

Tesis Doctoral
Carrera del Doctorado en Ciencias de la Ingeniería

Conversión de Nucleidos de Larga Vida en Cloruros Metálicos

Marcelo Ricardo Esquivel

Ing. Marcelo R. Esquivel
DOCTORANDO

Dr. Daniel Pasquevich
DIRECTOR

Dra. Ana Bohé
DIRECTOR

Dr. José Abriata
ASESOR CIENTÍFICO

Instituto Balseiro - Universidad Nacional de Cuyo

S.C. de Bariloche, Diciembre de 2003

A Mis Padres...,
a Eugenia...

Resumen

La separación de los nucleidos de lantánidos presentes en los combustibles gastados, fue una idea generada en el Proyecto Delta de la Comisión Nacional de Energía Atómica y a partir de la cual se desarrolló la presente TESIS.

El proyecto planteaba la necesidad de encontrar un método de separación químico con el cual se pudieran aislar los nucleidos de los distintos lantánidos presentes en el combustible agotado.

Para este estudio se seleccionaron dos lantánidos representativos: Ce y Sm. Debido a que los elementos lantánidos no aparecen en estado nativo, sino que por su gran afinidad por el oxígeno forman carbonatos u óxidos, se eligieron estos últimos como reactivos para el tratamiento químico. El método seleccionado fue la cloración utilizando dos agentes clorantes distintos: $\text{Cl}_2(g)$ y $\text{Cl}_2(g) + \text{C}(s)$. El origen de la cloración como método de separación y la elección de los distintos reactivos para ser usados en el mismo son tratados en el capítulo 1.

Las interacciones que ocurren entre los agentes clorantes y los óxidos de los elementos seleccionados (Sm_2O_3 y CeO_2) dan una reacción heterogénea como resultado, por lo tanto, las características del método de separación estarán influenciadas por la cinética de este tipo de reacción. Las características generales de estas reacciones y la metodología para el estudio de los parámetros cinéticos obtenidos de ellas se describen en el capítulo 2.

Una breve reseña sobre los métodos experimentales utilizados para medir la evolución de la reacción (Termogravimetría y Gravimetría) y para determinar y analizar los productos (Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía Dispersiva en Energía) constituyen el núcleo del capítulo 3.

Antes de poder realizar el estudio de la posibilidad de separación de los óxidos presentes en los sistemas reactivos $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-Cl}_2$ y $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-C-Cl}_2$ a través de la conversión de los mismos en productos menos estables, cloruros y oxiclорuros, fue necesario determinar las interacciones en los sistemas individuales óxido-agente clorante. Esta metodología dio origen al estudio de los sistemas individuales $\text{CeO}_2\text{-Cl}_2$ (capítulo 5), $\text{CeO}_2\text{-Cl}_2\text{-C}$ (capítulo 6), $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Cl}_2$ (capítulo 7), $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Cl}_2\text{-C}$ (capítulo 8). En cada uno de estos sistemas, se analizan diversos aspectos de las reacciones heterogéneas involucradas: la reactividad con la temperatura, la estequiometría, los efectos del flujo total de gas y el efecto de la presencia del carbono.

La oportunidad de estudiar la posibilidad de separación de los productos obtenidos por el método químico, dio origen al estudio de la descomposición térmica de SmOCl (capítulo 10), evaporación de SmCl_3 (capítulo 9) y evaporación de CeCl_3 (capítulo 4). Este último fue también estudiado por su influencia en la velocidad de la reacción de cloración de CeO_2 . Los capítulos finales están dedicados al análisis de la posibilidad de separación de los óxidos utilizando cada agente clorante seleccionado, lo cual propone el estudio de la cinética, productos de reacción y efectos de la presencia de C en los sistemas $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-Cl}_2$ (capítulo 11) y $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-Cl}_2\text{-C}$ (capítulo 12).

Como corolario, en el capítulo 11 se propone un método de separación parcial consistente en un ciclo, donde la primera parte del mismo consiste en la cloración de la mezcla, seguida por otra etapa donde se lleva a cabo la descomposición térmica de uno de los productos.

En el sistema $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-Cl}_2\text{-C}$ se proponen diversas alternativas de separación aprovechando las diferencias en la reactividad de cada óxido. Las alternativas propuestas varían desde la implementación de ciclos de separación hasta procesos constituidos por dos etapas: cloración del óxido-evaporación del cloruro producto. En ambos casos, se propone un dispositivo experimental de separación para pruebas en escala de laboratorio.

Abstract

The separation of lanthanide nuclides that occur in depleted nuclear fuels was an idea originated in the Delta Project of the Comisión Nacional de Energía Atómica (National Commission of Atomic Energy of Argentina). This idea originated the present Ph.D. THESIS. The project core idea consists on the development a chemical separation method destined to isolate lanthanide nuclides.

In order to perform this study, two representative lanthanide elements were selected: Sm and Ce. These elements do not occur as natives in nature. Instead, lanthanides form carbonates and oxides due to their strong affinity for oxygen. These last compounds were selected as reactants for the chemical treatment. Chlorination using both $\text{Cl}_2(g)$ and $\text{Cl}_2(g) + \text{C}(s)$ mixture was the method selected. Its origin as a separation method and the selection of the reactants are discussed in chapter one.

The interactions produced between the different chlorinating agents and the respective lanthanide oxides (Sm_2O_3 and CeO_2) consist on a heterogeneous reaction. Therefore, the characteristics involved on the separation are associated to those of these type of reactions. Chapter two is dedicated to the description of the features and methodologies used to analyze and discriminate the effect of the different parameters involved on the kinetics of heterogeneous reactions.

A brief description of the experimental methods used to measure and study the reactions and to analyze and identify the products are presented in chapter three. Among the first ones, thermogravimetry and gravimetry are mentioned and among the second ones, X-Ray diffraction (XRD), scanning electronic microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) are described.

Previous to the study of lanthanide oxides (Sm_2O_3 and CeO_2) separation, the interactions that can occur in the individual systems need to be studied.

This methodology led to the analysis of the following systems: $\text{CeO}_2\text{-Cl}_2$ (chapter five), $\text{CeO}_2\text{-Cl}_2\text{-C}$ (chapter six), $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Cl}_2$ (chapter seven), $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Cl}_2\text{-C}$ (chapter eight). In each of these systems, diverse aspects related to heterogeneous reactions are developed: reactivity of the reaction with temperature, stoichiometry and total gas flow rate and carbon presence effects on the reaction rate. The opportunity of studying the separation of the obtained products originated the following chapters: thermal decomposition of SmOCl (chapter ten), vaporization of SmCl_3 (chapter nine) and vaporization of CeCl_3 (chapter four). This last one was also analyzed

because of its influence on the chlorination rate of CeO_2 . The possibility of the separation of the oxides using both chlorinating agents is the core of the two last chapters. These analysis lead to the study of the kinetics, reaction products and carbon presence effect in the CeO_2 - Sm_2O_3 - Cl_2 system (chapter eleven) and CeO_2 - Sm_2O_3 - Cl_2 -C (chapter twelve). As a corollary of the study, a partial separation consisting in a combination of chlorination- thermal decomposition of the products cycle is proposed in the CeO_2 - Sm_2O_3 - Cl_2 system. Considering the different reactivity towards temperature exhibited by each oxide, diverse alternatives of separation in the CeO_2 - Sm_2O_3 -C- Cl_2 system are presented. The proposal includes the implementation of separation cycles to process constituted by two steps: chlorination of the oxide followed by the evaporation of the products. In each case, a laboratory scale experimental set up is proposed.

Prólogo

El estudio de la interacción entre $\text{Cl}_2(g)$ y $\text{Cl}_2(g) + \text{C}(s)$ con diferentes óxidos metálicos es uno de los programas con más raigambre en el Grupo de Cinética Química del Centro Atómico Bariloche. Este análisis constituye el estudio de la cinética de una reacción heterogénea, cuyo fin es determinar la reactividad con la temperatura de la mezcla óxido metálico-agente clorante, los regímenes de reacción y las etapas elementales que constituyen dicha reacción. Estos conceptos, ligados a las Ciencias Básicas son factibles de ser trasladados al campo tecnológico-industrial. Una de las aplicaciones más conocidas que presenta este proceso es la extracción del metal a partir del mineral o complejo polimetálico. Esta área se conoce como metalurgia extractiva. Es aquí donde la cloración ha alcanzado notoriedad como método de separación.

El Grupo de Cinética Química se ha consolidado en el estudio de distintos sistemas óxido metálico- $\text{Cl}_2(g)$. Entre 1985 y 1990, Pasquevich realizó su trabajo de Tesis en el cual estudió la interacción de ZrO_2 con los agentes clorantes $\text{Cl}_2(g)$ y $\text{Cl}_2(g) + \text{C}(s)$. Como parte de ese trabajo, Pasquevich desarrolló un sistema experimental adecuado para estudios termogravimétricos en presencia de $\text{Cl}_2(g)$.

Con ese equipamiento, se desarrollaron sucesivas Tesis Doctorales, en las cuales se estudió la interacción de distintos sistemas óxido metálico- $\text{Cl}_2(g)$ - $\text{C}(s)$. Los sistemas reactivos $\text{TiO}_2(s)$ - $\text{Cl}_2(g)$ y $\text{TiO}_2(s)$ - $\text{Cl}_2(g)$ - $\text{C}(s)$ fueron estudiados por Andrade Gamboa (Doctorado en Química - Universidad Nacional de La Plata, 1990-1994); las interacciones producidas en los sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$ - $\text{Cl}_2(g)$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$ - $\text{Cl}_2(g)$ - $\text{C}(s)$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$ - $\text{TiO}_2(s)$ - $\text{Cl}_2(g)$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$ - $\text{TiO}_2(s)$ - $\text{Cl}_2(g)$ - $\text{C}(s)$ fueron analizadas por Gennari (Doctorado en Ingeniería - Universidad Nacional de La Plata, 1994-1998) mientras que el estudio de la cloración de mezclas sintéticas y naturales de los minerales Columbita ($\text{Nb}_2\text{O}_5(s)$) y Tantalita ($\text{Ta}_2\text{O}_5(s)$) con $\text{Cl}_2(g)$ y $\text{Cl}_2(g) + \text{C}(s)$ fue realizado por Gonzalez (Doctorado en Química-Universidad Nacional de San Luis, 1995-1999)

La experiencia adquirida a través de los años ha hecho posible que la cloración, un proceso originado en el campo de la metalurgia extractiva, sea aplicable al campo nuclear donde se propone como método para obtener la separación por vía química de óxidos de lantánidos y de actínidos entre sí y de los otros elementos que constituyen las pastillas de UO_2 presentes en los combustibles gastados de los reactores de po-

tencia. Es de notar que un 53 % de los productos de la fisión del ^{235}U está constituido por lantánidos. Esta idea constituye el núcleo del proyecto DELTA (Destrucción y Eliminación Total de Actínidos) contenido en el programa de combustibles de la Comisión Nacional de Energía Atómica.

En esta Tesis, basada en la idea generada en el proyecto DELTA, se analiza la posibilidad de separación de dos óxidos representativos de los lantánidos livianos (La-Eu): $\text{Sm}_2\text{O}_3(s)$ y $\text{CeO}_2(s)$ con los agentes clorantes $\text{Cl}_2(g)$ y $\text{Cl}_2(g) + \text{C}(s)$. Sin embargo, antes de proceder a estudiar el sistema conjunto, deben analizarse previamente las interacciones individuales óxido-agente clorante.

Un análisis exhaustivo previo de la literatura realizado para el presente trabajo, me permitió determinar que no existían datos sobre la cinética de las reacciones sólido-gas entre los óxidos y los agentes mencionados. Esta falta de referencias conducía incluso al desconocimiento de la estequiometría de la reacción en algunos de los sistemas por ellos constituidos. Por lo cual, antes de estudiarse la posibilidad de separación debían analizarse, necesariamente, las interacciones individuales.

