

Tesis de Posgrado

Caracterización de suspensiones de óxidos a altas temperaturas

Figliolia, Néstor Mario

1987

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Figliolia, Néstor Mario. (1987). Caracterización de suspensiones de óxidos a altas temperaturas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2052_Figliolia.pdf

Cita tipo Chicago:

Figliolia, Néstor Mario. "Caracterización de suspensiones de óxidos a altas temperaturas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1987.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2052_Figliolia.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE INDUSTRIAS

Tema de Tesis
Caracterización de suspensiones de óxidos
a altas temperaturas

Autor
Nestor Mario Figliolia

Director de Tesis
Dr. Alberto Jorge Gerardo Maroto

Lugar de trabajo
Departamento Química de Reactores
Comisión Nacional de Energía Atómica

Tesis presentada para optar al título de
Doctor en Ciencias Químicas
(Orientación Química Industrial)

1987

Este trabajo está dedicado a la
memoria de Agustín, a mi esposa
e hijos.

Agradecimientos

Al Dr. Maroto por su apoyo para la realización de este trabajo.


Al Dr. Blesa por sus enseñanzas y disposición para la discusión.

Al Dr. Regazzoni por sus observaciones constructivas.

A la Gerencia de Protección Radiológica y Seguridad y al Departamento Química de Reactores por haberme permitido la concreción de este trabajo.

A los señores Helzel García y Enrique Posadas por el apoyo brindado en la construcción y funcionamiento del equipo de alta presión.

A las señoras Susana Steiner e Hilda Gancedo por la ayuda en la impresión y compaginación de este trabajo.



CAPÍTULO 1

| | |
|---|----|
| 1. Introducción General..... | 1 |
| 1.1 Generación de radioactividad..... | 7 |
| 1.2 Modelos de transporte de radioactividad..... | 12 |
| 1.3 Potencial zeta y depósito sobre las varillas de electrodos constructi-..... | |
| 1.4 Descripción termodinámica de la interfaz ZrO_2 /solución..... | 29 |
| 1.5 Descripción estructural de la superficie de ZrO_2 | 32 |
| 1.6 Modelos que describen la interfaz óxido/solución..... | 35 |
| 1.6.1 Modelo de complejación superficial..... | 35 |
| 1.6.2 Modelo de triple capa..... | 36 |
| 1.6.3 Modelos de adsorción química..... | 41 |
| 1.6.3.1 Modelo de intercambio de ligandos..... | 42 |
| 1.6.3.2 Modelo de formación de pares iónicos superficiales..... | 45 |
| 1.6.3.3 Modelo de adsorción de ácido bórico..... | 46 |
| 1.6.4 Modelo de la doble capa porosa..... | 52 |
| 1.6.5 Modelo de la región interfacial de transición..... | 54 |
| 1.6.6 Determinación de la carga superficial..... | 57 |

CAPÍTULO 2

| | |
|--|----|
| 2. Parte experimental..... | 62 |
| 2.1 Caracterización del ZrO_2 | 62 |
| 2.1.1 Medicas de adsorción de nitrógeno (Determinación del área superfi-.. | |
| cial)..... | 62 |
| 2.1.2 Microscopía electrónica de barrido..... | 64 |

| | |
|---|----|
| 2.1.3 Difracción de rayos X..... | 65 |
| 2.2 Titulaciones potenciométricas..... | 65 |
| 2.2.1 Equipo..... | 65 |
| 2.2.2 Procedimiento..... | 67 |
| 2.2.3 Desarrollo de equipos para realizar titulaciones a alta tempera-.... tura y presión..... | 68 |
| 2.2.4 Procedimiento..... | 74 |

CAPÍTULO 3

| | |
|---|-----|
| 3.1 Resultados..... | 76 |
| 3.1.1 Etapas de adsorción en las técnicas de determinación de la carga.... superficial..... | 76 |
| 3.1.2 Curvas de densidad de carga superficial..... | 76 |
| 3.1.3 Puntos de carga cero..... | 80 |
| 3.1.4 Comparación de los valores de puntos de carga cero con datos de.... literatura..... | 81 |
| 3.1.5 Dependencia del punto de carga cero con la temperatura..... | 82 |
| 3.2 Discusión..... | 84 |
| 3.2.1 Descripción de la interfaz ZrO_2 /solución..... | 84 |
| 3.2.1.1 Determinación de las constantes de equilibrio superficiales..... | 85 |
| 3.2.2 Efecto de la temperatura sobre los parámetros que describen la.... interfaz ZrO_2 /solución..... | 94 |
| 3.2.3 Conclusiones..... | 103 |

CAPITULO 4

| | |
|--|-----|
| 4 Introducción..... | 105 |
| 4.1 Parte experimental..... | 107 |
| 4.1.1 Preparación de dióxido de circonio hidratado..... | 107 |
| 4.1.2 Caracterización de las partículas..... | 107 |
| 4.2 Resultados..... | 108 |
| 4.2.1 Formación de óxido de circonio hidratado monodisperso..... | 108 |
| 4.2.2 Transformaciones de fase..... | 110 |
| 4.2.3 Movilidades electroforéticas..... | 112 |
| 4.3 Discusión..... | 112 |
| 4.3.1 Obtención de geles esféricos monodispersos..... | 112 |
| 4.3.2 Transformaciones de fase..... | 116 |
| 4.3.3 Movilidades electroforéticas..... | 119 |
| Referencias..... | 121 |

1 INTRODUCCION GENERAL

En las centrales nucleares se originan, en el núcleo del reactor, ciertos radionucleídos por activación neutrónica de las partículas depositadas sobre las vainas de los elementos combustibles cuyo posterior desprendimiento y diseminación a través del circuito primario origina campos de radiación nocivos.

El transporte de radionucleídos esta gobernado por fenómenos complejos tales como formación-disolución de productos de corrosión, adsorción de iones, interacción partícula/vaina de elemento combustible y condiciones hidrodinámicas del medio.

Para un adecuado control de la velocidad de crecimiento de los campos de radiación es importante comprender los factores que controlan el transporte de radioactividad. En el capítulo 1 se presenta una descripción de los modelos asociados a dicho fenómeno, y que han sido desarrollados precisamente como herramienta de diseño de reactores nucleares de potencia. El análisis de estos modelos permite advertir que en los mismos, en general el coeficiente de depósito de partículas entra como un parámetro ajustable. El objetivo central del presente trabajo es precisamente el análisis de los factores que determinan la interacción partícula-vaina, y , como se demostrará, para ello es importante el conocimiento de las propiedades interfaciales ZrO_2 /solución y Fe_3O_4 /solución. Regazzoni (1964) estudió las propiedades interfaciales de Fe_3O_4 /solución; ante la ausencia de información comparable para el ZrO_2 , uno de los objetivos del presente trabajo, es el estudio de esas mismas propiedades para el sistema ZrO_2 /solución. En el presente trabajo se mostrará también que el ψ_d (potencial de la capa difusa) regula

el depósito de los productos de corrosión sobre las vainas de los elementos combustibles. Dicho potencial no es un parámetro mensurable, pero puede hacerse igual al potencial zeta (ζ) con buena aproximación y éste sí puede conocerse a través de mediciones de movilidad electroforética de las partículas.

Otra forma de acceder a ψ_d es a partir de mediciones de cargas superficiales (σ_o), usando el método de las titulaciones potenciométricas, pero una vez que se ha aceptado un modelo como válido. En el capítulo 1 se discuten los distintos modelos de interfaz y su relación entre

$$\sigma_o \text{ y } \psi_d.$$

Se realizaron medidas de cargas superficiales de suspensiones acuosas de ZrO_2 hasta los $80^\circ C$ según se indica en el capítulo 2; y los resultados se analizan en base al modelo de sitios de unión, los cuales se presentan en el capítulo 3.

Sin embargo los reactores del tipo agua presurizada, funcionan a alta temperatura y presión, por lo tanto es necesario conocer las propiedades interfaciales del ZrO_2 /solución en esas condiciones. Con tal fin se presenta en el capítulo 2 el desarrollo de una autoclave para realizar titulaciones potenciométricas en las condiciones mencionadas, herramienta imprescindible en la medición de cargas superficiales y por lo tanto ψ_d . Se discuten en dicho capítulo las posibilidades concretas de dicho sistema de medición.

El dióxido de circonio se conoce en tres variedades cristalinas (tetragonal, monoclinico, cúbico) y en forma de material amorfo. Los óxidos que se forman sobre los elementos combustibles tienen una estructura compleja, y se ha indicado que coexisten varias fases con diverso grado de cristalinidad (Ploc, 1968, 1983). La influencia que la estructura

cristalina tiene sobre las propiedades superficiales de los óxidos es un tema de controversia. En particular, para el caso del dióxido de circonio amorfo es necesario evaluar la aplicabilidad de los modelos de sitios de unión, ya que es posible que los modelos de capas tipo gel sean más adecuados. Por tal motivo, en el capítulo 4 se describe la preparación de dióxido de circonio amorfo en forma de partículas esféricas monodispersas y se usa dicho material para estudiar la influencia que tiene el grado de cristalinidad en los valores de las magnitudes superficiales. También se presenta un análisis sobre su cristalización por calentamiento hasta temperaturas moderadas (800°C). Incidentalmente, este estudio es de interés en otro de los campos de aplicación tecnológica del dióxido de circonio, como material cerámico con propiedades de intercambio iónico.

1.1 GENERACION DE RADIOACTIVIDAD

Las centrales convencionales de generación de electricidad que utilizan el ciclo agua-vapor, requieren el control químico del agua para mantener la calidad de la misma y así preservar los materiales contra los efectos de la corrosión. Además de esto, las centrales nucleares deben controlar también la generación de radioactividad; problema éste que las centrales convencionales no poseen.

En cuanto a la generación de radioactividad, deben distinguirse aquí dos aspectos; el primero es la generación de productos de fisión, la cual es directamente proporcional a la energía total generada, y el segundo aspecto es la diseminación de radioactividad en el circuito refrigerante, la que puede deberse a:

a) Liberación de productos de fisión creados en los elementos combustibles.

Estos se producen por el escape de los productos de fisión al refrigerante como consecuencia de fallas en las vainas de los elementos combustibles. Además, dichas vainas pueden estar contaminadas por uranio durante el proceso de fabricación, dando origen a más productos de fisión; y en menor escala proveniente del uranio que se halla como impureza en los materiales estructurales del reactor.

Se pueden clasificar los productos de fisión más importantes en base a su comportamiento químico y su vida media. Así por ejemplo, en la Tabla 1.1 se enumeran los productos de fisión gaseosos más importantes. Estos no son atrapados por los sistemas de limpieza del reactor (sistemas de intercambio iónico), pero sí sus productos de decaimiento.

Los halógenos también se escapan al producirse fallas en los ele-

TABLA 1.1
PRODUCTOS DE FISION GASEOSOS - GASES NOBLES

| RADIONUCLEIDO | VIDA MEDIA | ENERGIA γ (Mev) |
|---------------|------------|----------------------------|
| 87 Kr | 76.3 min. | 0.403-0.846 2.56 |
| 88 Kr | 2.80 horas | 0.196 -0.835 2.20 -2.39 |
| 85m Kr | 4.48 horas | 0.151-0.305 |
| 138 Xe | 14.1 min. | 0.258-1.77-2.02 |
| 135m Xe | 15.3 min. | 0.527 |
| 135 Xe | 9.17 horas | 0.250 -0.608 |
| 133 Xe | 5.29 días | 0.081 |

mentos combustibles, pero a diferencia de los gases nobles, éstos son eliminados por las resinas aniónicas.

En la Tabla 1.2 figuran los elementos más importantes del grupo de los halógenos.

La Tabla 1.3 muestra algunos radionucleídos con tendencia a depositarse sobre las paredes del reactor. Se ha observado que varios de ellos

TABLA 1.2
PRODUCTOS DE FISION - HALOGENOS

| RADIONUCLEIDO | VIDA MEDIA | ENERGIA γ (MeV) |
|---------------|------------|-----------------------------|
| 87 Br | 55.7 seg. | 1.42-1.46-1.48-0.604 |
| 88 Br | 16.2 seg. | 0.776-1.05 |
| 137 I | 24.2 seg. | 1.23-0.602 |
| 132 I | 2.38 horas | 0.523-0.668 0.773-0.955 |
| 134 I | 52.0 min. | 0.847-0.884 |
| 135 I | 6.59 horas | 1.26-1.13-1.68-1.46 1.79 |
| 133 I | 20.8 horas | 0.530-0.875 |
| 131 I | 8.04 días | 0.364-0.637-0.284 |

muestran una adsorción diferencial por ciertas superficies metálicas.

El tritio como producto de fisión difunde a través de las vainas de los

elementos combustibles, aún cuando éstos no estén dañados.

TABLA 1.3

PRODUCTOS DE FISION QUE SE DEPOSITAN

| RADIONUCLEIDO | VIDA MEDIA | ENERGIA γ (MeV) |
|-------------------|------------|---------------------------|
| ¹³² Te | 78.0 horas | 0.228-0.050 |
| ⁹⁹ Mo | 66.0 horas | 0.181-0.740-0.778 |
| ²³⁹ Np | 2.355 días | 0.106-0.228-0.278 |
| ⁹⁵ Zr | 64.0 días | 0.724-0.757 |
| ⁹⁵ Nb | 23.4 días | 0.778-0.569-1.09 |
| ¹⁰³ Ru | 39.35 días | 0.497-0.610 |
| ¹⁴¹ Ce | 32.51 días | 0.145 |
| ¹⁴⁴ Ce | 284.8 días | 0.134-0.080 |
| ⁹⁰ Sr | 28.5 años | |

b) Productos de activación del agua y aditivos.

En este caso la actividad se produce por la activación del agua

e impurezas que contiene ésta (sodio) y aditivos para controlar el pH (litio) y la reactividad del reactor (boro).

La Tabla 1.4 muestra los radionucleídos más importantes de este grupo.

Se puede apreciar en dicha tabla, que el ^{16}N presenta el mayor problema debido a su alta energía gamma. Sin embargo todos a excepción

TABLA 1.4
PRODUCTOS DE ACTIVACION INTRINSECOS

| NUCLEIDO PADRE | REACCION | PRODUCTO | VIDA MEDIA | ENERGIA γ (Mev) |
|------------------|----------------|------------------|------------|---------------------------|
| ^2H | (n, γ) | ^3H | 12.35 años | |
| ^{16}O | (n,p) | ^{16}N | 7.13 seg. | 6.13-7.12 |
| ^{17}O | (n,p) | ^{17}N | 4.17 seg. | 0.871-2.19 |
| ^{17}O | (n, α) | ^{14}C | 5736 años | |
| ^{18}O | (n, γ) | ^{19}O | 27.1 seg. | 0.197-1.36 |
| ^{18}O | (p,n) | ^{18}F | 109.7 min. | |
| ^{23}Na | (n, γ) | ^{24}Na | 15.03 seg. | 1.37-2.75 |
| ^6Li | (n, α) | ^3H | | |

del ^{14}C y ^3H decaen rápidamente al dejar de operar el reactor. En particular el tritio es un emisor beta (17 kev) y altamente tóxico, absorbiéndose a través de piel.

c) Productos de corrosión activados.

Los productos de corrosión que se originan en todo el circuito primario del reactor, al depositarse en las superficies internas del núcleo son activados. La principal fuente de estos productos puede deberse a la corrosión generalizada de los materiales que componen dicho circuito primario, o a diversas formas de corrosión (incluyendo desgaste) de piezas especiales del núcleo (Urrutia, Passagio, Maroto, Blesa, 1983).

Estos son los principales productos responsables de los campos de radiación permanentes y de la dosis colectiva no debida a tritio (Blesa, Fernandez Prini, Maroto, 1979).

En la Tabla 1.5 se muestran los principales radionucleídos originados por la activación de los principales metales que componen los materiales de construcción de los sistemas de refrigeración más usuales.

La Fig. 1.1 muestra esquemáticamente el campo de radiación en función del tiempo, desde la parada del reactor en un punto del sistema de transporte de calor.

La misma muestra que el isótopo dominante después de las 24 horas de parado el reactor es el ^{60}Co , el cual genera los campos de radiación "permanentes" en el circuito primario del reactor, los que provocan la dosis en el personal y el adicional costo económico en las tareas de mantenimiento y operación de la instalación.

Hay dos aspectos a considerar para disminuir los campos de radiación "permanentes", el primero, tender a reducir la fuente, esto es, minimizando el contenido de cobalto en los materiales estructurales que

TABLA 1.5

| RADIONUCLEIDO | REACCION | VIDA MEDIA | ENERGIA γ (Mev) |
|------------------|---|------------|---------------------------|
| ⁶⁰ Co | ⁵⁹ Co(n, γ) ⁶⁰ Co | 5.272 años | 1.17-1.33 |
| ⁵⁸ Co | ⁵⁸ Ni(n,p) ⁵⁸ Co | 70.78 días | 0.811 |
| ⁵⁹ Fe | ⁵⁸ Fe(n, γ) ⁵⁹ Fe | 44.6 días | 1.10-1.29 |
| ⁵⁴ Mn | ⁵⁴ Fe(n,p) ⁵⁴ Mn | 312.2 días | 0.835 |
| ⁵¹ Cr | ⁵⁰ Cr(n, γ) ⁵¹ Cr | 27.7 días | 0.320 |
| ⁵⁶ Mn | ⁵⁶ Fe(n,p) ⁵⁶ Mn | 2.58 horas | 0.847-1.81-2.11 |
| ⁹⁵ Zr | ⁹⁴ Zr(n, γ) ⁹⁵ Zr | 64.0 días | 0.724-0.757 |

están en contacto con el agua del sistema primario, compatible con el desarrollo tecnológico y el costo económico; y el segundo, la regulación de las condiciones del medio refrigerante para disminuir la corrosión y evitar que los productos de corrosión se depositen en el núcleo, más específicamente sobre las vainas de los elementos combustibles y sean ahí activados, produciendo al desprenderse y redepositarse en diferentes partes del cricuito primario, los campos de radiación.

Es por ello, de particular importancia el estudio del depósito de los productos de corrosión , (cuyo óxido representativo en una

central del tipo PWR, es la magnetita) sobre la vaina de los elementos combustibles fabricados con Zircaloy. Esta vaina, en el reactor, debido a las condiciones operacionales del medio, es recubierta por una capa de adherente de óxido de circonio. Es por ello, importante el conocimiento de las propiedades superficiales del dióxido de circonio y de la magnetita, ya que uno de los parámetros necesarios para el modelado del transporte de actividad, está vinculado a los coeficientes de depósito, que bajo ciertas condiciones, quedan determinados por las interacciones partícula-partícula y estas últimas dependen de la carga superficial y de los potenciales que caracterizan a la doble capa eléctrica.

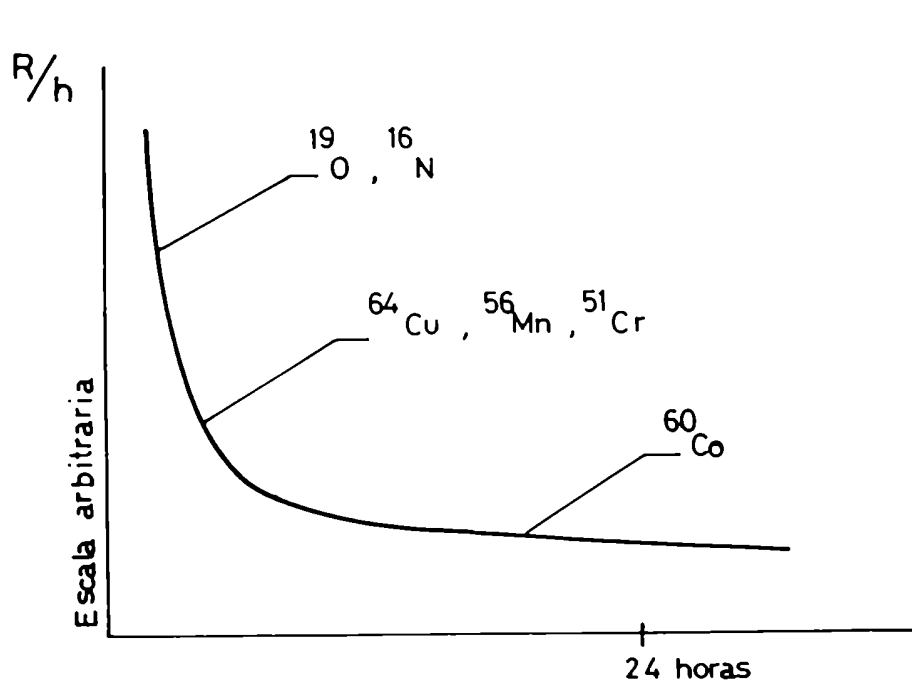


Figura 1.1 Actividad en un punto del circuito primario en función del tiempo, desde la parada del reactor.

Diversos modelos, hacen uso de las propiedades de interfaz en el análisis del transporte de actividad y extrapolan condiciones del medio

que minimicen el depósito en el núcleo (Maroto et al, 1980; Urrutia et al, 1983).

1.2 MODELOS DE TRANSPORTE DE RADIOACTIVIDAD

Dos modelos intentan describir el comportamiento de los productos de corrosión a lo largo del circuito primario de una central nuclear con agua presurizada tipo CANDU, el " modelo en el núcleo" (Burrill, 1976, 1977) y el " modelo fuera del núcleo" (Lister, 1976).

i) Modelo en el núcleo.

Este modelo considera que la velocidad de depósito de las partículas (magnetita) sobre las vainas de los elementos combustibles, sigue una expresión del tipo,

$$r = k (Re)^n C \quad (1.1)$$

donde k es la constante de velocidad (kg/m s), Re el número de Reynolds, C la concentración de sólidos (magnetita) en agua (kg/kg) y n aproximadamente igual a 1.

Si S es la solubilidad de magnetita en agua (kg/kg), la velocidad de disolución en agua pura para una partícula de magnetita en un elemento de depósito es kS , siendo k la constante de velocidad de disolución de magnetita (kg/m s). Además si la concentración de hierro disuelto en agua es c (kg/kg), la velocidad de cristalización es kc . Por lo tanto para una partícula de magnetita, la velocidad de disolución puede escribirse como:

$$q' = k(S-c) \quad (1.2)$$

Si A es el área superficial específica del depósito (m^2/kg) y W la masa del depósito de hierro por unidad de área de vaina de elemento combustible o tubo de presión (kg/m^2), la velocidad neta de disolución del depósito adopta la siguiente expresión:

$$q = Ak(S-c)W \quad (1.3)$$

Haciendo un balance de masa en un elemento de depósito, se tiene:

$$\partial W / \partial \theta = r - Ak(S-c)W \quad (1.4)$$

siendo θ el tiempo (s).

La actividad específica j de un dado radionucleído, puede obtenerse a través de un balance de masa en un elemento de depósito irradiado sobre la vaina del elemento combustible.

La Fig. 1.2 muestra un esquema del balance de masa en un elemento de depósito de longitud δx , siendo:

J : actividad específica de un dado radionucleído como partícula en agua (kg/kg o Curie/gramo de nucleído padre).

z : relación másica de un dado elemento respecto de hierro como partícula o disuelto en agua.

λ : área de la vaina del elemento combustible o tubo de presión por unidad de longitud (m^2/m).

i : relación isotópica.

j : actividad específica de un dado radionucleído en el depósito en el

núcleo (kg/kg o Curie/gramo de nucleído padre).

ϕ_n : flujo neutrónico a lo largo del canal del elemento combustible
(neutrones/m² s).

σ : sección eficaz de captura de un dado nucleído (m²).

D: constante de decaimiento de un dado radionucleído (s⁻¹).

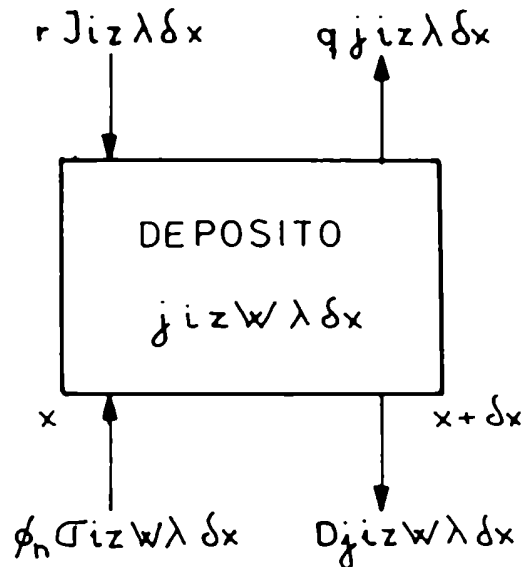


Figura 1.2 Balance de masa para un dado radionucleído, en un elemento de depósito de longitud δx .

Por lo tanto el balance de masa correspondiente a la Fig. 1.2 resulta:

$$\frac{\partial (j i z w \lambda \delta x)}{\partial t} = r J i z \lambda \delta x + \phi_n \sigma i z w \lambda \delta x - D j i z w \lambda \delta x - q j i z \lambda \delta x \quad (1.5)$$

El primer término de la derecha de la ecuación 1.5 representa el aumento de radioactividad debido al depósito de partículas

sobre las vainas de los elementos combustibles, el segundo término representa el aumento debido a la activación de los depósitos como consecuencia del flujo neutrónico, el tercer término representa la disminución de actividad en los depósitos debido al decaimiento y el último término la disminución de actividad debido a la disolución.

Si se acepta que i y z son constantes e idénticos tanto para el soluto como para las partículas y teniendo en cuenta la ecuación 1.4, se tiene:

$$W \frac{\partial (j)}{\partial \theta} = r(J-j) + \phi \sigma W - D \frac{\partial^2 j}{\partial x^2} \quad (1.6)$$

La ecuación 1.6 describe la actividad específica j de un dado radionucleído en el depósito en función de θ y de x .

Del mismo modo un balance de masa para un dado radionucleído en un elemento de volumen de agua en el canal del elemento combustible, cuyo esquema se muestra en la Fig. 1.3, conduce a la expresión 1.7,

$$\frac{\partial (\rho \beta c_j)}{\partial \theta} = q_j \lambda - m \frac{\partial (c_j)}{\partial x} \quad (1.7)$$

siendo:

ρ : la densidad del agua (kg/m^3).

β : el volumen de agua en el canal del elemento combustible por unidad de longitud (m^3/m).

j : la actividad específica del radionucleído disuelto (kg/kg o $\text{Curie/gramo de nucleído padre}$).

m : flujo de agua en el canal del elemento combustible (kg/s).

ii) Modelo fuera del núcleo.

El modelo anterior permite conocer la concentración de los productos de corrosión activados que abandonan el núcleo del reactor, ya sea como partículas o como iones; los mismos se depositan sobre los materiales del circuito primario generando campos de radiación.

En condiciones de alta temperatura y presión, se desarrolla sobre los materiales del circuito primario un film poroso de óxido, formado por dos capas; una interna, que se produce como consecuencia de la corrosión del material base y otra externa, debido a la cristalización del

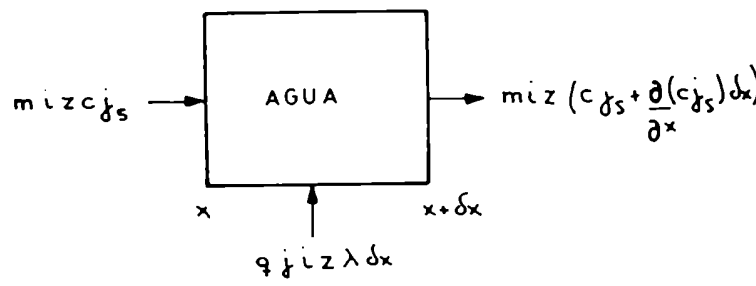


Figura 1.3 Balance de masa para un dado radionucleído en un elemento de volumen de agua en el canal del elemento combustible.

suelto sobre los materiales.

