Esta disminución es mayor cuanto menor sea su capacidad de hidrólisis.

- Respecto del amoníaco en las concentraciones permitidas en operación normal o durante transientes, su concentración se mantiene siempre menor que 10^{-2} M. A mayor dilución aumenta su concentración relativa en las últimas etapas en razón de su mayor hidrólisis en fase líquida.

La presencia de CO_2 en cantidades posibles no modifica sustancialmente su distribución.

La presencia de un anión de ácido fuerte hace que la concentración de la base se eleve en la zona de calota, siendo menor en el resto de la columna.

- Los aniones y cationes no volátiles se mantienen en concentraciones constantes a lo largo de las etapas inferiores a la alimentación y se concentran en calota.

Por lo tanto no puede definirse una zona químicamente agresiva respecto de una disolución generalizada de los óxidos según los gráficos de equilibrio de la Figura 4.

Microscopía de barrido y otras técnicas experimentales

Aspectos de la observación con microscopio electrónico de barrido de trozos del relleno provenientes de la zona afectada se muestran en las Figuras 5, 6 y 7. Corresponden a cortes transversales de alambres obtenidos por la técnica de inclusión. Se distingue en ellas el óxido depositado sobre el material base.

En la micrografía de la Figura 5 se observan además de las fisuras que atraviesan el espesor del óxido, fisuras en la zona de interfase metal-óxido paralelas a la misma.

En la Figura 6 se evidencia que algunas fisuras han penetrado en el material base.

Estas fisuras sugieren la existencia de ataque químico por penetración del reactivo. Este ataque no es generalizado, sino que es permitido por la porosidad de la capa de óxido, tal como se muestra en la Figura 7, que favorece la entrada del medio aún hasta la interfase con el metal.

El posterior desprendimiento de estos segmentos entre fisuras sería el responsable de los problemas mencionados.

El medio agresivo puede estar constituido por la especie complejante-por ejemplo amoníaco-y una especie oxidante, aunque sus concentraciones no alcancen para una disolución masiva.

El análisis de los óxidos desprendidos por difracción de rayos X indica la presencia de óxido cúprico, cuproso y cobre metálico.

Micrografías de estos óxidos que se muestran en las Figuras 8 y 9 confirman la presencia de especies oxidadas y reducidas.

Estas estructuras diferentes determinan discontinuidades en el depósito.

Es probable además que el ataque se vea cinéticamente favorecido en las etapas superiores por la mayor temperatura.

Existe evidencia experimental³ que indica que la velocidad de disolución de cobre en presencia de amoníaco y un oxidante se duplica aproximadamente entre 60 y 70 °C.

Como pronóstico para CNE, es posible que estos desprendimientos disminuyan con el tiempo, en función de un extremo cuidado de las condiciones químicas del agua procesada.

El criterio actual de la Central es operar la columna dentro de límites sensiblemente menores de impurezas en la alimentación que las especificadas originalmente.

- 1.- Manual de Operación de la Central Nuclear Embalse.
- 2.- Relación entre Distribución de Especies Químicas en la Columna de Enriquecimiento de agua pesada en CNE y Ataque al Relleno de la Misma.
N.H. Piacquadío, M. Fiszner, R. Fiorini, M. Chocrón, R. Saínz y G.A. Urrutia.
XIV Reunión Científica AATN, Córdoba 1986.
- 3.- N.H. Piacquadío y M.A. Blesa, Polyhedron 1 N^o 5, 437, 1982.

FIGURA 1
Distribución de impurezas y pH

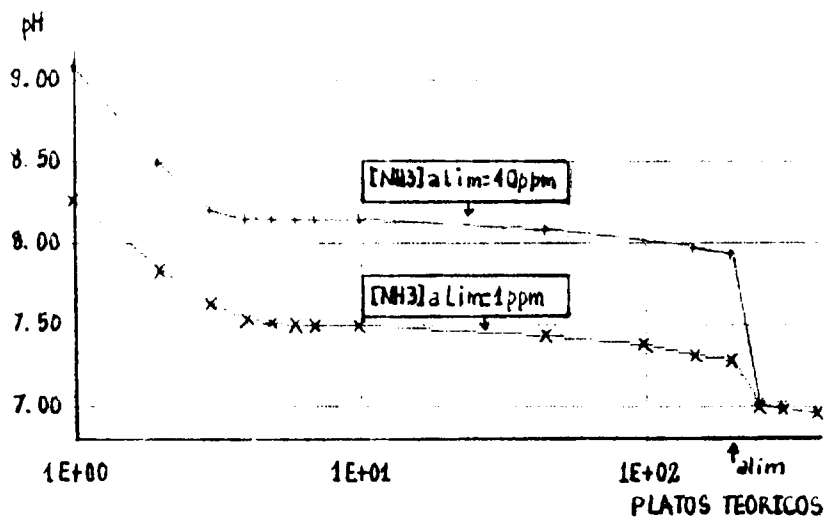
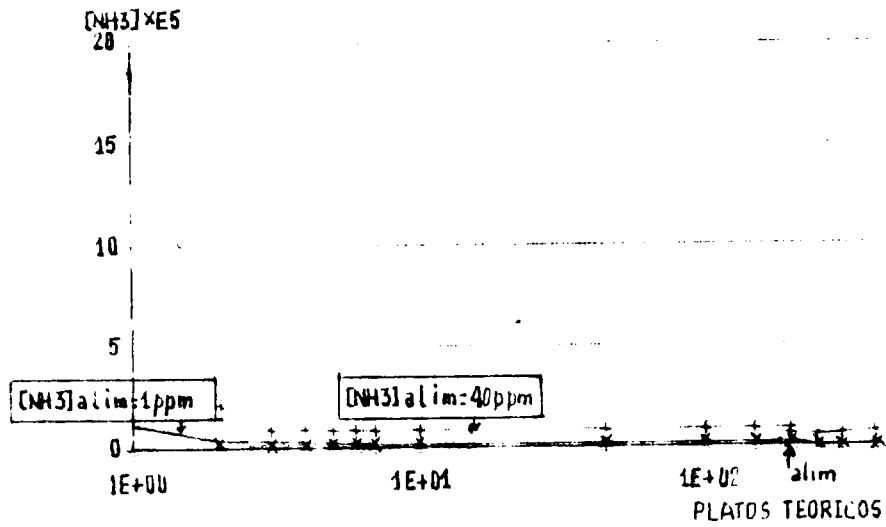


FIGURA 2

Distribución de impurezas y pH

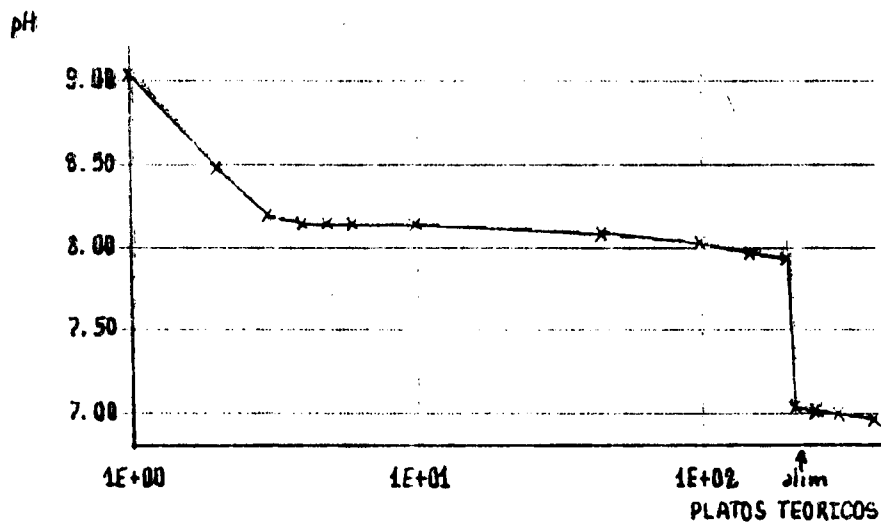
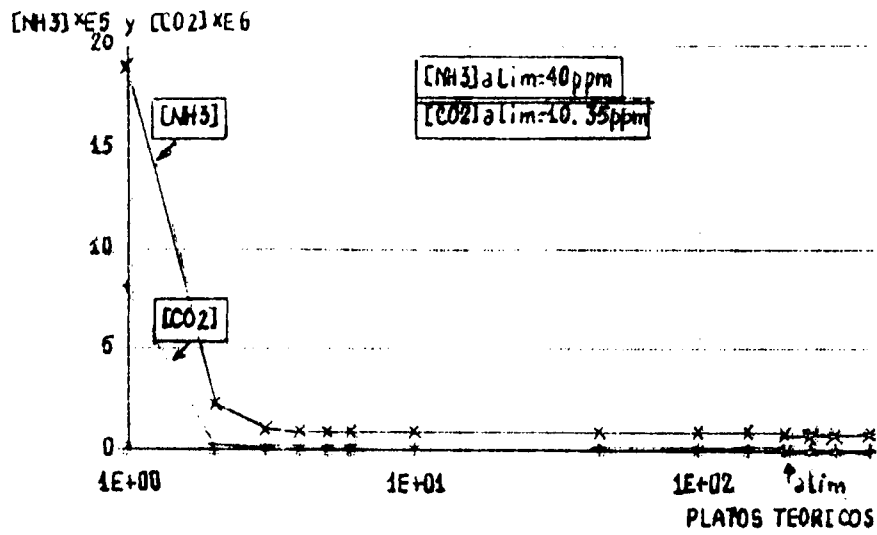