Esta Tesis consta de 13 capítulos. En el capítulo 1 se explica por qué no es sencilla la separación de los óxidos de lantánidos y se muestran las características principales del método de cloración. En el capítulo 2 se exponen conceptos básicos referidos a las reacciones heterogéneas sólido-gas y en el capítulo 3 se relatan detalles referidos a las técnicas experimentales utilizadas y a la caracterización de las muestras obtenidas.

En el Capítulo 4 se discuten los resultados concernientes a la cinética de la evaporación de CeCl_3 . En el capítulo 5, se analizan los resultados de la cloración directa de CeO_2 y en el capítulo 6, los de la carbocloración de este óxido.

Los resultados concernientes a las interacciones en los sistemas $\text{Sm}_2\text{O}_3(s)\text{-Cl}_2(g)$ y $\text{Sm}_2\text{O}_3(s)\text{-Cl}_2(g)\text{-C}(s)$ se discuten en los capítulos 7 y 8, respectivamente. Los capítulos 9 y 10 están dedicados al estudio de la cinética de la evaporación de SmCl_3 y la descomposición térmica de SmOCl , respectivamente.

Las interacciones de la mezcla de óxidos con cada agente clorante, da origen al estudio de los sistemas $\text{Sm}_2\text{O}_3(s)\text{-CeO}_2(s)\text{-Cl}_2(g)$ (capítulo 11) y $\text{Sm}_2\text{O}_3(s)\text{-CeO}_2(s)\text{-C}(s)\text{-Cl}_2(g)$ (capítulo 12).

Finalmente, en el capítulo 13, se explican las conclusiones generales y la posibilidad de continuidad en la investigación de cada sistema.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. La historia de la separación de los lantánidos	1
1.2. Métodos de separación para los lantánidos	2
1.3. La cloración como método de separación	3
1.4. La aplicación al área nuclear de la cloración como método de separación	6
2. Conceptos generales	9
2.1. Reacciones heterogéneas	9
2.1.1. Expresión de la velocidad de reacción	10
2.2. Naturaleza del sólido reactivo	11
2.2.1. Sólido de baja porosidad	12
2.2.2. Sólido poroso	14
2.2.3. Sólido con alta porosidad	14
2.3. Procesos controlantes y la velocidad de reacción	15
2.3.1. Control difusional en el gas	15
2.3.2. Control mixto-control químico	18
2.3.3. Control difusional en los productos de reacción	19
2.3.4. Parámetros cinéticos y regímenes de reacción	19
3. Técnicas experimentales y caracterización de materiales	23
3.1. Termogravimetría bajo atmósfera controlada	23
3.1.1. Sistema termogravimétrico	23
3.1.2. Procedimiento experimental y fuentes de error de este sistema	28
3.1.3. Sistema gravimétrico	29
3.1.4. Procedimiento experimental en este sistema	30
3.2. Difracción de rayos X (DRX)	31
3.2.1. Método de polvos	32
3.2.2. Aplicaciones de la difracción de rayos X de polvos	34
3.2.3. El Método Rietveld	34
3.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	35
3.4. Caracterización de los sólidos de partida	37

3.4.1.	Área específica	37
3.4.2.	Distribución de tamaño y morfología de las partículas	37
3.4.3.	Análisis por difracción de rayos X	39
3.4.4.	Preparación y tratamiento de muestras	40
3.4.5.	Preparación y tratamiento de muestras higroscópicas	42
4.	Evaporación de CeCl_3	45
4.1.	Motivaciones para este estudio	45
4.2.	Antecedentes sobre el estudio de la cinética de la evaporación de CeCl_3	47
4.3.	Termogravimetría de la evaporación de CeCl_3	47
4.4.	Efecto de la temperatura	48
4.5.	Cinética de evaporación	49
4.5.1.	Hipótesis	51
4.5.2.	Datos calculados	52
4.5.3.	Descripción matemática	53
4.5.4.	Ajuste de los datos experimentales	55
4.5.5.	Observaciones a los ajustes experimentales	56
4.5.6.	Simulación a otras temperaturas	56
4.6.	Resumen y conclusiones del capítulo	58
5.	Cloración de CeO_2	59
5.1.	Antecedentes sobre la cloración de CeO_2	59
5.2.	Productos de reacción, estequiometría y termodinámica	59
5.3.	Termogravimetría de la cloración de CeO_2	60
5.4.	Reactividad con la temperatura	61
5.5.	Efecto de la transferencia de masa	62
5.5.1.	Transferencia de masa en la fase gaseosa	62
5.5.2.	Transferencia de masa en los poros	64
5.6.	Efecto de la temperatura	65
5.7.	Una comparación entre los procesos de cloración de CeO_2 y evapo- ración de CeCl_3	68
5.8.	Desarrollo de un modelo para describir la cloración de CeO_2	70
5.8.1.	Descripción del proceso	71
5.8.2.	Hipótesis del Modelo	73
5.8.3.	Datos calculados	74
5.8.4.	Descripción Matemática del modelo	75
5.8.5.	Ajuste de los datos experimentales	78
5.8.6.	Simulación a partir del modelo	78
5.8.7.	Observaciones y alcance del modelo	81
5.9.	Resumen y conclusiones del capítulo	84

6. Carbocloración de CeO_2	87
6.1. Antecedentes sobre la carbocloración de CeO_2	87
6.2. Termodinámica	88
6.2.1. Análisis termodinámico previo	88
6.2.2. Cálculos en equilibrio	89
6.3. Estudio preliminar del sistema y productos de reacción	91
6.3.1. Interacciones en el sistema $\text{C(s)}-\text{Cl}_2(\text{g})$	91
6.3.2. Interacciones en el sistema $\text{CeO}_2(\text{s})-\text{Cl}_2(\text{g})$	92
6.3.3. Interacciones en el sistema $\text{CeO}_2(\text{s})-\text{Cl}_2(\text{g})-\text{C(s)}$	93
6.3.4. Productos de reacción	94
6.4. Estequiometría de la reacción	98
6.5. Termogravimetría de la carbocloración de CeO_2	98
6.6. Comparación entre las velocidades de cloración y carbocloración de CeO_2	100
6.7. Efectos difusionales en la carbocloración	101
6.7.1. Transferencia de masa externa	101
6.7.2. Difusión en los poros	103
6.8. Efecto del contenido de C	103
6.9. Efecto de la temperatura	105
6.10. Influencia del C en la carbocloración	105
6.11. Acercamiento al mecanismo de reacción	107
6.12. Resumen y conclusiones del capítulo	108
7. Cloración de Sm_2O_3	111
7.1. Antecedentes sobre la cloración de Sm_2O_3	111
7.2. Termodinámica	112
7.2.1. Análisis termodinámico previo	112
7.2.2. Cálculos en equilibrio	114
7.3. Estudio preliminar del sistema, productos de reacción y estequiometría	115
7.3.1. Estudio preliminar	115
7.3.2. Productos de reacción	116
7.3.3. Estequiometría de la reacción	117
7.4. Termogravimetría de la cloración de Sm_2O_3	118
7.5. Efectos de transferencia de Masa	119
7.5.1. Transferencia de masa externa	120
7.5.2. Difusión en los poros	122
7.6. Efecto de la temperatura	123
7.6.1. Análisis entre 350°C y 950°C	123
7.6.2. Análisis entre 200°C y 350°C	123
7.6.3. Energías de activación y regímenes de reacción	124
7.7. Aplicación de un modelo para describir la cloración de Sm_2O_3	127

7.7.1.	Descripción de la fenomenología de la reacción	127
7.8.	Ajuste de los datos experimentales	128
7.9.	Discusión sobre los resultados obtenidos del modelo	130
7.10.	Resumen y conclusiones del capítulo	131
8.	Carbocloración de Sm_2O_3	133
8.1.	Antecedentes sobre la carbocloración de Sm_2O_3	133
8.2.	Termodinámica	134
8.2.1.	Análisis termodinámico previo	134
8.2.2.	Cálculos en equilibrio	137
8.3.	Reactividad con la temperatura	139
8.3.1.	Ejemplo de balance de masa	140
8.4.	Termogravimetría de la carbocloración de Sm_2O_3	141
8.5.	Efecto de la Temperatura	142
8.5.1.	Análisis entre 200 °C y 375 °C	142
8.5.2.	Análisis entre 400 °C y 650 °C	145
8.5.3.	Análisis entre 650 °C y 725 °C	146
8.5.4.	Análisis entre 750 °C y 950 °C	149
8.6.	Efecto del flujo total de gas	150
8.7.	Efecto del contenido de C	153
8.7.1.	Análisis no isotérmico	153
8.7.2.	Análisis isotérmico	155
8.7.3.	El efecto del C en este sistema	158
8.8.	Energía de activación y regímenes de reacción	159
8.8.1.	Formación de SmOCl	159
8.8.2.	Formación de SmCl_3	161
8.9.	Resumen y conclusiones del capítulo	164
9.	Evaporación de SmCl_3	167
9.1.	Motivaciones para este estudio	167
9.2.	Antecedentes sobre el estudio de la cinética de la evaporación de SmCl_3	169
9.3.	Termogravimetría de la evaporación de SmCl_3	169
9.4.	Efecto de la temperatura	170
9.5.	Efecto del flujo total de gas	172
9.6.	Cinética de evaporación	174
9.6.1.	Hipótesis	174
9.6.2.	Datos calculados	175
9.6.3.	Descripción matemática	176
9.6.4.	Ajuste de los datos experimentales	178
9.6.5.	Observaciones a los ajustes experimentales	179
9.6.6.	Simulación a otras temperaturas	180

9.7. Resumen y conclusiones del capítulo	182
10.Descomposición térmica de SmOCl	183
10.1. Motivaciones para este estudio	183
10.2. Antecedentes sobre el estudio de la cinética de la descomposición térmica de SmOCl	184
10.3. Síntesis de SmOCl por cloración directa	184
10.4. Análisis preliminar de la descomposición térmica de SmOCl	185
10.4.1. Productos de reacción y estequiometría	185
10.5. Cinética de la descomposición	187
10.5.1. Termodinámica	187
10.5.2. Gravimetría de la reacción	188
10.5.3. Efecto de la temperatura	189
10.5.4. Cálculo de la energía de activación	189
10.5.5. Evolución de la reacción	189
10.6. Transformaciones de fase	191
10.7. Termodinámica de las transformaciones de fase	191
10.7.1. Clasificación termodinámica	191
10.7.2. Transformaciones de fase irreversibles	193
10.7.3. Análisis de los productos de reacción	194
10.8. Resumen y conclusiones del capítulo	199
11.Cloración de la mezcla CeO₂-Sm₂O₃	203
11.1. Antecedentes sobre el estudio de la separación de óxidos de lantánidos	203
11.2. Análisis termodinámico previo	204
11.2.1. Análisis en equilibrio	205
11.3. Análisis preliminar y reactividad del sistema	207
11.4. Estequiometría y productos de reacción	208
11.5. Termogravimetría de la cloración de la mezcla Sm ₂ O ₃ -CeO ₂	210
11.6. Efecto de la temperatura	212
11.7. La posibilidad de separación utilizando este método	214
11.8. Método de separación	216
11.8.1. Fundamento del método	216
11.8.2. Dispositivo preliminar del proceso de separación	218
11.9. Resumen y conclusiones del capítulo	220
12.Carbocloración de la mezcla CeO₂-Sm₂O₃	223
12.1. Antecedentes sobre la separación de óxidos de lantánidos	224
12.2. Análisis termodinámico previo	224
12.2.1. Análisis en equilibrio	225
12.3. Análisis preliminar y reactividad del sistema	228

12.4. Productos de reacción y estequiometría	229
12.4.1. Rango de temperaturas entre 400 °C y 625 °C	229
12.4.2. Rango de temperaturas entre 650 °C y 700 °C	231
12.4.3. Rango de temperaturas entre 700 °C y 950 °C	234
12.4.4. Balances de masa para este sistema	238
12.5. Efecto de los procesos individuales sobre la reacción global	240
12.5.1. Temperaturas entre 400 °C y 650 °C	241
12.5.2. Temperaturas entre 650 °C y 700 °C	243
12.5.3. Temperaturas entre 725 °C y 950 °C	244
12.6. Termogravimetría de la carbocloración de $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	246
12.6.1. Expresión para cálculos entre 400 °C y 700 °C	247
12.6.2. Expresión para cálculos entre 700 °C y 950 °C.	247
12.7. Efecto de la temperatura	248
12.7.1. Temperaturas entre 400 °C y 625 °C	248
12.7.2. Temperaturas entre 650 °C y 700 °C	249
12.7.3. Temperaturas entre 700 °C y 950 °C	250
12.8. Posibilidad de separación utilizando este método	252
12.9. Método de separación	252
12.9.1. Método de separación entre 625 °C y 700 °C	252
12.9.2. Método de separación a 700 °C	253
12.9.3. Método de separación entre 700 °C y 950 °C	253
12.10 Resumen y conclusiones del capítulo	254
13. Conclusiones Generales y Perspectivas	257
13.1. Conclusiones Generales	257
13.2. Perspectivas	260
Bibliografía	267

Capítulo 1

Introducción

1.1. La historia de la separación de los lantánidos

En la historia del descubrimiento y síntesis de los elementos químicos, estos dos pasos son normalmente sucesivos. Pero en el caso de los elementos del grupo de los lantánidos no sucedió así. Su separación y síntesis ocurrieron simultáneamente, constituyendo uno de los capítulos más importantes, complejos e interesantes de la química.