Por lo tanto los radionucleídos se incorporan a la red cristalina por difusión a través del film, produciendo la activación de los materiales que conforman el circuito primario.

Así entonces, para la incorporación de un dado radionucleído disuelto que decae $C^0 \exp(-D)$ a la entrada de una cañería, la activación puede expresarse como:

$$C(x, \theta) = C^0 \int_0^\theta \phi(\theta) \exp((-4x/du) \phi(\theta)) d\theta \quad (1.8)$$

donde C_b^0 es la actividad a la entrada de la cañería (C_i/m^3), C_w la actividad en la pared (C_i/m^3), u la velocidad media en la cañería (m/s) y

$\phi(\theta)$ el coeficiente de activación superficial.

$\phi(\theta)$ refleja la afinidad del material por el radionucleído y sigue una expresión del tipo:

$$\phi(\theta) = 1/(DI_i + CR_i) + 1/(CR_o) \quad (1.9)$$

La expresión anterior indica que la activación de la capa interna del film está controlada por la difusión hacia la interface metal/óxido (DI_i), seguida de la cristalización (CR_i), mientras que la activación de la capa externa está controlada por la cristalización (CR_o).

Los coeficientes de la ecuación 1.9 toman para superficies isotérmicas, las siguientes expresiones:

$$DI_i = t(\theta)/(2 \rho_{ox} D (1-p)) \quad (1.10)$$

$$CR_i = C_{si} / (0.35(dt(\theta)/d\theta)) \quad (1.11)$$

$$CR_o = C_{so} / (0.35(dt(\theta)/d\theta)) \quad (1.12)$$

siendo D la difusividad de los radionucleídos en la fase líquida (m^2/s), ρ_{ox} la densidad de la capa interna de óxido (kg/m^3), p la porosidad de la capa interna de óxido, C_{si} y C_{so} las solubilidades de la capa interna y externa de óxidos respectivamente (kg/m^3) y $t(\theta)$ la cantidad de óxido en la superficie (kg/m^2). La expresión de este último parámetro depende de la cinética de corrosión, así por ejemplo para una cinética de corro-

sión logarítmica $t(\theta)$ toma la siguiente expresión,

$$t(\theta) = K_1 \ln(b_1 \theta + 1) \quad (1.13)$$

mientras que para una cinética de corrosión parabólica toma la expresión:

$$t(\theta) = (K_{pa} \theta)^{1/2} \quad (1.14)$$

donde K_1 es la constante cinética de corrosión logarítmica (kg/m^2), K_{pa} constante cinética de corrosión parabólica ($\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$) y b_1 constante de corrosión logarítmica (s^{-1}).

En resumen, el modelo de activación de las superficies en contacto con el fluido refrigerante mostrado anteriormente, corresponde a la Fig. 1.4.

- 1 - Depósito de partículas (ecuación 1.1).
- 2 - Activación de depósitos (segundo término de la derecha de la ecuación 1.5).
- 3 - Redisolución de radionucleídos (cuarto término de la derecha de la ecuación 1.5).
- 4 - Incorporación de radionucleídos disueltos al film duplex (ecuación 1.8).

Lógicamente, este modelo involucra muchas simplificaciones y suposiciones arbitrarias. Por ejemplo, no considera la posibilidad de que los radionucleídos se desprendan del depósito de los elementos combustibles incorporados a partículas, y la incorporación al film duplex fuera del núcleo se asimila a una cristalización (modificada por difusión). En la actualidad, se han planteado modelos mucho más complejos donde tratan

de incorporarse todos los fenómenos que pueden estar involucrados en el transporte de materia, y se han desarrollado códigos de computación alimentados con parámetros empíricos obtenidos a su vez por optimización del

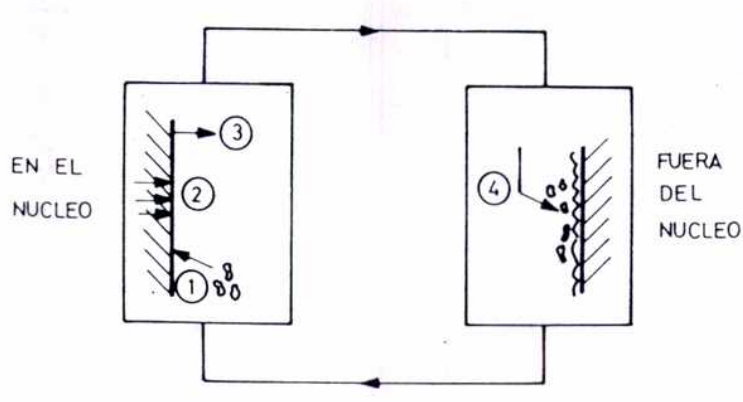


Figura 1.4 Esquema general del modelo de activación de las superficies en contacto con el fluido refrigerante.

ajuste del código a la información obtenida en planta. Este enfoque es sin duda valioso para la evaluación de modificaciones de diseño, pero de validez muy restringida. No puede en general usarse un código desarrollado para una determinada planta, en otra, ya que la realidad física de los fenómenos puede estar mal representada por el modelo, y los parámetros empleados son simplemente la representación empírica del ajuste de los datos de una planta al modelo.

El enfoque opuesto consiste en intentar una descripción de validez más general, basada en un análisis científico de los aspectos básicos involucrados. Uno de los fenómenos que aparece en casi todos los modelos de transporte de actividad es el depósito de partículas de óxidos metálicos sobre las vainas de los elementos combustibles, y en la caracterización de este fenómeno aparece un coeficiente de depósito (por ejemplo k en la ecuación 1.1). Este coeficiente debe necesariamente

reflejar las condiciones hidrodinámicas y también las interacciones entre las partículas de dióxido de circonio y las partículas viajeras de óxidos metálicos. En particular las interacciones entre las dobles capas eléctricas que caracterizan a ambas interfaces óxido/fluido, pueden generar barreras apreciables al depósito, que se deben traducir en disminuciones apreciables de los coeficientes de depósito.

1.3 POTENCIAL ZETA Y DEPOSITO SOBRE LAS VAINAS DE ELEMENTOS COMBUSTIBLES

Maroto y colaboradores (1980), elaboraron un modelo basado en el modelo de Derjaguin-Landau-Verwey-Overweek para las interacciones coloidales entre las partículas viajeras y las vainas de los elementos combustibles.

El mismo asume partículas viajeras esféricas de magnetita y superficies de elementos combustibles cubiertos por una capa plana de dióxido de circonio.

La Fig. 1.5 muestra un esquema de interacción de las dobles capas entre una partícula viajera y la superficie del elemento combustible.

La energía total de interacción V_t entre la partícula y la superficie es la suma algebraica de la energía de interacción de las dobles capas V_r y la energía de interacción tipo London V_a .

En la sección 1.6 se verán los distintos modelos que muestran los mecanismos de generación de cargas superficiales en óxidos.

La expresión para V_r , es:

$$V_r = (\epsilon a/4) (\psi_{d1}^2 + \psi_{d2}^2) [|(2\psi_{d1}\psi_{d2}) / (\psi_{d1}^2 + \psi_{d2}^2)|]$$

$$\ln \left[\frac{1 + \exp(-\kappa H)}{1 - \exp(-\kappa H)} \right] + \ln(1 - \exp(-2\kappa H)) \quad (1.1')$$

y la energía de interacción atractiva puede calcularse a través de:

$$V = A \left[\frac{1}{6} \ln \left(\frac{H + 2a}{H} \right) - \frac{1}{3} \left(\frac{a}{H} \right) \left(\frac{H + a}{H + 2a} \right) \right] \quad (1.2')$$

siendo A la constante de Hamaker, H la distancia entre la vaina y la partícula y a el radio de la partícula.

La energía de interacción total, es:

$$V = V_t + V_a \quad (1.3')$$

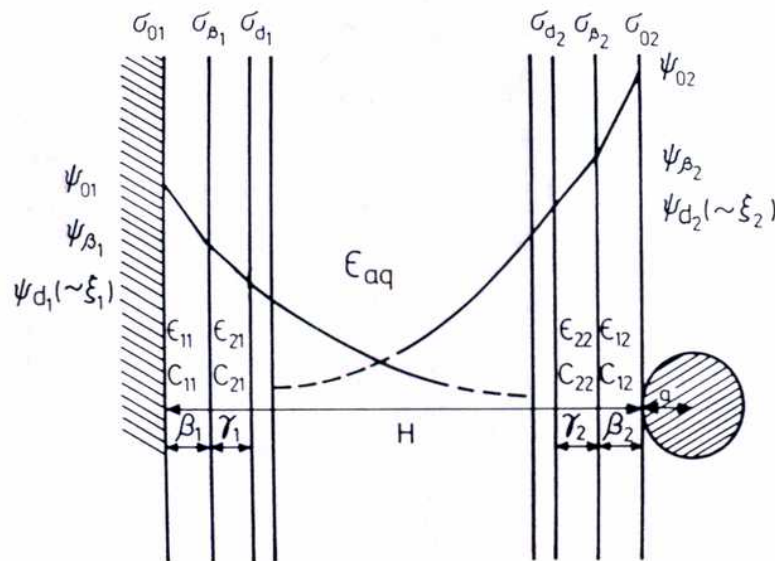


Figura 1.5 Representación esquemática de la interacción de las dobles capas entre una partícula viajera y la superficie del elemento combustible.

En las condiciones del reactor, es decir flujo turbulento, actúan

también sobre las partículas fuerzas inerciales que producen su depósito.

Friedlander y Johnstone (1957) derivan una expresión para H_m , distancia mínima para la cual una partícula con velocidad u_o se deposita sobre la vaina de elemento combustible,

$$H_m = 4u_o^2 a_p^2 / (18 \eta) \quad (1.4')$$

siendo u_o la media de la componente radial de la velocidad de flujo turbulento, a_p radio de la partícula, ρ_p densidad de la partícula y η la viscosidad del fluido.

A fin de considerar la difusión Browniana y extender el rango de aplicabilidad a partículas pequeñas, Beal(1970) introduce correcciones en la ecuación 1.4',

$$H_m = 4u_o^2 a_p^2 / (18 \eta) + a_p \quad (1.5')$$

la relación entre u_o y la velocidad media del fluido u , está dada por la ecuación 1.6',

$$u_o = 0.9 u (f/2)^{1/2} \quad (1.6')$$

siendo f el factor de fricción.

La interacción entre la superficie y la partícula ubicada a una distancia H , genera una barrera de potencial K . Al ser H lo suficientemente pequeña como para ser considerada igual a cero, la condición de contorno para una partícula que se deposita, está dada por la ecuación 1.7',

más que por $u_c = 0$,

$$(1/2) m u_c^2 = K \quad (1.7')$$

siendo u_r la velocidad radial de la partícula en la superficie.

Dada la ecuación 1.8',

$$-m \left(\frac{\partial u_r}{\partial t} \right) = 6 \pi \eta a u_r \quad (1.8')$$

e integrando se obtiene,

$$u_r = u_o \exp(-(6 \pi \eta a / m) t) \quad (1.9')$$

siendo u_r la velocidad radial de la partícula.

La expresión para H_m está dada por,

$$H_m = \int u_r dt \quad (1.10')$$

el límite superior de integración se obtiene a través de la ecuación 1.9'.

$$t_c = (6 \pi \eta a / m)^{-1} \ln(u_c / u_o) \quad (1.11')$$

Introduciendo la ecuación 1.11' en la ecuación 1.10', se obtiene la expresión para H_m .

$$H_m = (4 u_o^2 a \rho / (18 \eta)) \left[1 - (2K/m)^{1/2} / u_o \right] + a \quad (1.12')$$

Para el caso de partículas de aproximadamente 0.5 μm de radio, que es el tamaño usual en los circuitos primarios de reactores nucleares, la dependencia de V_r con a puede hacerse igual a $K(a)$, por lo tanto,

$$K = K'a \quad (1.13')$$

Si se consideran las ecuaciones 1.9' y 1.10', se obtiene una expresión para H_m dada por la ecuación 1.14',

$$H_m = (4u_o a \rho_p / (18 \eta)) [1 - a/c] + a \quad (1.14')$$

siendo a_c el radio crítico, dado por la ecuación 1.15'.

$$a_c = (u_o)^{-1} (3K' / (2\rho_p \eta))^{1/2} \quad (1.15')$$

La ecuación 1.15' indica que partículas con un radio inferior a a_c no se depositan, con lo que el modelo no es aplicable en estas condiciones. Los factores que producen un incremento en la barrera de potencial (a través de cambios en K') disminuyen el valor de H_m .

La relación entre el coeficiente de depósito k_o y H_m , viene dada a través de:

$$(k_o / u_o) = f/2 (1 + (f/2)^{1/2} (1525/H_m^2 - 50.6)^{-1}) \quad (1.16')$$

donde H_m está dado por la ecuación 1.17'.

$$H_m = H_o u_o \rho_p (f/2)^{1/2} / \eta \quad (1.17')$$

Se ve entonces la importancia del conocimiento de ψ_d para evaluar las interacciones entre partículas. En general no es un parámetro mensurable, pero sí puede igualarse razonablemente al potencial zeta (ζ), el cual puede determinarse a través de métodos electrocinéticos. Por otro lado ψ_d puede calcularse de σ_o una vez aceptado un determinado modelo de formación de carga.

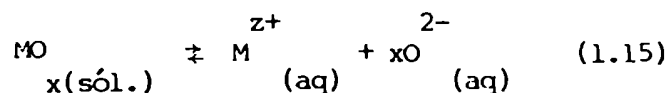
Se ve entonces la importancia en la obtención de información experimental sobre la interfaz ZrO_2 /solución acuosa, imprescindible para la evaluación del coeficiente de depósito y de su variación con las condiciones del fluido (pH, temperatura, aditivos, etc.).

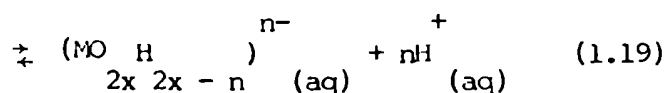
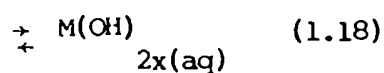
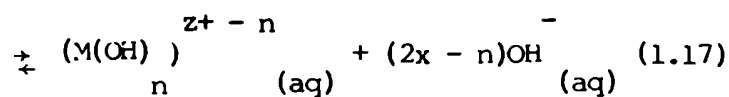
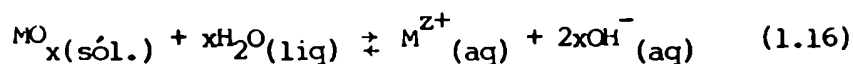
1.4 DESCRIPCION TERMODINAMICA DE LA INTERFAZ ZrO_2 /SOLUCION

Al suspenderse un óxido metálico en agua, se hidrata en mayor o menor grado y se desarrolla por adsorción de iones, una carga superficial cuyo signo y magnitud dependen del pH del medio. Para conservar la electroneutralidad, se acumula una contracarga; según el modelo de Stern-Grahame esas cargas se distribuyen bajo la forma de una capa compacta de cargas y también una capa difusa. La superficie, la capa compacta y la capa difusa, constituyen la llamada doble capa eléctrica.

En los óxidos metálicos, los iones H^+ y OH^- juegan un papel fundamental en la determinación del potencial superficial.

Si se considera un óxido cristalino simple suspendido en una solución acuosa, donde el ión metálico tiene un solo número de oxidación, las posibles reacciones entre la fase sólida y la fase líquida son:





donde z^+ es el número de oxidación del catión, x depende del estado de oxidación del catión y $0 < n < 2x$.

Las ecuaciones anteriores describen la formación de hidroxicomplejos cargados positivamente y negativamente.

De las ecuaciones anteriores se observa que un cambio en la composición de equilibrio de la fase acuosa, estará dado por la siguiente condición:

$$\begin{aligned} d\mu_{M^{z+}} &= -x d\mu_{O_2} = -2x d\mu_{OH^-} \\ &= 2x d\mu_H + n d\mu_{M(OH)_n} (z^+ - n) \quad (1.20) \\ &= -(2x/n) d\mu_{(M(OH)_{2x-n})^{n-}} \end{aligned}$$

En el equilibrio, el potencial electroquímico ($\bar{\mu}$) de una dada especie debe ser igual en las distintas fases, en particular, considerando el catión M^{z+} se tiene la siguiente condición:

$$\bar{\mu}_{M^{z+}}(\text{sól.}) = \bar{\mu}_{M^{z+}}(\text{aq}) = \bar{\mu}_{M^{z+}}(\text{s}) \quad (1.21)$$

donde el subíndice (s) se refiere a la superficie sólida.

El potencial electroquímico está dado por la siguiente expresión:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i + z_i F \phi \quad (1.22)$$

donde ϕ es el potencial microscópico (el cual es una función de la posición), a_i la actividad del ión, μ_i° el potencial químico standard y F la constante de Faraday.

Combinando las ecuaciones 1.21 y 1.22 y diferenciando, resulta:

$$d(\phi_{(s)} - \phi_{(aq)}) = (RT/(z+ F))d(\ln a_{M^{z+}(aq)}) \quad (1.23)$$

La ecuación 1.23 describe el equilibrio de transferencia de M^{z+} entre la fase sólida y la fase líquida.

Si se considera la ecuación 1.20, resulta:

$$\begin{aligned} d(\phi_{(s)} - \phi_{(aq)}) &= (RT/F)d(\ln a_{H^+(aq)} + \dots) \\ &= -(RT/F)d(\ln a_{OH^-(aq)} + \dots) \quad (1.24) \end{aligned}$$

La ecuación 1.24 describe el rol de los H^+ y OH^- en la determinación del potencial, a pesar de no ser constituyentes de la red cristalina.

Las ecuaciones 1.21 y 1.22 permiten escribir,

$$d(\phi_{(s)} - \phi_{(aq)}) = d(\mu_{M^{z+}(aq)} - \mu_{M^{z+}(s)})/(z+ F) \quad (1.25)$$

y

$$d(\phi_{(s)} - \phi_{(sól.)}) = d(\mu_{M^{z+}(sól.)} - \mu_{M^{z+}(s)}) / (z + F) \quad (1.26)$$

La ecuación 1.25 describe los cambios de potencial entre la superficie sólida y la solución y la ecuación 1.26 se refiere a cambios en la carga espacial iónica dentro del sólido.

Si se asume $\mu_{M^{z+}(s)}$ constante, se obtiene:

$$d(\phi_{(s)} - \phi_{(aq)}) = (RT/(z + F)) d(\ln a_{M^{z+}(aq)}) \quad (1.27)$$

y considerando la ecuación 1.20,

$$d(\phi_{(s)} - \phi_{(aq)}) = (RT/F) d(\ln a_{H^+(aq)}) \quad (1.28)$$

y la ecuación 1.26 se reduce a:

$$d(\phi_{(s)} - \phi_{(sól.)}) = 0 \quad (1.29)$$

Definiendo el potencial superficial,

$$\psi_0 = \phi_{(s)} - \phi_{(aq)} \quad (1.30)$$

integrando la ecuación 1.28 y tomando una escala donde el potencial superficial vale cero cuando la superficie del óxido tiene carga neta cero, se tiene:

$$\psi_0 = (RT/F) \ln(a_{H^+} / a_{H^+}^0) \quad (1.31)$$

donde la actividad del ión hidrógeno se refiere a la fase solución y el supraíndice (o) a su valor en el punto de carga cero.

La ecuación 1.31 es la relación fundamental para calcular la diferencia de potencial a través de la doble capa en la interfaz óxido/solución.

Las ecuaciones 1.29, 1.30 y 1.31 no significan que la diferencia de potencial entre la fase sólida y la superficie es cero, pues

$\mu_{M^{z+}}^{(sól.)}$ y $\mu_{M^{z+}}^{(s)}$ no necesariamente son iguales, ya que el medio que rodea al ión M en la red sólida no es igual al de la red superficial; pero sí, estas ecuaciones establecen que la diferencia $\phi^{(s)}$ $\phi^{(sól.)}$ es independiente de la composición de la fase líquida.

La ecuación 1.28 vale si se acepta que la actividad de los protones en la superficie es constante e independiente de la carga superficial, condición ésta que se cumple cuando la carga superficial es cero; de lo contrario la ecuación 1.28 toma la forma,

$$d\psi_o = (RT/F)d(\ln(a_{H^+}(aq)/a_{H^+}^o(s))) \quad (1.32)$$

integrando la ec. 1.32, se llega a:

$$\psi_o = (RT/F)\ln(a_{H^+}(aq)/a_{H^+}^o(s)) - (RT/F)\ln(a_{H^+}^o(s)/a_{H^+}^o(s)) \quad (1.33)$$

Según Bérubé y de Bruyn (1969a), el estado tipo o de referencia para la actividad de los protones en la superficie, es el punto de carga cero, es decir carga neta superficial cero. Por lo tanto $a_{H^+}^o(s) = 1$ y la ecuación 1.33 resulta:

$$\psi_o = (RT/F) \ln(a_{H^+}/a_{H^+}^o) - (RT/F) \ln a_{H^+}(s) \quad (1.34)$$

La ecuación 1.34 predice el apartamiento del comportamiento nernstiano con el aumento de la carga superficial, pues la misma es directamente proporcional a la actividad de los protones en la superficie.

Puede definirse la densidad de carga superficial como:

$$\sigma_o = F \left(\sum_i z_i \Gamma_i - \sum_j |z_j| \Gamma_j \right) \quad (1.35)$$

donde el primer término incluye las especies cargadas positivamente y el segundo término aquellas cargadas negativamente.

Si los únicos iones adsorbidos son H^+ y OH^- , la determinación de σ_o puede hacerse a través de titulaciones ácido-base de suspensiones acuosas de óxidos en presencia de un electrolito soporte. Para esta situación particular, la ecuación 1.35 se reduce a la 1.36 propuesta por de Bruyn y Agar:

$$\sigma_o = F(\Gamma_H^+ - \Gamma_{OH}^-) \quad (1.36)$$

donde Γ_H^+ y Γ_{OH}^- son las densidades de adsorción de H^+ y OH^- . Cuando ambas son iguales, la carga superficial es cero y el pH de la solución se denomina punto de carga cero (pH_o).

Para analizar la dependencia del pH_o con la temperatura, Bérubé y de Bruyn (1968a) definieron ΔG^* y dedujeron su relación termodinámica con la actividad de H^+ y OH^- en la solución de pH = pH_o,

$$\Delta G^* = \Delta G_H^o + -\Delta G_{OH}^o - = RT \ln(a_{H^+}/a_{OH^-})_{pH_o} \quad (1.37)$$

con,

$$\Delta G_{H^+}^{\circ} = \left(\mu_{H^+}^{\circ} - \mu_{H^+}^{\circ} \right) \quad (1.38)$$

$$\Delta G_{OH^-}^{\circ} = \left(\mu_{OH^-}^{\circ} - \mu_{OH^-}^{\circ} \right) \quad (1.39)$$

Bérubé y de Bruyn (1969a) consideran actividad unitaria de los iones determinantes del potencial en la superficie, por lo tanto la ecuación 1.37 representa la diferencia de las energías de Gibbs de los procesos de transferencia de un mol de H^+ y de un mol de OH^- desde el seno de la solución hasta la interfaz óxido/solución en el punto de carga cero.

La diferencia de los cambios entálpicos y entrópicos de los procesos de transferencia de un mol de H^+ y OH^- desde la solución a la interfaz en su estado tipo, está dado respectivamente por las ecuaciones 1.40 y 1.41.

$$\Delta H^* = \Delta H_{H^+}^{\circ} - \Delta H_{OH^-}^{\circ} \quad (1.40)$$

$$\Delta S^* = \Delta S_{H^+}^{\circ} - \Delta S_{OH^-}^{\circ} \quad (1.41)$$

Combinando la expresión 1.37 y la ecuación $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, e introduciendo la relación entre pH_w y pK_w , Bérubé y de Bruyn llegan a la expresión 1.42 que vincula la dependencia del punto de carga cero con la temperatura.

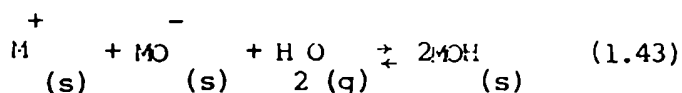
$$4.6 R(1/2pK_w - pH_w) = \Delta H^* / T - \Delta S^* \quad (1.42)$$

La expresión anterior se deduce aceptando la validez de la ecuación de Nernst.

1.5 DESCRIPCIÓN ESTRUCTURAL DE LA SUPERFICIE DE ZrO_2

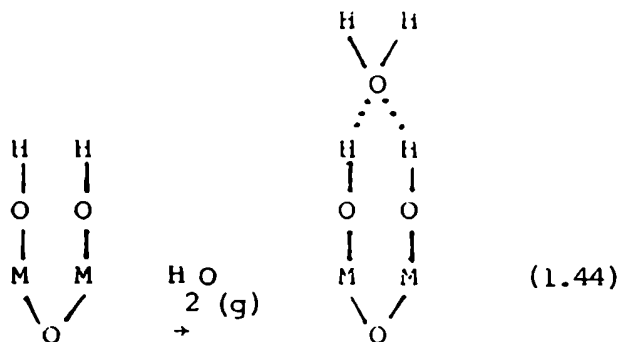
La existencia de grupos OH superficiales en los óxidos ha sido demostrada a través de medidas de absorción de radiación infrarroja (Little, 1966; Hair, 1967; Klier y Zettlemyer, 1977).

La formación de estos grupos OH se debe a una adsorción disociativa de las moléculas de agua, fenómeno que puede representarse por la siguiente reacción:



donde $M^+_{(s)}$ y $MO^-_{(s)}$ representan al catión metal y al anión óxido respectivamente en la superficie del óxido.

La presencia de agua molecular adsorbida, queda también evidenciada a través de medidas de absorción de radiación infrarroja. Dichas moléculas están unidas a los grupos superficiales por medio de uniones puente de hidrógeno como se representa en el esquema siguiente:



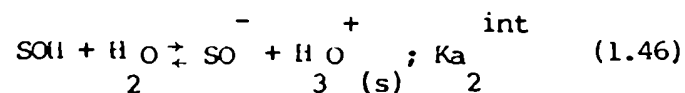
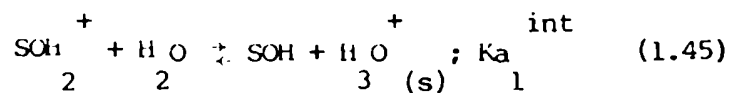
Maroto y Griot (1970) realizaron estudios sobre las propiedades superficiales del dióxido de silicio y encontraron distintos tipos de grupos OH, así como también agua molecular adsorbida.

Rochester y Topnar (1978) estudiaron también la presencia de grupos OH superficiales en hematita y Yamaguchi, Nakano y Tanake (1978) encontraron dos tipos de grupos OH en el dióxido de circonio.