FIGURA 3
Distribución de impurezas y pH

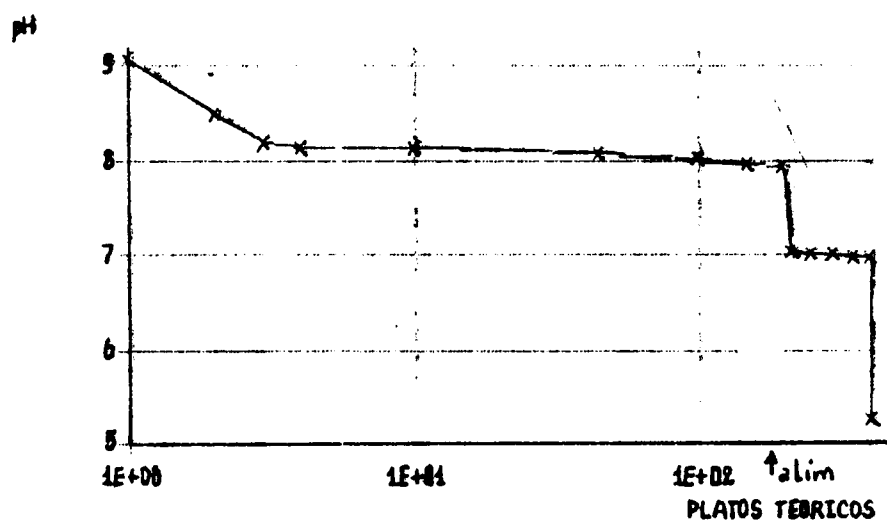
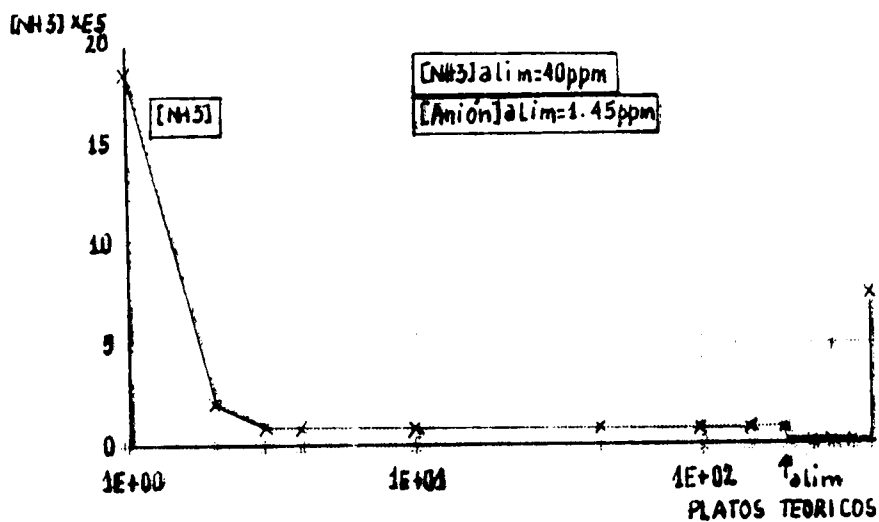
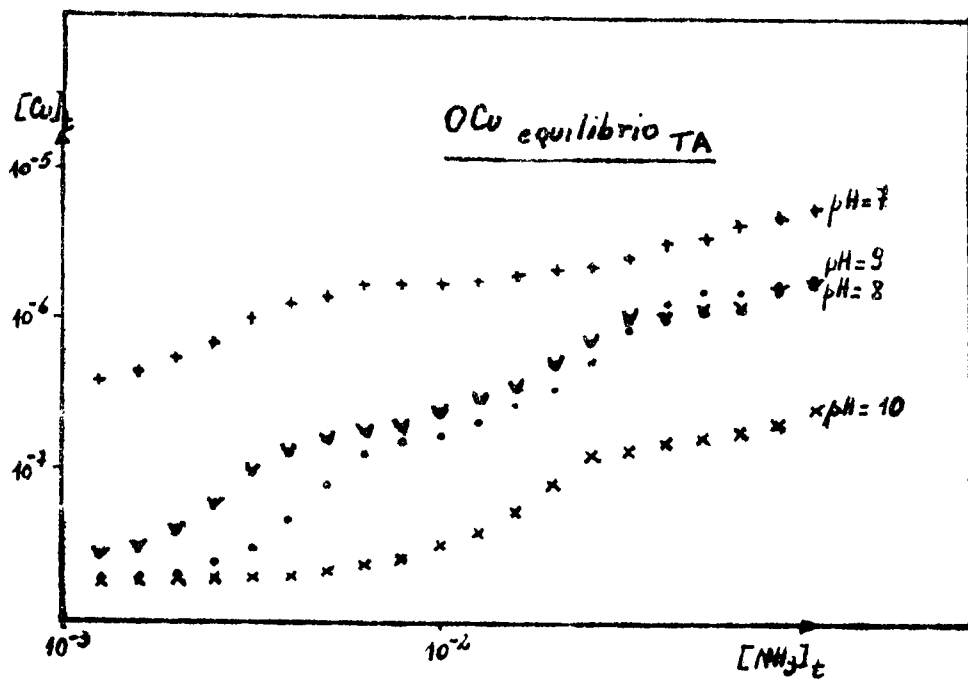
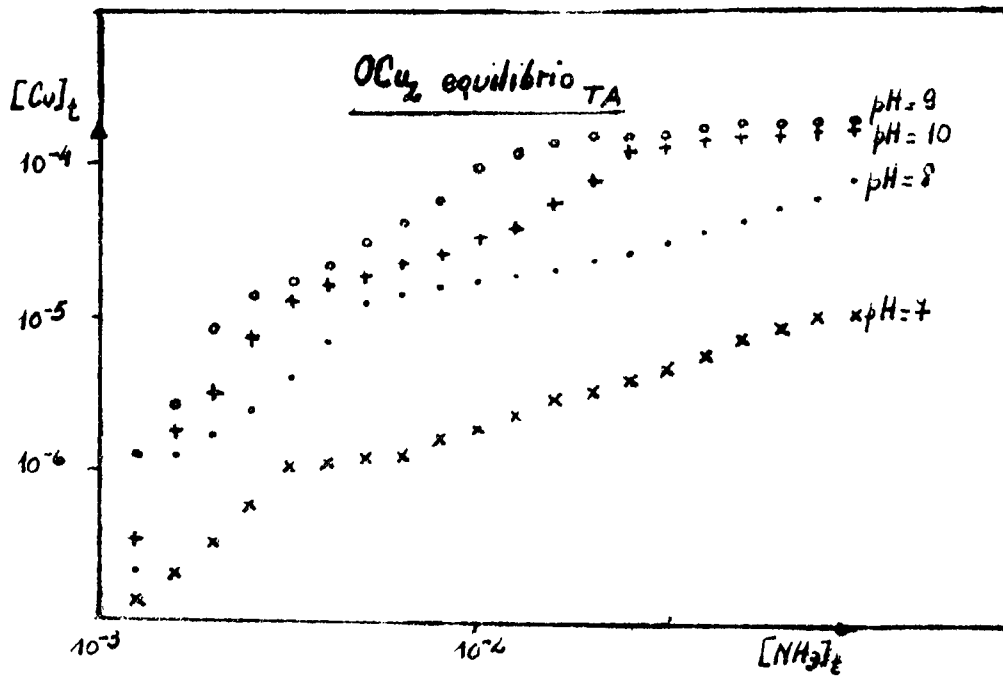


FIGURA 4

Disolución de cobre en función de la concentración de NH_3



Equilibrios considerados:
 I- Ionización del óxido
 II- Hidrólisis del catión
 III- Hidrólisis del ligando
 IV- Complejación