Este capítulo se inició con el descubrimiento de dos minerales: la Ytria (Gadolin, 1794) y la Ceria (Klaproth, Berzelius, 1804) [1]. A partir de estos dos minerales padres fueron obtenidos el Ytrio, el Scandio y los 15 lantánidos. Se necesitaron casi 120 años, desde 1794 hasta 1907, para identificar y sintetizar a todos los lantánidos naturales. En 1947, la síntesis del Promecio, el único lantánido no estable, cerró la etapa del descubrimiento de este grupo de elementos [1].

Esta etapa fue larga y difícil por dos motivos. El primero está relacionado con el conocimiento científico: en el período en que los lantánidos eran sucesivamente descubiertos, ni Dalton había establecido la ley de las proporciones múltiples (1807) [2,3] ni Mendeleev había propuesto la teoría de la periodicidad de los elementos que luego diera lugar a la tabla periódica (1869) [3]. El segundo motivo, y estrechamente relacionado con el anterior, es inherente a los propios lantánidos: se caracterizan por una alta similitud química [4]. Esto sucede porque los electrones que se agregan para completar los números atómicos entre el 57 y el 71, no lo hacen en un nivel de energía exterior, característico del enlace químico, sino en una capa interior, la 4f. Este agregado sucesivo de electrones en un orbital interior, se traduce en una variación en el radio atómico a lo largo del período mucho menor que el que se da en los otros períodos existentes en la tabla periódica. La similitudes entre este radio, el iónico y la carga iónica a lo largo de la serie de lantánidos, definen series isomórficas en los distintos compuestos de este grupo [5]. Y es esta similitud, la que transforma su separación en una tarea compleja.

Desde el comienzo de la historia de su separación, particularmente debido a los avances tecnológicos del momento, los lantánidos fueron aislados por técnicas que aprovechaban las pequeñas diferencias en solubilidad y basicidad, tales como la cristalización fraccionada [6]. Particularmente tediosa, pero muy metódica, esta técnica permitió grandes avances en el descubrimiento y la caracterización de los lantánidos. Con el transcurso del tiempo y la consiguiente evolución tecnológica, los inconvenientes iniciales fueron subsanados y la obtención cualitativa de los elementos fue exitosa.

Conforme el uso de los metales y compuestos de lantánidos se amplió a nuevas aplicaciones, la obtención cuantitativa y de alta pureza de los mismos fue fijada como objetivo.

1.2. Métodos de separación para los lantánidos

Pero los lantánidos no se hallan en la naturaleza como elementos nativos [7]. Debido a su gran afinidad por el oxígeno y el azufre, se hallan presentes como mezclas de carbonatos, sulfatos y óxidos en proporciones similares a las de su natural ocurrencia en minerales tales como la monazita, la xenotima y la batnaesita [7]. En estos minerales, los lantánidos se presentan como compuestos en general isomórficos, lo cual no facilita su separación. A esa desventaja se suma otra más: los óxidos de lantánidos son compuestos muy estables termodinámicamente y térmicamente [5].

La necesidad de altas temperaturas de operación para descomponer estos óxidos, las desventajas que presentan los métodos “por vía húmeda”, que involucran grandes volúmenes de operación y manejo y que son poco aplicables en iones de este tipo debido a sus similitudes en características y radios iónicos cuando son preparados en solución y la mayoritaria presencia de iones con números de oxidación iguales a lo largo de la serie, han reducido los métodos de obtención cuantitativa de los lantánidos a tres [8]:

1. La reducción metalotérmica del cloruro o fluoruro anhidros.
2. La reducción metalotérmica del óxido
3. Electrólisis de sales de cloruros o de la mezcla fluoruro-óxido.

El primer método exige la transformación a un haluro a partir de un óxido o un carbonato. En particular, los cloruros son higroscópicos por lo cual debe evitarse su contacto con la atmósfera. Si bien los fluoruros no son higroscópicos, para su obtención debe utilizarse HF o F_2 , los cuales demandan un alto grado de inversión en equipamiento para su manejo y operación. En este proceso, una vez obtenido el haluro, el mismo se mezcla con el metal elegido y se obtiene como resultado un

producto que exige un paso extra de refinamiento, en el cual se lleva a cabo la destilación del metal.

El segundo método exige altas temperaturas de tratamiento, lo cual nuevamente demanda alto grado de inversión y de refinamiento de producto.

En el tercer método se obtiene como producto final una mezcla de metales, los cuales deben ser purificados por destilación fraccionada. Aunque exitosa para la obtención de muchos metales, la reducción metalotérmica de los cloruros o fluoruros no puede utilizarse en el caso del Sm, ya que el producto principal es el haluro divalente en lugar del metal [8].

Es claro entonces, que la alta similitud química y la estabilidad de los compuestos a separar, sumados a la necesidad de una obtención cuantitativa y de alta pureza, reduce mucho el campo de acción de los procesos de separación.

1.3. La cloración como método de separación

Es entonces que el desarrollo básico y tecnológico alcanzado simultáneamente en una rama de las Ingenierías, la metalurgia extractiva, comienza a jugar un papel preponderante en la separación de los lantánidos. Esta área de desarrollo ha permitido establecer nuevas técnicas y métodos aplicables a la extracción de metales de lantánidos a partir de sus minerales, mezclas sintéticas o residuos nucleares.

Las bases para la separación de un elemento mediante un método de óxido-reducción pueden ser establecidas a partir de la tendencia a la oxidación de estos elementos con respecto al elemento a reducir, en este caso un lantánido.

La factibilidad de este proceso puede ser analizada a partir de los cambios en las energías libres de las reacciones propuestas. Este cambio puede ser observado gráficamente en los diagramas de Ellingham, donde se muestran los valores de cambio de energía libre (ΔG^0) vs temperatura [9]. Para que el proceso tenga éxito y un elemento pueda reducir al óxido de otro, la curva de la reacción de oxidación de ese elemento debe estar por debajo de la del elemento a reducir. En la figura 1.1, se muestra el diagrama de Ellingham de las reacciones de oxidación de varios elementos. Como puede observarse, el Ca puede reducir prácticamente a todos. En cambio el carbón puede reducir al Cu y a la Ag, pero no puede reducir al Ce o al Sm. Aunque la reacción de óxido-reducción de Sm_2O_3 o CeO_2 es posible con algún metal como el Ca o el Na, esta elección queda limitada por los problemas que presenta la purificación del producto obtenido.

Entonces, es conveniente seleccionar un método que transforme a los óxidos o sus mezclas en compuestos más fácilmente separables como cloruros y oxiclорuros. Las mezclas de estos compuestos halogenados presentan la ventaja adicional de que sus constituyentes pueden ser aislados por técnicas tales como destilación fraccionada, destilación al vacío, electrólisis y otros. A modo ilustrativo, en la figura 1.2 se mues-

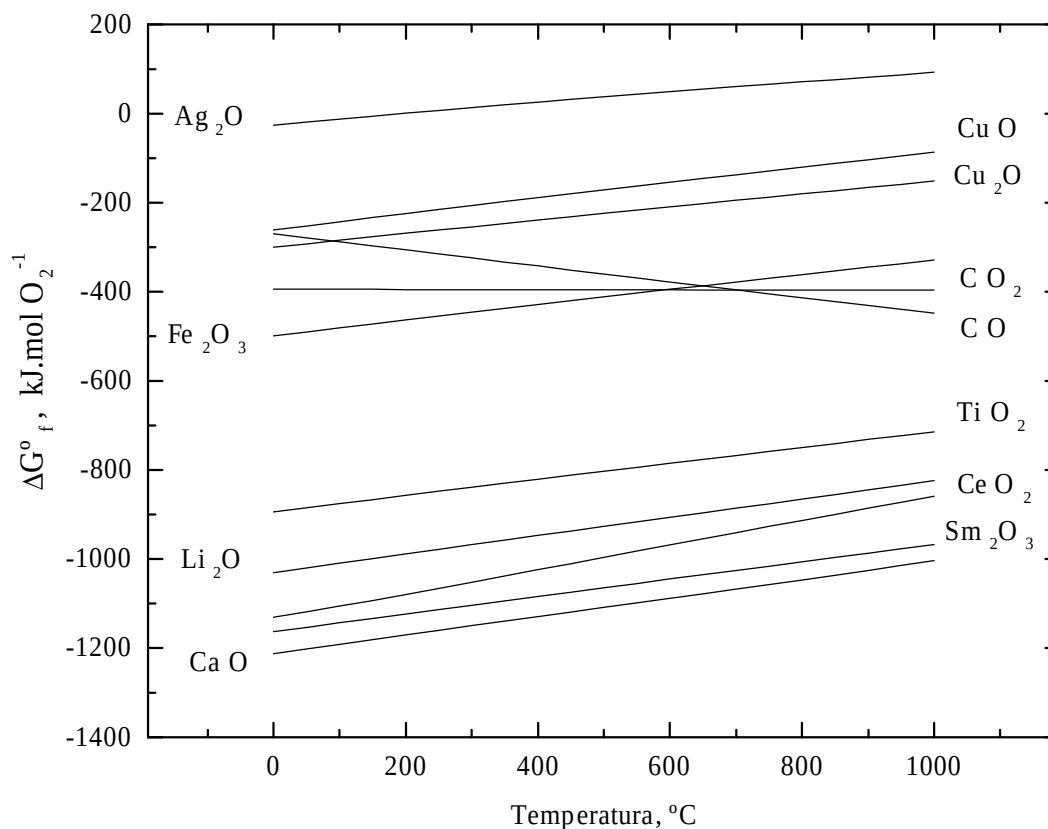


Figura 1.1: Diagrama de Ellingham de la oxidación de varios elementos

tra cualitativamente el resultado, basado en cálculos termodinámicos, del proceso de cloración con la mezcla $\text{Cl}_2(g) + \text{C}(s)$ aplicado a una muestra inicial de tres óxidos de lantánidos: Sm_2O_3 , CeO_2 y Nd_2O_3 . En la primera sección circular se muestra una mezcla inicial de masas equivalentes para cada óxido, expresados en fracciones molares. Considerando datos utilizados en esta tesis doctoral para el CeO_2 (caps. 5 y 6) y Sm_2O_3 (caps. 7 y 8) y teóricos para el Nd_2O_3 [10], en la segunda sección circular se muestran los productos obtenidos en estado condensado por cálculos termodinámicos de equilibrio a 900°C expresados en fracciones molares (%). Como puede observarse, los óxidos han sido convertidos totalmente. Los cloruros producto, pueden ser separados por métodos tales como destilación fraccionada, ya que presentan valores de presiones de vapor distintas a esta temperatura ($9,34 \cdot 10^{-3}$ kPa, $5,23 \cdot 10^{-3}$ kPa y $3,75 \cdot 10^{-4}$ kPa para NdCl_3 , CeCl_3 y SmCl_3 respectivamente [10]. Por otra parte, los cloruros obtenidos se encuentran distribuidos en una mayor cantidad de estados de agregación que los óxidos originales. En otras palabras, los tres óxidos que conforman la mezcla inicial se presentan en estado sólido mientras que los