Estos grupos OH superficiales tienen propiedades anfóteras; así lo confirman medidas de espectroscopía infrarroja, debido a cambios en la frecuencia de estiramiento OH como consecuencia de los cambios en la fuerza de ligadura O-H; pues para ciertos óxidos se presentan varias bandas de absorción, atribuibles a grupos OH de diferente acidez (Parfitt, Rochester 1976).

Ultimamente, el empleo de técnicas de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, en el modo de reflexión total atenuada (ATR-FTIR) ha permitido a Tejedor-Tejedor y Anderson mostrar claramente la existencia de grupos OH y moléculas de agua en la superficie de óxidos metálicos inmersos en agua.

Estas propiedades ácido-base pueden representarse por medio de los siguientes equilibrios:



donde,

$$K_{a1}^{\text{int}} = \frac{(\text{SOH})_a}{\text{H}^+ (\text{s})} + \frac{(\text{SOH})_2^+}{2} \quad (1.47)$$

$$K_{a_2}^{int} = (SO^-) a_{H^+} (SOH)^{-1} \quad (1.48)$$

Los paréntesis representan las actividades de los sitios superficiales (neutros, positivos y negativos). Dichas actividades están dadas por los coeficientes de actividad (γ) multiplicados por las concentraciones, cuya unidad es el número de sitios por unidad de área.

Los coeficientes de actividad γ_{SOH}^+ , γ_{SO}^- y γ_{SOH}^- representan las contribuciones al potencial electroquímico de cada especie superficial, de la energía debida a la interacción entre grupos superficiales. Estos coeficientes deben ser función de la carga superficial, pero por efecto pantalla, la interacción electrostática entre grupos superficiales es poco probable. Puede considerarse con buena aproximación que $\gamma_{SOH}^+ = \gamma_{SO}^- = \gamma_{SOH}^-$, más aún los cocientes $\gamma_{SOH}^+ / \gamma_{SOH}^-$ y $\gamma_{SOH}^- / \gamma_{SO}^-$ son independientes de la densidad de carga superficial; por lo tanto pueden englobarse dentro de las constantes $K_{a_1}^{int}$ y $K_{a_2}^{int}$.

Una forma de conocer la actividad del protón en la superficie, es siguiendo el razonamiento de Bowden et al (1977). Definiendo el potencial electroquímico, como:

$$\bar{\mu}_{H(s)}^+ = \mu_{H(s)}^0 + zF\phi(s) + RT \ln a_{H(s)}^+ \quad (1.49)$$

en el equilibrio se cumple:

$$\bar{\mu}_{H(s)}^+ = \bar{\mu}_{H(aq)}^+ \quad (1.50)$$

siendo,

$$\bar{\mu}_{H(aq)}^+ = \mu_{H(aq)}^{\circ} + zF\phi + RT \ln a_{H(aq)}^+ \quad (1.51)$$

combinando las ecuaciones 1.49, 1.50 y 1.51 se llega a:

$$a_{H(s)}^+ = (K'') a_{H(aq)}^+ \exp(-zF\psi_o / (RT)) \quad (1.52)$$

donde $K'' = \exp((\mu_{H(aq)}^{\circ} - \mu_{H(s)}^{\circ}) / (RT))$, $\psi_o = \psi(s) - \psi(aq)$

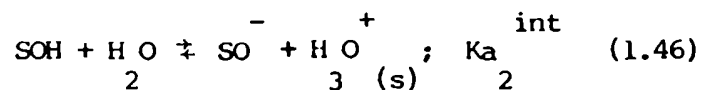
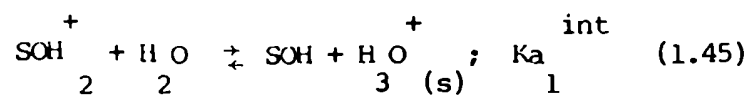
y $a_{H(aq)}^+$, la actividad de los protones en el seno de la solución.

Por lo tanto el término exponencial de la expresión 1.52 representa la variación en el potencial químico superficial, para mantener la igualdad en los potenciales electroquímicos.

1.6 MODELOS QUE DESCRIBEN LA INTERFAZ OXIDO/SOLUCION

1.6.1 MODELO DE COMPLEJACION SUPERFICIAL

Schindler, Stumm y colaboradores (1976) desarrollaron un modelo basado en la disociación de sitios superficiales (ecuaciones 1.43 y 1.44) y en el modelo de Gouy Chapman. El modelo sugiere entonces que los equilibrios superficiales están dados por las siguientes ecuaciones:



y que la carga superficial debe ser igual y de signo opuesto a la carga

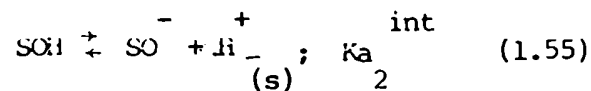
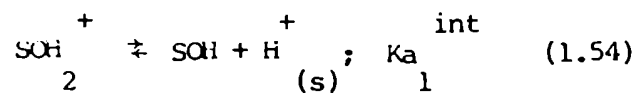
de la capa difusa, condición dada por la siguiente expresión:

$$\sigma_o + \sigma_d = 0 \quad (1.53)$$

Este modelo predice potenciales zeta altos, pero su simplicidad permite un manejo más sencillo de los estudios de interacción de partículas cargadas. Es especialmente adecuado como punto de partida para el tratamiento de la interacción con iones complejantes disueltos (de allí su nombre).

1.6.2 MODELO DE TRIPLE CAPA

Este modelo al igual que el anterior, considera la disociación de sitios superficiales,



la actividad del protón en la superficie, sigue una expresión similar a la ecuación 1.52,

$$a_{\text{H}^+(s)} = a_{\text{H}^+(aq)} \exp(-e \psi_o / (kT)) \quad (1.56)$$

entonces las constantes de equilibrio de las reacciones 1.54 y 1.55 pueden expresarse como:

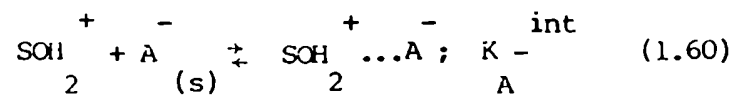
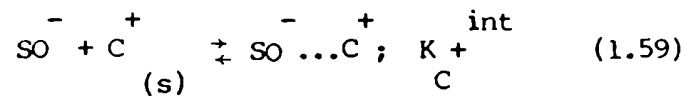
$$K_{a1}^{int} = (\text{SOH})_2^+ a_{\text{H}^+} + (\text{SOH})_2^{+-1} \exp(-e \psi_0 / (kT)) \quad (1.57)$$

y

$$K_{a2}^{int} = (\text{SO})_2^- a_{\text{H}^+} + (\text{SOH})_2^{-1} \exp(-e \psi_0 / (kT)) \quad (1.58)$$

Hasta aquí, el modelo es equivalente al de Stumm, pero la diferencia radica en el uso del modelo de Stern-Grahame para describir la interfaz del lado solución.

En particular este modelo incluye también la adsorción de contraiones de electrolito en el plano de Stern. A fin de considerar la adsorción en dicho plano, Yates (1974) y colaboradores, proponen la formación de pares iónicos o complejos superficiales,



la actividad de los iones del electrolito se expresa como:

$$a_{\text{C}^+}^+ = a_{\text{C}^+}^+ \exp(-e \psi_\beta / (kT)) \quad (1.61)$$

$$a_{\text{A}^-}^- = a_{\text{A}^-}^- \exp(e \psi_\beta / (kT)) \quad (1.62)$$

donde ψ_β es el potencial en el plano de adsorción de los contraiones (Fig. 1.6).

Las constantes de equilibrio de las ecuaciones 1.59 y 1.60 están

dadas por las expresiones 1.63 y 1.64

$$K_{C}^{+ \text{ int}} = \frac{(SO \dots C)^{-} (SO)^{+}}{(a_{C(aq)})^{-1}} \exp(e \psi_{\beta} / (kT)) \quad (1.63)$$

$$K_{A}^{- \text{ int}} = \frac{(SOH)^{+} \dots A}{2} \frac{(SOH)^{-}}{2} (a_{A(aq)})^{-1} \exp(-e \psi_{\beta} / (kT)) \quad (1.64)$$

Davis (1978) propone otra forma (por supuesto equivalente), para escribir las reacciones que involucran la formación de complejos superficiales,

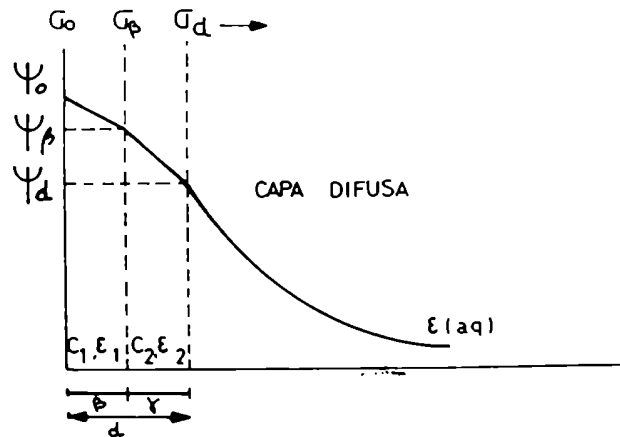
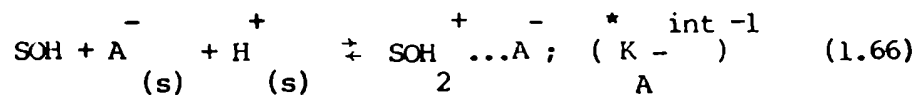
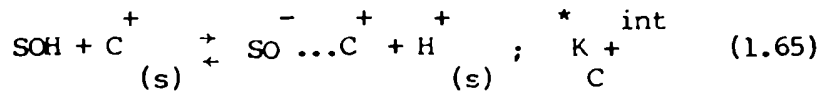


Figura 1.6 Distribución de carga y potencial en la doble capa eléctrica de la interfaz óxido/solución.



donde,

$$K_{C^+}^{*int} = (SO^- \dots C^+) a_{H^+}(aq) (SOH)^{-1} (a_{C^+}(aq))^{-1}$$

$$\exp((e\psi_\beta - e\psi_o)/(kT)) = K_C^{int} / K_A^{int} \quad (1.67)$$

y

$$\left(K_A^{int} \right)^{-1} = (SOH^+ \dots A^-) (SOH)^{-1} (a_{H^+}(aq))^{-1} (a_{A^-}(aq))^{-1}$$

$$\exp((e\psi_o - e\psi_\beta)/(kT)) = K_A^{int} / K_1^{int} \quad (1.68)$$

La carga superficial σ_o representa el número neto de protones liberados o consumidos por todas las reacciones en la superficie (ecuaciones 1.54, 1.55, 1.65 y 1.66). Por lo tanto la expresión para la densidad de carga superficial es:

$$\sigma_o = e \left[(SOH^+)_2 + (SOH^+ \dots A^-)_2 - (SO^-) - (SO^- \dots C^+) \right] \quad (1.69)$$

y la densidad de carga en el plano de Stern,

$$\sigma_\beta = e \left[(SO^- \dots C^+) - (SOH^+ \dots A^-) \right] \quad (1.70)$$

donde σ_o y σ_β tienen unidades de $\mu C/cm^2$.

La condición de electroneutralidad permite escribir:

$$\sigma_o + \sigma_\beta + \sigma_d = 0 \quad (1.71)$$

donde σ_d ($\mu C/cm^2$), se calcula a partir de la teoría de la capa difusa

para una doble capa plana y un electrolito 1:1, ésta, está relacionada con el potencial ψ_d a través de la ecuación,

$$= \epsilon \kappa^2 \kappa (2\pi e)^{-1} \sinh(-e \psi_d / (2\kappa T)) \quad (1.72)$$

con κ ,

$$\kappa = (\sum n_i e^2 / (\epsilon \kappa T))^{1/2} \quad (1.73)$$

la inversa del espesor de la capa difusa.

La relación entre el potencial y la densidad de carga en la capa compacta define las capacidades C_1 y C_2 ($\mu F/cm^2$),

$$\psi_o - \psi_\beta = \sigma_o / C_1 \quad (1.74)$$

$$\psi_\beta - \psi_d = -\sigma_d / C_2 \quad (1.75)$$

y el balance de sitios está dado por:

$$N_s = e[(SOH_2^+) + (SOH_2^+ \dots A^-) + (SOH) + (SO^-) + (SO^- \dots C^+)] \quad (1.76)$$

donde N_s ($\mu C/cm^2$), es el número total de sitios por unidad de área, magnitud ésta, que se determina experimentalmente.

Los perfiles ψ_o / pH surgen del sistema de ecuaciones que describe la distribución de carga y potencial en la interfaz óxido/solución. Por otro lado, las constantes de los equilibrios superficiales se determinan experimentalmente y el parámetro ajustable es C_1 , tomando C_2 igual a $20 \mu F/cm^2$.

1.6.3 MODELOS DE ADSORCION QUIMICA

Cuando un sólido se pone en contacto con una solución, la superficie adsorbe moléculas de soluto y de solvente. La magnitud de la adsorción depende de la concentración de soluto y de la energía de Gibbs de adsorción ΔG_{ads} .

Las contribuciones energéticas al valor de ΔG_{ads} dependen de la superficie y de las especies presentes en la solución, es decir de la naturaleza química de la adsorción.

Para iones sobre superficies cargadas, la energía de Gibbs de adsorción puede expresarse:

$$\Delta G_{ads} = z_i e \psi + \phi_i \quad (1.77)$$

donde z_i es la carga de la especie i incluyendo su signo, ψ es el potencial electrostático en el plano de adsorción y ϕ_i es el potencial de adsorción específica, el cual engloba las contribuciones energéticas no electrostáticas. En el caso de la llamada adsorción no específica de iones la contribución ϕ_i es despreciable.

Para el caso de cationes hidrolizables y aniones protolizables se atribuye un origen diferente a los cambios de ΔG_{ads} .

Así pues las contribuciones a la energía de Gibbs de adsorción pueden ser separadas en: la contribución electrostática, la contribución química y la contribución de solvatación (James y Healy 1972c),

$$\Delta G_{ads} = \Delta G_{elect} + \Delta G_{quím} + \Delta G_{solv} \quad (1.78)$$

donde $\Delta G_{\text{quím}}$ y ΔG_{solv} son contribuciones al potencial de adsorción específica ϕ (1.77). El término $\Delta G_{\text{quím}}$ representa cualquier contribución no electrostática distinta de la contribución de solvatación.

El término ΔG_{solv} es una contribución energética que resulta de la pérdida parcial de la segunda esfera de hidratación del ión durante el proceso de adsorción; James y Healy (1972c) ubican los iones adsorbidos en el plano $\beta = r_i + 2r_w$ del plano superficial. Esta contribución es una función de las propiedades dieléctricas del líquido adyacente a la superficie.

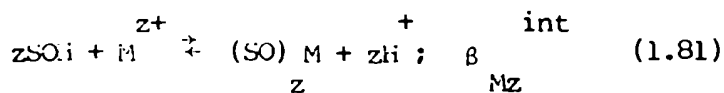
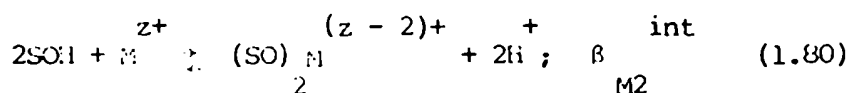
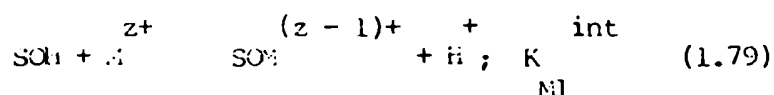
Los dos modelos ya presentados, el modelo de intercambio de ligandos (Stumm y colaboradores, 1973, 1976, 1980, 1981) y el modelo de formación de pares iónicos superficiales (Davis y Leckie 1978a, 1979, 1980) describen la adsorción de cationes hidrolizables y de aniones de ácidos débiles en la interfaz óxido/solución.

1.6.3.1 MODELO DE INTERCAMBIO DE LIGANDOS

Este modelo resume las ideas expresadas por Hingston et al (1967, 1968, 1972), Breeuwsma y Lyklema (1973), Forbes et al (1974, 1976), Anderson y Malotky (1979), Rubio y Matijevec (1979) y propone que la interacción entre un catión hidrolizable M^{z+} y la superficie de un óxido metálico en suspensión acuosa, tiene lugar a través del intercambio de un protón de uno o más sitios SOH por el catión que se adsorbe, formando uniones covalentes SO-M. De igual forma, el modelo propone que la adsorción de un anión complejante de un ácido débil procede a través del reemplazo de uno o más grupos superficiales OH por el anión que se coordina a uno o más centros metálicos de la superficie. En este caso la

adsorción tiene un carácter eminentemente químico y las especies formadas deben ser consideradas como nuevas entidades del plano superficial, donde el potencial electrostático es ψ_0 .

Según este modelo, para el caso de cationes hidrolizables, los equilibrios superficiales son:



las respectivas constantes de equilibrio son:

$$K_{M1}^{\text{int}} = \frac{(\text{SOH}_2^+)}{(\text{SOH}) (\text{H}^+)} \frac{1}{(a_{\text{H}^+})^M} \frac{1}{(a_{\text{SOH}})^M} \exp\left(\frac{(z-1)e\psi_0}{kT}\right) \quad (1.82)$$

$$\beta_{M2}^{\text{int}} = \frac{((\text{SO})_2^{\frac{z-2}{2}})}{((\text{SO})_2^{\frac{z-2}{2}})} \frac{1}{(a_{\text{H}^+})^2} \frac{1}{(\text{SOH})^{-2}} \frac{1}{(a_{\text{SOH}})^M} \frac{1}{(a_{\text{M}^{z+}})^M} \exp\left(\frac{(z-2)e\psi_0}{kT}\right) \quad (1.83)$$

$$\beta_{Mz}^{\text{int}} = \frac{((\text{SO})_z^{\frac{z-z}{z}})}{((\text{SO})_z^{\frac{z-z}{z}})} \frac{1}{(a_{\text{H}^+})^z} \frac{1}{(\text{SOH})^{-z}} \frac{1}{(a_{\text{SOH}})^M} \frac{1}{(a_{\text{M}^{z+}})^M} \quad (1.84)$$

Para el caso de un anión de ácido débil, los equilibrios superficiales son:

$$SOH + L^{n-} \quad SL^{(n-1)-} + OH^- ; \quad K \int_{L1}^{int} \quad (1.85)$$

$$2SOH + L^{n-} \quad \frac{1}{2} SL^{(n-2)-} + 2OH^- ; \quad \beta \int_{L2}^{int} \quad (1.86)$$

$$nSOH + L^{n-} \quad \frac{1}{n} SL + nOH^- ; \quad \beta \int_{Ln}^{int} \quad (1.87)$$

con,

$$K \int_{L1}^{int} = (SL^{(n-1)-}) a_{OH}^{-1} (SOH)^{-1} (a_{L^{n-}})^{-1} \exp((-n-1) e \psi_0 / (kT)) \quad (1.88)$$

$$\beta \int_{L2}^{int} = (SL^{(n-2)-})^2 (a_{OH}^{-2}) (SOH)^{-2} (a_{L^{n-}})^{-1} \exp((-n-2) e \psi_0 / (kT)) \quad (1.89)$$

$$\beta \int_{Ln}^{int} = (SL)^n (a_{OH}^{-n}) (SOH)^{-n} (a_{L^{n-}})^{-1} \quad (1.90)$$

La densidad de adsorción está dada por las siguientes expresio-

$$\Gamma_M = (Na)^{-1} \sum_i ((SO)_M^{(z-i)+}) \quad (1.91)$$

$$\Gamma_L = (Na)^{-1} \sum_j (SL_j^{(n-j)-}) \quad (1.92)$$

y el balance de sitios por,

$$N_s = (\text{SOH}) + (\text{SO}^-) + (\text{SOH}_2^+) + \sum_i ((\text{SO})_M^{(z-i)+}) \quad (1.93)$$

$$N_s = (\text{SOH}) + (\text{SO}^-) + (\text{SOH}_2^+) + \sum_j (\text{S}_L^{(n-j)-}) \quad (1.94)$$

Según este modelo los iones provenientes de ácidos o bases fuertes, están ubicados en la capa difusa de la doble capa y contribuyen a mantener la electroneutralidad del sistema. Esta última condición está dada por las ecuaciones 1.95 y 1.96.

$$\begin{aligned} \sigma_d = \sigma_o = e [& (\text{SOH}_2^+) - (\text{SO}^-) + \\ & + (z-i) \sum_i ((\text{SO})_M^{(z-i)+})] \quad (1.95) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} -\sigma_d = \sigma_o = e [& (\text{SOH}_2^+) - (\text{SO}^-) - \\ & - (n-j) \sum_j (\text{S}_L^{(n-j)-})] \quad (1.96) \end{aligned}$$

Además, este modelo acepta los equilibrios correspondientes a las ecuaciones 1.54 y 1.55 y la condición $\psi_o = \psi_d$.

1.6.3.2 MODELO DE FORMACION DE PARES IONICOS SUPERFICIALES

Este modelo ubica a todos los iones adsorbidos específicamente, incluyendo los iones del electrolito indiferente, en el plano de Stern. La interacción entre un catión hidrolizable divalente M^{2+} y los sitios SOH para formar complejos superficiales, está dada por los siguientes equilibrios:

$$SOH + M^{2+} \rightleftharpoons (SO \dots M)^{-2+} + H^+ ; K_{M^{2+}}^{int} \quad (1.97)$$

$$2SOH + M^{2+} \rightleftharpoons \begin{matrix} SO^- \\ \vdots \\ SO^- \end{matrix} M^{2+} + 2H^+ ; K_{M^{2+}}^{\beta} \quad (1.98)$$

$$SOH + M^{2+} \rightleftharpoons SO^- \dots MOH^+ + 2H^+ ; K_{MOH^+}^{int} \quad (1.99)$$

Las respectivas constantes de equilibrio son:

$$K_{M^{2+}}^{int} = \frac{(SO \dots M)^{-2+}}{[SO] \dots [M^{2+}]} \frac{[H^+]^{-1}}{(a_{H^+})^{-1}} \exp\left(\frac{2e\psi_{\beta} - e\psi_0}{kT}\right) \quad (1.100)$$

$$K_{M^{2+}}^{\beta} = \frac{\left(\frac{[SO^-] \dots [M^{2+}]}{2}\right) (a_{H^+})^2}{[SOH]^2 (a_{M^{2+}})^{-1}} \exp\left(\frac{2e\psi_{\beta} - 2e\psi_0}{kT}\right) \quad (1.101)$$

$$K_{MOH^+}^{int} = \frac{(SO \dots MOH^+)}{[SO] \dots [M^{2+}]} \frac{(a_{H^+})^2}{[SOH]^2 (a_{M^{2+}})^{-1}} \exp\left(\frac{e\psi_{\beta} - e\psi_0}{kT}\right) \quad (1.102)$$

la densidad de adsorción está dada por la siguiente expresión:

$$\Gamma_M = (Na)^{-1} \left[(SO \dots M)^{-2+} + (SO^- \dots MOH^+) + \left(\frac{[SO^-] \dots [M^{2+}]}{2}\right) \right] \quad (1.103)$$

y por la condición de electroneutralidad,

$$\sigma_o + \sigma_\beta + \sigma_d = 0 \quad (1.71)$$

con,

$$\sigma_o = e \left[(\text{SOH})_2^+ + (\text{SOH})_2^+ \dots A^- - (\text{SO})_2^- - (\text{SO})_2^- \dots C^+ - (\text{SO})_2^- \dots M^{2+} - (\text{SO})_2^- \dots \text{MOH}^+ - 2((\text{SO})_2^- \dots M^{2+}) \right] \quad (1.104)$$

$$\sigma_\beta = e \left[(\text{SO})_2^- \dots C^+ + 2(\text{SO})_2^- \dots M^{2+} + (\text{SO})_2^- \dots \text{MOH}^+ + 2((\text{SO})_2^- \dots M^{2+}) - (\text{SOH})_2^+ \dots A^- \right] \quad (1.105)$$

las relaciones de carga-potencial están dadas por,

$$\psi_o - \psi_\beta = \frac{\sigma_o}{C} \quad (1.74)$$

$$\psi_\beta - \psi_d = - \frac{\sigma_d}{C} \quad (1.75)$$

y el balance de sitios superficiales por la ecuación 1.106.

$$N_s = (\text{SOH})_2^+ + (\text{SOH})_2^+ \dots A^- + (\text{SO})_2^- + (\text{SOH})_2^+ \dots C^+ + (\text{SO})_2^- \dots M^{2+} + (\text{SO})_2^- \dots \text{MOH}^+ + 2((\text{SO})_2^- \dots M^{2+}) \quad (1.106)$$

Para el caso de aniones de ácidos débiles, los equilibrios superficiales están dados por:

$$SOH + L^{2-} + H^+ \rightleftharpoons SOH_2^+ + L^{2-}; (K_L^{2-})^{int-1} \quad (1.107)$$

$$SOH + L^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons SOH_2^+ + 2H^+; (\beta_L^{2-})^{int-1} \quad (1.108)$$

$$SOH + L^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons SOH_2^+ + LH; (K_{LH}^{2-})^{int-1} \quad (1.109)$$

siendo las respectivas constantes de equilibrio,

$$K_L^{2-} = \frac{[SOH_2^+][L^{2-}]}{[SOH][L^{2-}]^2} \exp\left(\frac{2e\psi_\beta - e\psi_o}{kT}\right) \quad (1.110)$$

$$\beta_L^{2-} = \frac{[SOH_2^+][2H^+]}{[SOH][L^{2-}]^2} \exp\left(\frac{2e\psi_\beta - 2e\psi_o}{kT}\right) \quad (1.111)$$

$$K_{LH}^{2-} = \frac{[SOH_2^+][LH]}{[SOH][L^{2-}]^2} \exp\left(\frac{e\psi_\beta - e\psi_o}{kT}\right) \quad (1.112)$$

1.6.3.3 MODELO DE ADSORCION DE ACIDO BORICO

Los estudios de adsorción de ácido bórico sobre magnetita, realizados por Regazzoni y otros (1984), muestran un comportamiento muy particular, a partir del cual los autores postulan un modelo que optimiza los

conceptos de Stumm (intercambio de ligandos) y Davis y Leckie (formación de pares iónicos superficiales).

Los postulados del mismo son:

i) La adsorción de un anión complejante de ácido débil sobre la superficie de un óxido metálico en suspensión, da lugar a la formación de una especie superficial en la que el anión está químicamente unido a un centro metálico de la superficie. Del mismo modo, la adsorción de un catión hidrolizable sobre la superficie de un óxido metálico en suspensión da origen a la formación de una especie superficial en la que el catión está unido a la superficie a través de un enlace covalente $SO-M$. En este sentido, el modelo es coincidente con el modelo de complejación superficial de Stumm.

ii) Las nuevas especies superficiales se ubican en el plano superficial, común a los sitios SOH^+ , SOH^- y SO^2 .

iii) Si las nuevas especies son especies cargadas, éstas contribuyen a la carga superficial σ , y se convierten en especies determinantes del potencial superficial ψ .

iv) La estructura de la interfaz está descrita por el modelo clásico GCSG.

v) La carga superficial debida a la adsorción química de aniones y cationes, al igual que la carga superficial debida a la adsorción de H^+ y OH^- , está parcialmente balanceada por la adsorción de los iones del electrolito indiferente en el plano de Stern (σ_β, ψ_β); éstos forman pares iónicos con las especies superficiales cargadas.