FIGURA 5

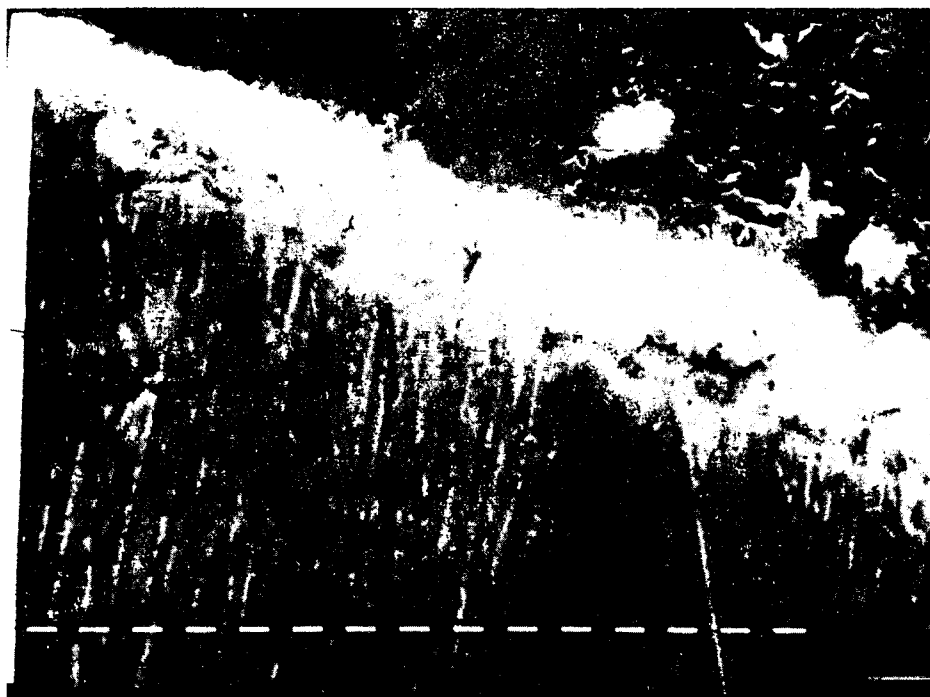


FIGURA 6

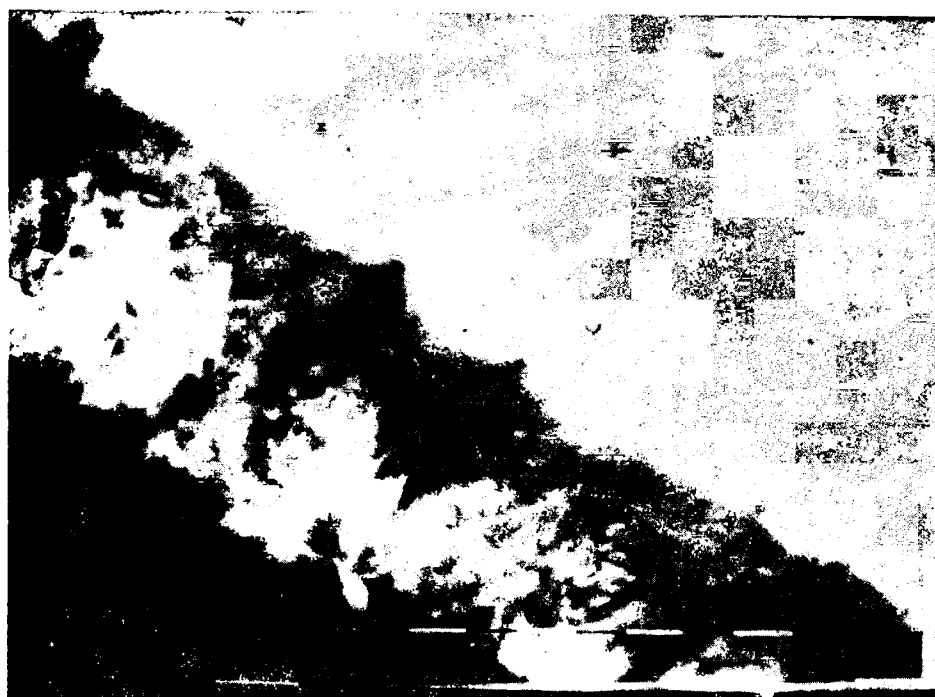
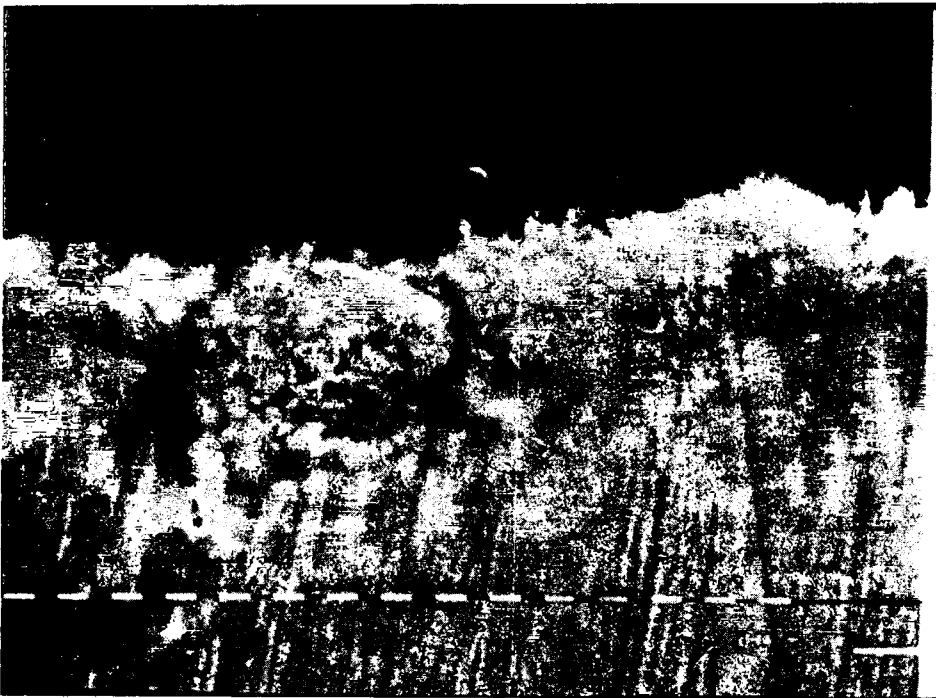


FIGURA 7



49. ENSAYO DE UN SISTEMA EN ESCALA PLANTA PILOTO PARA LA RETENCION DE ^{14}C EN LA CNA II.

D. Gómez, E. Rozenwasser y R. Fernández Prini

Introducción

En los reactores nucleares tipo HWR se origina ^{14}C por interacción entre el flujo neutrónico y el ^{17}O presente en el agua pesada. Al desgasificar el sistema el ^{14}C se halla formando parte de una mezcla gaseosa compuesta por ^{14}CO , $^{14}\text{CO}_4$ y $^{14}\text{CO}_2$, la cual normalmente llega a la atmósfera por la chimenea.

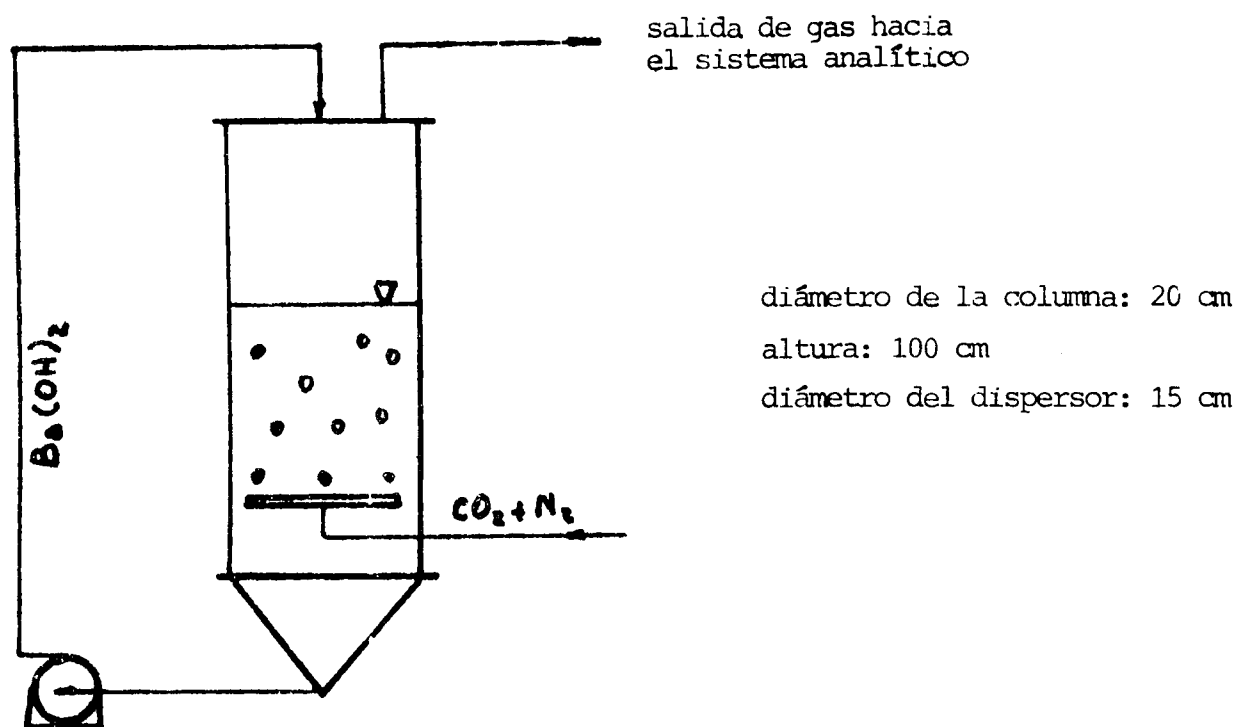
Para la futura CNA II se plantea la retención del ^{14}C con una eficiencia superior al 99%.

Como la mejor forma de retener C de compuestos gaseosos, es convertirlos en CO_2 y precipitarlo en soluciones alcalinas, se prevee una etapa anterior a la retención, donde por medio de un catalizador se convierten todos los compuestos de C en CO_2 .

Por ensayos realizados en laboratorio conocemos que utilizando una columna burbujeadora que contiene una solución saturada de hidróxido de bario y bajo ciertas condiciones fluidodinámicas y fisicoquímicas es posible alcanzar eficiencias de retención de CO_2 superiores al 99%.

En este trabajo se llevan a cabo ensayos en planta piloto, en escala 1:1 con el que se prevee será el sistema final, de una columna de retención de CO_2 como se ilustra en la Figura.

La columna tiene facilidad de dispersar el gas por medio de un plato perforado o dispersar el líquido por medio de una tobera. Los dos sistemas pueden funcionar simultáneamente si se lo considera necesario.



El sistema analítico está compuesto por otra columna de burbujeo, pero de menor tamaño, conteniendo solución de hidróxido de bario valorada. Por titulación es posible calcular el número de radicales oxhidrilo consumidos por el pasaje de CO_2 no retenido en la columna principal y de allí calcular su eficiencia de retención con un error aproximado del 0,1%.

Los sistemas ensayados fueron los siguientes:

1).- Sistema de dispersión del gas

En este caso se ensayaron sistemáticamente las siguientes variables:

concentración de CO_2 en corriente de N_2 : 6-60 vpm

caudal: 0,8 - 10 Nm^3/h

diámetro de poro del dispersor: 0,2 - 0,5 mm

columna líquida sobre el plato dispersor: 10 - 45 cm

En todos los casos el caudal de líquido fue del orden de 100 l/h.

En estos ensayos pudo observarse que la eficiencia de retención no dependía de la concentración de CO_2 , por lo menos en el rango ensayado.

Pudo constatarse que en todo el rango de caudales de gas ensayados la eficiencia de retención puede superar el 99%, si el resto de los parámetros se ubica en las mejores condiciones.