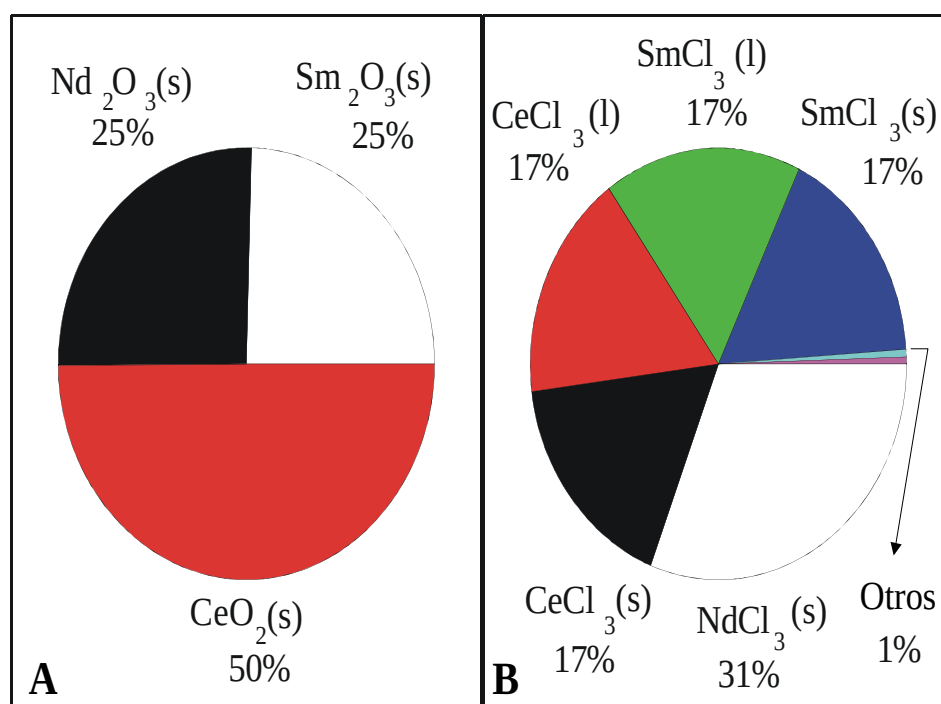
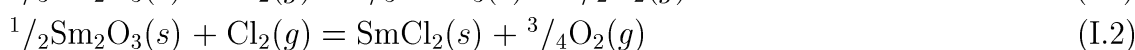
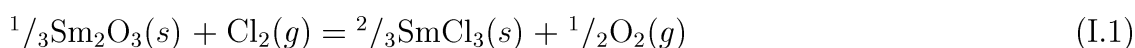


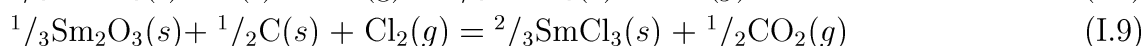
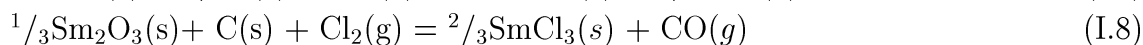
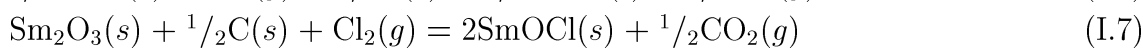
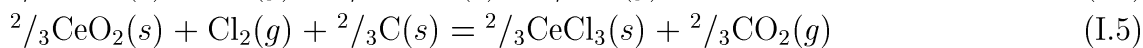
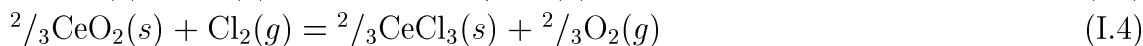
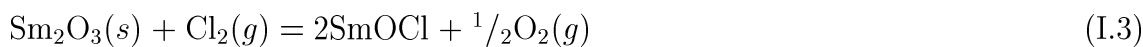
Figura 1.2: Conversión de los óxidos de CeO₂, Sm₂O₃ y Nd₂O₃ por el método de cloración con Cl₂(g) + C(s) a 900 °C. A) Fracciones molares porcentuales de cada óxido en la mezcla inicial. B) Fracciones molares de los productos condensados a esta temperatura

productos en la mezcla final se hallan en tres estados diferentes de agregación. Esta situación incrementa las posibilidades de un fraccionamiento posterior por distintos métodos físicos.

Posibilidad de transformación y el cambio en la energía libre de la reacción

Para comprobar la aseveración respecto de la potencialidad de la cloración como método de separación debemos determinar si existe la posibilidad de transformación; es decir si el cambio en la energía libre (ΔG^0) de la reacción es negativo. Si éste es el caso, la reacción debe ocurrir. La figura 1.3 nos muestra ΔG^0 para las siguientes reacciones de cloración de óxidos de lantánidos:





Puede notarse que la cloración de Sm_2O_3 , para obtener SmOCl (ec. I.3) y SmCl_3 (ec. I.1) es termodinámicamente posible porque el ΔG^0 es negativo. El caso opuesto se presenta en la cloración directa de CeO_2 para obtener $\text{CeCl}_3(s)$ (ec. I.4) o de Sm_2O_3 para dar $\text{SmCl}_2(s)$ (ec. I.2). Sin embargo, no debe olvidarse que este análisis termodinámico está hecho para un sistema cerrado. Por lo tanto, si se removiera cualquiera de los productos de reacción, que en la práctica implica trabajar con un sistema abierto, es posible desplazar los sucesivos estados de equilibrio del sistema y producir la reacción buscada.

En el caso de los metales cuyo óxido es más estable que su cloruro (como en el caso del Ce), se necesitan bajos potenciales de oxígeno para producir la formación del cloruro. En ese caso, al agente clorante, se suma un agente reductor. Frecuentemente, este agente es $\text{C}(s)$ o $\text{CO}(g)$. En la figura 1.3 se pueden observar los ΔG^0 de reacción para algunas reacciones de carbocloración de lantánidos. Es de notar, que la reacción de cloración de CeO_2 en presencia de carbón es ahora termodinámicamente posible ya que su $\Delta G^0 < 0$.

Queda claro entonces, que los dos agentes clorantes seleccionados para llevar a cabo esta separación son:

1. $\text{Cl}_2(g)$. Cuando se utiliza este agente, el proceso se denomina cloración directa.
2. $\text{Cl}_2(g) + \text{C}(s)$. Cuando se usa esta mezcla como agente, el proceso se denomina cloración en la presencia de carbono o carbocloración.

La selección del agente clorante no es arbitraria. El $\text{CCl}_4(g)$, el $\text{HCl}(g)$, $\text{CO}(g) + \text{Cl}_2(g)$ y las mezclas de ellos también pueden utilizarse. Sin embargo, $\text{Cl}_2(g)$ y $\text{Cl}_2(g) + \text{C}(s)$ son usados debido a que presentan múltiples ventajas de costos, almacenamiento, manejo y estabilidad térmica sobre los otros agentes clorantes.

1.4. La aplicación al área nuclear de la cloración como método de separación

La experiencia alcanzada con este método, aplicado a la separación de óxidos en la metalurgia extractiva, ha permitido trasladar estos conocimientos a la separación

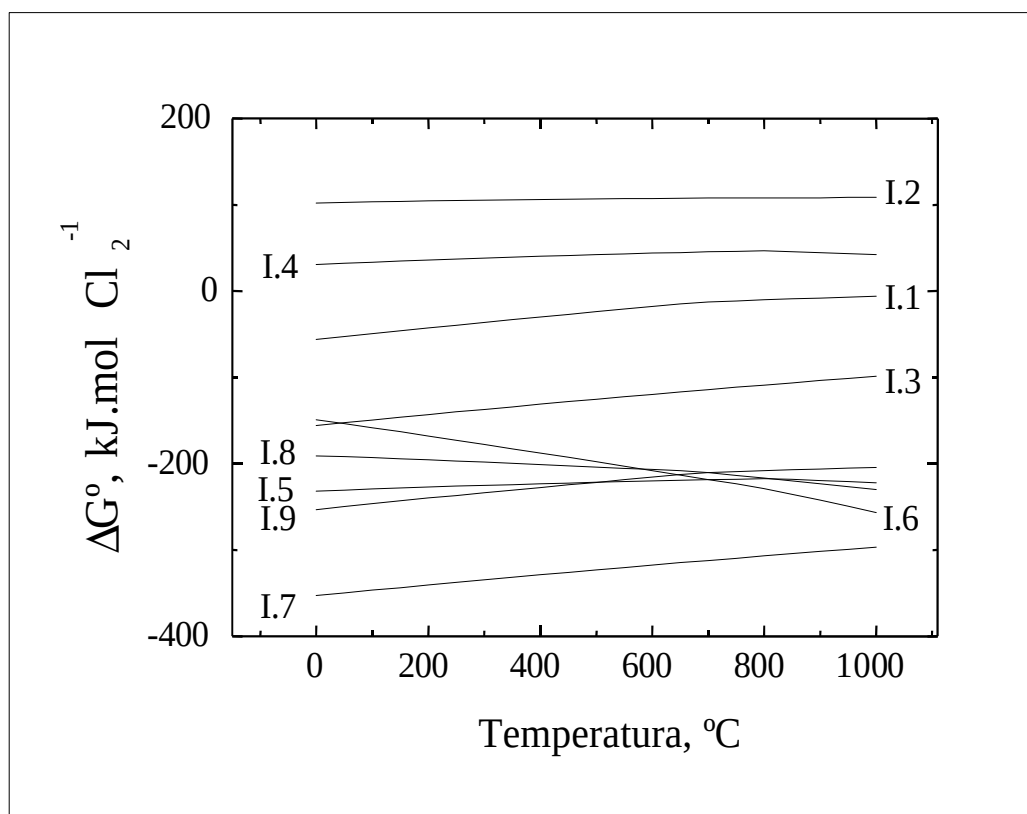


Figura 1.3: Diagrama de Ellingham de las reacciones de cloración con $\text{Cl}_2(g)$ y $\text{Cl}_2(g) + \text{C}(s)$ para algunos óxidos de lantánidos entre 20°C y 950°C

de productos de fisión y trans-uránidos en el campo nuclear. Es aquí donde se centra el nudo de nuestro problema y la hipótesis que da origen a esta Tesis: La mitad de los nucleidos que son producidos en el residuo por fisión de un reactor nuclear son, al menos cualitativamente, nucleidos de lantánidos (Ln). Los mismos no permanecen como elementos en estado metálico ya que su gran afinidad por el $\text{O}_2(g)$ los transforma eventualmente en óxidos, los cuales son muy estables [4] y por ser químicamente similares entre sí [5], difíciles de separar. Algunos de estos nucleidos presentan largas vidas medias de decaimiento, lo que aumenta el factor de riesgo de almacenamiento de los combustibles gastados. Surge entonces la idea de extraer químicamente a los nucleidos radiactivos. Esta separación conduce al aislamiento de nucleidos de larga vida de aquellos de corta y media vida. Esta hipótesis está contenida en la primera etapa del proyecto DELTA [11] de la COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA y da título al tema de esta Tesis: Conversión de Nucleidos

de Larga Vida en Cloruros Metálicos.