Las reacciones involucradas en la interacción de la superficie con las especies en solución, son:

$$\frac{SOH_2^+}{2} \rightleftharpoons SOH + H^+; K_{a1} \quad (1.54)$$

$$K_{a1} = \frac{[SOH][H^+]}{[SOH_2^+]} \exp(-e\psi_0 / (kT)) \quad (1.57)$$

$$SOH \rightleftharpoons SO^- + H^+; K_{a2} \quad (1.55)$$

$$K_{a2} = \frac{[SO^-][H^+]}{[SOH]} \exp(-e\psi_0 / (kT)) \quad (1.58)$$

$$SO^- + C \rightleftharpoons SO \dots C; K_C \quad (1.59)$$

$$K_C = \frac{[SO \dots C]}{[SO^-][C]} \exp(e\psi_\beta / (kT)) \quad (1.63)$$

$$\frac{SOH_2^+ + A \rightleftharpoons SOH \dots A; K_A \quad (1.60)$$

$$K_A = \frac{[SOH \dots A]}{[SOH_2^+][A]} \exp(-e\psi_\beta / (kT)) \quad (1.64)$$

$$SOH_3^+ + H_2O \rightleftharpoons SOB(OH)_3 + H_3O^+; K_B \quad (1.113)$$

$$K_B = \frac{[SOB(OH)_3][H_3O^+]}{[SOH_3^+][H_2O]}$$

$$K_B \exp(-e\psi_0 / (kT)) \quad (1.114)$$

si C es la concentración total de ácido bórico y K_a su constante de equilibrio, la ecuación 1.114 puede expresarse como:

$$K_B = \frac{[SOB(OH)_3]}{[SOH_3^+]} (a + K_a) (C) (K_w) (SOH)^{-1}$$

$$\exp(-e \psi_o / (kT)) \quad (1.115)$$

$$SOB(OH)^{-} + C^{+} \quad SOB(OH)^{-} \dots C^{+}; \quad K_{BC} + \int \quad (1.116)$$

$$K_{BC} + \int = (SOB(OH)^{-} \dots C^{+}) (SOB(OH)^{-})^{-1} (a +)^{-1}$$

$$\exp(e \psi_{\beta} / (kT)) \quad (1.117)$$

las especies superficiales se distribuyen en N_s sitios tal que:

$$N_s = [(SOH)^{+} + (SOH)^{+}_2 + (SOH)^{+} \dots A^{-} + (SO)^{-} + (SO)^{-} \dots C^{+} + (SOB(OH))^{-}_3 + (SOB(OH))^{-} \dots C^{+}] \quad (1.118)$$

las densidades de carga superficial (σ_o) y en el plano de Stern (σ_{β}), adoptan las siguientes expresiones:

$$\sigma_o = e [(SOH)^{+}_2 + (SOH)^{+} \dots A^{-} - (SO)^{-} - (SO)^{-} \dots C^{+} - (SOB(OH))^{-}_3 - (SOB(OH))^{-} \dots C^{+}] \quad (1.119)$$

$$\sigma_{\beta} = e [(SO)^{-} \dots C^{+} + (SOB(OH))^{-} \dots C^{+} - (SOH)^{+} \dots A^{-}] \quad (1.120)$$

la carga en el plano de Gouy-Chapman es,

$$\sigma_d = \epsilon kT \kappa (2 \tau e)^{-1} \sinh(-e \psi_d / (2kT)) \quad (1.72)$$

la condición de electroneutralidad establece,

$$\sigma_o + \sigma_B + \sigma = 0 \quad (1.71)$$

completan el sistema de ecuaciones las relaciones de carga-potencial dadas por las expresiones 1.74 y 1.75.

$$\psi_o - \psi_B = \sigma_o / C_1 \quad (1.74)$$

$$\psi_B = \sigma / C_2 \quad (1.75)$$

El exceso superficial de H_2BO_3 (Γ_B), resulta:

$$\Gamma_B = (K_a)^{-1} K_B \int_0^{\psi_o} \frac{C_B}{W_B} (a + K_a)^{-1} (SOH) \exp(e \psi_o / (kT))$$

$$\left[1 + K_B + \int_0^{\psi_B} \frac{a + \exp(-e \psi_B / (kT))}{C} \right] \quad (1.121)$$

El modelo además supone que la adsorción química de H_2BO_3 no altera los valores de los parámetros que caracterizan la interacción entre la superficie, H^+ , OH^- y los iones del electrolito indiferente.

1.6.4 MODELO DE LA DOBLE CAPA POROSA

Tadros y Lyklema (1968, 1969a y 1969b) basándose en estudios de carga superficial de ciertos óxidos metálicos, encuentran valores que exceden la capacidad de la monocapa y proponen para explicar los mismos la existencia de una región interfacial porosa.

Si bien los óxidos presentan una cierta porosidad interna, la porosidad a la cual se refieren, se desarrolla en suspensión (acuosa) debido a los posibles procesos que afectan la estructura superficial; tales como hinchamiento (swelling) y solubilidad del óxido.

La explicación de la alta carga superficial, se debe a que los iones determinantes del potencial y los contraiones, pueden penetrar en la región porosa. Wright y Hunter (1973a) también sugieren la existencia de una capa de gel (hidróxido) sobre la superficie de un óxido suspendido en solución acuosa. (Al hablar de carga superficial, es necesario tener en cuenta que ésta no está confinada en la superficie exclusivamente). Dignam (1979) también propone una región interfacial tipo gel.

El modelo elaborado por Lyklema, se basa en los siguientes conceptos:

i) La densidad de carga disminuye exponencialmente con la distancia x , desde la superficie a la fase sólida.

$$n(x) = n(0) \exp(-p x) \quad (1.122)$$

donde $n(x)$ es la carga por unidad de volumen y p la profundidad de penetración, o bien el espesor de la capa de gel (Perram 1973, Perram et al 1974).

ii) La adsorción de los contraiones sigue una expresión del tipo Langmuir.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) &= \frac{c}{55.5} \exp\left(\frac{ze \psi(x)}{kT}\right) - \frac{\phi}{kT} \\ &= B \exp(\gamma(x)) \end{aligned} \quad (1.123)$$

donde $B = c/55.5 \exp(-\phi/(kT))$, ϕ la fracción de carga compensada por los contraiones y $\psi(x)$ el potencial reducido ($e\psi(x)/(kT)$).

La variación del potencial con la distancia, viene dada por :

$$d^2\psi/dx^2 = (\alpha - e^{-\psi})/(1 + Be^{\psi}) \quad (1.124)$$

con $u = px$ (distancia reducida) y $\alpha = 4ze\sigma_0/(\epsilon kT^2)$.

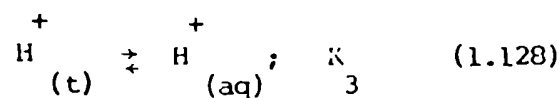
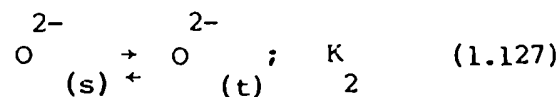
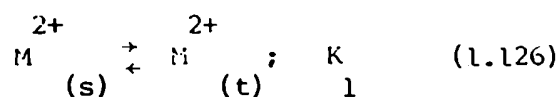
Por lo tanto la expresión para la fracción de carga compensada por la contracarga, resulta:

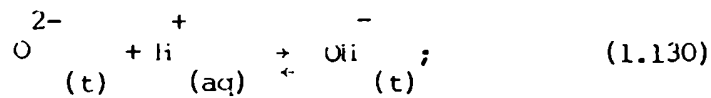
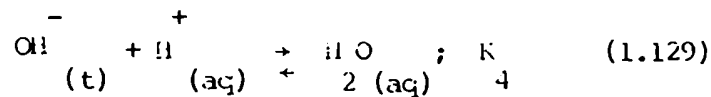
$$\sigma_B / \sigma_0 = B \int_0^{\infty} \frac{(y - u) e^{-u}}{(1 + Be^y)} du \quad (1.125)$$

1.6.5 MODELO DE LA REGIÓN INTERFACIAL DE TRANSICIÓN

Dignam (1979) propone para describir la interfaz óxido/solución, la existencia de una región interfacial de transición (transition layer) que separa el óxido de la fase solución, dentro de la cual se establece el equilibrio entre los iones del óxido y los de la solución.

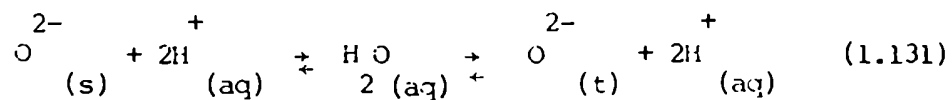
Si se considera un óxido del tipo MO, los equilibrios correspondientes son:





donde el subíndice t se refiere a la región interfacial de transición y s a la superficie del óxido.

Los equilibrios 1.126 y 1.127 proceden a través de un mecanismo de difusión, en particular el equilibrio 1.127 puede realizarse también a través de etapas que involucren iones de la solución (1.128, 1.129 y 1.130) según se detalla a continuación:



la carga superficial en la región de transición, resulta:

$$\sigma_t = e \frac{1}{2} \gamma \sinh \left(\frac{e(\psi_t - \psi_s)}{kT} \right) \quad (1.132)$$

donde,

$$\psi_s - \psi_{aq} = 2.303 (kT/e) [\text{pH}_o - \text{pH}] \quad (1.133)$$

con $l^{\gamma} > 0$.

La expresión para γ es:

$$\gamma = 4(b + b^{-1})^{-2} \quad (1.134)$$

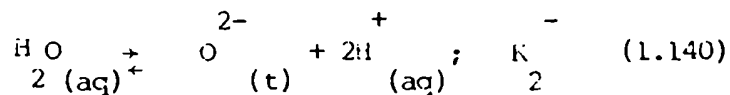
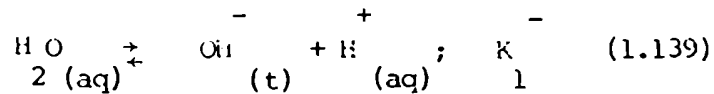
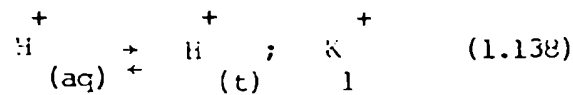
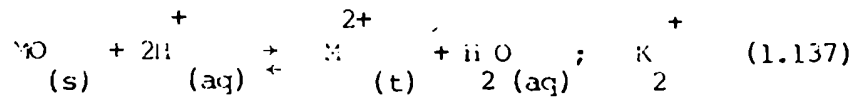
siendo,

$$b = \left(\frac{K_2^+ K_1^-}{K_1^+ K_2^-} \right)^{1/4} \quad (1.135)$$

γ

$$pH_o = 1/2 \log \left(\frac{K_2^+ K_1^-}{K_1^+ K_2^-} \right) \quad (1.136)$$

donde las constantes de equilibrio corresponden a los siguientes equilibrios:



siendo,

$$K_2^+ = K_1^+ K_2^- K_1^- \quad K_1^+ = 1/K_1^- \quad K_1^- = 1/K_2^- \quad K_2^- = 1/K_2^+ K_1^- \quad (1.141)$$

Cuando $b \gg 1$ la región de transición está poblada por iones Mg^{2+} y O^{2-} mientras que si $b \ll 1$ por H^+ y OH^- . Para el caso en que $b = 1$ las cuatro especies se encuentran en cantidades comparables y $\gamma = 1$.

La Fig. 1.7 muestra en forma esquemática el modelo propuesto por Dignam. Debe destacarse en este modelo la existencia de toda una región de transición que separa el plano superficial del seno de la solución

y que presenta una distribución de densidad de carga, dada por la ecuación 1.132. Lógicamente, de ser válido este modelo, todo intento de

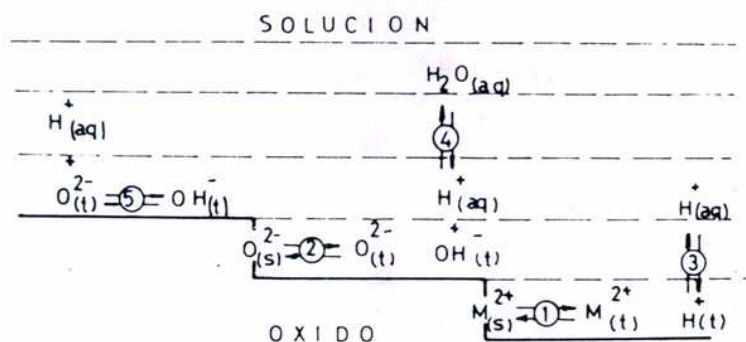


Figura 1.7 Representación esquemática del modelo propuesto por Dignam para describir la interfaz óxido/solución.

descripción de la distribución de solutos en la región interfacial (o sea todo intento de descripción de la adsorción de iones) debe ser necesariamente compleja y los modelos cristalinos discutidos anteriormente serán sólo aproximaciones de validez relativa, ya que los mismos establecen un plano neto de separación de los lados solución y sólido de la región interfacial. Esta complejidad adicional del modelo de Dignam es compartida por el modelo de doble capa porosa de Lyklema discutido anteriormente.

1.6.6 DETERMINACION DE LA CARGA SUPERFICIAL

La carga superficial (σ) no es una magnitud directamente medible. La misma puede calcularse a partir de ciertas magnitudes experimentales, pero sólo una vez que se ha aceptado un determinado modelo de interfaz. Por ejemplo, a partir de las mediciones de movilidades electro-

foréticas, aceptando el modelo de Gouy-Chapman y la identidad,

$$\psi = \zeta \quad (1.142)$$

es posible calcular $\sigma = - \sigma_0$ a partir de la ecuación 1.72. En la ecuación 1.142 ζ es el potencial zeta, es decir el potencial en el plano de cizalla y está relacionado con la movilidad, a través de la ecuación de Smoluchowski (1903).

El método más poderoso para determinar cargas superficiales, es la titulación ácido-base de suspensiones de óxido.

El mismo consiste en suspender una cantidad conocida de óxido en una solución de electrolito indiferente que se encuentra a un pH dado y titular dicha suspensión con un ácido o una base. Por otro lado se titula también un blanco, que consiste en la solución del electrolito indiferente al mismo pH que la solución anterior. La adsorción de los iones determinantes del potencial (H^+ , OH^-), se calcula de la diferencia en el número necesario de estos iones (diferencia del consumo de base o ácido) para producir el mismo cambio de pH en la suspensión y en el blanco.

La diferencia neta de H^+ o OH^- adsorbidos sobre la superficie del óxido a dos pH distintos, puede calcularse a través de la siguiente expresión:

$$m_A \Delta (\Gamma_{H^+} + \Gamma_{OH^-}) = [(n_{H^+} + n_{OH^-})_{pH2} - (n_{H^+} + n_{OH^-})_{pH1}] - [(n_{H^+} + n_{OH^-})_{pH2} - (n_{H^+} + n_{OH^-})_{pH1}] \quad (1.143)$$

donde n_{H^+} y n_{OH^-} son el número de equivalentes de H^+ y OH^- agregados al

blanco (b) y a la suspensión (s) para llevar el pH desde pH_1 a pH_2 ; A es el área específica y m la masa de óxido.

Si se hace $pH = pH_0$, es decir el punto de carga cero, la diferencia $A(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-})$ se convierte en un valor absoluto $\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}$ ya que en el punto de carga cero $\Gamma_{H^+} = \Gamma_{OH^-}$. Es importante recordar que el punto de carga cero se define como el valor de pH de la solución en equilibrio con el óxido, en donde la carga superficial es nula ($\sigma = 0$). A veces este parámetro es confundido con el punto isoeléctrico (pIe), que es el pH al cual cualquier propiedad electrocinética vale cero, es decir al cual el potencial zeta (ζ) es cero.

La ecuación 1.143 puede entonces expresarse como:

$$mA(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) = [(V_{KOH\ b}) - (V_{KOH\ s\ pH})] N_{KOH} - [(V_{KOH\ b}) - (V_{KOH\ s\ pIe})] N_{KOH} \quad (1.144)$$

y junto con la ecuación 1.36 puede calcularse la densidad de carga superficial ($\mu C/cm^2$).

Si el óxido titulado está libre de ácido o base, el último término de la ecuación 1.144 se reduce a cero. El punto de carga cero queda así obtenido por el valor de pH que corresponde al punto de intersección de las curvas de titulación blanco y suspensión y la densidad de carga superficial puede ser calculada a través del procedimiento gráfico ilustrado en la Fig. 1.8.

Si el óxido contiene un cierto exceso de ácido o base, la densidad de carga superficial puede ser referida a un dado valor de pH y calculada a través de las ecuaciones 1.143 y 1.36.

La ecuación 1.143 supone implícitamente que los únicos iones adsorbidos en el plano superficial son los iones H^+ y OH^- ; es decir, el electrolito se comporta como indiferente y por lo tanto el punto de carga cero

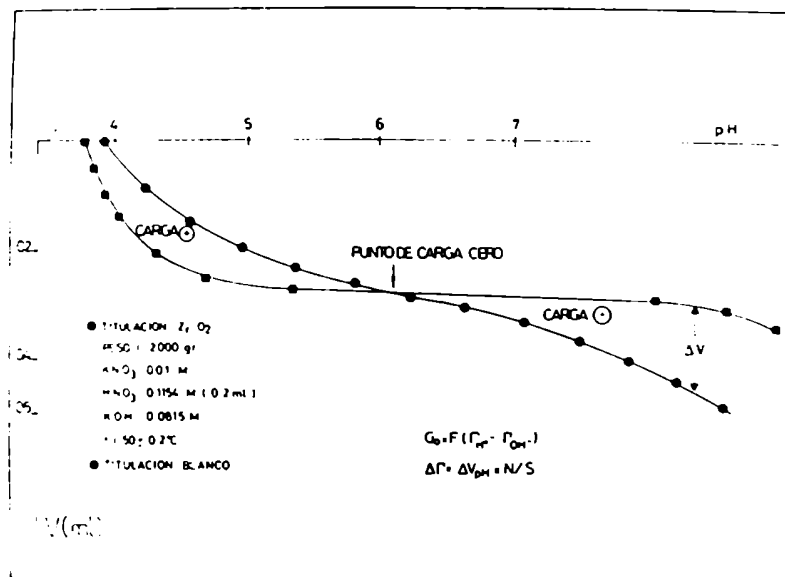


Figura 1.8 Representación gráfica del método de determinación del punto de carga cero y de la densidad de carga superficial a partir de curvas de titulación.

queda definido por el punto de intersección de las curvas σ vs. pH correspondientes a las distintas fuerzas iónicas (Overbeek 1952).

Cuando existe adsorción química, esto pierde validez y el cálculo de la densidad de carga superficial a partir de titulaciones potenciométricas depende del modelo que se acepte como válido. Es el caso cuando se tiene presente cationes hidrolizables o aniones de ácidos débiles. Así por ejemplo la densidad de carga superficial para magnetita en presencia de ácido bórico y un electrolito indiferente (Regazzoni 1984) sigue una expresión del tipo,

$$\sigma_o = F(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) - \alpha F \Gamma_B \quad (1.145)$$

donde Γ es la densidad de adsorción de ácido bórico y α el grado de disociación. Es decir el anión borato contribuye al desarrollo de la carga superficial y es considerado junto con los iones H^+ y OH^- como un ión determinante del potencial, encontrándose ubicado al igual que éstos en el plano superficial.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 CARACTERIZACION DEL ZrO₂

En el presente estudio se utilizó ZrO₂ de alta pureza, provisto por el INVAP (Bariloche). El mismo fue caracterizado por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y mediciones de adsorción de nitrógeno a 77 K.

2.1.1 MEDIDAS DE ADSORCION DE NITROGENO (DETERMINACION DEL AREA SUPERFICIAL)

Los métodos más utilizados para determinar el área superficial de óxidos metálicos, son los de adsorción; los mismos se agrupan en métodos de adsorción positiva y métodos de adsorción negativa.

Los primeros se basan en determinar el área a través del número de moléculas de adsorbato necesarias para cubrir la superficie del sólido (óxido) con una monocapa. Es necesario en este caso el conocimiento del área promedio ocupada por una molécula de adsorbato.

Los métodos de adsorción negativa se basan en la repulsión (adsorción negativa) que ejerce la superficie cargada a los iones de igual signo (co-iones) y la misma depende del área superficial. En este caso no es necesario conocer el área molecular del adsorbato, pero sólo puede utilizarse este método en superficies no porosas y lisas.

En el presente trabajo se utilizó el método de BET en la determinación del área superficial. El mismo utiliza la isoterma de adsorción dada por la expresión 2.146.

$$\left(\frac{p}{p_0}\right) / \left(V(1 - \frac{p}{p_0})\right) = \left(\frac{(c-1)p}{p_0}\right) / (V_m c) + 1 / (V_m c) \quad (2.146)$$

donde p/p_0 es la presión de vapor relativa del adsorbato, V el volumen de gas adsorbido ($\text{cm}^3 \text{PI}^3/\text{g}$), V_m el volumen de gas adsorbido equivalente a una monocapa y c constante relacionada con el calor de adsorción de la primera y subsiguientes monocapas.

Además dicho método asume los siguientes postulados:

- i) La superficie es homogénea (la energía de adsorción es independiente del lugar en la superficie).
- ii) Las interacciones adsorbato-adsorbato son despreciables.
- iii) El calor de adsorción en la segunda y subsiguientes monocapas es igual al calor de condensación.
- iv) El número de monocapas adsorbidas cuando la presión de vapor alcanza la saturación, es infinito.

Las mediciones se llevaron a cabo con un analizador de adsorción física marca Accusorb 2100 E, fabricado por la MICROMERITICS INSTRUMENT CORPORATION.

La muestra se sometió previamente a vacío a 70°C durante dos horas, para eliminar las impurezas adsorbidas en la superficie de la misma. Se evitaron temperaturas por encima de los 100°C para impedir posibles cambios en el estado de la superficie.

Se realizaron cuatro mediciones de adsorción con N_2 , manteniendo la muestra en un balón especialmente adaptado y sumergido en N_2 líquido.

Se trabajó en el intervalo de presión relativa (p/p_0) que va de 0.05 a 0.20, ya que la isoterma de adsorción (2.146) es lineal dentro de este rango.

De la ordenada al origen y la pendiente de la ecuación 2.146, se determinó V_m . Sabiendo que el área (cm^2) cubierta por un cm^3 (PIS) de gas (v) es igual a $5.02 \cdot 10^{-7} a^2 / 22414$, donde $a = 16.2 \text{ \AA}$ es el área molecular del ZrO_2 , el valor del área superficial resultó $5.72 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

2.1.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

Las fotografías fueron obtenidas en la Facultad de Odontología, utilizando un equipo marca Jeol JSM-2S S11.

Los especímenes fueron preparados, dejando evaporar gotas de suspensiones acuosas de óxidos, sobre tacos de bronce; una vez realizada la siembra, las muestras fueron metalizadas con una capa de oro, para evitar posibles distorsiones en las imágenes.

El diámetro de partícula promedio fue de $0.5 \mu\text{m}$ y las fotografías mostraron que las partículas son irregulares con una forma aproximadamente esférica (Fig. 2.9). La comparación de áreas geométricas y de BET no reveló la presencia de porosidad.



$1 \mu\text{m}$ —

Figura 2.9 Fotografías de microscopía electrónica de barrido de partículas de ZrO_2 del INVAP.

2.1.3 DIFRACCION DE RAYOS X

El diagrama de difracción de rayos X (Fig. 2.10) fue obtenido usando un equipo Philips Pw 1060/00, y se empleó la radiación K_{α} de Cu filtrada a través de Ni; el mismo mostró como única fase presente a la mafeleita.

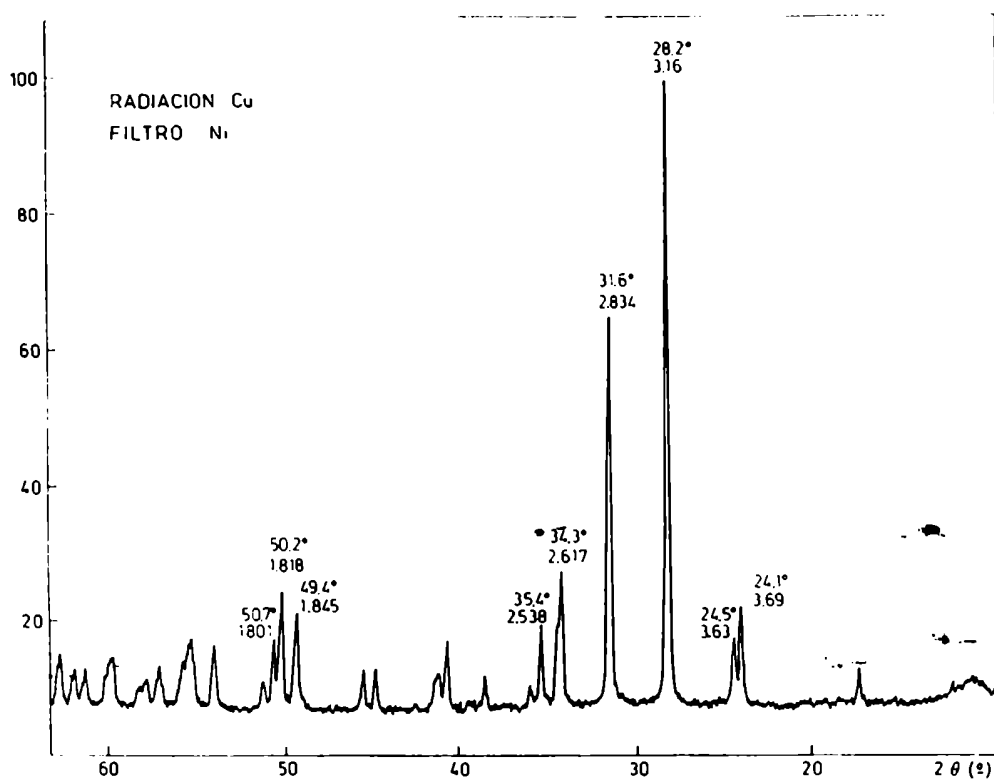


Figura 2.10 Diagrama de difracción de rayos X de una muestra de ZrO₂ del INVAP.

2

2.2 TITULACIONES POTENCIOMETRICAS

2.2.1 EQUIPO

La Fig. 2.11 muestra un esquema de la celda de titulación em-

pleada. La capacidad máxima de la misma es de 150 cm^3 y posee una camisa de termostatación.