En cuanto al diámetro de poro, la eficiencia de retención disminuye a medida que aumenta el tamaño del poro, ya que con ello aumenta el tamaño de burbuja, lo cual provoca menor turbulencia y aumento de la resistencia a la difusión del CO_2 dentro de la burbuja.

La eficiencia de retención aumenta con la altura de solución sobre el dispersor, ya que aumenta el tiempo de residencia de las burbujas, hasta que se alcanza una altura límite, a partir de la cual nuevos incrementos no alteran la eficiencia de retención.

En suma, dispersando el gas en la forma indicada es posible obtener eficiencias de retención superiores al 99%.

2).- Sistema de dispersión del líquido

En este caso se dispersa el líquido por medio de una tobera en la corriente gaseosa ascendente.

Se midió la eficiencia de retención en función de las siguientes variables:

caudal de líquido: 50-350 l/h

caudal de gas: 1,3 -10 Nm^3/h

distancia tobera-entrada de gas: 12-30 cm

Se pudo comprobar que la eficiencia de absorción para este sistema aumenta con el caudal de líquido y con el caudal de gas, por lo menos en los rangos ensayados, ya que en ambos casos aumenta la probabili-

dad de colisión entre una gota de solución y las moléculas de CO_2 que ascienden en la corriente gaseosa.

En cuanto a la relación entre la distancia tobera-entrada de gas a la columna y la eficiencia de absorción, ésta aumenta inicialmente al incrementarse dicha separación, alcanza un máximo y luego comienza a disminuir.

Como conclusión, con este sistema, combinando las más favorables condiciones de caudales de líquido y de gas y de distancia tobera-gas de entrada, sólo se pueden alcanzar eficiencias de retención del orden de 98%.

3).- Sistema de dispersión simultánea del líquido y del gas

En este caso se realizaron distintas experiencias utilizando simultáneamente la tobera dispersora del líquido y el burbujeador dispersor de gas. Como resultado se ha observado que la retención del sistema combinado ha demostrado ser inferior a la que cabría esperar en la acción simultánea de los sistemas, que por separado han brindado eficiencias de retención superiores al 90%, por tanto la eficiencia del sistema combinado debería usualmente ser de 99% o superior. Pero en la práctica la acción de la tobera no incrementa significativamente la eficiencia de absorción alcanzada con la dispersión del gas, especialmente si esta supera el 90%. Esto podría atribuirse al hecho de que la eficiencia de la tobera depende fuertemente de la turbulencia del gas ascendente, y este gas luego de atravesar la capa líquida que se halla sobre el burbujeador pierde su turbulencia y asciende en flujo laminar, por lo cual la eficiencia de la tobera disminuye grandemente.

4).- Sistema de retención del sólido formado

También se diseñó y construyó, en escala 1:1, un sedimentador

para retener las partículas de carbonato de bario formadas en la columna de absorción. Esta es una operación importante ya que hace a la retención de partículas activas y condiciona su posterior manipulación y almacenamiento.

Por ensayos de filtración previos pudo constatarase que alrededor del 90% de las partículas de carbonato de bario generadas era de diámetro superior a los 5 μ m, y que un 5% tenía diámetro inferior a 1 μ m.

Después de los ensayos correspondientes se verificó que la eficiencia de retención de las partículas que ingresan a este equipo es superior al 99%, lo cual puede catalogarse como ampliamente satisfactorio.

También pudo constatarase que los barros formados son fácilmente removibles aún luego de largos períodos (30 días) de digestión.

Conclusiones

Por medio de este trabajo se han podido ensayar una columna de absorción y un sedimentador, diseñados y contruídos en el Departamento Química de Reactores, para retener el C que ingresa al sistema como CO_2 . Se ha demostrado que en ambos equipos la eficiencia de retención, primero absorbiendo el CO_2 en una solución de hidróxido de bario y luego sedimentando las partículas de carbonato de bario formadas, es superior al 99% en cada uno de ellos si son operados dentro de los parámetros más convenientes para tal fin.

Por último, los barros formados en el sedimentador han demostrado cierta facilidad para ser removidos, lo cual facilita su posterior tratamiento para su traslado y almacenaje.

APENDICE

PERSONAL DEL DEPARTAMENTO

A.- Investigadores

ALI, S.P.

ALVAREZ, J.L.

BARBERO, J.A.

BAUMGARTNER, E.C.

BIANCHI, H.L.

BLESA, M.A.

(Jefe de División "Control Químico")

BORGHI, E.B.

CORTI, H.R.

CROVETTO, R.

CHOCRON, M.

DE BIASI, M.M.

FERNANDEZ PRINI, R.J.

(Jefe de División Fisicoquímica de
Moderador y Refrigerante)

FISZNER, M.H.

FUNAI, I.A.

GARCIA RODENAS, L.A.

GENTILI, N.S.

GOMEZ, D.G.

IGLESIAS, A.M.

JAPAS, M.L.

JIMENEZ REBAGLIATI, R.A.

KRIKSCIKAS DE BLANCO, E.E.

LARIA, D.H.

LIBERMAN, S.J.

(Jefe de División "Química Bajo Radiación")

MAROTO, A.J.G.

(Jefe de Departamento)

MIJALCHIK, M.

MORANDO, P.J.

OLMEDO, A.M.

OSEMBERG, G.

PASSAGGIO, S.I.

PIACQUADIO, N.H.

REGAZZONI, A.E.

REARTES, G.B.

ROZENBERG DE PATTIN, C.

ROZENWASSER, E.D.

SCHULMAN, P.

URRUTIA, G.A.

VILLEGAS, M.

(Jefe de División "Servicios a Centrales
Nucleares)

B.- Investigadores Visitantes

Dr. Wilhelm	Kernforschungszentrum, Karlsruhe, Alemania Federal.
Dr. Schneider	Kraftwerk Union -Erlangen Alemania Federal.
Dr. Lesser Blum	Departamento de Física-Univer- sidad de Puerto Rico-Río Pie- dras. Puerto Rico.
Dr. B. Le Neindre	CNRS-Francia.
Dr. David Schifrin	Chemistry Department. The Univer- sity of Southampton-Inglaterra.
Dr. Robert Wood	Department of Chemistry-Univer- sity of Delaware-Newark- U.S.A.
Dr. Carlos D'Alkaine	Grupo de Electroquímica, Depart- amento de Química-Universidad de Sao Carlos-Brasil.
Dra. Silvia Braslavsky	Max-Planck Institut fur Strahlen- chemie-Alemania Federal.

C.- Becarios

BRUYERE, V.I. (CIC)

CARRASCO MANTARI, J. (IPEN)

D.- Técnicos

FERREIRA, G.E.

HELZEL GARCIA, L.J.

LAROTONDA, R.M.

LUCERO, J.R.

MARINOVICH, H.A.

POSADA, E.A.

RIESGO, J.G.

ROMAGNOLO, J.N.

E.- Asistentes de Laboratorio

COSTAS, S.R.

KRUGER, G.M.

MENA DE ORELLANO, O.B.

STEVANI, H.D.

F.- Secretarias

GANCEDO, H.Z.

STEINER, S.E.

PUBLICACIONES DEL DEPARTAMENTO

A.- Trabajos publicados o aceptados durante el período 1985-1986

- V.I.E. Bruyere y M.A. Blesa.
"Acidic and Reductive Dissolution of Magnetite in Aqueous Sulfuric Acid: Site Binding Model and Experimental Results".
J. Electroanal. Chem., 182, 141 (1985).
- M.A. Blesa, E. Baumgartner, R. Larotonda y A.J.G. Maroto.
"Heterogeneous Oxidation of Hydrazine by Barium Chromate".
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 81, 113 (1985).
- M.A. Blesa, E.H. Rueda y R.L. Grassi.
"Adsorption and Dissolution in the System Goethite/Aqueous EDTA".
J. Colloid Interface Sci., 106, 243 (1985).
- E.K. de Blanco, M.A. Blesa, y S.J. Liberman.
"Comments on the Mechanism of the Phase Transformation"
Akaganeite-Haematite in Hydrothermal Solutions".
Reactivity Solids, 1, 189 (1986).
- M.A. Blesa, N.M. Figliolia, A.J.G. Maroto, S.I. Passaggio y G.E. Rigotti.
"Hydrous Zirconium Dioxide: Interfacial Properties, the Formation of Monodisperse Spherical Particles, and its Crystallization at High Temperature".
J. Materials Sci., 20, 4601 (1985).
- M.A. Blesa, V.I.E. Bruyere, A.J.G. Maroto y A.E. Regazzoni.
"Transferencia Electrónica Interfacial en la Disolución de Óxidos que Contienen Fe(III)".
Anales Asoc., Quím. Arg., 73, 39 (1985).
- M.A. Blesa y A.J.G. Maroto.
"The Nature of Reactive Sites in the Dissolution of Metal Oxides by Acid Chelating Agents in Aqueous Solutions".
en Reactivity of Solids", editado por P. Barret y L.C. Dufour, Elsevier, Amsterdam (1985), pág. 529.
- M.A. Blesa, E. Sileo, M. García Posse, H. Herrera y P.J. Morando.
"Thermal Decomposition of Several Related $M_n(Fe(CN)_5)_m \cdot x H_2O$ ".
Thermochim. Acta 92, 835 (1985).
- E. Baumgartner, S.G. Bertolotti, C.J. Cosa, H.E. Gsponer, M. Hamity y C.M. Previtali.
"The Interaction of Methylviologens with Anionic Polyelectrolites. Study by a Fluorescence Quenching Method".
Journal of Colloid and Int. Science, en prensa.