Dos nucleidos no radiactivos de lantánidos (Ln) representativos del subgrupo de los lantánidos livianos fueron seleccionados para este estudio: Ce y Sm. El Sm, al igual que todos los Ln, presenta estado de oxidación 3+ y por sus propiedades fisicoquímicas es un representante de los Ln livianos (grupo comprendido entre el La y el Eu). Es, además, uno de los pocos Ln que posee compuestos con 2+ como estado estable. El Ce, constituye una de las excepciones en este grupo, ya que además de presentar el estado 3+ tiene el 4+ como estado estable.

El Ce tiene nucleidos con vidas medias comprendidas entre 1s (^{151}Ce) y 284, 8 días (^{144}Ce). El Sm tiene nucleidos con vidas medias comprendidas entre 3,2 s (^{133}Sm) y $1,06 \cdot 10^{11}$ años (^{148}Sm). Se hace notar que los nucleidos de Ce y Sm presentan rangos de vidas medias muy diferentes entre sí y que el método permitiría separar a unos de los otros, de manera tal de disminuir el volumen de los nucleidos de Sm de vidas medias muy largas y por ende la peligrosidad del almacenaje.

De aquí que el objetivo principal de esta Tesis sea *evaluar la posibilidad de separación de los nucleidos de estos elementos a través de sus óxidos más estables: Sm_2O_3 y CeO_2* . La selección del compuesto es independiente del isótopo de Sm o Ce que lo constituye, ya que se evalúan sus características de enlace químico, las cuales dependen del número atómico del isótopo involucrado.

Pero la cloración como método de separación, consiste en el estudio de una reacción sólido-gas. Para poder determinar las posibilidades de separación deben previamente conocerse las interacciones individuales de cada sistema compuesto por un agente clorante y el óxido en estudio, el cual involucra el análisis de reactividad con la temperatura, estequiometría, régimen controlante de reacción, etc. En los capítulos siguientes se presentan los conceptos básicos inherentes a las reacciones sólido-gas (capítulo 2) y se describen las técnicas utilizadas (capítulo 3). Luego se discuten la evaporación de $\text{CeCl}_3(\text{l})$ (capítulo 4), las interacciones producidas entre $\text{CeO}_2(\text{s})\text{-Cl}_2(\text{g})$ (capítulo 5) y $\text{CeO}_2(\text{s})\text{-C(s)-Cl}_2(\text{g})$ (capítulo 6). Las interacciones entre $\text{Sm}_2\text{O}_3(\text{s})\text{-Cl}_2(\text{g})$ y $\text{Sm}_2\text{O}_3(\text{s})\text{-C(s)-Cl}_2(\text{g})$ se discuten en los capítulos 7 y 8. La evaluación de los productos de reacción de estos sistemas es el temario de los capítulos 9 (Evaporación de $\text{SmCl}_3(\text{l})$) y 10 (Descomposición Térmica de SmOCl). El estudio de las interacciones de las mezclas entre estos óxidos y los agentes clorantes se discuten en los capítulos 11 (sistema $\text{Sm}_2\text{O}_3(\text{s})\text{-CeO}_2(\text{s})\text{-Cl}_2(\text{g})$) y 12 sistema ($\text{Sm}_2\text{O}_3(\text{s})\text{-CeO}_2(\text{s})\text{-C(s)-Cl}_2(\text{g})$).

Finalmente, en el capítulo 13, se enuncian las conclusiones generales y las perspectivas de este trabajo.

Capítulo 2

Conceptos generales

2.1. Reacciones heterogéneas

Supongamos que se lleva a cabo una reacción sólido-gas, representada por la siguiente ecuación estequiométrica:



Donde A y B denotan a los reactivos, C y D a los productos, a , b , c , d a los coeficientes estequiométricos mientras que (s) , (l) y (g) denotan los estados de agregación sólido, líquido y gas, respectivamente. En esta ecuación no es necesaria la existencia simultánea de los productos C y D . Si, además, la partícula a la que llega el gas reactivo es porosa, las siguientes etapas pueden ocurrir:

1. Transporte del reactante gaseoso, A , desde el seno del gas hasta la superficie de B .
2. Difusión del reactante gaseoso A a través de los poros del reactivo sólido B .
3. Adsorción del reactante gaseoso sobre la superficie de B .
4. Reacción química sobre la superficie de B . En esta reacción se producen $C(s, l)$ y $D(g)$.
5. Desorción de los productos gaseosos, D , de la superficie.
6. Difusión de los productos a través de los poros de la matriz formada por B y los nuevos productos depositados C .
7. Difusión de los productos desde la superficie de la matriz sólida hasta el seno del gas.

Las distintas etapas mencionadas tienen asociados tanto fenómenos de transporte de masa como de reacción química. A su vez, las etapas de adsorción, reacción y desorción sobre la superficie del sólido reactivo pueden estar formadas por sus propias etapas elementales y mecanismos de reacción asociados. De los procesos que ocurran durante la reacción global, el más lento será el que controle la velocidad de reacción global o etapa controlante. Sin embargo, no siempre ocurre que sea uno sólo el proceso el controlante, a lo que se suma que las características y la geometría de la interfase, la superficie de contacto entre el sólido y el gas, juegan un papel muy importante en este tipo de reacciones. Por esto, y por la cantidad de variables involucradas, es que el análisis de la cinética de reacciones sólido-gas no es una tarea sencilla.

2.1.1. Expresión de la velocidad de reacción

La velocidad de reacción entre un sólido y un fluido puede representarse como la variación de la masa del sólido reactante por unidad de tiempo y por unidad de área de acuerdo a:

$$r_m = -\frac{dm}{a_s \cdot dt} \quad (2.2)$$

En esta ecuación, m es la masa del sólido reactivo y a_s es la interfase de reacción. La variación de masa puede ser estudiada bajo distintos sistemas experimentales, ya sea continuos, como en una balanza termogravimétrica o en "batch". Una forma común de expresar la variación de masa con el tiempo es a través del grado de reacción:

$$\alpha = \frac{|m_t - m_0|}{m_0} \quad (2.3)$$

Donde α , m_t y m_0 son el grado de reacción y la masa del sólido a un tiempo t y a tiempo inicial, $t = 0$. La forma general de la expresión de velocidad de una reacción heterogénea sólido-gas puede ser expresada en función del grado de reacción. Suponiendo lícita la separabilidad de variables, la expresión resulta:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T) \cdot F(P) \cdot G(\alpha) \quad (2.4)$$

En esta ecuación $K(T)$ es una función que depende de la temperatura, $F(P)$ es una función que depende de la presión parcial del gas reactivo y $G(\alpha)$ depende del grado de reacción. La posibilidad de separación de variables de estas tres funciones y la forma de las mismas será determinante para poder resolver la ecuación de velocidad planteada en la ec. (2.4). La función $F(P)$ está relacionada con la concentración del reactivo en la fase fluida y nos sugiere cuál es el mecanismo de la reacción. Su funcionalidad y forma respecto a la presión parcial del gas reactivo nos indica si el mismo se adsorbe o se disocia según las leyes de una isoterma determinada.

La función $K(T)$ evalúa el efecto que tiene la temperatura sobre la velocidad de reacción. La forma más común de tratar a esta función es a través de una expresión del tipo de Arrhenius:

$$K(T) = A_e \cdot e^{\frac{-E_a}{R_g \cdot T}} \quad (2.5)$$

En la ec. (2.5), A_e puede contener información sobre parámetros fisicoquímicos tales como frecuencia de choques, o frecuencias de vibración de las moléculas adsorbidas o información sobre determinadas características del sistema, como por ejemplo la masa inicial para un sólido no poroso o la masa promedio de una partícula para un sistema poroso [12].

Entonces, A_e está asociado a si la función $K(T)$ está representada por una expresión de Arrhenius o si es un resultado de la parametrización del sistema. En ese sentido, E_a puede entonces, estar relacionado con las energías de enlace o bien puede representar una energía global. La expresión de $G(\alpha)$ nos resume las características de la evolución temporal del sólido a través de su dependencia con el grado de reacción (ec. 2.3). Nos indica si hubo cambios de fase en la fase sólida, en la porosidad o en el área específica. Las expresiones fisico-matemáticas que modelan $G(\alpha)$ consideran los cambios geométricos que sufre el sólido, procesos de nucleación y crecimiento, sinterizado, evolución de la porosidad y cambios en la microestructura en general [13]. Algunos modelos y su significado físico se muestran en el Cuadro 2.1 [13].

Cuadro 2.1: Ejemplos de modelos para $G(\alpha)$.

Expresión de $G(\alpha)$	Significado físico
1	Contracción en 1 dimensión
$(1-\alpha)^{1/2}$	Contracción en 2 dimensiones
$(1-\alpha)^{2/3}$	Contracción en 3 dimensiones
$(1-\alpha)$	nucleación al azar
$(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{2/3}$	Nucleación de 1 ^{er} orden, crecimiento en dos dimensiones
$(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))$	Nucleación de 1 ^{er} orden, crecimiento en tres dimensiones

2.2. Naturaleza del sólido reactivo

La velocidad de la reacción global está expresada por la velocidad de la etapa más lenta en procesos en serie o la velocidad del camino alternativo más rápido en procesos en paralelo. Entonces, su expresión puede representarse matemáticamente en función de los procesos químicos y/o difusionales, si es que estos últimos controlan o influyen en la reacción, ya sea por transporte en la película gaseosa o en el sólido. Esto nos dice que la reactividad intrínseca y características del sólido pueden afectar

la velocidad de reacción. El efecto del transporte de masa sobre la velocidad puede estudiarse considerando la naturaleza porosa del sólido reactivo. De acuerdo a ello, se pueden presentar tres casos [14-15]:

1. Sólido de baja porosidad (o no poroso)
2. Sólido poroso
3. Sólido de alta porosidad

Un esquema representativo de cada caso puede observarse en la figura 2.1.

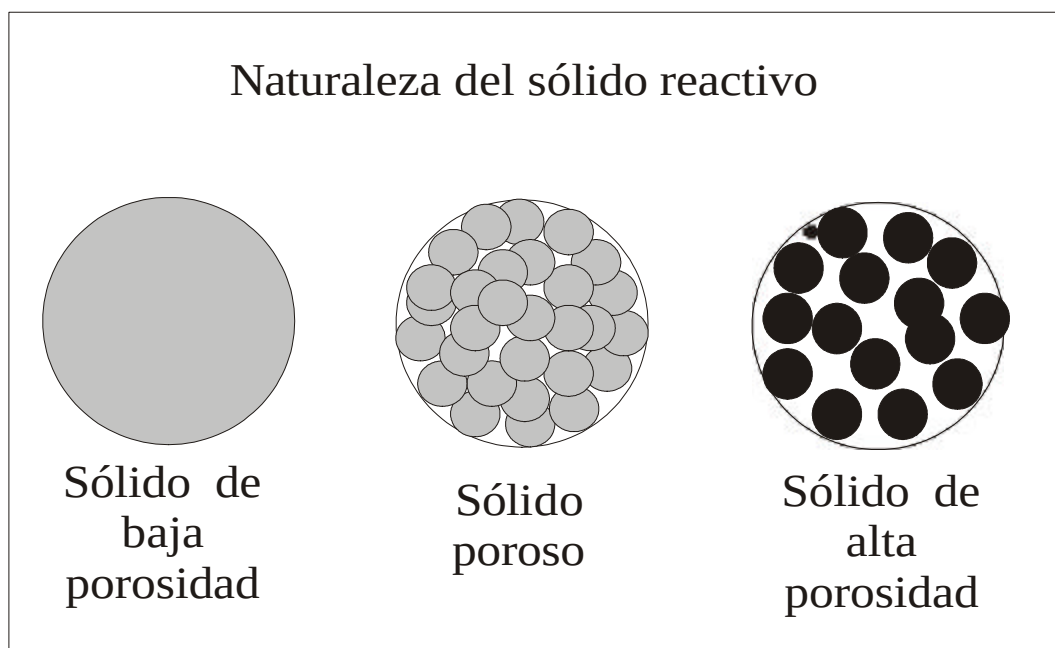


Figura 2.1: Naturaleza del sólido reactivo

2.2.1. Sólido de baja porosidad

Cuando el sólido reactivo tiene baja porosidad (cercana a cero), el gas que llega hasta la superficie no difunde hacia el interior de la matriz sino que reacciona en una interfase de muy pequeño espesor (cercano a cero para sólidos no porosos). Se presentan dos casos generales:

1. El tamaño de la partícula varía con el tiempo.
2. El tamaño de la partícula no cambia con el tiempo.

El primer caso se muestra en la figura 2.2. Puede observarse cómo el sólido cambia de tamaño (disminuye) conforme la reacción transcurre. Rodeando al sólido se muestra la capa límite formada por rozamiento del fluido con la superficie. El sólido disminuye su tamaño porque se forman productos gaseosos que se desprenden de la superficie a medida que la reacción avanza. En este caso, el reactivo gaseoso A debe atravesar el fluido que lo rodea y reaccionar con B en la superficie. El perfil de concentración resultante en función de la presión parcial de A se muestra en la misma figura para dos casos extremos: 1) Control difusional en la película gaseosa, 2) Control químico

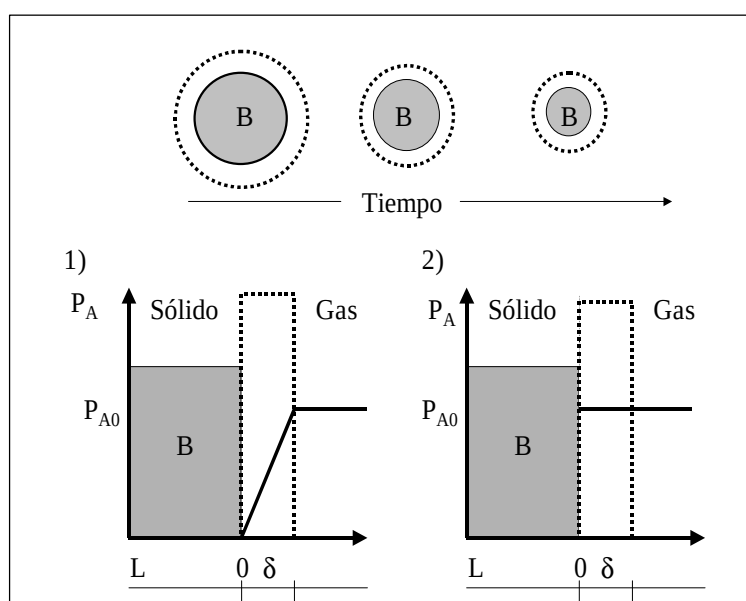


Figura 2.2: Esquema de reacción de un sólido no poroso cuyo tamaño disminuye con el tiempo. 1) Control difusional externo 2) Control químico. L y δ representan el espesor del sólido y el de la capa límite, respectivamente.

En el segundo caso, el reactivo gaseoso debe atravesar el fluido y luego difundir a través de la capa de producto porosa formada durante la reacción. Recién luego puede reaccionar con B en la superficie. Las reacciones que ocurren bajo esta fenomenología están bien descritas por el *modelo del núcleo sin reaccionar* o *modelo del núcleo contráctil* [15-16].

2.2.2. Sólido poroso

Cuando el sólido es poroso, puede considerarse que el mismo está formado por pastillas, las cuales tienen porosidad muy baja. Esta situación se representa en la figura 2.3. Como el espacio que queda entre las pastillas es muy pequeño, a medida que el reactivo gaseoso difunde hacia el interior del sólido, disminuye su presión parcial. El reactivo gaseoso se consume en mayor medida en la zona exterior de la partícula y como la velocidad de difusión es muy alta, el reactivo se consume mayormente bajo control químico. En el interior de la pastilla, la velocidad de difusión es menor y la pastilla se consume bajo control mixto. El modelo de la *partícula-pastillas* describe muy bien la fenomenología de este caso [17].

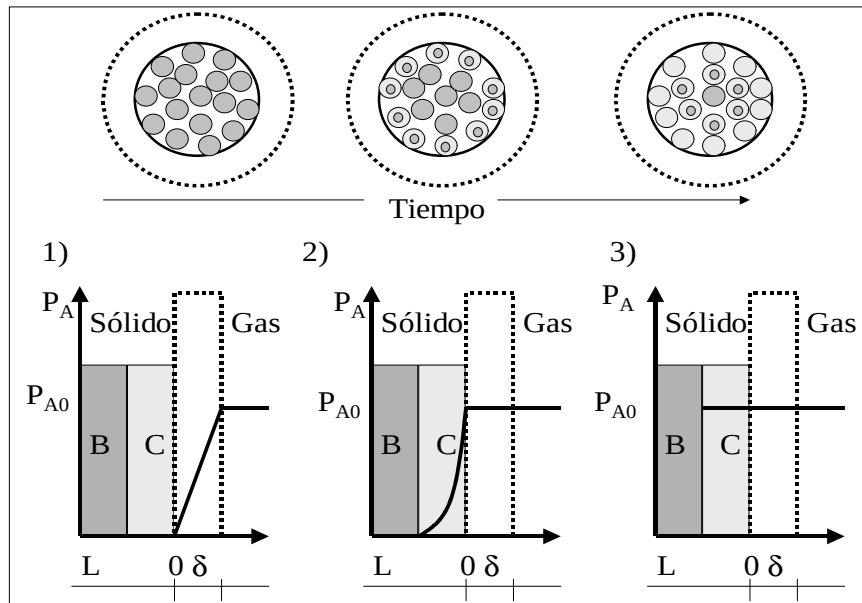


Figura 2.3: Esquema de reacción de un sólido poroso. 1) Control difusional externo. 2) Control mixto. 3) Control químico. L y δ representan el espesor del sólido y el de la capa límite, respectivamente.

2.2.3. Sólido con alta porosidad

Este caso se ilustra en la figura 2.4. Si el sólido B es muy poroso, el reactivo gaseoso A puede alcanzar todas las partes interiores y exteriores del sólido sin resistencia a la difusión. Al no haber resistencia, no se presentan gradientes de concentración en el interior de la partícula. Esta situación se presenta cuando la velocidad

de transporte a través de B y de los productos formados es muy rápida comparada con la velocidad verdadera. Entonces, la reacción se produce en toda la partícula. La fenomenología de este caso está bien representada por el *modelo homogéneo* o *modelo de la conversión progresiva* [14-16].

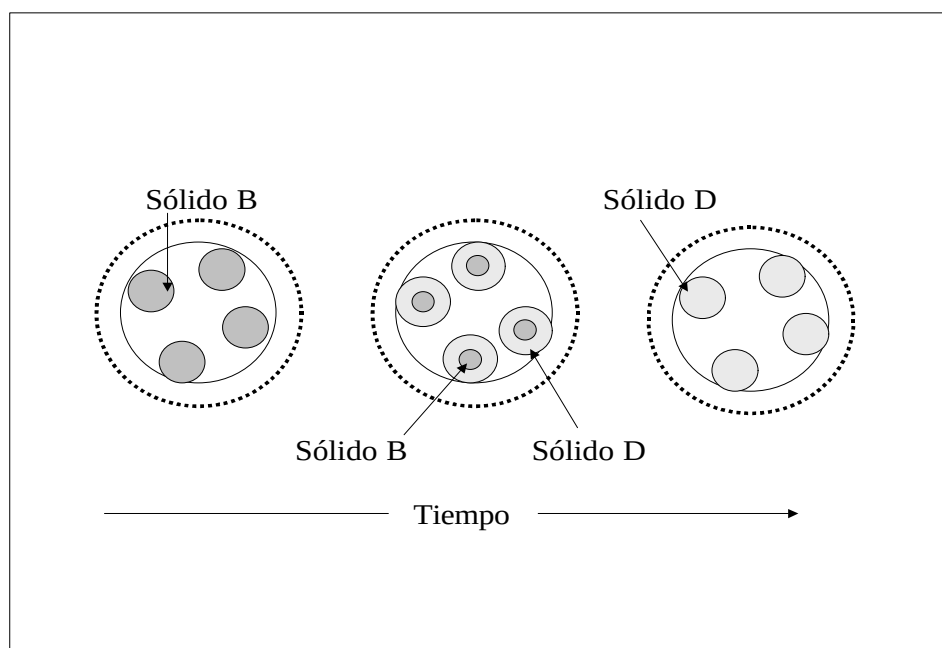


Figura 2.4: Esquema de reacción de un sólido con alta porosidad.

2.3. Procesos controlantes y la velocidad de reacción

Como se discutiera en la sección 2.1, la velocidad de reacción global puede contener tanto procesos físicos como químicos. La ecuación que represente la velocidad de reacción, estará entonces en función del proceso o procesos que controlen la misma.

2.3.1. Control difusional en el gas

Cuando un sólido se encuentra en un sistema en flujo, la masa gaseosa que establece contacto con la superficie sólida es frenada por rozamiento. Se produce, entonces, un perfil diferencial de velocidades desde la superficie hacia el seno del fluido. Todos los procesos de transporte que se lleven a cabo en esta capa de fluido

en contacto con la superficie del sólido transcurrirán por difusión molecular y será en esta capa de espesor δ donde se presentará toda la resistencia a la transferencia de los procesos de transporte desde y hacia el fluido. Esta teoría se conoce como la teoría de la *capa límite* [18]. Esta situación se representa en la figura 2.5. En la figura se

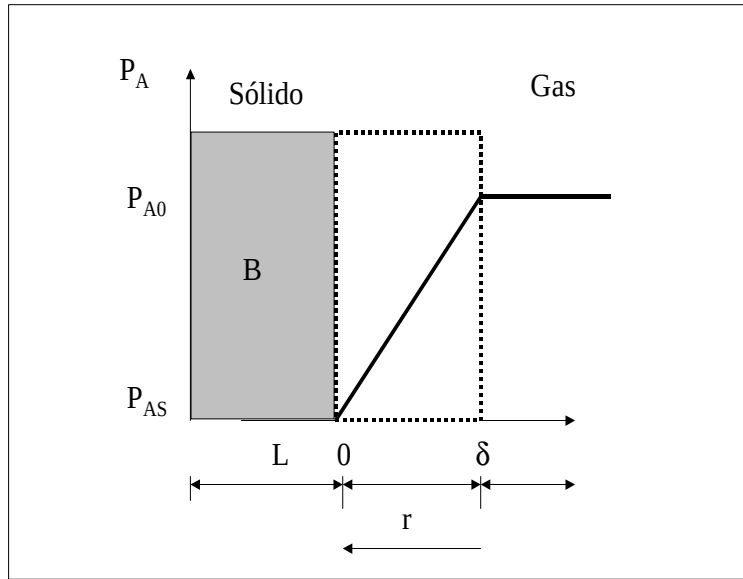


Figura 2.5: Velocidad de reacción controlada por difusión en la capa límite. L es una dimensión característica del sólido. r es la dirección en la que se produce la transferencia de gas.