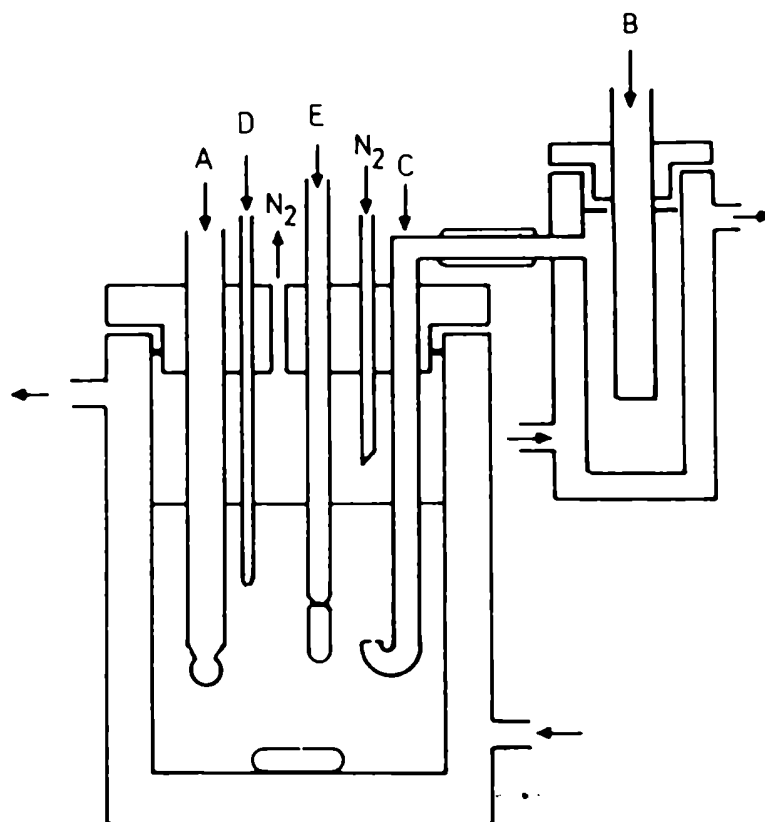


Figura 2.11 Esquema de la celda de titulación: A) electrodo de vidrio; B) electrodo de referencia; C) puente salino; D) pico de bureta; E) termómetro.

La tapa de Lucite fue perforada para colocar el electrodo de vidrio (A), el puente salino (C), el pico de la bureta (D), el termómetro (E) y para permitir la entrada y salida de N_2 . El electrodo de referencia (B) está ubicado en un segundo recipiente, que está conectado a la suspensión a través del puente salino (C). Este tiene una abertura de aproximadamente 1 mm de diámetro y fue llenado al igual que el recipiente

donde se encuentra el electrodo de referencia, con la misma solución que se equilibró con el óxido.

El diseño del puente salino fue desarrollado por Breeuwmsma (1973) y evita el efecto de suspensión. Minimiza el efecto de la agitación sobre el potencial de unión líquida y evita que las partículas del sólido bloqueen la unión líquida del electrodo de referencia.

Las medidas de pH se hicieron con un electrodo de vidrio Metrohm AG 9100 y un electrodo de calomel Radiometer K 401. El potencial fue medido con un milivoltímetro Mettler DK 10 cuya salida fue leída en un multímetro digital Fluke 8000 A; el error fue de ± 0.1 mV.

La solución titulante fue agregada con una bureta automática con lectura digital Mettler DV 11, que permite agregar fracciones de volumen de 0.02 cm^3 con un error de 1%; y el óxido fue mantenido en suspensión con un agitador magnético.

2.2.2 PROCEDIMIENTO

Sobre 100 cm^3 de una solución de KNO_3 de una determinada concentración, se agregó una cantidad medida de ZrO_2 ($\approx 2 \text{ g}$). La suspensión resultante se dejó equilibrar durante 90 minutos a $\text{pH} \approx 4$ y luego se tituló con KOH 0.1 M . El pH de la suspensión fue leído 3 ó 4 minutos después de cada agregado de titulante. En todos los casos se realizaron curvas de titulación blanco.

Antes de suspender el óxido se agregaron 0.2 cm^3 de HNO_3 0.1 M . Los experimentos fueron realizados bajo atmósfera de N_2 .

El pH fue medido con un error de ± 0.02 unidades. Los electrodos se calibraron siempre a la temperatura de trabajo ($30^\circ - 30^\circ \text{ C}$). La con-

centración de KNO_3 varió entre 10^{-1} y 10^{-3} M.

2.2.3 DESARROLLO DE EQUIPOS PARA REALIZAR TITULACIONES A ALTA TEMPERATURA Y PRESIÓN

Si bien la evolución de los resultados experimentales y el análisis de éstos demostró que la información reunida en el intervalo de temperatura $30 - 80^\circ \text{C}$ era adecuada para el análisis del problema que interesaba resolver (ver parte experimental), en buena medida el esfuerzo experimental se dirigió originalmente al desarrollo de un equipo que permitiera realizar titulaciones potenciométricas de suspensiones de óxidos a temperaturas mayores de 100°C . Para este fin, el éxito fue sólo modesto, ya que, a diferencia de las titulaciones de soluciones homogéneas, no es posible equilibrar el sistema antes de cada lectura por varias horas. Además los comportamientos de los electrodos en las suspensiones no es bueno. Afortunadamente, la información reunida a temperaturas más moderadas fue más que suficiente. De cualquier manera los equipos desarrollados son de utilidad para la realización de titulaciones a alta temperatura y presión y por ese motivo se describen a continuación.

En el campo de la alta temperatura y presión, el uso de electrodos de vidrio es muy limitado, ya que la velocidad de ataque de los ácidos y especialmente de las bases, es alta (Baes y Meyer, 1962).

La Fig. 2.12 muestra un esquema del primer equipo desarrollado, construido en vidrio. El mismo consta básicamente de un recipiente (A) de 200 cm^3 de capacidad y una tapa (B).

Tanto el electrodo de referencia como el electrodo indicador son de H₂. El recipiente (C) donde se encuentra el electrodo de referencia,

es de Teflon y en su base se encuentra un orificio (D) de 4 mm de diámetro hecho de Teflon poroso, que permite la unión líquida.

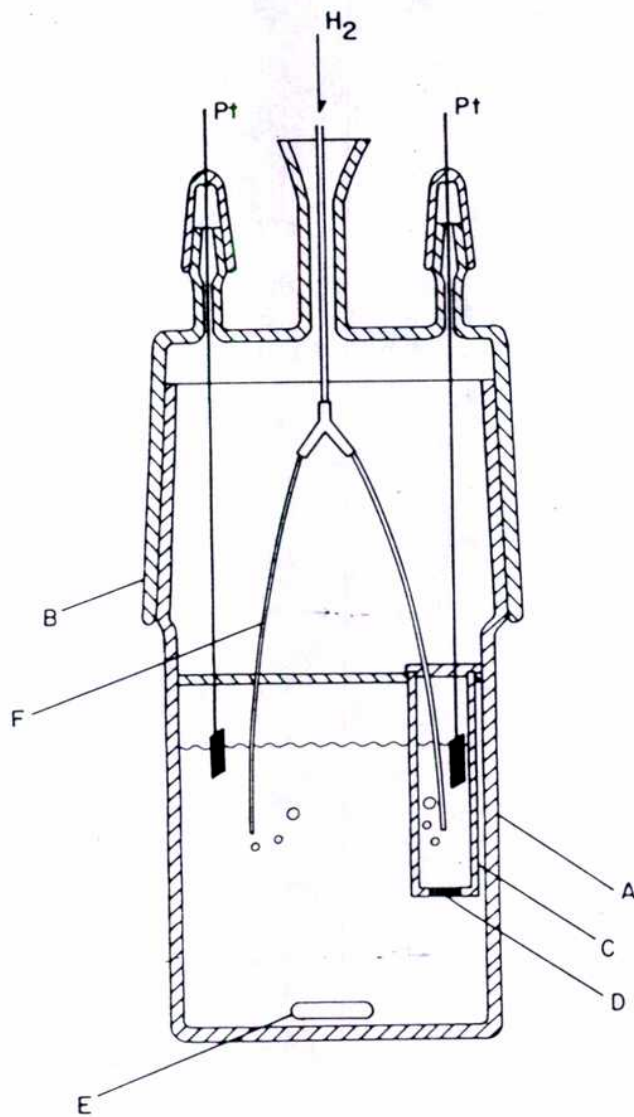


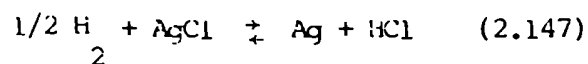
Figura 2.12 Esquema de la celda de titulación con electrodos de H_2 .

Los recipientes (A) y (C) se cargan inicialmente con la misma solución y se burbujea H_2 a través de un tubo de Teflon (F) de ≈ 1 mm de diámetro. La agitación de la suspensión se hace con un buzo magnético (E).

Las mediciones realizadas con el equipo descrito anteriormente no reprodujeron los valores obtenidos con electrodo de vidrio. Más la lectura no fue lo suficientemente estable y una de las principales dificultades se debió a la perturbación producida por el burbujeo de H_2 sobre el recipiente (C), posiblemente como consecuencia de su relación de tamaño comparado con el recipiente (A).

Con el objeto de obtener alguna medición a la temperatura de trabajo, se reemplazó el electrodo de referencia por uno de Ag/AgCl. Lietzke y colaboradores (1960, 1964 y 1965) emplearon electrodos de H_2 en combinación con electrodos de haluro de plata para la determinación de propiedades termodinámicas de mezclas $HX - nX$ hasta los $275^\circ C$.

En celdas del tipo $Pt, H_2 / HCl (m) / AgCl, Ag$ trabajando a bajas presiones de H_2 , Lietzke y colaboradores observaron que se producía en pequeña proporción, la siguiente reacción:



la cual se hacía importante en soluciones de HCl entre 0.01 y 1.0 m y a temperaturas por encima de los $150^\circ C$.

La introducción del electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia, permitió lecturas estables y reproducir los datos obtenidos con el electrodo de vidrio; esto permitió el diseño de una autoclave para realizar titulaciones a alta T y P.

En la Fig. 2.13 se muestra un esquema de la celda de titulación para trabajar a alta T y P.

En esencia dicha celda es una autoclave que permite trabajar a temperaturas por encima de los $100^\circ C$ y hasta los $180^\circ C$. La misma consta

de un cuerpo cilíndrico (A) de acero inoxidable, dentro de la cual se halla un recipiente de Teflon (B), donde se carga con la solución a titular. Dicho recipiente se encuentra dentro del cuerpo principal de la autoclave.

Dentro del recipiente (B) se encuentra un recipiente de Teflon de menor tamaño (C), el cual se halla suspendido por medio de un disco de Teflon (L) que apoya sobre el recipiente (B); dentro del recipiente (C) se coloca el electrodo de referencia. En la base del recipiente (C) se halla un tapón de Teflon poroso (D) de 4 mm de diámetro que permite la unión líquida.

Como electrodo de referencia se utiliza uno de Ag/AgCl y como electrodo indicador uno de H_2 ; los contactos se hacen utilizando alambre de platino, los cuales están revestidos con Teflon termocontraíble para evitar alteraciones en las lecturas debido al posible contacto con la autoclave.

La tapa tiene cinco conexiones al exterior como se observa en la Fig. 2.14. Las tres de menor diámetro se emplean: dos para los electrodos y una para la termocupla. De las de mayor diámetro, una es para la inyección de H_2 y la otra para la conexión del inyector de reactivo titulante.

La agitación se hace por medio de un buzo magnético (F) cubierto con material de Teflon y la medición de temperatura por medio de una termocupla de hierro-constantan revestida también con tubo de Teflon para evitar los ataques corrosivos.

El inyector (G) contiene en su parte inferior un capilar de acero inoxidable, la parte superior del mismo (H) contiene el reactivo titulante que es desplazado por medio de un émbolo (M) el cual a su vez es

desplazado por medio de un tornillo micrométrico previamente calibrado

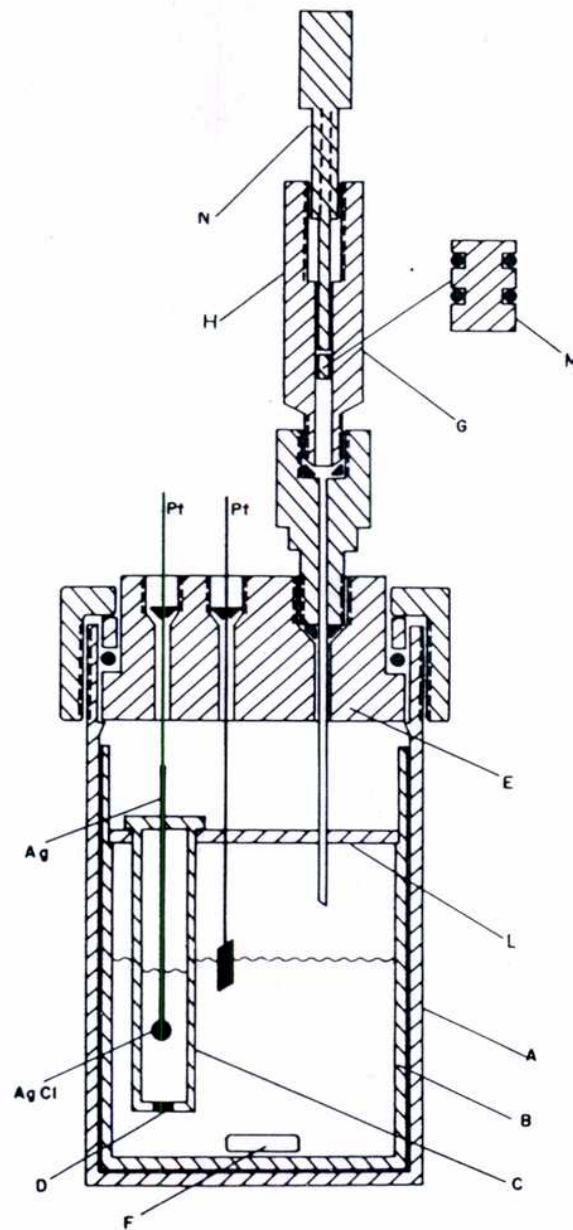
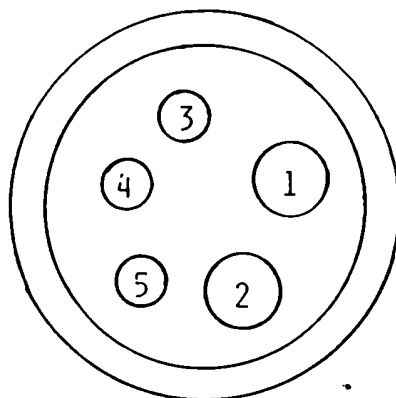


Figura 2.13 Esquema de la celda de titulación para realizar titulaciones a alta temperatura y presión.

(N). Este inyector permite agregar fracciones de volumen de 0.11 cm^3
(volumen equivalente a dos vueltas). El émbolo del inyector tiene adapta-

dos dos anillos en "o" que permiten un cierre adecuado del mismo.



- 1.- INYECCIÓN DE HIDRÓGENO
- 2.- INYECTOR
- 3.- TERMOCUPLA
- 4.- E. DE REFERENCIA
- 5.- E. INDICADOR

Figura 2.14 Esquema de la tapa de la autoclave para realizar titulaciones a alta temperatura y presión.

Para garantizar un cierre hermético del equipo, la tapa del mismo tiene un sistema de cierre por medio de un anillo en "o" y las conexiones al exterior contienen pasantes de Teflon.

El potencial se mide por medio de un multímetro digital Fluke 8000 A; el error en las mediciones fue de ± 0.1 mV.

El cuerpo de la autoclave se calienta por medio de un zuncho metálico conectado a un regulador termoelectrónico proporcional, a su vez dicha autoclave junto con el zuncho se encuentran dentro de un horno que

permite alcanzar el estado estacionario y la temperatura de trabajo.

2.2.4 PROCEDIMIENTO

Para obtener la curva de titulación blanco se carga el recipiente (A) de la Fig. 2.13 con 100 cm^3 de solución de ácido HCl de un pH dado y fuerza iónica conocida, esta última ajustada en este caso con KCl. Para el electrodo de referencia se usa una solución de KCl de igual concentración que la solución a titular. Luego se burbujea H_2 en la solución a titular hasta alcanzar un valor de potencial constante; alcanzado éste se cierra el sistema y se conecta un manómetro.

Luego de estas etapas se calienta el sistema hasta llegar a la temperatura de trabajo, después de lo cual, se procede al agregado de titulante por medio del inyector.

El volumen máximo que carga el inyector es de 2 cm^3 y al usar 100 cm^3 de solución a titular, la variación de volumen del sistema no es apreciable. Por otro lado el agregado de titulante en cada paso es de 0.11 cm^3 , con lo que no se produce perturbación térmica de importancia al sistema. En cada agregado, se espera aproximadamente 5 minutos para que se reestablezca el equilibrio térmico.

Para la titulación de la suspensión de óxido, se carga el recipiente de Teflon mencionado anteriormente con 100 cm^3 de solución blanco y 2 g aproximadamente de óxido. Se burbujea H_2 hasta llegar a un valor de potencial estable, se conecta el manómetro y se calienta el sistema hasta alcanzar la temperatura de trabajo. Luego se deja al sistema alcanzar el equilibrio de adsorción y se procede al agregado de titulante, esperando de 3 a 5 minutos entre lectura y lectura.

La ecuación de interés, sobre la base del dispositivo empleado

$$E = E^{\circ} \left(\frac{Ag}{AgCl} \right) - \frac{RT}{2.303 F} \log(a_{Cl^-}) - \frac{RT}{2.303 F} \log(a_{H^+}) - \frac{RT}{2.303 F} \log(p_{H_2}) \quad (2.147)$$

3.1 RESULTADOS

3.1.1 ETAPAS DE ADSORCION EN LAS TECNICAS DE DETERMINACION DE LA CARGA SUPERFICIAL

De Bruyn y colaboradores distinguen dos etapas en la adsorción sobre óxidos, de iones determinantes del potencial durante las titulaciones potenciométricas.

Durante el primer paso la adsorción se produce a pocos minutos después de haber agregado el ácido o la base; este proceso representa más del 90 % de la adsorción total de H^+ o OH^- ; y la segunda etapa representa un proceso lento, el cual toma según los autores días o semanas.

Existen varias interpretaciones para explicar la etapa lenta, una de ellas es la difusión de los iones determinantes del potencial dentro del sólido.

Esto significa que la etapa rápida representa una adsorción exclusivamente superficial y por lo tanto la información obtenida a través de las titulaciones potenciométricas (rápidas) de suspensiones acuosas, está relacionada con el carácter ácido-base de los grupos superficiales.

3.1.2 CURVAS DE DENSIDAD DE CARGA SUPERFICIAL

A partir de las curvas de titulación potenciométrica (Fig. 1.8) se construyen las curvas de densidad de carga superficial en función del pH para cada temperatura de trabajo, usando la ecuación 1.144 (Figs. 3.15, 3.16 y 3.17).

Las curvas de carga superficial en función del pH, presentan un

comportamiento particular, especialmente si se las compara con aquellas correspondientes a magnetita (Regazzoni 1984) .

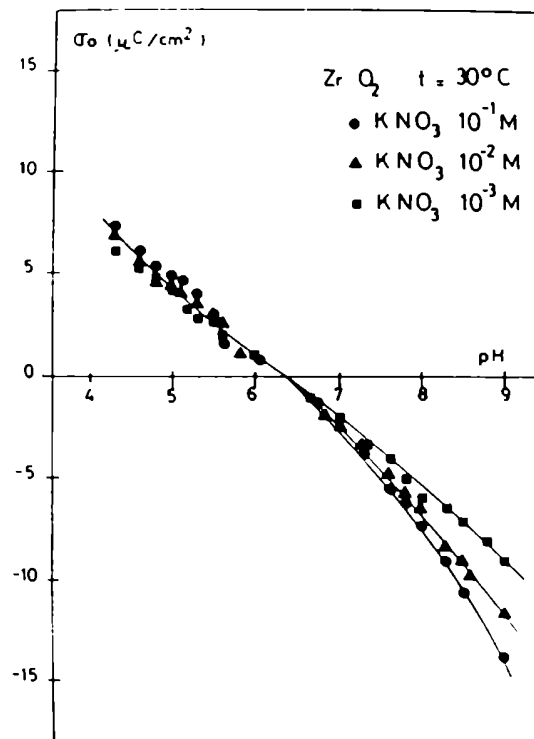


Figura 3.15 Carga superficial del ZrO_2 en función de pH y de la concentración de KNO_3 .

Las Figs. 3.15, 3.16 y 3.17 muestran la variación de la densidad de carga superficial con el pH y la concentración de electrolito soporte a 30, 50 y 80 ° C respectivamente.

Son particularmente notables, por un lado la asimetría de las ramas ácida y alcalina, y por otro, la escasa influencia de la fuerza iónica sobre la magnitud de la carga superficial. Este segundo aspecto es sorprendente y poco compatible con cualquiera de los modelos de desarrollo de carga. Este tema se retoma más adelante.

Como ya se mencionó, las curvas no son simétricas y por debajo del punto de carga cero se observa una baja influencia del electrolito soporte en el desarrollo de la carga superficial. Esto se verifica a todas las temperaturas; las curvas se confunden en una sola. A 80 °C hay una pequeña separación e inversión en la posición de los valores de σ_0 correspondientes a fuerza iónica 10^{-2} y 10^{-3} M. Esto último indicaría que la separación de los mismos se debe a una dispersión de datos y no al efecto de la fuerza iónica.

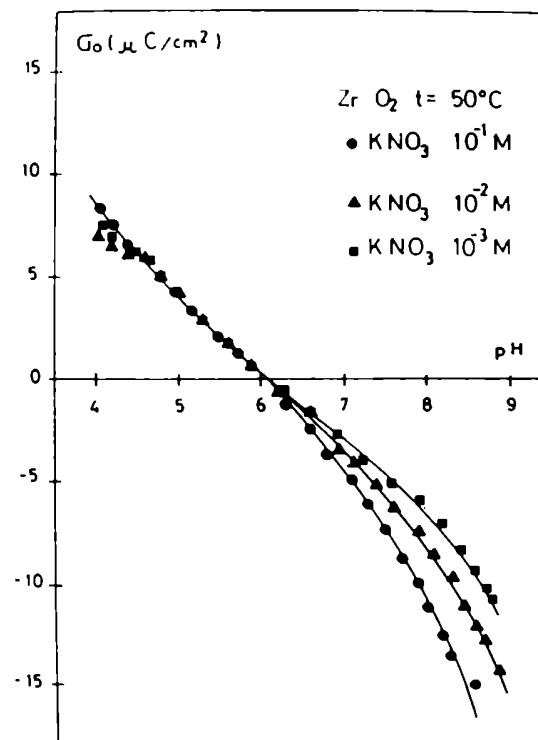


Figura 3.16 Carga superficial del ZrO_2 en función de pH y de la concentración de KNO_3 .

Además el $\Delta \sigma_0$ entre los valores de densidad de carga superficial para diferentes fuerzas iónicas a un dado pH y una dada tempe-

ratura, no supera $1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Esto se observa a todas las temperaturas y muestra un comportamiento distinto al que presenta la magnetita (Regazzoni 1984) donde la influencia de la concentración del electrolito soporte en el desarrollo de la carga superficial se hace importante,

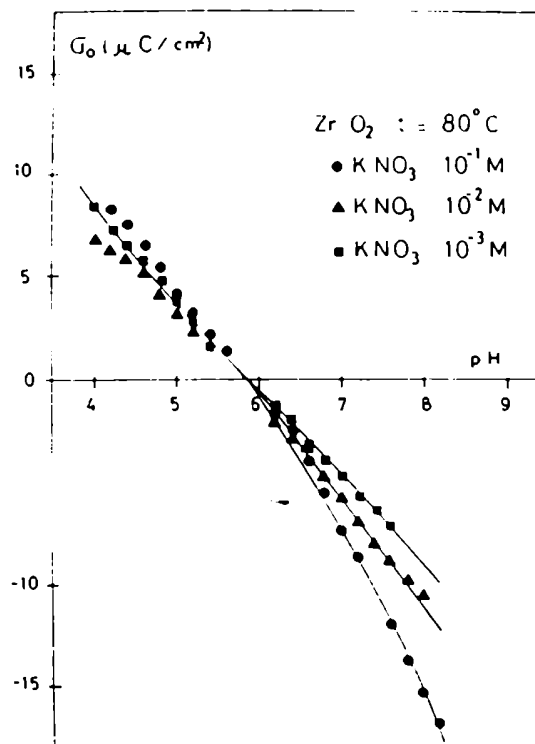


Figura 3.17 Carga superficial del ZrO_2 en función de pH y de la concentración de KNO_3 .

encontrándose valores de $\Delta \sigma$ por encima de los $5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, a excepción de los 80°C donde también las curvas se confunden en una sola.

En términos del modelo de sitios de unión esto indicaría que σ_{int} debe ser nula, lo cual se traduce en que el anión NO_3^- no contribuye al desarrollo de la carga superficial por efecto de coadsorción de H^+ .

Por encima del punto de carga cero hay una mayor influencia de la fuerza iónica en el desarrollo de la carga superficial, y sin tendencia a la saturación. Sin embargo aquí tampoco la separación de las curvas por efecto de la fuerza iónica a una dada temperatura y un dado pH supera los $5 \mu C/cm^2$, en contraposición con el caso de magnetita donde esa diferencia es notablemente mayor.

Esto indicaría al considerar el modelo de sitios de unión, que en la determinación de las constantes de formación de pares iónicos (en este caso $pK + \int_{int}^*$) no se debe despreciar la contribución al desarrollo de la carga debido a la adsorción de OH^- (ecuación 1.55) frente a la coadsorción de OH^- por los iones K^+ (ecuación 1.65) ya que ambas contribuciones son comparables.

3.1.3 PUNTOS DE CARGA CERO

Entonces para una dada temperatura el punto de carga cero, resulta de la intersección de las curvas σ_0 vs pH a diferentes fuerzas iónicas (Figs. 3.15, 3.16 y 3.17).

A pesar de las peculiaridades de la forma de las curvas, puede decirse que el método de las titulaciones potenciométricas, sigue siendo una herramienta válida en la determinación de puntos de carga cero para el ZrO_2 .

La Tabla 3.6 muestra los puntos de carga cero en función de la temperatura para la interfaz ZrO_2/KNO_3 .

Se ve entonces de dicha tabla como disminuye el pH_0 con el aumento de la temperatura.

TABLA 3.6
 PUNTOS DE CARGA CERO DE LA INTERFAZ
 ZrO₂ / (KNO₃) PARA VARIOS TEMPERATURAS

| t (°C) | p.c.c. |
|--------|-----------|
| 0 | 0.4 ± 0.2 |
| 5 | 0.1 ± 0.2 |
| 10 | 5.9 ± 0.2 |

3.1.4 COMPARACION DE LOS VALORES DE PUNTOS DE CARGA CERO CON DATOS DE LITERATURA

La tabla 3.7 contiene valores de puntos de carga cero e isoelectricos para el dióxido de circonio, obtenidos por diferentes métodos.

TABLA 3.7
 P.C.C. DEL ZrO₂

| p.c.c. | Método | Referencia |
|---------|---------------------------------|------------|
| 6.7 | Velocidad máxima de floculación | 62 |
| 6.7 | Tit. potenciométricas | 60 |
| 4 | Electroósmosis | 97 |
| 6.7 | Movilidades | 76 |
| 6.7 | Tit. potenciométricas | 76 |
| 10 | Intercambio Iónico | 2 |
| 5.5-6.2 | Mét. Agregados | 1 |

CONTINUACION TABLA 3.7

| P.C.C. DEL ZrO_2 | | |
|--------------------|-----------------------|--------------|
| Método | | |
| | Moviliaciones | 93 |
| 6.4 | Tit. potenciométricas | |
| 6.4 | Tit. potenciométricas | este trabajo |
| 6.5 | Movilidades | 77 |
| 6.6 | Mét. Agregados | 77 |

Los valores de densidad de carga superficial publicados por Ray y Kain (1975) fueron obtenidos a partir de titulaciones potenciométricas.