- R. Fernández Prini y R. Crovetto.
"A Critical Evaluation of the Solubility of Simple Inorganic Gases in Water at High Temperature".
Amer. Institute Chem. Eng. (AIChE) Journal, 31 513 (1985).
- R. Fernández Prini, R. Crovetto y N. Gentili.
"Solubilidad de Gases no Polares en Etilenglicol".
An. Asoc. Quím. Arg., número en homenaje al Prof. H. Schumacher, 73, 31 (1985).
- M. Blesa, E. Borghi, R. Fernández Prini y J. Olabe.
"The Influence of Cationic Polyelectrolytes on the Kinetics and Equilibria in Pentacyanoligandoferrate(II) Systems".
J. Chem. Soc. Faraday I, 81, 3021 (1985).
- R. Fernández Prini, R. Crovetto, M.L. Japas y D.H. Iarúa,
"Thermodynamics of Dissolution of Simple Gases in Water".
Acc. Chem. Res., 18 207 (1985).
- M.L. Japas y E.U. Franck.
"High Pressure Phase Equilibria and PVT-Data of the Water-Nitrogen System to 673 K and 250 MPa".
Ber. Bunsenge Phys. Chem. 89, 793 (1985).
- M.L. Japas, y E.U. Franck.
"High Pressure Phase Equilibria and PVT-Data of the Water-Oxygen System Including Water-Air to 673 K and 250 MPa".
Ber. Bunsenge Phys. Chem. 89, 1268 (1985).
- M.A. Blesa, A.J.G. Maroto y P.J. Morando.
"The Dissolution of Cobalt Ferrites by Thioglycolic Acid".
J. Chem.; Soc. Faraday Trans. I, 82 (1986) 2345.
- S.P. Alf, R. Jiménez Rebagliati y S.J. Liberman.
"Filtración Magnética de Suspensiones Acuóneas de Magnetitas Monodispersas".
Anales de la Asociación Química Argentina (en prensa).
- M.A. Blesa, M. Mijalchik, M. Villegas y G. Rigotti.
"The Transformation to Magnetite of Akaganeite Suspended in Aqueous Hydrazine Solutions".
React. Solids, 2 (1986) 85.
- M.A. Blesa y A.J.G. Maroto.
"Dissolution of Metal Oxides".
J. Chim. Phys. En prensa.
- A.M. Olmedo, M. Villegas, M.A. Blesa y E.A. García.
Caracterización Mediante SEM y XPS de Óxidos de Hierro Crecidos Hidrotermicamente Sobre Hierro y Acero Inoxidable".
Proc. 1º Simposio Franco Argentino en Ciencia de los Materiales, Mar del Plata, pág. 153 1986.

- E. Baumgartner, L.J. Helzel García y R.M. Larotonda.
"A Simple Modification of the Gas Burette, Specially Suitable for Kinetic Applications".
Journal of Chemical Education 63, 907 (1986).
- "Uso de Polielectrolitos para el Tratamiento de Aguas de Caldera. Inhibición de la Precipitación de Oxidos de Hierro".
Agua 42, 49 (1986).
- R. Fernández Prini y M.L. Japas.
"Application of a Hard-Sphere Perturbation Equation to Calculate the Heat Capacity of Argon in Water Over a Wide Temperature Range".
J. Phys. Chem., 90, 1395 (1986).
- H. Corti y R. Fernández Prini.
"Cluster Theory Applied to Aqueous (2:2) Electrolytes Over a Wide Concentration Range: Osmotic Coefficients, Association and Redissociation".
J. Chem. Faraday I, 82 921 (1986).
- M.A. Blesa, A.E. Regazzoni y A.J.G. Maroto.
"Reactions of Metal Oxides with Aqueous Solutions and External and Internal Surfaces of Metal Oxides".
Ed. J.L. Dufour y J. Nowotny, Trans. Tech. Pub. (en prensa).
- J. Alvarez, R. Crovetto y R. Fernández Prini.
"The Solubility of Gases in Water in Water Over a Wide Temperature Range, Steam and Water".
"The Properties of Steam"., Ed.V./V/Sytchov y A.A. Aleksandrov, Mir, Moscú, 1986.
- R. Fernández Prini y M.L. Japas.
"Sphericalization of the Potential of Interaction of Anisotropic Molecules with Spherical Particles".
J. Chem. Phys.; 85, 2951 (1986).
- H.R. Corti.
"Prediction of Activity Coefficients in Aqueous Electrolytes Mixtures Using the Mean Spherical Approximation".
J. Phys. Chem. en prensa.
- S.P. Alí, R.E. Cosentino, R. Jiménez Rebagliati, S.J. Liberman y A.J.G. Maroto.
"Estudio de la Retención de Oxidos en los Filtros TA de la CNA I con un Circuito Experimental Para Usos Múltiples".
Actas de la XII Reunión Científica de la AATN. pág. 20-24.
- J. Cesario, R. Manzi, N. Piacquadio y G. Urnutia.
"Interpretación de las Relaciones de Concentración de Volátiles en los Generadores de Vapor de CNA I en Función de Potencia de Operación del Reactor".
Actas de la XII Reunión Científica de la AATN. pág. 55-62.

- A.M. Olmedo, P.J. Morando, M. Villegas, M.A. Blesa, A.J.G. Maroto y H.A. Marinovich.
"Limpieza Química de Generadores de Vapor: Un Desafío Próximo?".
Actas de la XII Reunión Científica de la AATN. pág. 63-67.
- A.M. Olmedo, M. Villegas, P.J. Morando, J. Romagnolo, H. Marinovich M.A. Blesa y A.J.G. Maroto.
"Ensayos de Calificación de Procedimientos de Limpieza Química de Generadores de Vapor".
Actas de la XII Reunión Científica de la AATN. pág. 68-74.
- S. Alf, L. García Ródenas, M. Grimaux, A. Iglesias, R. Jiménez Rebagliati, A.J.G. Maroto, N. Piacquadío, D. Scopetta, G. Urrutia y M. Villegas.
"Transporte de Productos de Corrosión en el Sistema Secundario de la CNA Durante Transientes Operacionales".
Actas de la XII Reunión Científica de la AATN. pág. 121-131.
- M.A. Blesa, H.A. Marinovich, E. Baumgartner y A.J.G. Maroto.
"The Mechanism of Dissolution of Magnetite by Oxalic Acid Ferrous Ion in Solution".
Inorg. Chem. (en prensa).
- R. Cosentino y H.R. Corti.
"Desarrollo de Empaquetaduras de Alta Presión para la Máquina de Recambio de Elementos Combustibles de la CNA I".
Actas de la XII Reunión Científica de la AATN. pág. 171-174.
- N.H. Piacquadío y O. Agatiello.
"Detección y Cuantificación de Entradas de Aire en el Circuito Primario de CNA I".
Actas de la XII Reunión Científica de la AATN. pág. 175-182.
- A.A. Klekl, O. Agatiello, L.J. Halzel García, G.A. Urrutia, J.G. Riesgo, M.A. Blesa, A.J.G. Maroto, A.E. Regazzoni y M. Villegas.
"El Comportamiento de los Productos de Corrosión Coloidales del Circuito Primario de la CNA I".
Actas de la XII Reunión Científica de la AATN. pág. 188-192.
- L. García Ródenas, R. Fernández Prini y S.J. Liberman.
"Radiólisis de Soluciones Acuosas de Nitrato de Gadolinio".
Actas de la XII Reunión Científica de la AATN. pág. 198-202.
- E.K. de Blanco y R. Fernández Prini.
"Equilibrios de Intercambio Borato-Hidroxilo en Resinas Aniónicas de Grado Nuclear".
Actas de la XII Reunión Científica de la AATN. pág. 216-221.
- D.A. Scopetta, E. Baumgartner, M.A. Blesa, M. Fiszner y J.G. Riesgo.
"Circuito de Recirculación para el Desarrollo de Procesos de Descontaminación y Limpieza Química".
Actas de la XII Reunión Científica de la AATN. pág. 222-226.

- G.A. Urrutia, N.H. Piacquadio, D.A. Scopetta, A.E. Regazzoni, E.B. Borghi, R.M. Larotonda, I.A. Funai, M.A. Blesa, A.J.G. Maroto, E. Baumgartner, V.I.E. Bruyere y M.del V. Hidalgo.
"Productos de Corrosión en Centrales Nucleares. Estudios Fundamentales y Consecuencias Prácticas".
Actas de la XII Reunión Científica de la AATN. pág. 236-243.
- L.A. Boschi y J.A. Barbero.
"Low Cost Dilatometer For High Temperature Work".
J. Chemical Ed. 63: 8 (1986) 733.
- M. del V. Hidalgo, N.E. Katz, A.J.G. Maroto y M.A. Blesa.
"The Dissolution of Magnetite by Nitrilotriacetato Ferrate (II)".
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I (en prensa).
- M. Chocrón y M. Fiszner.
"Método Alternativo para la Obtención de Equilibrio en Sistemas de Reacciones Múltiples".
Petroquímica (en prensa).
- D. Gómez, E. Rozenwasser, R. Fernández Prini, A.J.G. Maroto, I. Querzoli y F. Romiguere.
"Retención con Alta Eficiencia de CO_2 de Gases Residuales".
Actas XIII Reunión Científica de la AATN. Diciembre 1986 pág. 46-48.
- S.J. Liberman y L. García Ródenas.
"Estabilidad de Soluciones de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ en Condiciones del Moderador de CNE".
Actas XIII Reunión Científica de la AATN. Diciembre 1986 pág. 384-388.

B.- Tesis Doctorales

- I.A. Funai.
"Reacciones de Hidracina e Hidracidas".
(Tesis Doctoral-Universidad de Buenos Aires).
- M.L. Japas.
"Estudio de la Solubilidad de Gases no Polares en H_2O y en D_2O a Alta Temperatura".
(Tesis Doctoral-Universidad de Buenos Aires).