grafica la distancia r desde el centro del sólido hacia el seno del gas (eje X) y en el eje Y se muestra la presión parcial del gas P_A para una partícula no porosa. Cuando las caras interna y externa de la película son de la misma magnitud (δ pequeños) y el sistema es isotérmico, si se simplifica la expresión de la ecuación de continuidad, la variación de la presión parcial de la especie A en dirección r puede aproximarse a:

$$\frac{d^2 P_A}{dr^2} = 0 \quad (2.6)$$

En el seno del gas la presión parcial del gas reactivo es P_{Ao} y en la superficie del sólido, la presión es P_{As} . Estas dos situaciones constituyen los límites de integración para la ec. 2.6. Situando el origen de coordenadas en la superficie de la partícula e integrando dos veces obtendremos que la solución de la ec. 2.6 es:

$$P_A = \frac{P_{Ao} - P_{As}}{\delta} \cdot r + P_{As} \quad (2.7)$$

La transferencia de masa del gas reactivo A la podemos estimar por la primera ley de Fick de acuerdo a:

$$N_A = \frac{a_s \cdot D_A}{R_g \cdot T} \cdot \frac{dP_A}{dr} \quad (2.8)$$

En la ec. (2.8), N_A es el número de moles de la especie A por unidad de tiempo que se transfieren a través de la capa límite, a_s representa la superficie externa de contacto con el fluido, R_g es la constante general de los gases, T la temperatura absoluta y D_A es el coeficiente de difusión de A . Para espesores pequeños, podemos aproximar la derivada de la ec. (2.7) al perfil lineal de la ec. (2.6), y reemplazando en la ec. (2.8) se obtiene:

$$N_A = k_g \cdot a_s \cdot \frac{(P_{A0} - P_{As})}{R_g \cdot T} \quad (2.9)$$

donde $k_g = \frac{D_A}{\delta}$ es un coeficiente de transferencia de masa global, que incluye a δ y a D_A . De acuerdo al modelo de difusión a través de la capa elegido, δ puede expresarse en función de una longitud característica correspondiente a la muestra (L) [15]. La ecuación (2.9) nos indica que la diferencia de presión parcial es la fuerza impulsora de este proceso, mientras que k_g es un coeficiente global de transferencia de masa que incluye al coeficiente de difusión de la especie A en el fluido. Para determinar k_g , frecuentemente se utilizan ecuaciones semiempíricas. Una de ellas es la ecuación semiempírica de Ranz-Marshall [19]. Esta ecuación expresa:

$$\frac{k_g \cdot L}{D_A} = 2 + 0,6 \cdot Re_e^{\frac{1}{2}} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \quad (2.10)$$

con lo cual, si despejamos k_g de la ec. (2.10) y reemplazamos en la ec. (2.9), el flujo de A puede representarse como:

$$N_A = \frac{D_A \cdot (2,0 + 0,6 Re_e^{\frac{1}{2}} Sc^{\frac{1}{3}}) a_s \cdot (P_{A0} - P_{As})}{L \cdot R_g \cdot T} \quad (2.11)$$

donde N_A representa la velocidad de transferencia de masa en moles de gas reactivo, $Re_e = \frac{\nu \cdot L}{\mu}$ y $Sc = \frac{\nu}{D_A}$ son los números de Reynolds y Schmidt respectivamente. Los símbolos ν , y μ representan el valor de velocidad de flujo y la viscosidad cinemática, respectivamente. L es una longitud característica de la muestra, por ejemplo el radio de una esfera [18]. Los valores de D_A pueden ser estimados por la correlación de Chapman-Enskog [20]. El cálculo de k_g requiere conocimiento o estimaciones de δ , el espesor de la capa límite, el cual posee una dependencia con las condiciones fluido-dinámicas del sistema. Aunque la ec. (2.11) fue desarrollada para estudiar el efecto de la transferencia de masa en una esfera que flota libremente en el fluido [15, 20], también puede usarse para otras geometrías. Debido a que, en este caso, la

geometría supuesta para la transferencia de masa es la de una esfera, se han sugerido correcciones a esta ecuación válidas para otras geometrías. Estas correcciones sugeridas indican que los valores experimentales de transferencia de masa de gas son desde uno a dos órdenes menores que los valores indicados en la ec. (2.11) [21].

La velocidad de reacción global puede ser controlada por difusión en el gas por dos procesos [19]:

1. Agotamiento Gaseoso
2. Transferencia de masa convectiva

El agotamiento gaseoso se presenta cuando la velocidad de suministro de gas reactivo hacia la superficie del sólido es muy baja [19]. En ese caso, la velocidad de reacción global depende linealmente del flujo de gas. El estudio del fenómeno se realiza aumentando el suministro de gas reactivo y observando su efecto sobre la velocidad de reacción. Cuando se llega a un valor de flujo de gas a partir del cual no cambia la velocidad de reacción global, se dice que la reacción se encuentra libre de agotamiento gaseoso. Sin embargo, en ausencia de agotamiento, la difusión en el gas puede estar controlada por transferencia de masa convectiva [19].

Este proceso se presenta cuando la transferencia a través de la capa límite es la controlante de la velocidad de reacción. Para estudiarlo, debe calcularse la velocidad de transferencia de masa entre la superficie del sólido y la corriente gaseosa en movimiento. Esto puede realizarse de dos maneras: resolviendo simultáneamente las ecuaciones de difusión y flujo gaseoso o utilizando ecuaciones semiempíricas para calcular el coeficiente de transferencia de masa y con él, estimar el valor de transferencia de masa a través de la película. Este valor estimado es comparado con el valor experimental obtenido. Correlaciones apropiadas han sido sugeridas a fin de estimar la influencia de este proceso en la velocidad de reacción global [21], entre ellas, la ecuación de Ranz-Marshall (ec. 2.11) antes mencionada.

2.3.2. Control mixto-control químico

La difusión en los poros puede tener una marcada influencia sobre la velocidad de reacción global. Al emplear técnicas termogravimétricas, esto sucede cuando al aumentarse experimentalmente la masa de un conjunto de partículas de la muestra se observa una disminución en la velocidad de reacción por unidad de masa global.

En termogravimetría, este efecto se estudia experimentalmente cambiando el tamaño del lecho de reacción a geometría constante. Para eliminar la influencia de la difusión en poros sobre la velocidad de reacción se trabaja con masas lo más pequeñas posible. Otros procedimientos alternativos han sido sugeridos en la bibliografía [22-23].

Si bien la difusión en poros puede tener alguna influencia sobre la velocidad global de reacción, no la puede controlar por sí sola, a diferencia de las etapas de difusión

en el gas y de reacción química. Esto es debido a que las etapas de difusión en los poros y de reacción química no se hallan relacionadas como resistencias en paralelo o en serie mientras que las etapas de difusión en el gas y reacción química sí se presentan en serie. Por ello cuando la difusión en los poros influye en la velocidad de reacción global, el control se denomina mixto.

La determinación de los parámetros cinético-químicos verdaderos en una reacción sólido-gas implica la eliminación de los efectos difusionales sobre la velocidad de reacción. Los efectos concernientes a la transferencia de masa en el gas pueden minimizarse trabajando con altos flujos de gas reactivo. Los efectos de difusión en los poros del sólido pueden disminuirse trabajando con muestras de masas pequeñas.

Debido a que los efectos difusionales son no activados, la velocidad de reacción dependerá poco de la temperatura cuando ellos predominen y aumentará su dependencia cuando la reacción química ejerza mayor influencia. Esto es debido a que a bajas temperaturas la reactividad del sólido es baja y por ende lo es la velocidad de reacción química. Sin embargo, no siempre los procesos difusionales pueden ser descartados a baja temperatura y la reacción global puede proceder, aún, bajo un control diferente del químico.

2.3.3. Control difusional en los productos de reacción

Como se deduce del esquema expuesto en § 2.1, los procesos de difusión en los poros del sólido y en la capa límite gaseosa pueden también estar presentes luego de que la reacción química se produjo en la superficie. Estas etapas también pueden contribuir al control o controlar la velocidad de reacción global. Como son etapas de transporte físico están regidas por las leyes de difusión. Sin embargo, la reacción química puede influir estos procesos, si los productos presentan reacciones reversibles.

2.3.4. Parámetros cinéticos y regímenes de reacción

Los parámetros cinéticos de la reacción global pueden ser obtenidos a partir de la ec. (2.4). Operando en la misma, la transformamos en:

$$g(\alpha) \equiv \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{G(\alpha)} = \int_0^{t_\alpha} K(T) \cdot F(P) \cdot dt = (A_e \cdot e^{-\frac{E_a}{R_g \cdot T}}) \cdot F(P) \cdot t_\alpha \quad (2.12)$$

tomando logaritmos a ambos miembros y reordenando, obtenemos:

$$\ln(t_\alpha) = \ln\left(\frac{g(\alpha)}{A_e \cdot F(P)}\right) - \frac{E_a}{R_g \cdot T} \quad (2.13)$$

La utilidad de la ecs. (2.12) y (2.13) radica en que no se necesita conocer la expresión de las funciones $g(\alpha)$ y $F(P)$ para conocer la E_a . Este valor puede conocerse si se

varía la temperatura a presión parcial de reactivo y masa de sólido constantes. El valor obtenido de energía de activación o los cambios en los valores de este parámetro a lo largo de un rango de temperaturas dado nos da indicios del tipo de régimen cinético en el que se encuentra la reacción. En la figura 2.6 se representa gráficamente la ec. (2.13) para un rango dado de temperaturas donde se muestra un esquema general de los diferentes tipos de control de la velocidad de reacción global en un sólido poroso y donde suponemos un comportamiento tipo Arrhenius para la E_a global.

En la figura pueden distinguirse tres regiones conforme se disminuye la temperatura. Para la región I, el sólido y el gas reactivo del esquema de la sección 2.1 se encuentran a temperaturas relativas altas. A esas temperaturas la reactividad intrínseca del sólido es muy alta. Apenas el gas atraviesa la capa límite de gas que se establece en la superficie, reacciona inmediatamente con el sólido. La velocidad global de la reacción es entonces controlada por difusión en la capa límite [15]. Este proceso tiene una baja dependencia con la temperatura porque no es activado. Por lo tanto, los valores de E_a global serán muy bajos. El perfil de concentraciones o de presión parcial en función de la distancia para este caso mostraría que la P_A cae desde su valor original en el seno del fluido a cero en la superficie sólida.

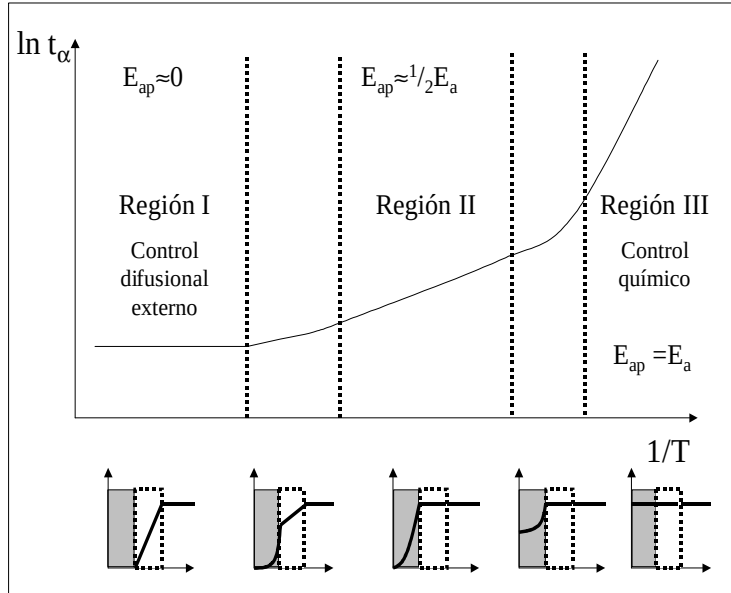


Figura 2.6: Regímenes de control para un sólido poroso. Los esquemas inferiores muestran el perfil de la P_A en cada régimen.