Hay una concordancia razonable con los datos publicados por Amico (1966) a $30^\circ C$ (aunque el valor del punto de carga cero reportado por éste es inferior al del presente trabajo). Los valores de densidad de carga superficial para cada valor de pH reportados por Ray y Kain, son superiores a los del presente trabajo; esta discrepancia puede deberse a la presencia de una capa de gel en el material utilizado por estos autores (Regazzoni, Blesa, Baroto 1982).

3.1.5 DEPENDENCIA DEL PUNTO DE CARGA CERO CON LA TEMPERATURA

La ecuación 1.42 relaciona la dependencia del punto de carga cero con la temperatura o con los valores de ΔH^* y ΔS^* , las diferencias de los cambios entálpicos y entrópicos de transferencia de un mol de H^+ y un mol de OH^- desde la solución hasta la interfaz en sus estados tipo.

Del presente estudio se observa que el pH_0 del ZrO_2 disminuye

con el aumento de la temperatura, característica que se observa en todos los óxidos. Sin embargo no puede decirse lo mismo para la diferencia

$$(1/2 pK_w - pH)_o$$

Bérubé y de Bruyn (1968a) concluyen que para un óxido $(1/2 pK_w - pH)_o$ debe disminuir con la temperatura. Por lo tanto para una dada temperatura si $pH > 1/2 pK_w$, ΔH debe ser negativo y si $1/2 pK_w \leq pH$, $\Delta H \geq 0$, es decir pH debe tender a $1/2 pK_w$ con la temperatura.

Por otro lado Tewari y McLean (1972) encuentran que $(1/2 pK_w - pH)_o$ aumenta con la temperatura para Fe_3O_4 y se mantiene constante para $\alpha-Al_2O_3$.

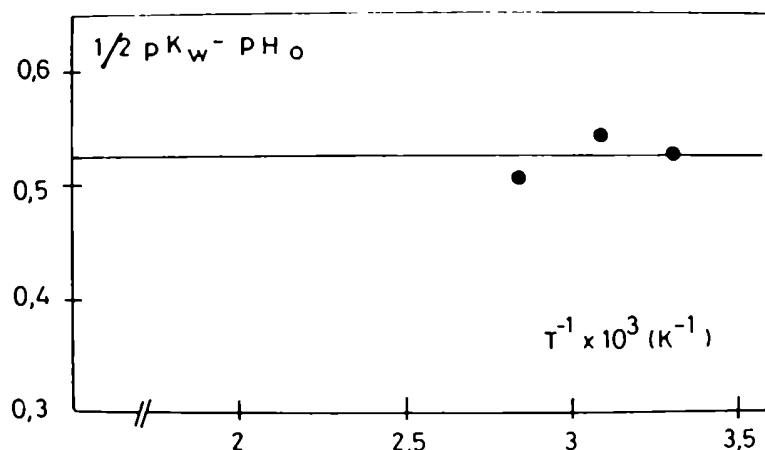


Figura 3.18 Dependencia de $(1/2 pK_w - pH)_o$ con la recíproca de la temperatura absoluta.

La diferencia $(1/2 pK_w - pH)_o$ es una medida de la afinidad relativa de H^+ y OH^- por la superficie, ya que si ésta fuera la misma, el punto de carga cero de un óxido suspendido en una solución de electrolito indiferente sería igual a $1/2 pK_w$ en todo el rango de temperatura.

La Fig. 3.18 muestra que para el ZrO_2 la diferencia $(1/2 pK_w - pH)_o$ es independiente de la temperatura. Esto indica que la relación de

afinidad de H^+ y OH^- por la superficie en el pH_0 se mantiene constante e independiente de la temperatura; es decir, el cambio en el pH_0 se debe al cambio en la constante de ionización del agua con la temperatura.

En la Tabla 3.8 se indican los valores de ΔH^* y ΔS^* correspondientes al ZrO_2 .

TABLA 3.8
PARAMETROS TERMODINAMICOS DE LA
INTERFAZ ZrO_2 /SOLUCION

| ΔH^* (KJ/mol) | ΔS^* (J/mol) |
|-----------------------|----------------------|
| 0 | 20 |

En este caso la posición del punto de carga cero en la escala de pH a una dada temperatura, está determinada por el valor de ΔS^* . Esto indica que la diferencia $(1/2 pK_w - pH_0)$ está solamente determinada por la naturaleza química o estructura cristalina del óxido.

3.2 DISCUSION

3.2.1 DESCRIPCION DE LA INTERFAZ ZrO_2 /SOLUCION

La interfaz óxido/solución puede ser tratada como una doble capa eléctrica tipo GCSG o bien como una doble capa porosa tipo gel.

Se intenta aquí describir la interfaz ZrO_2 /solución en base al modelo de disociación superficial y de formación de pares iónicos superficiales, sobre la base de los resultados experimentales obtenidos.

Para ello debe considerarse el conjunto de ecuaciones 1.57, 1.58, 1.63, 1.64, 1.67, 1.68, 1.69, 1.70, 1.71, 1.72, 1.74, 1.75 y 1.76. Estas ecuaciones resumen los términos propuestos por Davis et al (1978). Para resolver este sistema, es necesario conocer los valores de los parámetros N_s , K_{a1} , K_{a2} , K_A^- , K_C^+ , C_1 y C_2 . De todos estos sólo C_2 es un parámetro ajustable, el resto a excepción de N_s , que se determina por intercambio de tritio o deuterio o isoterms de adsorción de vapor, resultan del análisis de los datos de titulaciones potenciométricas.

3.2.1.1 DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO SUPERFICIALES

La densidad de carga superficial que se obtiene a partir de las titulaciones potenciométricas es,

$$\sigma_o = F(\Gamma_H^+ - \Gamma_{OH}^-) \quad (1.36)$$

cuando el pH es mucho mayor o mucho menor que el pH_o , la ecuación 1.36 puede escribirse respectivamente:

$$\sigma_o = -F(\Gamma_{OH}^-) \quad (3.148)$$

$$\sigma_o = F(\Gamma_H^+) \quad (3.149)$$

de igual forma la ecuación 1.69 se reduce a:

$$\sigma_o = -e[(SO_4^{2-}) + (SO_3^{2-} \dots C^+)] \quad (3.150)$$

$$\sigma_o = e[(SOH_2^+) + (SOH_2^+ \dots A^-)] \quad (3.151)$$

si se define la fracción de sitios cargados como:

$$\alpha_+ = \frac{\sigma_o}{(e N_s)} \quad \text{y} \quad \alpha_- = -\frac{\sigma_o}{(e N_s)} \quad (3.152)$$

A fuerzas iónicas bajas, y en ausencia de adsorción específica,

$$(SOH_2^+) \gg (SOH_2^+ \dots A^-) \quad \text{y} \quad (SO^-) \gg (SO^- \dots C^+)$$

las ecuaciones 1.57 y 1.58 pueden expresarse según se detalla a continuación:

$$Ka_1^{int} = (N_s - \frac{\sigma_o}{e}) (\frac{\sigma_o}{e})^{-1} a_H^+ \exp(-e \psi_o / (kT)) \quad (3.153)$$

(pH y fuerza iónica bajos)

$$Ka_2^{int} = (-\frac{\sigma_o}{e}) (N_s + \frac{\sigma_o}{e})^{-1} a_H^+ \exp(-e \psi_o / (kT)) \quad (3.154)$$

(pH altos y fuerza iónica baja)

usando la fracción de sitios cargados, las ecuaciones 3.153 y 3.154 resultan:

$$K_{a1}^{int} = \frac{(1 - \alpha_+)(\alpha_+)^{-1} a_+}{\exp(-e \psi_o / (kT))} \quad (3.155)$$

$$K_{a2}^{int} = \frac{(\alpha_-)(1 - \alpha_-)^{-1} a_+}{\exp(-e \psi_o / (kT))} \quad (3.156)$$

tomando logaritmo decimal y cambiando de signo,

$$pK_{a1}^{int} = p_i + \log \left(\frac{\alpha_+ (1 - \alpha_+)^{-1}}{a_+} \right) + \frac{e \psi_o}{2.3kT} \quad (3.157)$$

$$pK_{a2}^{int} = p_i - \log \left(\frac{\alpha_- (1 - \alpha_-)^{-1}}{a_+} \right) + \frac{e \psi_o}{2.3kT} \quad (3.158)$$

definiendo el potencial reducido $Y = z e \psi_o / (kT)$ las ecuaciones 3.157 y 3.158 quedan:

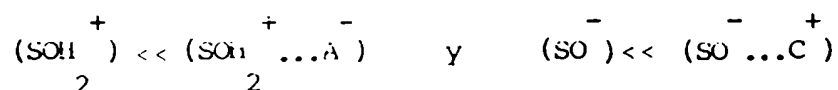
$$pK_{a1}^{int} = pQ_{a1} + Y / 2.3 \quad (3.159)$$

$$pK_{a2}^{int} = pQ_{a2} + Y / 2.3 \quad (3.160)$$

Q_{a1} y Q_{a2} son las constantes aparentes de los equilibrios superficiales 1.54 y 1.55. Cuando la densidad de carga superficial tiende a cero, es

decir $\alpha \rightarrow 0$, $Y_o \rightarrow 0$ y $pQa(\alpha) \rightarrow pKa_1^{int}$. Por lo tanto los valores de pKa_1^{int} y pKa_2^{int} pueden determinarse gráficamente a partir de la extrapolación a carga cero de las funciones $pQa = pQa(\alpha)$ (Davis et al, (1978). Dado que la validez de las ecuaciones requiere realmente que $I=0$ normalmente es necesario extrapolar los valores de pKa^{int} aparentes obtenidos a diversas fuerzas iónicas a la situación $I = 0$. Por motivos que se discuten más abajo, en el presente caso los valores de pKa^{int} obtenidos en este sistema son prácticamente independientes de la fuerza iónica.

Por otro lado si se acepta que la carga superficial está compensada totalmente por la carga debida a la adsorción de los contraiones del electrolito en el plano β (ecuaciones 1.57 y 1.58), es decir,



las ecuaciones 1.67 y 1.68 pueden escribirse como:

$$K_A^{*int} = (N_s - \sigma_o/e) (\sigma_o/e)^{-1} a_A - a_H \exp(Y_\beta - Y_o) \quad (3.161)$$

(pH bajos y fuerza iónica alta)

$$K_C^{*int} = (-\sigma_o/e) (N_s + \sigma_o/e)^{-1} a_H + (a_C)^{-1} \exp(Y_o - Y_\beta) \quad (3.162)$$

(pH altos y fuerza iónica alta)

Nuevamente usando α_+ y α_- las ecuaciones anteriores adoptan la forma:

$$K_A^{-int} = (1 - \alpha_+)(\alpha_+)^{-1} a_A - a_H + \exp(Y_\beta - Y_o) \quad (3.163)$$

$$K_C^{*int} = (\alpha_-)(1 - \alpha_-)^{-1} a_H + (a_C)^{-1} \exp(Y_o - Y_\beta) \quad (3.164)$$

aplicando logaritmo decimal y cambiando de signo resultan:

$$\begin{aligned} p K_A^{-int} &= p i l - \log a_A + \log((\alpha_+)(1 - \alpha_+)^{-1}) + \\ &\quad + (Y_o - Y_\beta)/2.3 \\ &= p Q_A^{-} + (Y_o - Y_\beta)/2.3 \end{aligned} \quad (3.165)$$

$$\begin{aligned} p K_C^{*int} &= p i l + \log a_C + \log((\alpha_-)(1 - \alpha_-)^{-1}) + \\ &\quad + (Y_o - Y_\beta)/2.3 \\ &= p Q_C^{*} + (Y_o - Y_\beta)/2.3 \end{aligned} \quad (3.166)$$

Q_A^{-} y Q_C^{*} son las constantes aparentes de los equilibrios de formación de pares iónicos superficiales (ecuaciones 3.165 y 3.166) y son funciones

de la carga superficial. Los valores de pK_A^{int-} y pK_C^{int+} se obtienen de la extrapolación a carga cero ($\alpha \rightarrow 0$, $(Y_c - Y_\beta) \rightarrow 0$) de las funciones $pQ = pQ(\alpha)$. A su vez, la obtención de los valores de pQ requiere una extrapolación a $a_+ = 1$ ó $a_- = 1$.

Las ecuaciones 3.159, 3.165, 3.160 y 3.166 muestran que pQ_a y pQ difieren en $\pm \log(a_{AC})$. Por lo tanto las curvas pQ_a vs α y pQ vs α serán paralelas y estarán separadas por el término $\pm \log(a_{AC})$.

James et al (1978) proponen un método de doble extrapolación, es decir extrapolando las funciones $pQ_a = pQ_a(\alpha + I^{1/2})$ y $pQ(\alpha - \log(AC))$ a carga cero y a dilución infinita y a concentración unitaria, se obtienen respectivamente pK_A^{int-} y pK_C^{int+} . Alternativamente se pueden obtener los valores de las constantes extrapolando a fuerza iónica cero y concentración unitaria de las curvas $pQ_a(\alpha \rightarrow 0)$ vs $I^{1/2}$ y $pQ(\alpha \rightarrow 0)$ vs $-\log(AC)$.

Para la determinación de las curvas $pQ_a = pQ_a(\alpha)$ se usó $N = 12$ sitios/nm². Las mismas se muestran en las Figs. 3.19 y 3.20.

La Fig. 3.19 muestra la existencia de una sola recta pQ_a vs α , lo que indica la poca influencia que ejerce el electrolito soporte en el desarrollo de la carga superficial.

En la Fig. 3.20, que corresponde a la rama básica, las rectas pQ_a vs α muestran la influencia de la fuerza iónica, la extrapolación a $\alpha = 0$ conduce a los valores de $pQ_a(\alpha \rightarrow 0)$, que luego por extrapolación a $I^{1/2} \rightarrow 0$ (Fig. 3.25) conduce al valor de $pK_A^{int-} = 8.6$. La misma figura muestra el valor de $pK_C^{int+} = 4.2$, pero en este caso es una recta de pendiente nula ya que hay una sola recta pQ_a vs α .

La Fig. 3.26 muestra la determinación de pK_A^{int-} y pK_C^{int+} por el método de doble extrapolación. Se observa que el pK_C^{int+} coincide con el valor de pK_A^{int-} , lo que indica que en realidad el valor determi-

nado es pK_{A1}^{int} y que K_{A1}^{*int} es nula, es decir la carga desarrollada se debe exclusivamente a la disociación de sitios superficiales y no a la generada por la coadsorción de aniones (ecuación 1.66) .

De la misma figura el valor de pK_{A1}^{*int} obtenido es igual a 8.3. Este valor se lo llamará global, ya que pK_{A1}^{*Cint} no puede determinarse por medio de la ecuación 3.166 pues en este caso como se observa de las curvas

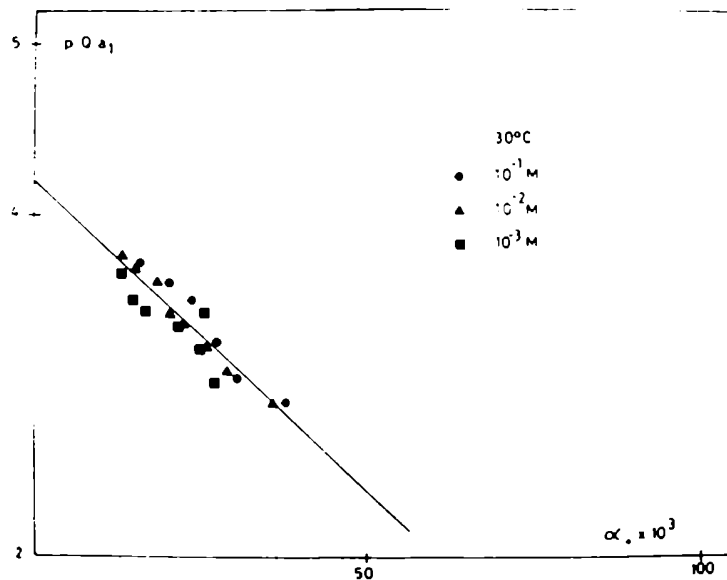


Figura 3.19 pK_{A1} en función de α_+ .

En principio, podría pensarse que, a la inversa de lo expresado en ese párrafo, la adsorción de iones indiferentes es mucho más importante que en óxidos cristalinos, alcanzándose una saturación ya a fuerzas iónicas bajas. Al margen de la razonabilidad que pudiera tener esa idea, los valores de σ^0 no son tan elevados como para justificar esta hipótesis. Es posible que en materiales más amorfos pueda ocurrir algo así, y los valores obtenidos por Ray y Khan tal vez se deban a un fenómeno de este tipo.

de σ vs pH, la contribución al desarrollo de la carga superficial a través de la ecuación 1.55 es comparable con la generada por la reacción 1.65; por lo tanto es necesario descontar la contribución debida a la ad-

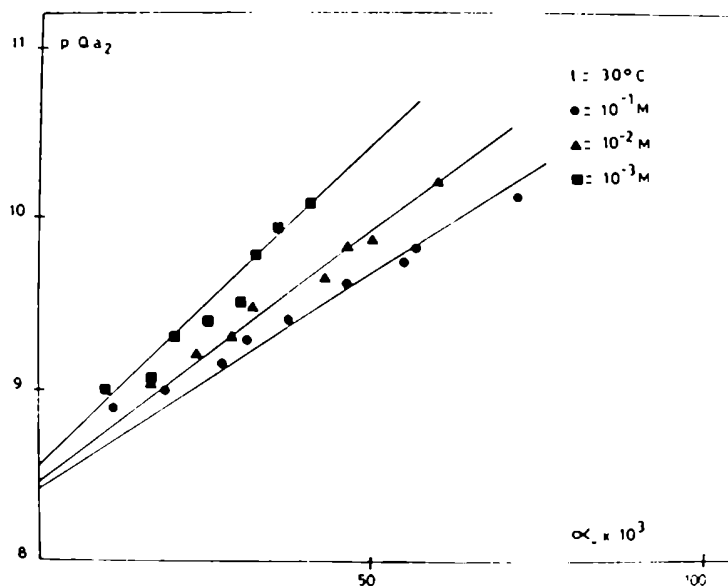


Figura 3.20 pO_{a_2} en función de α .

sorción de los iones determinantes del potencial.

Si se considera la ecuación 3.162 y si se llama a la constante de formación de pares iónicos constante global, se tiene:

$$K_{C}^{* \text{ int}}(\text{global}) = \left(- \frac{\sigma}{e} \right) (N_s + \frac{\sigma}{e})^{-1} a + \frac{1}{H} (a + \frac{\sigma}{e})^{-1} \exp\left(\frac{Y}{\beta} - \frac{Y}{\beta} \right) \quad (3.167)$$

en este caso la densidad de carga superficial es,

$$\sigma_o = - e[(SO^-) + (SO \dots C^+)] \quad (3.150)$$

por lo tanto la ecuación 3.167 resulta:

$$K_C^{* \text{ int}}(\text{global}) = \left[(\text{SO}^-) + (\text{SO}^- \dots \text{C}^+) \right] (\text{SOH})^{-1} a + \frac{1}{H} (a +)^{-1} \exp\left(\frac{Y_o - Y_\beta}{\beta}\right) \quad (3.168)$$

El valor extrapolado de $K_C^{* \text{ int}}(\text{global})$ es a $\alpha \rightarrow 0$,

$$K_C^{* \text{ int}}(\text{global}) = \left[(\text{SO}^-) + (\text{SO}^- \dots \text{C}^+) \right] (\text{SOH})^{-1} a + \frac{1}{H} (a +)^{-1} \quad (3.169)$$

por lo tanto,

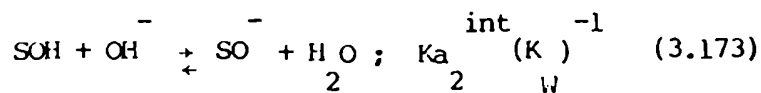
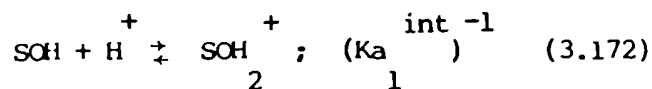
$$K_C^{* \text{ int}}(\text{global}) = K_a \frac{\text{int}}{2} (a +)^{-1} + K_C^{* \text{ int}} \quad (3.170)$$

para $a + = 1$,

$$K_C^{* \text{ int}}(\text{global}) = K_a \frac{\text{int}}{2} + K_C^{* \text{ int}} \quad (3.171)$$

la ecuación 3.171 permite determinar el valor de $K_C^{* \text{ int}}$ a partir de los valores globales extrapolados según se muestra en la Fig. 3.26; por lo tanto el valor obtenido para $p K_C^{* \text{ int}}$ fue de 8.6.

Los equilibrios superficiales que involucran la transferencia de H^+ y OH^- son:



en el punto de carga cero el ΔG^* está dado por:

$$\begin{aligned} \Delta G^* &= \Delta G^{\circ} (3.172) - \Delta G^{\circ} (3.173) \\ &= 2.3 RT (pK_w - pK_{a1}^{int} - pK_{a2}^{int}) \quad (3.174) \end{aligned}$$

si se considera la relación 1.42,

$$pH^{\circ} = 1/2 (pK_{a1}^{int} + pK_{a2}^{int}) \quad (3.175)$$

La comparación del valor determinado directamente de pH° con los valores de pK_{a1}^{int} y pK_{a2}^{int} demuestra buena coherencia interna.

3.2.2 EFEECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LOS PARAMETROS QUE DESCRIBEN LA INTERFAZ ZrO₂ /SOLUCION

En las Figs. 3.21, 3.22, 3.23 y 3.24 se muestra la dependencia de pQa_1° y pQa_2° con la fracción de sitios disociados y con la fuerza iónica a 50 y 80 °C.

En particular para la zona ácida, existe una sola recta pQa_1° vs α , esto se ve claramente en las Figs. 3.19 y 3.21 que corresponden a 30 y 50 °C respectivamente; en particular para los 80 °C se tiene una banda que resulta debido a la dispersión de los valores experimentales como consecuencia de la baja influencia del electrolito soporte. La extrapolación de las rectas que envuelven dicha banda conducen a un solo valor de pQa_1° .

Las Figs. se completan con las 3.27, 3.28, 3.29 y 3.30 que

corresponden a la doble extrapolación para determinar los valores de

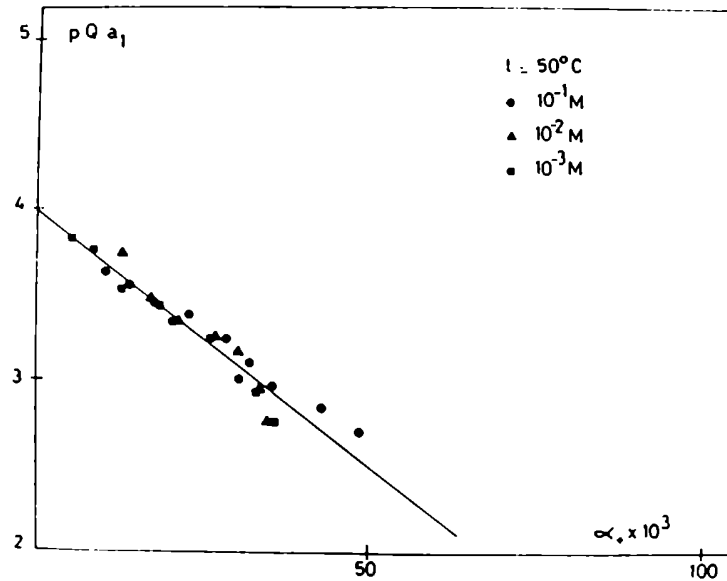


Figura 3.21 pQa_1 en función de α_+ .

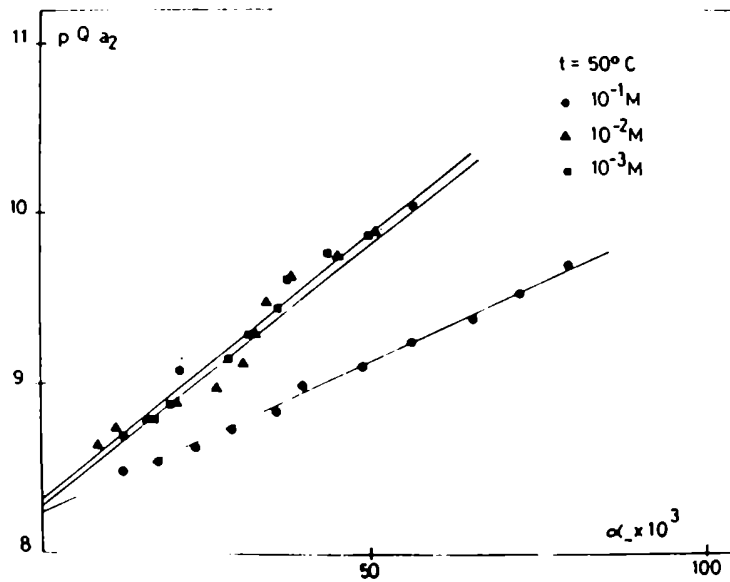


Figura 3.22 pQa_2 en función de α_- .

pK_{1}^{int} , pK_{2}^{int} y pK_{C}^{*} (global). Los valores de las constantes de equilibrio se muestran en la Tabla 3.9.

TABLA 3.9

PARAMETROS QUE DESCRIBEN LA INTERFAZ

| | ZrO ₂ / KNO ₃ | | |
|--|-------------------------------------|--------|--------|
| | 30 ° C | 50 ° C | 80 ° C |
| pKa ₁ ^{int} | 4.2 | 4.0 | 3.8 |
| pKa ₂ ^{int} | 8.6 | 8.3 | 8.0 |
| * pK _A ^{-int} | | | |
| * pK _C ^{+int} (global) | 8.3 | 8.2 | 7.6 |
| * pK _C ^{+int} | 8.6 | 8.9 | 7.8 |

La Fig. 3.31 indica que los valores de pKa₁^{int} y pKa₂^{int} disminuyen con el aumento de la temperatura, lo que significa que los grupos superficiales SOH⁺ y SOH₂⁺ se vuelven más ácidos con el aumento de la temperatura.

Si se consideran las relaciones:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \log K \quad (3.176)$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} \quad (3.177)$$

se puede determinar de las rectas de la figura 3.30 los ΔH° y ΔS°

correspondientes a las reacciones superficiales 1.54 y 1.55, cuyos valores se incluyen en la Tabla 3.10.

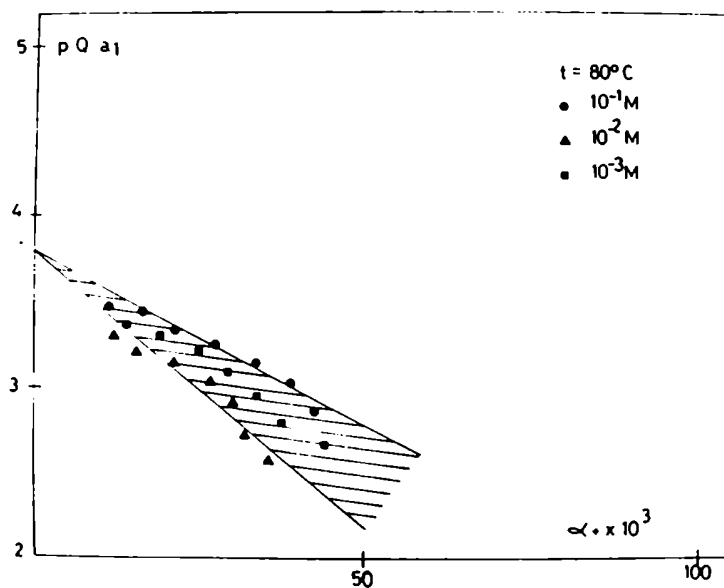


Figura 3.23 pQa_1 en función de α .