C.- Trabajos Presentados a Congresos

XII Jornadas Sobre Investigación en Ciencias de la Ingeniería Química y Química Aplicada, San Juan, Marzo 1985.

- E. Baumgartner y M. Mijalchik.
"Precipitación de Oxidos de Hierro. Inhibición por Polielectrolitos".
- A. Niño Gómez, D. Gómez, y A. Iglesias.
"Determinaciones Electroquímicas para Caracterizar pinturas Epoxi Ricas en Zinc".

Fifth International Conference on Surface and Colloid Science Potsdam, New York, (EE.UU.) Junio 1985.

- A.E. Regazzoni, A.J.G. Maroto, y M.A. Blesa.
"Chemisorption of Monovalent Anions in the Metal Oxide/Water Interface".
- V.I.E. Bruyere y A.E. Regazzoni.
"Electron Transfer in the Reductive Dissolution of Magnetite"
- E. Baumgartner.
"Dissolution of Colloidal Magnetite by Organic Acids in the Presence of Polyelectrolites".

IV Congreso Argentino de Fisicoquímica, Río Cuarto-Córdoba, Septiembre, 1985.

- E. Sileo, M.G. Posse, H.A. Herrera, P.J. Morando, M.A. Blesa, N.H. Piacquadío, A.M. Olmedo, M. Villegas y A. Esteban.
"Reactividad de Sólidos: Deshidratación y Descomposición Térmica de Cianuros Complejos Mixtos".
- E.C. Baumgartner, M.A. Blesa y H.A. Marinovich.
"Transferencia de Electrones a Través de Películas de Polielectrolitos Adsorbidos sobre la Superficie de Oxidos Metálicos".

- A.E. Regazzoni, J. Carrasco, R.M. Larotonda, A.J.G. Maroto y M.A. Blesa.
"Modelo de Interfaz Oxido Metálico/Solución Electrolítica y Quimisorción de Mezclas HX + MX".
- E.B. Borghi, V.I.E. Bruyere, M. del V. Hidalgo, H.A. Marinovich, P.J. Morando, E.C. Baumgartner, A.J.G. Maroto, y M.A. Blesa.
"Mecanismo General de Disolución de Magnetita por Complejos de Fe(II) Con Carboxilatos y otros Ligandos".
- G.A. Urrutia y M.A. Blesa.
"Influencia de la Distribución de Tamaños de Partículas sobre Cinéticas Deceleratorias".
- M.A. Blesa, V.I.E. Bruyere, I.A. Funai, S.J. Liberman, M.I. Litter, y P.J. Morando.
"Reacciones Térmicas y Fotoquímicas de Transferencia de Carga entre Fe(III) y Ligandos Reductores en Sistemas Homogéneos y Heterogéneos".
- E.E. Sileo, M. García Posse, H.A. Herrera, P.J. Morando, M.A. Blesa, N.H. Piacquadio, A.M. Olmedo, M. Villegas, y A. Esteban.
"Reactividad de Sólidos: Deshidratación y Descomposición Térmica de Cianuros Complejos Mixtos".
- E. Baumgartner, S.G. Bertolotti, J.J. Cosa, H.E. Gsponer, M. Hamity y C.M. Previtali.
"Interacciones entre Metilviológeno y Polielectrolitos Aniónicos".;
- H.R. Corti y E.C. Baumgartner.
"Estimación del Efecto del Medio sobre las Constantes de Equilibrio de Procesos Iónicos".
- E. Baumgartner, R. Gettar y J. Magallanes.
"Uso y alcances de Métodos Numéricos para el Cálculo de Constantes de Estabilidad de Complejos".
- E. Baumgartner y J. Romagnolo.
"Modificación de la Velocidad de Disolución de Oxidos de Hierro en Presencia de Tensioactivos".
- M.A. Blesa, V.I.E. Bruyere, I.A. Funai, S.J. Liberman, M.I. Litter, P.J. Morando y J.A. Olabe.
"Reacciones Térmicas y Fotoquímicas de Transferencia de Carga Entre Fe(III) y Ligandos Reductores en Sistemas Homogéneos y Heterogéneos"

XVII Congreso Argentino de Química, Bahía Blanca, Septiembre 1985.

- N.H. Piacquadio, M. Chocrón, C.A. Grajewer y G.A. Urrutia.
"Diseño de un Equipo para Medir Coeficientes de Partición de Sustancias Volátiles Inestables a Altas Temperaturas".
- M.A. Blesa, J. Carrasco, A.J.G. Maroto, M. Mijalchik, A.E. Regazzoni y G.A. Urrutia.
"Síntesis de Ferritas de Morfología Predeterminada".

- E.H. Rueda, R.L. Grassi y M.A. Blesa.
"Influencia de los Iones Fe(II) en la Disolución de Goetita en Soluciones Acuosas de EDTA".
- M. Fiszner, J.C. Camps, E. Baumgartner y M.A. Blesa.
"Ensayos de Calificación de Inhibidores para Procesos de Descontaminación".
- G. Reartes, S. Liberman y M.A. Blesa.
"Constantes de Acidez de la Bencidina en Soluciones Acuosas".
- E. Baumgartner, C. Benítez, A. Fernández Cirelli y L. Lastres Flores
"Un Aporte a la Enseñanza de "Escala de Masas Atómicas Relativas". Reflexiones sobre el Concepto de Constante Universal".
- L. García Ródenas y S.J. Liberman.
"Hidrólisis de Soluciones de Nitrato de Gadolinio en Agua Liviana y Pesada".
- R. Jiménez Rebagliati y S.J. Liberman.
"Filtración Magnética de Mezclas de Oxidos de Hierro".

DECD Conference (Harwell Conference) UK, Noviembre 1985.

- L. Ashton, H.R. Corti y D.J. Turner.
"Some Studies on Aqueous Iodine Chemistry at Elevated Temperatures".

XIII Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear (AATN) Tigre, Buenos Aires, Noviembre 1985.

- C. Alexenicer, R. Cosentino, M. Chocrón, N. Gómez, H. Mendonca, L. Obrutzky, N.H. Piacquadio y G. Urrutia.
"Evaluación de Fallas en el Condensador de la Central Nuclear Atucha I".
- M.A. Blesa, A.J.G. Maroto, E.C. Baumgartner y M. Fiszner.
"Procedimientos Suaves de Descontaminación para Aceros Inoxidables".
- Corti, H.R. y Iglesias, A.M.
"Corrosión Galvánica en Aceros en Contacto con Disulfuro de Molibdeno a Alta Temperatura".
- D. Gómez, E. Rozenwasser, R. Fernández Prini, A.J.G. Maroto, I. Querzoli y F. Roumiguere.
"Retención con Alta Eficiencia de CO₂ de Gases Residuales".
- L. García Ródenas y S.J. Liberman.
"Estabilidad de Soluciones de Nitrato de Gadolinio en Condiciones del Moderador de la Central Nuclear Embalse".
- A. Iglesias y Fernández Prini, R.
"Descontaminación Electroquímica".

- N.H. Piacquadío, M. Chocrón, C.A. Grajewer y G.A. Urrutia.
"Diseño de un Equipo para Medir Coeficientes de Partición de Sustancias Volátiles a Altas Temperaturas".
- E.K. de Blanco, C.R. de Pattin y R. Fernández Prini.
"Retención del CO₂ Mediante Resinas Aniónicas Fuertes".
- A. Iglesias, A.M. Olmedo, M. Villegas y P. Alvarez.
"Descontaminación de Aceros Inoxidables Austeníticos de la Serie 300".

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)-Comisión de Datos de Solubilidad V-6. Universidad de Tecnología de Newark 8-11 Agosto de 1986.

- Rosa Crovetto.
Discusión de Problemática de Datos de Solubilidad y Banco de Datos.

Segundo Simposio Internacional de Fenómenos de Solubilidad. Universidad de Newark 12-15 Agosto de 1986.

- R. Crovetto, R. Fernández Prini, M.L. Japas, J.L. Alvarez y M.M. de Biasi.
"Gas Solubilities in Water Investigations Developed at Departamento Química de Reactores-CNEA".

Primer Simposio Franco-Argentino de Ciencia de los Materiales. Mar del Plata. 28 de Setiembre al 3 de Octubre de 1986.

- A.M. Olmedo, M.A. Blesa, M. Villegas y E.A. García.
"Caracterización Mediante SEM y XPS de Oxidos de Hierro Crecidos Hidrotérmicamente Sobre Hierro y Acero".

III Jornadas Argentinas de Informática en las Ciencias Químicas. Buenos Aires, (AQA) 1-3 de Noviembre de 1986.

- M. Chocrón y M. Fiszner.
"Método Alternativo Para la Obtención de las Condiciones de Equilibrio en Sistemas de Reacciones Múltiples".
- E. Baumgartner, R. Gettar y J. Magallanes.
"Procedimiento Combinado de Programas para el Cálculo de Constantes de Estabilidad de Complejos. Aplicación al Sistema Cobre-Morfolina con Datos Polarográficos".
- M. Bianchet, G. Rigotti y M.A. Blesa.
"Método Robusto de Ajuste no Lineal de Datos Cinéticos".

Topical Meeting in Water Chemistry in Nuclear Energy Systems. OIEA-BARC
Bhabha Atomic Research Centre-Bombay (INDIA) Noviembre 1986.

- A.J.G. Maroto, A.M. Olmedo, M. Villegas, M.A. Blesa, M. Mijalchik, A.E. Regazzoni y G. Rigotti.
"Transformation of Iron Oxides and Oxohydroxides in High Temperature in Aqueous Media".

XIV Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear
Córdoba 20-24 de Octubre de 1986.