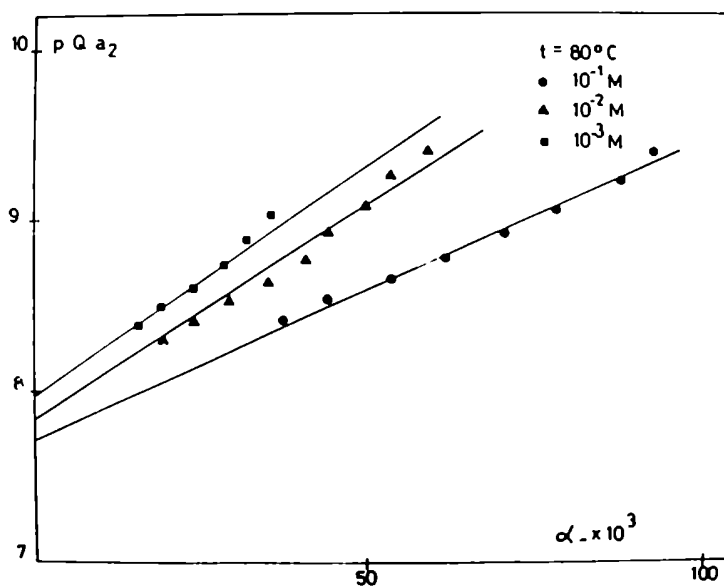


Figura 3.24 pQa_2 en función de α .

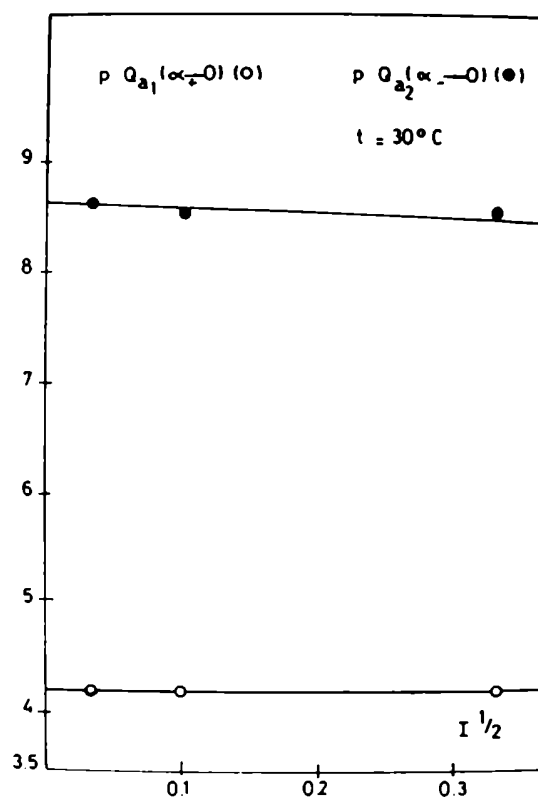


Figura 3.25 Valores de pQ_a extrapolados a carga cero en función de la raíz cuadrada de la fuerza iónica.

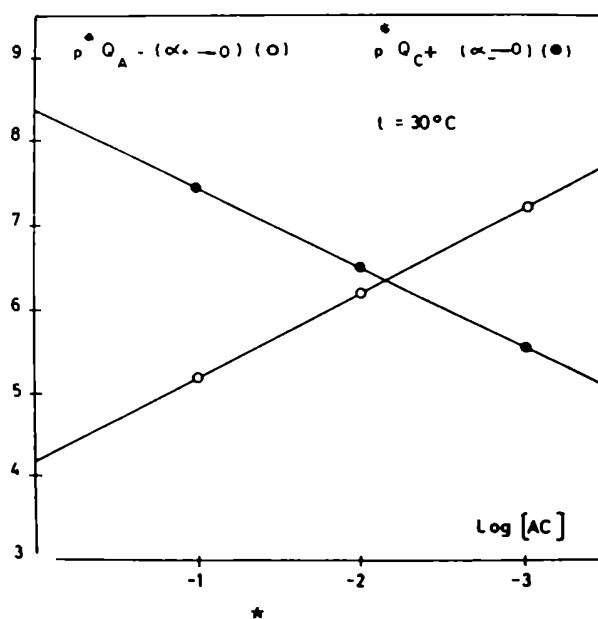


Figura 3.26 Valores de p^*Q extrapolados a carga cero en función del logaritmo de la concentración de electrolito.

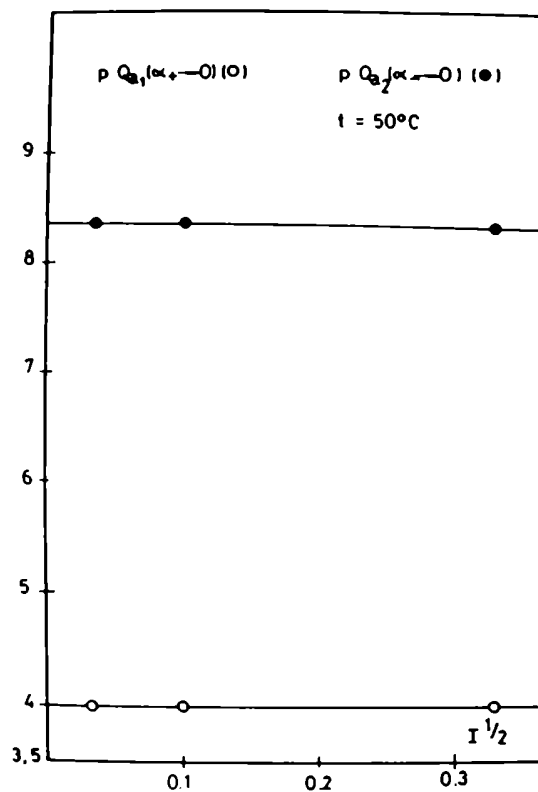


Figura 3.27 Valores de $p Q_a$ extrapolados a carga cero en función de la raíz cuadrada de la fuerza iónica.

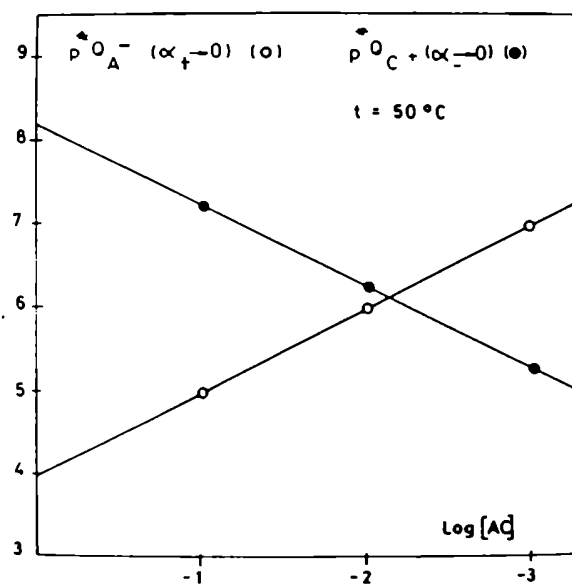


Figura 3.28 Valores de $p Q$ extrapolados a carga cero en función del logaritmo de la concentración de electrolito.

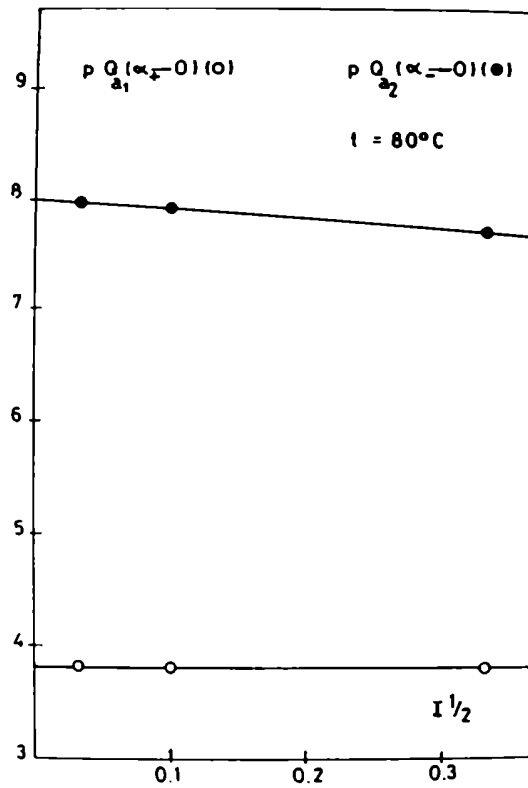


Figura 3.29 Valores de pQ_a extrapolados a carga cero en función de la raíz cuadrada de la fuerza iónica.

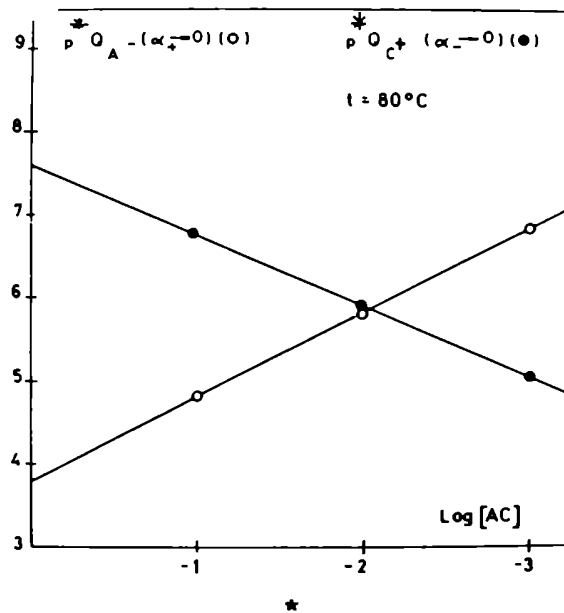
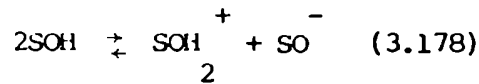


Figura 3.30 Valores de pQ extrapolados a carga cero en función del logaritmo de la concentración de electrolito.

TABLA 3.10

| REACCION SUPERFICIAL | ΔH° (KJ/mol) | ΔS° (J/mol.K) |
|--|-----------------------------|------------------------------|
| $\text{SOH}^+ + \text{SOH}^+ + \text{H}^+$ | 9.35 | -32 |
| $\text{SOH}^+ + \text{SO}^- + \text{H}^+$ | 15.6 | -65.7 |

La disminución de los $pK_a^{\text{int}}_1$ y $pK_a^{\text{int}}_2$ favorece el desarrollo de carga a través de la disociación de sitios superficiales. Ambos procesos van acompañados de una disminución de entropía. Más aún el proceso:



va también acompañado por una disminución de entropía,

$$\Delta S^{\circ} = \Delta S^{\circ}_a - \Delta S^{\circ}_1 = -33.7 \text{ (J/mol.K)}$$

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H^{\circ}_a - \Delta H^{\circ}_1 = 6.25 \text{ (KJ/mol)}$$

es decir la generación de sitios cargados, sin que se produzca aumento de carga neta (3.178) va acompañada de un ordenamiento de la interfaz como lo demostraría la disminución de entropía.

Respecto del comportamiento de los aniones NO_3^- , los mismos no contribuyen al desarrollo de la carga superficial como lo demostraría el valor de $K^*_{\text{int}}_A$, comportamiento éste, distinto al que presentan frente a magnetita (Regazzoni 1984).

Los valores de $pK^*_{\text{int}}_C$ no presentan una tendencia en particular posiblemente debido a la dispersión de los resultados, y la relación entre

K_{a2}^{int} y K_C^{int} es baja si se la compara con otros óxidos.

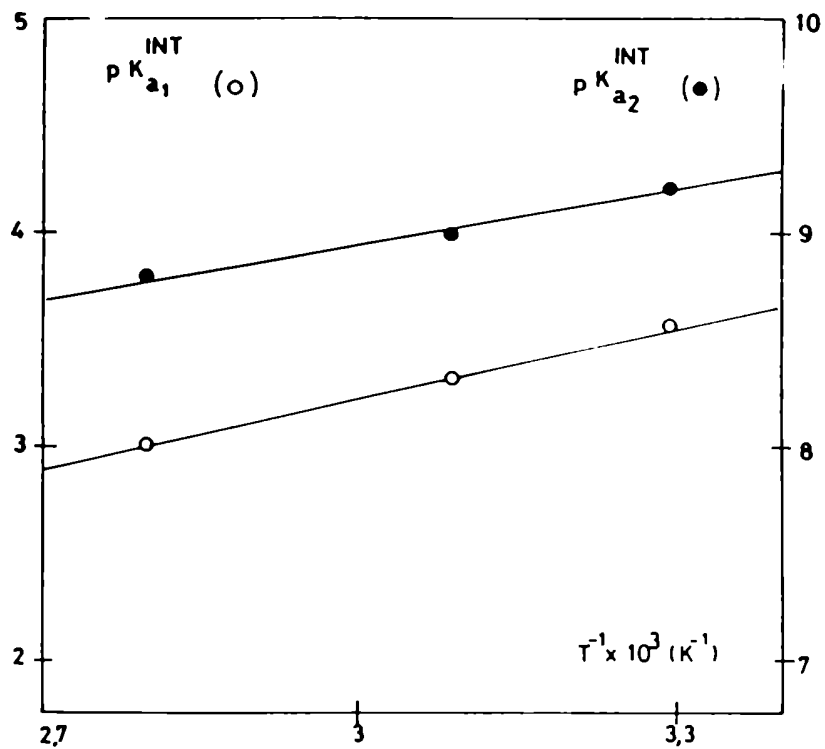


Figura 3.31 Dependencia de las constantes de equilibrio de disociación superficial con la recíproca de la temperatura.

La Tabla 3.11 muestra la relación K_{a2}^{int} / K_C^{int} para $a + = 1$ y $\alpha = 0$ y se los compara con los valores correspondientes a magnetita.

TABLA 3.11

| $K_{a2}^{int} / K_C^{int} = (SO \dots C^+) / (SO^-)$ | 30 ° C | 50 ° C | 80 ° C |
|--|--------|--------|--------|
| ZrO ₂ | 1 | 0.25 | 1.7 |
| Fe O _{3 4} | 85 | 49 | 32 |

Se ve entonces en la tabla la influencia comparativa del electrolito indiferente en el desarrollo de la carga superficial.

3.2.3 CONCLUSIONES

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_0 vs pH a diferentes fuerzas iónicas para una dada temperatura, disminuye con la temperatura y la diferencia $1/2 pK_w - pH_0$ 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_0 se mantiene constante e independiente de la temperatura y el cambio en el pH_0 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_0 hasta la superficie sin carga neta es nula y positiva respectivamente.

Las curvas σ_0 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_0 . 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 ($pK_C^* + \text{int}$) como (global)

paso previo para determinar los pK^*_{C+int} .

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/SO_2 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.

4 INTRODUCCION

Debido a su amplio uso como cerámico a alta temperatura y por su conductividad eléctrica también a alta temperatura, el dióxido de circonio puro y dopado con varios metales ha sido ampliamente estudiado desde el punto de vista estructural.

Como ya se mencionó en el capítulo 1 desde el punto de vista del presente trabajo, el interés en este material se debe al hecho de su presencia como producto de corrosión en aleaciones de circonio (Zircaloy), como ser las vainas de los elementos combustibles en reactores nucleares. Se mencionó ya su interacción con los productos de corrosión transportados por el fluido refrigerante y la importancia del potencial ζ en la determinación del coeficiente de depósito de los productos de corrosión sobre las vainas de los elementos combustibles. También en este contexto las consideraciones estructurales son de importancia.

La estructura del óxido de circonio ha sido estudiada por Ploc (1968, 1983) quien muestra que este material es una mezcla de las variedades tetragonal y cúbica, así como también de formas intermedias que están en un proceso dinámico de nucleación, recristalización y crecimiento, y que pueden caracterizarse como materiales amorfos de diverso grado de cristalinidad. Cabe preguntarse entonces cuál es la validez de la información reunida en los capítulos anteriores, que se refiere a la variedad monoclinica, para analizar el problema del crecimiento de los campos de radiación en reactores nucleares.

Se presentan en el presente capítulo datos de movilidades electroforéticas de dióxido de circonio amorfo, junto con un nuevo procedimiento para preparar dicho material; bajo condiciones adecuadas

pueden obtenerse partículas esféricas monodispersas de dióxido de circonio hidratado.

Se mencionó en el capítulo 3 la dificultad en ajustar el comportamiento de la badeleita al modelo de sitios de unión; se intenta aquí comparar las propiedades superficiales de esta variedad con las del dióxido de circonio hidratado, con el objeto de obtener el grado de similitud en su comportamiento.

Finalmente se presenta en este capítulo un análisis sobre la cristalización por calentamiento del dióxido de circonio hidratado, en vista de la creciente importancia en la obtención de cerámicos a partir de geles (Roy, 1969; Livage, Lemerle, 1982).

De las variedades cristalinas, la fase termodinámicamente estable por debajo de 1000°C es la monoclinica; la tetragonal es metaestable en esas condiciones, pero puede obtenerse por calentamiento del dióxido de circonio hidratado a 300°C (Livage, Lemerle, 1982; Nishizawa, Yamasaki, Matsuoka, Mitsushio, 1982); dicha forma se alcanzaría según Garvie (1965, 1978) por efecto de tamaño de cristal, mientras que Murase y Kato (1983) muestran que no hay relación entre el tamaño del cristal y la estructura cristalina del mismo. Mitsubashi et al (1963) y otros (1964, 1974) proponen correlacionar estas observaciones sobre la base de una transformación martensítica; por otro lado Bailey et al (1972) muestran que la variedad tetragonal pasa a la forma monoclinica por acción de la molienda y Whitney (1965) y Cypres et al (1963) señalan la importancia de la presencia de impurezas.

En virtud de la existencia de tan variados puntos de vista y aprovechando las características muy bien definidas del material amorfo preparado en el presente trabajo, se consideró oportuno realizar un estu-

dio de su cristalización midiendo los picos característicos de los espectros de rayos X, tanto de la variedad tetragonal como de la monoclinica, obtenidas por calcinación. Los resultados se utilizan para proponer un esquema general de formación de las variedades cristalinas del óxido de circonio a bajas y moderadas temperaturas (hasta los 800 ° C).

4.1 PARTE EXPERIMENTAL

4.1.1 PREPARACION DE DIOXIDO DE CIRCONIO HIDRATADO

Se prepararon soluciones stock de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, K_2SO_4 y HCl (0,1, 0,1 y 2,4 M respectivamente). Todos los reactivos fueron de grado analítico y las soluciones filtradas con filtros de policarbonato (0,1 μ m) y luego mezcladas en proporciones adecuadas en ampollas de vidrio, las cuales fueron luego selladas a la llama y mantenidas en estufa a temperatura constante (± 1 ° C). Se llevaron a cabo un gran número de experimentos, variando la temperatura, concentración y tiempo de envejecimiento como se muestra en la Tabla 4.12, y las fases sólidas obtenidas fueron lavadas con agua bidestilada hasta pH constante y luego filtradas.

4.1.2 CARACTERIZACION DE LAS PARTICULAS

La morfología de las partículas se examinó por microscopía electrónica de transmisión usando un equipo Phillips EM 300 y por microscopía electrónica de barrido en un equipo Jeol 35-S. En el primer caso la siembra se hizo sobre gradillas cubiertas de colodión y para el segundo caso sobre láminas de vidrio pegadas sobre tacos de aluminio y cubiertas

en oro.

Los estudios electrogravimétricos se llevaron a cabo en una electrobalanza Cahn 1000 y un horno Stanton Redcroft con temperatura programada.

El comportamiento cristalino de las muestras fue seguido por difracción de rayos X usando el método de Debye Scherrer. Se utilizó en este caso un equipo Phillips tipo PW 1140/90, radiación de Cu y filtro de

Las intensidades de los picos correspondientes a los planos (1,1,1) de la forma tetragonal, (1,1,1) de la forma monoclinica y (1,1,0) de un standard α -quartz (tamaño de partícula 37 μ m) fueron medidas con un microdensitómetro Joyce-Loebl. El tamaño de los cristales fue calculado a partir del ancho de la altura media de cada pico usando la fórmula de Scherrer (Klug y Alexander, 1967).

Las mediciones electrocinéticas se llevaron a cabo con un Citoférometro Zeiss (Regazzoni, Blesa, Maroto, 1983) y los potenciales ζ se calcularon usando un programa desarrollado por White y O'Brien (1976) basado en el procedimiento descrito por Wiersma (1966).

4.2 RESULTADOS

4.2.1 FORMACION DE OXIDO DE CIRCONIO HIDRATADO MONODISPERSO

Los procedimientos más comunes para preparar óxido de circonio hidratado implican la hidrólisis en condiciones neutras o alcalinas (Amphlett, McDonald, Redman, 1958; Pascal, 1963; Roy, 1969; Livage, Lemerle, 1982; Gimblett, Rahman, Sing, 1980, 1981). Bajo estas

condiciones es imposible controlar la química local y por lo tanto tienen lugar en forma simultánea distintos procesos irreversibles. La importancia de las fluctuaciones locales de pH ha sido señalada por Dousma y de Bruyn (1976) en la preparación de óxido de hierro hidratado. En el presente trabajo se superan estas dificultades a través de la hidrólisis térmica del Zr(IV) en soluciones fuertemente ácidas, con el objeto de generar el gel lentamente y bajo condiciones precisas. Este método es una modificación de aquel descrito por Johnson y Kraus (1956), Clearfield (1964) y Murase y Kato (1980).

Los espectros de difracción de rayos X muestran que el material obtenido por envejecimiento hidrotérmico de soluciones fuertemente ácidas es amorfo.

El análisis químico de la fase sólida sin lavar y filtrada en filtros de policarbonato indica un alto contenido de ácido clorhídrico (30% p/p). Repetidos lavados o la neutralización en soluciones alcalinas permiten obtener un material libre de ácidos.

Los análisis termogravimétricos del material lavado exhaustivamente muestran la presencia de grandes cantidades de agua. El 43% p/p es agua adsorbida cuya liberación se produce hasta los 320 °C y un 13% p/p adicional es agua fuertemente ligada.

La microscopía electrónica de barrido indica un tamaño de partícula de 1-2 µm de diámetro con forma básicamente esférica (Fig. 4.32).

La distribución de tamaño es variable según muestra la Tabla 4.12 y depende de las condiciones de trabajo. En general la forma de las partículas no es lo suficientemente regular cuando se trabaja con soluciones de clorhídrico libres de sulfato. En presencia de K_2SO_4 la forma de las mismas es esférica. De la Tabla 4.12 se observa que para la

TABLA 4.12

| Muestra | Zr/M ² (x10 ²) | HCl (M) | T(K) | Tiempo de envejecimiento (d) | Tamaño de partícula (µm) | Tamaño de partícula |
|---------|--|------------|------|------------------------------------|--------------------------------|------------------------|
| 1 | 4.6 | 0.8 | 338 | 1 | 0.1-2.0 | grande |
| 2 | 4.6 | 1.0 | 338 | 2 | 0.1-2.0 | grande |
| 3 | 1.0 | 0.0 | 343 | 1 | 0.3 | grande |
| 4 | 1.0 | 0.5 | 358 | 1 | 0.2-2.0 | grande |
| 5 | 1.0 | 0.8 | 358 | 2 | 0.1-1.0 | grande |
| 6 | 1.0 | 1.0 | 358 | 3 | 0.2-0.5 | grande |
| 7 | 1.0 | 1.0 | 371 | 4 | 0.7-1.5 | grande |
| 8 | 0.5 | 1.2 | 371 | 8 | 0.8 | pequeño |
| 9 | 0.5 | 1.0 | 371 | 12 | 0.8 | muy pequeño |

menor concentración de circonio, manteniendo constante la relación $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr(IV)}$ (R=2) el material obtenido es monodisperso.

4.2.2 TRANSFORMACIONES DE FASE

Los geles de $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ pierden agua a 230°C sin un apreciable aumento de su carácter cristalino. A la temperatura de aproximadamente 400°C , cristaliza exotérmicamente la variedad tetragonal, como ya lo reportaron otros autores (Gimblett, Rahman, Sing, 1980).

A los 550°C se observa la cristalización ya que aparecen los picos de difracción de rayos X característicos de ambas variedades. El tamaño promedio de partícula para los cristales de óxido de circonio tetragonal obtenido a 500°C es de $7.4 \pm 0.4\text{ nm}$, similar al correspon-

diente a badeleita (6.6 ± 0.4 nm). A temperaturas mayores, el tamaño de los cristales es más grande. En cada caso el tamaño del cristal de ambas variedades es similar y en buen acuerdo con Crucean y Rand (1979) mientras la abundancia relativa depende de la temperatura de calcinación y del tiempo. Estas observaciones guardan una buena concordancia con los resultados obtenidos por Livage (1968).

Se ha observado que las muestras lavadas con álcali originan partículas de badeleita que son de tamaño inferior a aquellas correspondientes a la variedad tetragonal. Esta observación ha sido ya mostrada por

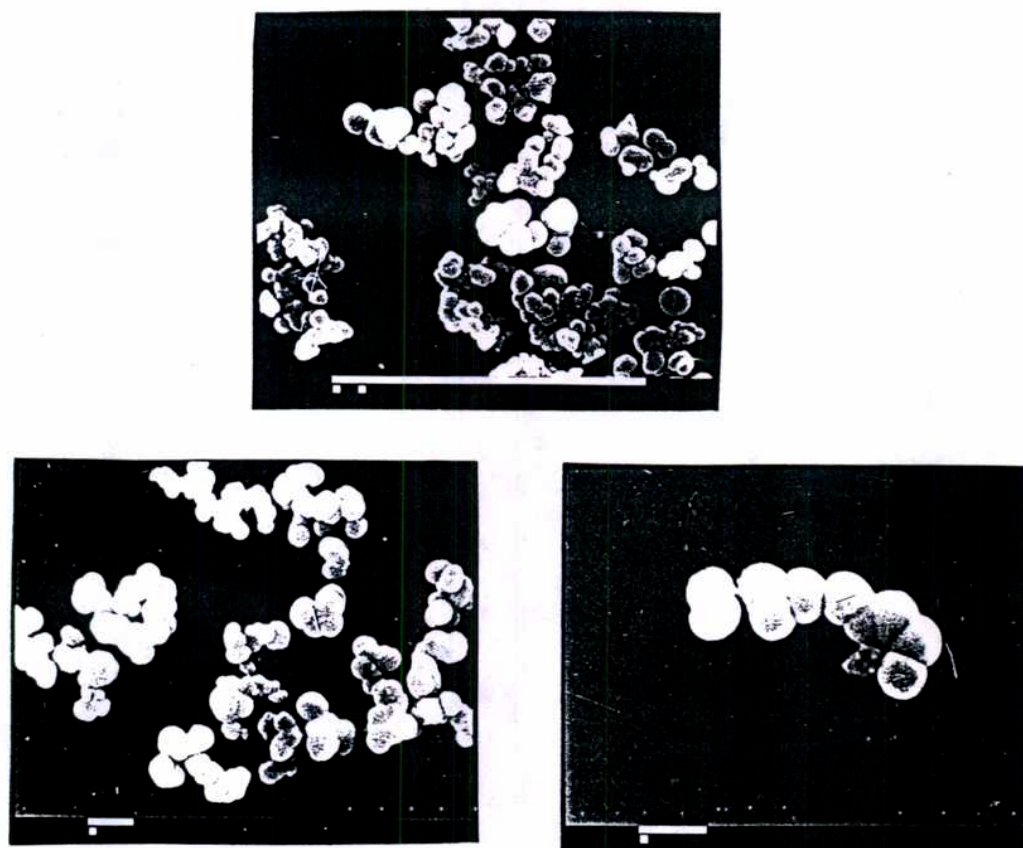


Figura 4.32 Fotografías de microscopía electrónica de barrido (a) (b), (c), correspondientes a los casos 2, 6, 9 de la Tabla 4.12. La barra horizontal equivale a $10 \mu\text{m}$ en (a) y $1 \mu\text{m}$ en (b) y (c).