- A Iglesias y C. Alexenicer.
"Recuperación de Aros de Cierre".
- R. Fernández Prini y A. Iglesias.
"Descontaminación Electroquímica de Superficies de Incoloy 800".
- N.H. Piacquadio, M. Fiszner, R. Fiorini, M. Chocrón, M. Villegas, R. Saiz y G.A. Urrutia.
"Relación entre Distribución de Especies Químicas en la Columna de Enriquecimiento de Agua Pesada en CNE y Ataque al Relleno de la Misma".
- E. Baumgartner, A.J.G. Maroto y G.A. Urrutia.
"Estudio Preliminar para Mejorar la Eficiencia de los Sistemas de Limpieza en CNA I. Aumento del Tiempo de Residencia de Partículas Coloidales de "CRUD" en el Circuito Primario por Agregado de Dispersantes".
- G.A. Urrutia, M. Chocrón, N.H. Piacquadio y M. Fiszner.
"Modelo Para el Transporte de Masa en el Lado Vapor del Condensador de la Central Nuclear Embalse".
- C. Alexenicer, A. Iglesias, J. Helzel García, y J. Riesgo.
"Descontaminación Electroquímica del Impulsor de la Bomba QF".
- H. Corti, R. Crovetto, y R. Fernández Prini.
"Solubilidad de Gases y Ciclos de Potencia".
- H. Corti y I. Funai.
"Determinación Potenciométrica de Iones en Aguas de Alta Pureza".
- D. Gómez, E. Rozenwasser, R. Fernández Prini, A.J.G. Maroto, F. Roumiquiere e I. Querzoli.
"Desarrollo del Sistema de Retención de ^{14}C Para la CNA II".
- R. Jiménez Rebagliati, S.P. Alf, A.J.G. Maroto, R. Cosentino y S.J. Liberman.
"Retención de Oxidos de Hierro en los Filtros TC de la CNA I".
- I.A. Funai y M.A. Blesa.
"Aditivos para el Uso de la Hidracina Como Secuestrante de Oxígeno en Centrales Nucleares".

- R. Saínz, R. Fiorini, S.M. De Micheli, G. Alvarez, L. Lanzani, A. Keitelman, D. Arias, R.A. Versaci, G. Lorenzo, M.C. Geldstein, T. Pérez, M. Mondino, M. Villegas, A.M. Olmedo, N.H. Piacquadío, G.A. Urrutia y M.A. Blesa.
"Estrategia Para el Uso de las Facilidades de Autoclaves de la Central Nuclear Embalse".
- V.I.E. Bruyere, A.J.G. Maroto y M.A. Blesa.
"Un Modelo Para la Disolución de Oxidos Metálicos por Acidos Fuertes".
- A.E. Regazzoni, E.B. Borghi, N.H. Piacquadío, G.A. Urrutia y M.A. Blesa.
"Tratamiento de Residuos de Mediana Actividad Originados en Procesos de Descontaminación de Componentes Mayores".
- L. García Ródenas, S.P. Alí y S.J. Liberman.
"Radiólisis de Soluciones de Acido Borico en Agua Liviana y Pesada".
- N.H. Piacquadío, I. Funai, M.A. Blesa, H. Rosales, N. Fernández y G.A. Urrutia.
"No Estequiometría de D_2 y O_2 en el Moderador de CNE: Formación de D_2O_2 ".

D.- Publicaciones Internas

- N.H. Piacquadío.
"Joint Project: Corrosion Product Transport in Secondary Systems".
Steering Comitee Meeting-Erlangen-Alemania-Sept. 1985.
- N.H. Piacquadío y M. Villegas.
"Estudios sobre Muestras de Productos de Corrosión Filtrados del Condensado de la Central Nuclear Grafenrheinfeld".
CAA-2/85.
- G. Urrutia y N.H. Piacquadío.
"Comparación del Comportamiento Alcalino de Amoníaco y Morfolina a Temperatura Ambiente y Altas Temperaturas".
E/2/85.
- M. Mijalchik, A. Regazzoni, G. Urrutia y M.A. Blesa.
"Método de Preparación de Goetita Acicular".
NTFA-2/85
- I.A. Funai.
"Reacciones de Hidracina e Hidracidas".
IN-QR-C27/85.
- G.A. Urrutia, A.J.G. Maroto, R. Fernández Prini y M.A. Blesa.
"Propuesta para Descontaminar el Intercambiador de Calor del Moderador OK de la Central Nuclear Atucha I".
IN-QR-C26/85.

- N.H. Piacquadio e I.A. Funai.
"Determinación de Concentraciones de H_2O_2 Menores que 1 ppm".
E/6/85.
- N.H. Piacquadio y F. Roumiguere.
"Minutas Primera Reunión de Química y Problemas Químicos en Centrales Nucleares". Embalse, Mayo 1985.
- N.H. Piacquadio y F. Roumiguere.
"Minutas Segunda Reunión de Química y Problemas Químicos en Centrales Nucleares". Buenos Aires, Agosto 1985.
- "Informe de Actividades del Departamento Química de Reactores".
CNEA NT-37/85 449 páginas Editor: S.J. Liberman.
- R. Jiménez Rebagliati y S.J. Liberman.
"Filtración Magnética de Mezclas de Oxidos de Hierro".
CNEA-AI/3/85.
- S.P. Alí, R. Jiménez Rebagliati y S.J. Liberman.
"Estudio del Comportamiento de un Filtro a Cartucho. I. Parte".
CNEA-AI/5/85
- S.P. Alí, R. Jiménez Rebagliati y S.J. Liberman.
"Estudio del Comportamiento de un Filtro a Cartucho. II Parte".
CNEA-AI/6/85.
- S.P. Alí, R. Jiménez Rebagliati y S.J. Liberman.
"Retención de sólidos en Cartuchos Alternativos para el Sistema TC".
CNEA-IN.QR.AI/7/85.
- S.P. Alí, R. Jiménez Rebagliati y S.J. Liberman.
"Estudio de un Material de Prueba para un Medio Filtrante del Sistema TC".
CNEA-AI/8/85.
- S.P. Alí, R.E. Cosentino, R. Jiménez Rebagliati, S.J. Liberman y A.J.G. Maroto.
"Estudio de la Retención de Oxidos en los Filtros TA de la CNA I con un Circuito Experimental de Usos Múltiples".
CNEA-AI/1/85.
- G.B. Reartes y S.J. Liberman.
"Determinación Química de Dosis en CNA I período 18-9-82 al 16-1-83".
CNEA-AI/2/85.
- L. García Ródenas y S.J. Liberman.
"Puede Utilizarse Nitrato de Gadolinio como Veneno Líquido en un Reactor como CNA?".
CNEA-AI/X/85.

- L. García Ródenas y S.J. Liberman.
"Estabilidad de las Especies del Gd^{3+} en Condiciones del Moderador de la Central Nuclear Embalse".
CNEA-E/5/85.
- A. Iglesias.
"Descontaminación Electroquímica del Impulsor de la Bomba Principal de Refrigerante".
AI/IV/85.
- D. Gómez.
"Nota Técnica sobre la Utilización de Epoxi Bituminoso en la Protección de Estructuras de Acero bajo Agua".
AI/XI/85.
- D. Gómez y R. Fernández Prini.
"Determinación de $^{14}CO_2$ por Centelleo Líquido".
AI/IX/85.
- E.K. de Blanco y C.R. de Pattin.
"Análisis del Estado de Líquidos del Evaporador N° 1 de CNE".
E/4/85.

C.R. de Pattin.
"Determinación de Amoníaco en Muestras. Tanque Alimentación. Torre Enriquecimiento: 3842-TK1".
E/1/85.
- D. Gómez, E. Rozenwasser y R. Fernández Prini.
"Realización de Ensayos para Determinar los Parámetros de Diseño de los Componentes del Sistema KPM para la Eliminación del $^{14}CO_2$ en la CNA II".
NA/1/85. (Tercer Informe Final)
- D. Gómez, E. Rozenwasser y R. Fernández Prini.
"Realización de Ensayos para Determinar los Parámetros de Diseño de los Componentes del Sistema KPM para la Eliminación del $^{14}CO_2$ en la CNA II".
NA/2/85. (Informe Complementario).
- E. Baumgartner, M.A. Blesa, A.J.G. Maroto y G.A. Urrutia.
"Propuesta para la Disminución de los Campos de Radiación en el Recipiente del Reactor RA-3".
IN-QR-C23/85.
- J.A. Barbero y H.R. Alzabet.
"Sistema Automático para Tratamientos Térmicos".
IN-QR-C24/85.
- J.A. Barbero, K. McCurdy y P. Tremaine.
"Capacidades Caloríficas Molales Aparentes de Gases Ácidos Cerca de 25° C: Dependencia de la Ionización con la Temperatura".
IN-QR-C25/85.

- P. Schulman y R. Fernández Prini.
"Ensayo Sobre Carbón Impregnado de un Filtro de la Central Nuclear Atucha".
AI/1/86.
- S.P. Alf, L. García Ródenas y S.J. Liberman.
"Producción de Hidrógeno y Peróxido de Hidrógeno en Condiciones de LOCA".
AI/3/86
- S.P. Alf, R. Jiménez Rebagliati y S.J. Liberman.
"Estudio de los Filtros TC de la Central Nuclear Atucha I".
AI/4/86.
- H. Corti.
"Distribución de Dióxido de Carbono en el Circuito Secundario de CNA II".
NA/1/86.
- I.A. Funai, M.H. Fiszner, M. Chocrón y N.H. Piacquadio.
"Estudio de Problemas Operativos del Sistema 38310 de Recuperación de Vapor de Agua Pesada en CNE".
E/1/86.
- N.H. Piacquadio y I.A. Funai.
"Análisis de Peróxidos en Agua Pesada. Medición de Concentración de Agua Oxigenada en el Moderador de CNE".
E/2/86.
- E.K. de Blanco y C.R. de Pattin.
"Estudio de la Eficiencia de Lechos Mixtos (Resina Catiónica Fuerte-Aniónica Débil) Para Retener Nitrato de Gd sin Modificar la Concentración de B del Medio".
E/3/86.
- C.R. de Pattin y E.K. de Blanco.
"Estudio de la Posibilidad de Utilizar Resina Aniónica Débil MP62 Provista por CNA I en Lechos Mixtos de CNE".
E/4/86.
- C.R. de Pattin y E.K. de Blanco.
"Uso de Columnas de Carbón Activado. Liberación de Cloruro al Medio".
E/5/86.
- M. Villegas y N.H. Piacquadio.
"Estudio Sobre Productos de Corrosión del Relleno de la Columna de Enriquecimiento de D_2O en la CNE".
E/6/86.
- A. Iglesias,
"Decapado del Pistón de la Bomba AJAX de la CNE".
E/7/86.