Murase y Kato (1983) atribuyéndolo a una fractura interna de los cristales.

4.2.3 MOVILIDADES ELECTROFORETICAS

El punto isoeléctrico encontrado para la badeleita (Regazzoni, Blesa, Maroto, 1983; Tewari, Tuxworth, 1972) es de 6.7. Mattson y Pugh (1934) y Ray y Kahn (1975) reportaron valores de puntos isoeléctricos de ≈ 7 . Estos valores parecen ser más confiables que aquellos tales como 4 (Verwey, 1941) y ≈ 10.5 (Amphlett, McDonald, Reiman, 1958).

Entre los valores publicados, existe más dispersión de datos para los puntos de carga cero, los cuales se determinan generalmente por titulaciones potenciométricas a diferentes fuerzas iónicas, que van desde 2.3 a 7.8, tanto para la badeleita como para el óxido hidratado (Ploc, 1976; Ray, Kahn, 1975; Milonjic, Ilic, Kopecni, 1983; Mandel, Spencer, 1980).

La Fig. 4.33 muestra los resultados para el óxido de circonio hidratado el cual fue lavado hasta reacción negativa de cloruros.

4.3 DISCUSION

4.3.1 OBTENCION DE GELES ESFERICOS MONODISPERSOS

El material preparado por hidrólisis térmica es indicado para su uso como intercambiador iónico, además al ser éste un método adecuado para preparar partículas esféricas con una distribución estrecha de tamaño de partícula, lo hace adecuado par el uso en estudios fundamentales.

El efecto del ión sulfato no es un aspecto característico de

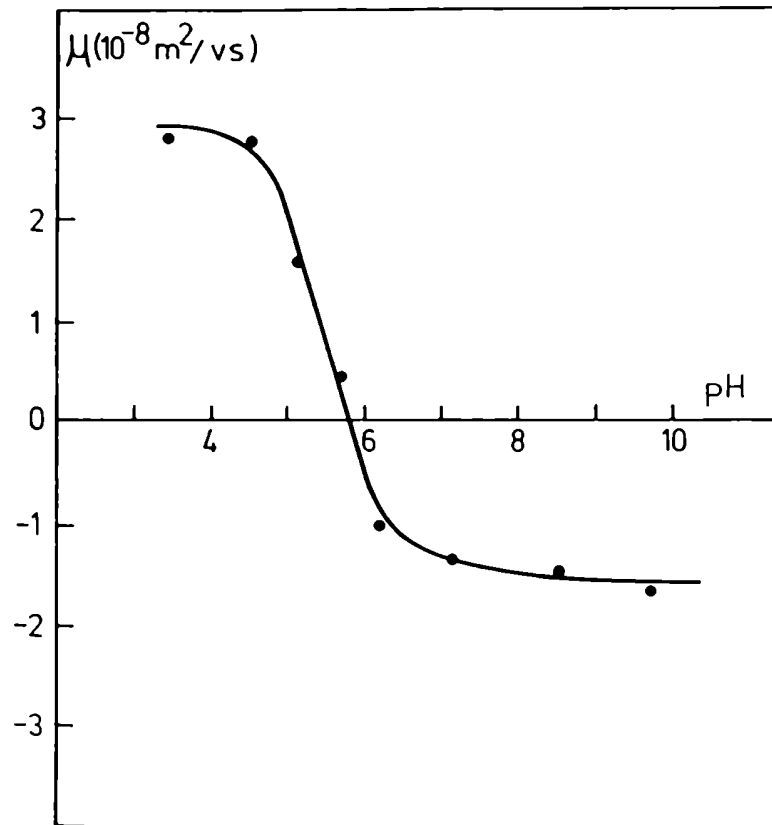


Figura 4.33 Movilidad electroforética de partículas de ZrO_2 en función de pH.

este sistema. Matijevic y otros (1974, 1977) han preparado óxido de cromo (III) por hidrólisis térmica a alta temperatura en presencia de sulfato.

Los iones sulfato forman sulfato-complejos que actúan como precursores, que luego por agregado conducen a la formación de las partículas. Para el caso de Cr(III), los iones sulfato son liberados en la última etapa y la fase sólida contiene cantidades apreciables de SO_4^{2-} (Bell, Matijevic, 1974; Matijevic, Budnik, Meites, 1977). En el caso de óxido de circonio hidratado los iones sulfato se adsorben menos fuertemente que

los iones cloruro (Amphlett, McDonald, Redman, 1958), por lo tanto la liberación de los mismos probablemente se produce durante el mecanismo de polimerización. Por otro lado los iones cloruro son más difíciles de reemplazar pudiendo aparecer en el producto final (Amphlett, McDonald Redman, 1958).

Matijevic ha propuesto varios métodos generales para preparar partículas coloidales monodispersas de óxidos metálicos hidratados, incluyendo la hidrólisis térmica controlada en medio ácido de cationes metálicos (Murase, Kato, 1980). El proceso de hidrólisis liberaría los complejos precursores a la solución, éstos condensarían lentamente hasta generar los núcleos. Una vez formados éstos, la sobresaturación de los primeros disminuiría respecto de la concentración inicial, y el crecimiento de los núcleos sería a través de los complejos precursores a una velocidad cinéticamente controlada por la de su formación.

En el presente trabajo tales condiciones se alcanzarían por envejecimiento de una solución $5 \cdot 10^{-3}$ M en ZrO_2Cl_2 , 1 M en HCl y $5 \cdot 10^{-3}$ M en K_2SO_4 .

Tanto en el cloruro de circonilo sólido como en sus soluciones, el circonio está presente como tetrámero, $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ donde cada circonio (IV) está ligado a cuatro OH⁻ y cuatro moléculas de agua (Cotton, Wilkinson, 1966). Las soluciones de estas especies polimerizan irreversiblemente, especialmente bajo calentamiento (Johnson, Kraus, 1956). La agregación de estos tetrámeros conduce al óxido hidratado, el cual contiene unidades tetraméricas unidas por hidroxilo y/o oxo puentes (Livage, Doi, Mazieres, 1968; Fryer, Hutchinson, Paterson, 1970). Gimblett et al (1960, 1981), muestran que los procesos responsables de la condensación son fuertemente dependientes del pH.

Bajo las condiciones experimentales del presente trabajo, se espera un bajo entrecruzamiento, es decir tetrámeros de Zr compartiendo puentes hidroxilo ($-OH$). El material monodisperso se forma a baja temperatura y alta acidez, dos factores que favorecen un bajo grado de entrecruzamiento y alto contenido de agua. La inmersión en medio alcalino, no produce cambios apreciables al respecto.

Para explicar las similitudes y diferencias por el efecto de los iones sulfato en la formación de óxidos hidratados de $Cr(III)$ y $Zr(IV)$, debe aceptarse que la nucleación y crecimiento se ven influenciadas por los iones sulfato.

En el caso del $Cr(III)$ la ausencia de iones sulfato (o fosfato) impiden la nucleación (Bell, Matijevic, 1974; Matijevic, Budnik, Meites, 1977), mientras que el óxido de circonio hidratado se forma en ausencia de iones sulfato, probablemente debido a la presencia de los tetrámeros, los cuales están lo suficientemente cerca del tamaño crítico del núcleo (Livage, Mazieres, 1968; Fryer, Hutchinson, Paterson, 1970), por otro lado el $Zr(IV)$ no es tan inerte cinéticamente como el $Cr(III)$ para reacciones hidrolíticas, a pesar de que en el presente trabajo se trabajó a valores de pH más bajos.

La falta de nucleación en ausencia de sulfatos hace a este sistema $Cr(III)$ mejor controlable y permite separar la nucleación del crecimiento. Se sabe que otros ligandos (CO_2 , NH_3) en la solución original influyen en la microestructura del material final.

Matijevic y colaboradores (1976) obtuvieron partículas cristalinas monodispersas (anatase y rutilo) por hidrólisis de soluciones ácidas de $TiCl_4$. En este caso la hidrólisis de $TiCl_6^{2-}$ conduce a la formación de monómeros de $Ti(IV)$ capaces de formar núcleos. Se intentó desarrollar un

proceso similar con soluciones de hexafluorzirconato(IV) de potasio, pero las condiciones para hidrolizar estas especies son extremas y el material obtenido no es cristalino ni monodisperso. Debe mencionarse que los aniones ZrF_6^{2-} son sumamente estables y la energía de unión Zr-F es de 147 kcal/mol (JANAF thermochemical tables, 1971).

4.3.2 TRANSFORMACIONES DE FASE

La formación de la variedad tetragonal estaría vinculada a la energía superficial de esta especie (Garvie, 1965, 1978).

TABLA 4.13

| Zr-X | $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O(s)$ * | $ZrO_2 \cdot xH_2O$ + (amorfo) | ZrO_2 ++ (tetragonal) |
|-----------------|-------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|
| Zr-O (coord) | 2.1 | | |
| | 2.2 | 2.2 | 2.1 |
| | 2.3 | | 2.4 |
| Zr-Zr | 3.6 | 3.5 | 3.3 |
| | | 3.7 | 3.7 |
| Zr-O(distante) | 4.0-4.4 | 4.7 | 4.2 |
| | 4.7-4.9 | | |
| Zr-Zr(coplanar) | 5.8 | 6.0 | 6.0 |

* Calculado de 43

+ Calculado de 55

++ Calculado de 17

Existe una relación estructural entre el tetrámero (Clearfield, Vaughan, 1956), el óxido hidratado (Livage, Doi, Mazieres, 1968) y la variedad tetragonal (Tenfer, 1962). Esto resulta como consecuencia de la similitud entre las distancias Zr-Zr y Zr-O en las tres especies como muestra la Tabla 4.13.

En la Tabla 4.14 se muestra un esquema para llegar al ZrO_2 cristalino a partir de una solución de cloruro de circonilo.

Primero se formaría la variedad tetragonal, estabilizándose luego

TABLA 4.14

| t (°C) | Especie | Proceso |
|-----------|--|--|
| 100 | $[Zr \begin{matrix} (OH) & (H_2O) \\ 4 & 8 & 2 & 16 \end{matrix}]^{8+} (aq)$ | |
| | ↓ | Precipitación |
| 100 - 300 | $[Zr \begin{matrix} O & (OH) & .yH_2O \\ 4 & 8 - x & 2x & 2 & n \end{matrix}] (gel)$ | |
| | ↓ | Secado |
| 400 | $Zr \begin{matrix} O & (OH) \\ 4 & 8 - x & 2x \end{matrix} (gel\ seco)$ | |
| | ↓ | Cristalización |
| 400 - 900 | $ZrO_2 (tetragonal)$ | |
| | ↓ | Transformación martensítica o disolución-re- cristalización |
| | $ZrO_2 (monoclinico)$ | |

en partículas pequeñas debido a consideraciones favorables en su energía

superficial (regla Ostwald - Lussac)(Furedi-Milhofer, 1981); no se puede distinguir entre factores cinéticos y termodinámicos en lo que hace a la formación de esta variedad. Por otro lado la formación de la variedad tetragonal está de acuerdo con la regla de Stranski (Kern, 1984).

Este esquema considera los resultados de Vivien et al (1970) quien considera que el estado amorfo es intermedio entre una solución verdadera y el óxido cristalino. Crucean y Rand (1979) muestran que cuanto más bajo es el pH de precipitación, más alto es el rendimiento en la variedad tetragonal.

La transformación de la variedad tetragonal en la monoclinica está controlada por factores cinéticos; en las condiciones del presente trabajo es probable que sea una transformación martensítica (Mitsubishi, Ichira, Tatsuke, 1974; Wolten, 1963; Bailey, 1964). En un medio hidrotérmico puede tener lugar una disolución-recristalización, lo cual explicaría el rol del vapor de agua sobre la cinética de la transformación (Murase, Kato, 1983).

La evaporación-condensación juega un papel importante en el sinterizado del ZrO_2 (Veiga, Vallet, Jerez, Pico, 1981).

Una evidencia de la metaestabilidad de la variedad tetragonal fue dada por Tani et al (1981) quien preparó badeleita (20 nm tamaño de partícula) en condiciones hidrotérmicas.

La badeleita es siempre el producto final cuando se calienta el óxido de circonio, lo que indica que consideraciones acerca de la energía superficial no afectan la estabilidad termodinámica relativa de ambas fases. La formación de ZrO_2 tetragonal por molienda de badeleita podría indicar una estabilización termodinámica de la variedad tetragonal cuando el tamaño de partícula es lo suficientemente chico, pero probablemente se

deba a una activación mecánica. (Nadiv, Lin, 1984).

4.3.3 MOVILIDADES ELECTROFORÉTICAS

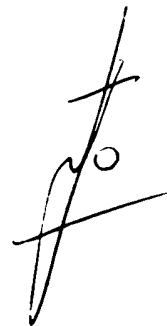
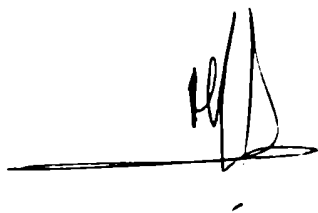
El punto isoelectrico es inferior al encontrado por Mattson y Pugh, debido a la dificultad para eliminar todo el cloruro adsorbido.

Bajo las condiciones de preparación el material está completamente embebido en HCl y éste es liberado con dificultad en las últimas etapas pudiendo afectar las mobilities electroforéticas. Usando la expresión de Gouy-Chapman para la región difusa de la doble capa, el exceso de cloruros superficial en el punto isoelectrico es de $6.3 \cdot 10^{-8} \mu\text{mol}/\text{cm}^2$. Eso significaría que el punto isoelectrico del óxido libre de iones adsorbidos es de ≈ 6.7 y está corrido a valores de pH más bajos debido a los aniones adsorbidos.

Las propiedades electrocinéticas del ZrO_2 amorfo y cristalino no son muy diferentes. Por otro lado, las propiedades adsorptivas del óxido amorfo conduce a cargas superficiales aparentes altas cuando se las determina por titulaciones potenciométricas (Ray, Kahn, 1975), cuando se usa el método de agregados para determinar el punto de carga cero, la liberación de ácido o base es la responsable de la dispersión de valores si se los compara con los obtenidos por titulaciones potenciométricas.

Podría pensarse en una estructura tipo gel para la variedad amorfa, con cierta dificultad para ser acomodada en los términos del modelo de sitios de unión. Se mencionó en el capítulo 3 la dificultad de acomodar la badeleita al modelo de sitios de unión, lo cual se muestra por la poca influencia en el desarrollo de la carga por la fuerza iónica. Es posible pensar que el comportamiento del ZrO_2 es intermedio entre el de un

óxido cristalino y uno tipo gel; de todas formas es razonable usar los datos de la badeleita para modelar las interacciones coloidales sobre la superficie de los elementos combustibles aunque la capa de óxido tenga una morfología y estructura complejas.



REFERENCIAS

1. Amodei, S. H. (1966), *Can. J. Chem.*, 44, 1603.
2. Capilett, C. B., Sciondo, L. A. y Sedran, M. J. (1956), *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 6, 236.
3. Anderson, A. A. y Galotky, D. F. (1979), *J. Colloid Interface Sci.*, 72, 413.
4. Baes Jr., C. F. y Meyer, R. J. (1962), *Inorg. Chem.*, 1, 780.
5. Bailey, J. A. (1964), *Proc. Roy. Soc. Ser. A*, 279, 395.
6. Bailey, J. A., Lewis, D., Librant, Z. M. y Porter, L. J. (1972), *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 71, 25.
7. Seal, S. K. (1970), *Nucl. Sci. Eng.*, 40, 1.
8. Bell, A. y Matijević, L. (1975), *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37, 907.
9. Bérubé, Y. G. y de Bruyn, P. L. (1968a), *J. Colloid Interface Sci.*, 27, 305.
10. Bérubé, Y. G. y de Bruyn, P. L. (1968b), *J. Colloid Interface Sci.*, 28, 92.
11. Blesa, M. A., Fernández Prini, R. y Maroto, A. J. G. (1979), *Curso de Formación en Áreas Básicas para el Desarrollo de Proyectos Nucleoeléctricos - Módulo Química de Reactores*.
12. Bowden, J. W., Posner, A. S. y Quirk, J. P. (1977), *Aust. J. Soil Res.*, 15, 121.
13. Breeuwsma, A. y Lyklema, J. (1973), *J. Colloid Interface Sci.*, 43, 437.
14. Breeuwsma, A. (1973), *Tesis, Stedelingen Landbouwhogeschool, Wageningen, Holanda*.
15. Burrell, K. A. (1976), *Atomic Energy Canada Ltd., Informe AECL-5306*.

16. Burrell, R. A. (1977), *Can. J. Chem. Eng.*, 55, 54.
17. Clearfield, A. y Vaughan, P.A. (1956), *Acta Crystallogr.*, 9, 555.
18. Clearfield, A. (1964), *Inorg. Chem.*, 7, 146.
19. Cotton, F. A. y Wilkinson, G. (1960), "Advanced Inorganic Chemistry" 2nd Edn (Interscience, New York) p. 917.
20. Crucean, L. y Kana, B. (1979), *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 78, 58.
21. Cypres, K. Wollast, R. y Sauco, J. (1983), *Ber. Deut. Keram. Gesell.*, 40, 527.
22. Davis, J. A. y Leckie, J. O. (1978a), *J. Colloid Interface Sci.*, 67, 90.
23. Davis, J. A. y Leckie, J. O. (1978b), *Environ. Sci. Tech.*, 12, 1309.
24. Davis, J. A., James, A.O. y Leckie, J. O. (1978), *J. Colloid Interface Sci.*, 63, 480.
25. Davis, J. A. y Leckie, J. O. (1979), "Chemical Modelling in Aqueous Systems", Cap. 15, Jenné, E. A., Ed., *ACS Symp. Ser.*, 93, American Chemical Society, Washington D. C.
26. Davis, J. A. y Leckie, J. O. (1980), *J. Colloid Interface Sci.*, 74, 32.
27. Dignam, H. J. y Kalia, R. K. (1980), *Surface Science*, 100, 154.
28. Dousma, J. y de Bruyn, P. L. (1976), *Surface Science*, 56, 527.
29. Forbes, E. A., Posner, A. M. y Quirk, J. P. (1974), *J. Colloid Interface Sci.*, 49, 403.
30. Friedlander, S. K. y Johnstone, H. F. (1957), *Ind. Eng. Chem.*, 49, 1151.
31. Fryer, J. R., Hutchinson, J. L. y Faterson, R (1970), *J. Colloid Interface Sci.*, 34, 238.
32. H. Furedi-Milhofer (1961), *Pure Appl. Chem.*, 53, 2041.

33. Garvie, R. C. (1966), *J. Phys. Chem.*, 69, 1236.
34. Garvie, R. C. (1976), *J. Phys. Chem.*, 82, 419.
- Ginblett, G., Kaman, A. (1980), *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 30, 51.
- Ginblett, G. S. K., Kaman, A. A. y Smith, R. W. (1981), *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 34, 337.
- Gair, G. *Spectroscopy in Soil*
Marcel Dekker, New York.
- Hingston, F. J., Atkinson, R. J., Posner, A. S. (1967), *Nature*, 215, 1459.
- Hingston, F. J., Posner, A. S. y Quirk, J. P. (1968), "Adsorption from Aqueous Solution", Cap. 6, Gould, R. F., Ed., *Adv. Chem. Ser.*, 79, American Chemical Society, Washington D. C.
40. Hingston, F. J., Posner, A. S. y Quirk, J. P. (1972), *J. Soil Sci.*, 23, 177.
41. James, R. O. y Nealy, T. W. (1972c), *J. Colloid Interface Sci.*, 40, 65.
- James, R. O., Davis, J. A. y Leckie, J. O. (1972e), *J. Colloid Interface Sci.*, 65, 311.
43. "JANAF Thermochemical Tables" (1971), National Bureau of Standards, Washington.
44. Johnson, J. S. y Kraus, K. A. (1956), *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 3937.
45. Kern, R. (1984), *Symposium of the Reactivity of Solids*, Dijon, France.
46. Klier, K. y Zettlenoyer, A. C. (1977), *J. Colloid Interface Sci.*, 58, 216.
47. Klug, H. P. y Alexander, L. E. (1967), "X-Ray Diffraction

- Procedures", Wiley, New York, 491.
- Lietzke, H. H. (1960), J. Phys. Chem. Soc., 64, 652.
- Lietzke, H. H. (1960), J. Phys. Chem. Soc., 64, 1445.
- Lietzke, H. H. (1960), J. Phys. Chem. Soc., 64, 15.
- Lietzke, H. H. (1964), J. Phys. Chem. Soc., 68, 3043.
52. Lietzke, H. H. (1965), J. Phys. Chem. Soc., 69, 2395.
- Lister, D. G. (1976), Nucl. Sci. Eng., 58, 400.
- Little, L. H. (1966), "Infrared Spectra of Adsorbed Species", Academic Press, New York and London.
- Livage, J., Doi, K. y Pazieres, J. (1968), Ceram. Soc., 51, 349.
56. Livage, J. y Lemerle, J. (1982), Ann. Rev. Mater. Sci., 12, 103.
57. Maroto, A. J. G. y Griot, O. (1970), Anales Asoc. Quím. Argentina, 58, 175.
- Maroto, A. J. G., Blesa, M. A., Passaggio, S. I. y Regazzoni, A. E. (1980), "Water Chemistry of Nuclear Reactors Systems", 2, 247, BRES,
59. Matijević, E., Budnik, M. y Meites, L. (1976), J. Colloid Interface Sci., 61, 302.
- Mandel, F. S. y Spencer, H. G. (1960), J. Colloid Interface Sci., 77, 577.
61. Matijević, E., Budnik, M. y Meites, L. (1977), J. Colloid Interface Sci., 61, 302.
62. Mattson, S. y Pugh, A. J. (1934), Soil Sci., 38, 299.
63. Milonjčić, S. K., Ilic, Z. E. y Kopećni, M. (1983), Colloid Surfaces, 6, 167.
- Mitsuhashi, T., Ichira, M. y Tatsuke, U. (1974), J. Amer. Ceram. Soc., 57, 97.

- Murase, Y. y Kato, E. (1980), *J. Cryst. Growth*, 50, 589.
- Murase, Y. y Kato, E. (1983), *J. Amer. Ceram. Soc.*, 66, 196.
67. Kauriv, S. y Lin, I. J. (1984), Paper 5-9-1, 19th International Symposium on the Reactivity of Solids, Misuzawa, N., Iwasaki, N., Matsuda (1982), *J. Amer. Ceram. Soc.*, 65, 343.
- Overveek, J. Th. G. (1982), "Colloid Interface Sci.", 81, 1, Ed., New York.
70. Pascal, P. (1963), "Traté de Chimie Minérale", Vol. IX, Paris,
- Perram, J. W. (1973), *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 69, 993.
- Perram, J. W., Hunter, R. J. y Wright, H. J. L. (1974), *Aust. J. Chem.*, 27, 401.
73. Ploc, R. A. (1968), *J. Nucl. Mater.*, 26, 48.
74. Ploc, R. A. (1970), *J. Nucl. Mater.*, 61, 79.
75. Ploc, R. A. (1963), *J. Nucl. Mater.*, 115, 110.
- Ray, K. C. y Kahn, S. (1975), *Indian J. Chem.*, 13, 577.
- Regazzoni, A. E., Blesa, M. A. y Baroto, A. J. G. (1983), *J. Colloid Interface Sci.*, 91, 500.
76. Regazzoni, A. E. (1984), Tesis, Universidad de Tucuman, Argentina.
79. Rochester, C. H. y Topnam, S. A. (1976), *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 75, 1073.
- Roy, R. (1969), *J. Amer. Ceram. Soc.*, 52, 344.
81. Rubio, J. y Matijević, E. (1979), *J. Colloid Interface Sci.*, 68, 408.
82. Schindler, P. W., Wältli, E. y Fürst, B. (1976a), *Chimia*, 30, 107.
83. Schindler, P. W., Nonl, H y Balanq, F. (1976), *Croat. Chem. Acta*, 48, 491.

- Skoluchowski, von, M. (1903), Bull. Acad. Sci. Cracovia, 1:2.
- Stuma, W., Boni, H. y Dalanc, F. (1976), Croat. Chem. Acta, 49, 491.
- Stuma, W., Kumbert, R. y Sijak, L. (1980), Croat. Chem. Acta, 53, 291.
87. Tadros, Th. F. y Lyklema, J. (1966), J. Electroanal. Chem., 17, 267.
- Tadros, Th. F. y Lyklema, J. (1969a), J. Electroanal. Chem., 22, 1.
89. Tadros, Th. F. y Lyklema, J. (1969b), J. Electroanal. Chem., 22, 9.
90. Tani, E., Yoshimura, H. y Somiya S. (1983), J. Amer. Ceram. Soc., 66, 11.
91. Tenfer, G. (1962), Acta Crystallogr., 15, 1187.
92. Tewari, P. N. y McLean, A. W. (1972), J. Colloid Interface Sci., 40, 267.
93. Tewari, P. N., Luxworth, R. H. y Lee, W. (1972), "Proceedings of the Symposium on Oxide-Electrolyte Interfaces", Miami, p. 91.
94. Urrutia, G. A., Passaggio, S. I., Baroto, A. J. G. y Blesa, H. A. (1983), Nucl. Sci. Eng., 64, 120.
95. Urrutia, G. A., Baroto, A. J. G., Fernández Prini, R. J. y Blesa, H. A. (1984), Nucl. Tech., 64, 107.
96. Veiga, M. C., Vallet, M., Jerez, A. y Pico, C. (1981), Ann. Chim. France, 6, 345.
97. Verwey, E. J. W. (1941), Rec. Trav. Chim., 60, 625.
98. Vivien, D., Livage, J. y Hazieres, C. (1970), J. Chim. Phys., 67, 199.

99. White, L. R. y O'Brien, K. W. (1978), J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 74, 1607.
100. Whitney, L. D. (1965), Trans. Faraday Soc., 61, 1991.
101. Wright, H. J. L. y Hunter, R. J. (1973a), Aust. J. Chem., 26, 1183.
102. Wiersema, P. H., Loeb, A. L. y Overbeek, J. Th. G. (1966), J. Colloid Interface Sci., 22, 78.
103. Wolten, G. H. (1963), J. Amer. Ceram. Soc., 46, 413.
104. Yates, D. E., Levine, S. y Healy, T. W. (1974), J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 70, 1807.