ASESORAMIENTOS Y SERVICIOS DEL DEPARTAMENTO

CNA I

- Estudio del Comportamiento de Filtros a Cartucho para los Sistemas TA y TC.
- Estudio de Materiales de Prueba y Filtros a Cartucho Alternativos para el Sistema TC.
- Determinación Química de Dosis en el Período 18-9-82 al 16-1-83.
- Separación Magnética de Mezclas de Oxidos de Hierro.
- Estudio de Fallas en el Condensador.
- Utilización de Epoxi Bituminoso en la Protección de Estructuras de Acero Bajo Agua.
- Determinación de $^{14}\text{CO}_2$ por Centelleo Líquido.
- Descontaminación Electroquímica del Impulsor de la Bomba Principal del Refrigerante.
- Propuesta para la Descontaminación del Intercambiador del Moderador.
- Limpieza de la Máquina de Carga.
- Recuperación de Aros de Cierre del Canal de Refrigeración.
- Tratamiento de Residuos.
- Empaquetadura de la Máquina de Carga.
- Continuación de Estudios de Productos de Corrosión Activados.
- Asesoramiento en el Control Químico.

CNE

- Estabilidad de las Especies de Gd^{3+} en las Condiciones de Operación del Moderador.
- Asesoramiento en el Control Químico del Circuito Secundario.
- Medición de Agua Oxigenada en el Moderador.
- Estudio del Transporte de Productos de Corrosión.
- Análisis del Estado de Líquidos del Evaporador N° 1.

- Comparación del Comportamiento Alcalino de Amoníaco y Morfolina a Temperatura Ambiente y Altas Temperaturas.
- Determinación de Amoníaco en Muestras. Tanque de Alimentación. Torre Enriquecimiento: 3842-TK1.
- Estudio del Gas de Cobertura y Química del Moderador.
- Corrosión en la Torre de Enriquecimiento.

RA-3

- Propuesta para la Disminución de los Campos de Radiación en el Recipiente del RA-3.

PROYECTO CNA II/ENACE

- Realización de un Manual de Química para CNA II.
- Realización de Ensayos para Determinar los Parámetros de Diseño de los Componentes del Sistema KPM para la Eliminación del $^{14}\text{CO}_2$ en la CNA II.

KWU

- Estudios sobre Muestras de Productos de Corrosión Filtrados del Condensado de la Central nuclear Grafenrheinfeld.

Jefe (Azopardo 4536-San Martín-Pcia. Bs.As.)

- Preparación de Goetita Acicular.

CONVENIOS

A) Empresas

I) CONVENIO GENERAL CNEA (DQR)-ENACE

- a) Convenio Específico N° 1: Realización por parte de DQR del estudio operacional del sistema de retención de carbono 14.
- b) Convenio Específico N° 2: Participación de DQR en las tareas relativas a Química de Sistemas de CNA II.

B) Universidades e Institutos

Acuerdos de colaboración recíproca en investigación científico-tecnológica en problemáticas relacionadas con aspectos químicos y fisicoquímicos de interés en tecnología nuclear.

- a) Universidad de Buenos Aires-Facultad de Ciencias Exactas.
- b) Universidad Nacional de Santiago del Estero.
- c) Universidad de Tucumán.
- d) Universidad Nacional del Sur.
- e) Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA).

C) Participación en Convenios Internacionales

- a) CNEA-AECL (Canadá).
- b) CNEA-KFK (Alemania).
- c) CNEA-KWU (Alemania).

SEMINARIOS DEL DEPARTAMENTO

- Dr. J. Galvele Corrosión Bajo Tensiones.
- Dr. D. Schifrin Propiedades de Solventes Aromáticos de Alto Punto de Fusión.
- Profesor R.H. Wood Experimental Investigations of Aqueous Solutions at High Temperatures.

Theoretical Investigations of Aqueous Solutions at High Temperatures.
- Dr. C. D'Alkaine Transporte Iónico y Características Semiconductoras en Películas de Pasivación.
- Dr. H. Bonadeo Dinámica Reticular de Cristales Moleculares.
- Dra. M.C. Apella Superóxido Dismutasa: Acción de Cationes y Aniones Sobre su Actividad.
- Dr. Enrique San Román Fotólisis Flash.
- Prof. Dr. Lesser Blum Modelo Resoluble para Agua.
- Dr. B. Le Neindre Sound Velocity Measurements in Fluids.

Properties of Gases Under High Compression.
- Dr. Carlos Borzi Teoría de Catástrofes.
- Dr. D. Kurlat Microemulsiones.
- J.G. Wilhelm. Problemas of Testing Iodine Filters With Respect to Unidentified Iodine Compounds.

The Reliability of Hepa -Filters Under Normal a Accident Conditions.
- Dra. A. Pomilio Cromatografía Líquida de Alta Resolución.
- Dr. J.A. Olabe Complejos de Os (CN)₅n- un Sistema Apropia- do Para el Estudio de Reacciones de Trans- ferencia de Electrones por Vía de Esfera Externa o Interna.
- Dr. R. Mercader Determinación de Productos de Corrosión FCEN-UNLP. Mediante Espectroscopía Mossbauer.

- Dra. S. Braslavsky Técnicas Fotoacústicas y Fototérmicas
Aplicadas a Moléculas de Interés Bioló-
gico.
- Dr. D. Posadas Descripción Termodinámica de la Inter-
faz Oxido-Solución.
- Dr. D. Beninson Filosofía Base de Seguridad Nuclear.
- Ing. Paganini Licenciamiento de la CNA I. Situación
Actual.

CURSOS Y CONFERENCIAS DICTADAS POR EL DEPARTAMENTO

- Curso de Química de Reactores en el Curso de Post-Grado de Ingeniería Nuclear, Facultad de Ingeniería-Universidad de Buenos Aires. Julio 1985 y 1986.
- Actividades del Departamento Química de Reactores en el Area Termodinámica.
Congreso Argentino de Fisicoquímica, Río Cuarto, Septiembre 1985.
- Compatibilidad de Materiales. Curso de Post-Grado en Protección Radiológica y Seguridad Nuclear.
CNEA-MSPyMA-UBA.
Octubre 1985 y 1986.
- Transporte Iónico y Características Semiconductoras en Películas de Pasivación.
Facultad de Ciencias Exactas, UBA.
Diciembre 1985.
- Sistemas y Procesos de Centrales Nucleares.
S.C. INIFTA, La Plata.
Agosto-Octubre 1986.
- Estructura y Morfología de Oxidos y Oxohidróxidos Crecidos Hidrotérmicamente Sobre Hierro y Aceros.
INIFTA, La Plata.
Agosto 1986.
- La interface Oxido de Hierro/Solución Electrolítica.
INIFTA, La Plata.
Agosto 1986.
- Disolución de Oxidos de Hierro.
INIFTA, La Plata.
Agosto 1986.
- Estudios Electroquímicos de Oxidos Crecidos Sobre Aceros Inoxidables.
INIFTA, La Plata.
Agosto 1986.
- Surface Properties of Corrosion Products in Nuclear Power Reactors.
Bhabha Atomic Research Centre-Bombay-INDIA.
Diciembre 1986.
- The Interface Semiconductor Oxide. Electrolyte Solution and Photoreactivity of Iron Oxides.
Water Chemistry Program University of Wisconsin, Madison-EE.UU.
1986.
- Photodissolution of Iron Oxides.
Radiation Research Laboratory-University of Notre Dame, Indiana, EE.UU.
1986.

- Panorama de la Investigación Científica en la Argentina.
Simposio organizado por el Instituto Argentino-Canadiense-Ottawa,
Canadá.
1986.
- Chemical Reactivity of Metal Oxides Immersed in Water.
Department of Chemistry-Clarkson University-Potsdam, N.Y. EE.UU.
1986.
- Photodissolution of Iron Oxides.
Californian Institute of Technology, Pasadena, California, EE.UU.
1986.

PROYECTOS MECANICOS DESARROLLADOS Y EJECUTADOS EN EL TALLER DE PRECISION DEL DEPARTAMENTO.

Desarrollo y Ejecución: E. Posada y G. Ferreyra.

- Construcción de celda en acrílico para trabajar con boro.
- Construcción de filtro de alta presión en acero inoxidable.
- Construcción de conector para manómetro de alta presión en celda de espectrofotómetro.
- Diseño y construcción en acero inoxidable de regulador de presión para circuito hidráulico.
- Montaje de celda de solubilidad de gases sobre sistema mecánico de agitación magnética con sus correspondientes válvulas.
- Construcción de tapas de autoclave para alta presión y temperatura.
- Diseño y construcción de dispositivo para trabajar con fibras ópticas en medición de soluciones bajo condiciones de presión y temperatura en técnicas espectrofotométricas.
- Construcción de dispositivo para encapsular en teflon tubo de zircaloy para su protección.