A medida que la temperatura disminuye, lentamente se abandona la región I. La

reactividad del sólido es menor y por ende cuando el gas atraviesa la capa límite tiene mayores probabilidades de difundir en la estructura porosa antes de reaccionar con el sólido. Pero aún la reactividad del sólido genera un consumo apreciable de gas reactivo, de manera tal que su P sobre la superficie externa del sólido es menor que en el seno gaseoso. En este caso, la velocidad de transferencia a través de la capa gaseosa tiene una gran influencia sobre la velocidad global, pero no la controla. La temperatura empieza a jugar ahora un papel más importante y los valores de la E_a global aumentan. Este efecto se ve representado por un incremento en la pendiente de la curva a medida que la temperatura disminuye. A su vez, el gas tiene mayores posibilidades de difundir en los poros del sólido como se muestra en el perfil de concentraciones correspondiente.

A temperaturas aún menores, en la región II, la dependencia con la temperatura se incrementa y por ende la pendiente en la figura 2.6. En este caso, la difusión en los poros influye sobre la velocidad global pero no la controla. Comparte este control con la reacción química. El perfil de presión parcial del gas muestra que ésta alcanza valores distintos de cero en el interior del sólido. En este rango de temperaturas, la E_a global se acerca al valor verdadero, pero no lo alcanza debido a la contribución de la difusión en los poros. La derivación de las ecuaciones de difusión, para el caso de fuerte influencia en la difusión en poros, nos muestra que el máximo valor que alcanza la E_a global es $E_{ag} = \frac{1}{2}E_a$ [24].

Cuando la temperatura disminuye aún más, la reactividad intrínseca del sólido es aún menor y el gas tiene suficientes oportunidades como para difundir completamente en el interior del sólido antes de reaccionar con el mismo. El perfil de P_A nos muestra que la presión es uniforme en todo el sistema y que el gas ha logrado alcanzar toda la estructura porosa. En este caso la energía de activación global alcanza el valor intrínseco correspondiente al de la reacción química [24].

Aún en el caso de que la velocidad de reacción global se halle fuera de los dominios de cualquier tipo de control difusional es decir bajo control químico, es posible que se produzcan cambios en los valores de E_a en función de la temperatura. Estos cambios están asociados a cambios en el mecanismo de la reacción química. El conjunto de etapas elementales que da lugar a un mecanismo de reacción puede agruparse en dos [25]:

1. Reacciones en paralelo
2. Reacciones en serie.

En el primer caso, la reacción tiene al menos dos caminos alternativos (paralelos) para ocurrir. De ellos, predominará el que tenga la mayor velocidad de reacción. En el segundo caso, la velocidad de la reacción será controlada por la etapa más lenta.

Un cambio en el valor de E_a con la variación de la temperatura indica un cambio de la etapa controlante de reacción. Un valor mayor de E_a corresponde a una reacción más sensible al cambio en la temperatura. Entonces, si el valor de E_a se eleva

con el aumento de temperatura, se ha anulado una etapa en paralelo y la reacción transcurre por las vías alternativas restantes, mientras que una disminución del valor de E_a con el aumento de temperatura indica que la reacción transcurre por una nueva etapa en serie con la anterior. Estos cambios se muestran en la figura 2.7. donde se ha representado gráficamente $\ln t_\alpha$ vs $1/T$.

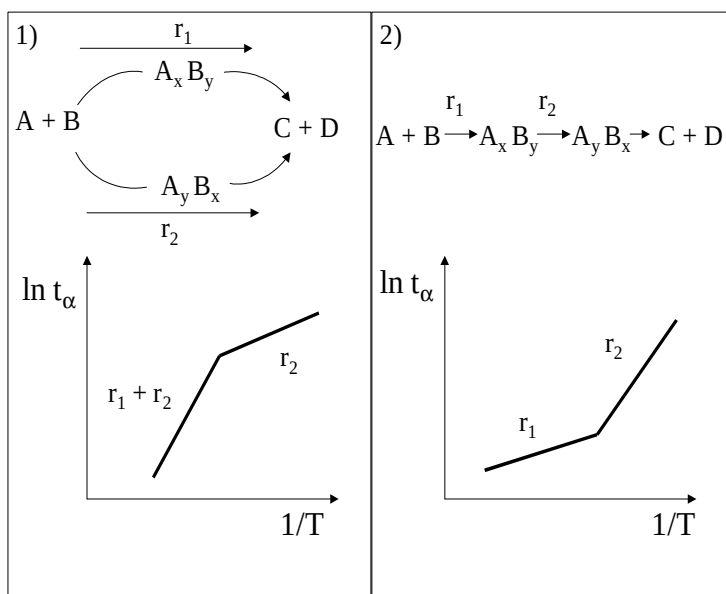


Figura 2.7: Cambios en la E_a debido a cambios en el mecanismo de reacción. 1) Reacciones en paralelo. 2) Reacciones en serie. La reacción global se halla bajo control químico.

Hemos visto a lo largo de este capítulo que los valores de E_a global para una dada reacción química cambian de acuerdo al régimen cinético. Pero si bien no existe mucho acuerdo en la bibliografía respecto a los valores límite, existen rangos orientativos de valores de E_a para cada régimen [26]: menor a 12 kJ.mol^{-1} para control difusional, $20\text{-}33 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para control mixto y mayor a 40 kJ.mol^{-1} para control químico. Estos valores sirven a título orientativo y para determinar el proceso controlante, debe realizarse un análisis más complejo, considerando los puntos discutidos en este capítulo.

Capítulo 3

Técnicas experimentales y caracterización de materiales

En este capítulo veremos un breve resumen de las técnicas experimentales usadas incluyendo la descripción del equipamiento y procedimientos utilizados. El capítulo concluye con la caracterización de los reactivos de partida.

3.1. Termogravimetría bajo atmósfera controlada

Se denomina *termogravimetría* (TG) a la técnica que implica la medición de la variación de masa como una función de la temperatura o del tiempo. Cuando la medición se realiza controlando la presión y la composición de los gases, la técnica se denomina *termogravimetría bajo atmósfera controlada* [27]. Este tipo de técnica y sus variantes han sido utilizadas para estudiar la estabilidad térmica de compuestos [28], la estabilidad de fases de óxidos no estequiométricos [28], estudios de adsorción [29], estudios de determinación de la presión de vapor de compuestos a distintas temperaturas [28, 30-31] y estudios de la cinética de reacciones entre distintos sólidos y gases [28, 32-34]. En esta Tesis, la TG fue utilizada para estudiar la cinética de las reacciones presentes en los distintos sistemas (caps. 4-9 y caps. 11-12) y complementada con otras técnicas, fue usada para determinar la estequiometría de las reacciones involucradas constituyéndose en la técnica principal de uso. Por eso haremos una descripción algo más detallada de ella, describiendo someramente a las técnicas restantes.

3.1.1. Sistema termogravimétrico

Este sistema está basado en una electrobalanza Cahn 2000 (Cahn Instruments, Inc., Cerritos, CA) conectada a líneas de entrada y salida de gases y a un sistema de adquisición de datos [35]. Este sistema termogravimétrico se muestra en la figura

3.1. Un esquema explicativo se muestra en la figura 3.2. La electrobalanza posee dos



Figura 3.1: Sistema termogravimétrico. a) Cabezal. b) Unidad de control.

partes principales:

1. *La unidad de medida o cabezal.* Esta es la balanza propiamente dicha. Está indicada por la letra (a) en las figuras 3.1 y 3.2. Posee tres brazos, dispuestos en un esquema que se conoce como esquema asimétrico. En el brazo derecho se encuentra la tara mecánica. De este brazo pende un crisol que contiene material inerte que actúa de referencia. Por el brazo central ingresa el Ar. Este gas mantiene una sobrepresión constante en el cabezal que evita que el Cl_2 proveniente de las líneas de suministro de gases ingrese y afecte las partes sensibles del mismo. El brazo izquierdo está conectado a través de un sistema con esmeril con el tubo de medición o reactor propiamente dicho.
2. *La unidad de control.* Esta unidad permite cambiar manualmente las escalas y las pesas de la balanza. Está indicada por la letra (b) en las figuras 3.1 y 3.2.

Las características técnicas de la balanza se muestran en el cuadro 3.1. El brazo de medición de la electrobalanza se encuentra conectado a un tubo de cuarzo, el reactor propiamente dicho, (c) a través de un angostamiento (d), utilizado para evitar que el gas Cl_2 difunda hacia el cabezal. El reactor está fabricado en cuarzo debido a la alta resistencia térmica y química de este material al ataque de atmósferas corrosivas,

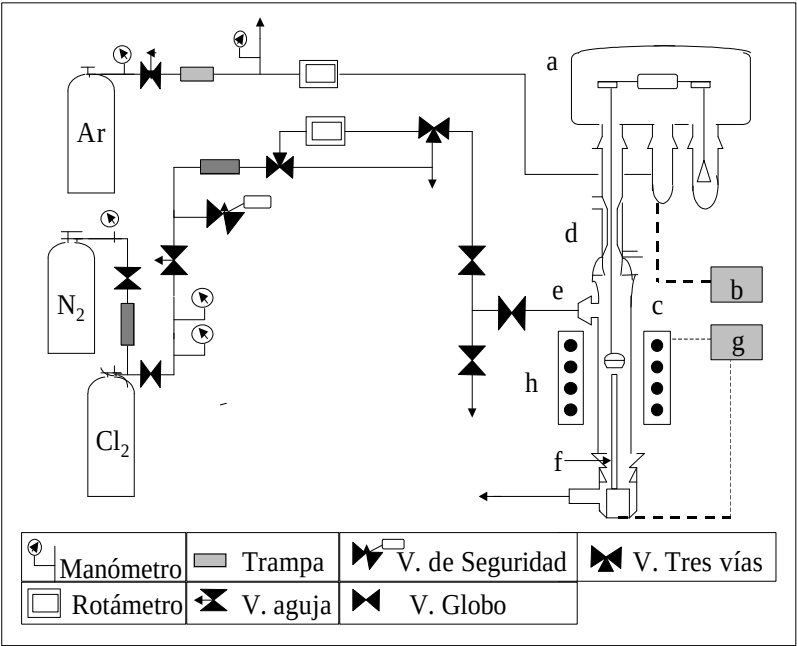


Figura 3.2: Esquema del sistema termogravimétrico. a) Cabezal. b) Unidad de control. c) Reactor. d) Angostamiento. e) Entrada lateral. f) Termocupla. g) Controlador. h) Horno.

Cuadro 3.1: Especificaciones Técnicas

Modelo de electrobalanza	Cahn 2000
Tara eléctrica	0.1 g
Tara mecánica	1 g
Resolución	0.1 μ
Exactitud	± 0.1 del rango de medición
Rango de medición	100 mg; 10 mg; 1 mg; 0.1 mg; 0.01 mg

en particular de Cl₂. Es un tubo vertical que posee dos bocas de entrada y una de salida. Una de las bocas de entrada está conectada al brazo de medición del cabezal de la electrobalanza. Por esta boca ingresa, en todo momento, el Ar proveniente del cabezal al reactor. La otra boca (e) está ubicada 5 cm más abajo del angostamiento y es por donde ingresa lateralmente el Cl₂ u otros gases (N₂, O₂) provenientes de la línea de suministro al reactor. Los gases se mezclan en esta zona antes de llegar a la zona de reacción en donde se encuentra la muestra. La misma se coloca en un crisol de cuarzo, el cual a su vez cuelga de un hilo del mismo material que lo mantiene

suspendido en el flujo de gas. Este hilo de cuarzo está, a su vez, enganchado de un hilo de aleación de base níquel que pende del brazo de medición de la balanza. Debajo del crisol que contiene la muestra, a 5 mm, se encuentra la termocupla (f) que indica al controlador (g) la temperatura que tiene el horno (h) eléctrico que rodea al reactor. Esta termocupla (Pt-Pt 10 % Rd) se encuentra envainada en un tubo de cuarzo y éste, a su vez, se encuentra soldado a un recipiente de vidrio pyrex, el cual posee una boca de salida para la evacuación de gases del reactor. Este sistema tiene un cierre del tipo de esmeril entre el reactor y el recipiente de pyrex que contiene la termocupla. Este tipo de cierre provee un sistema hermético, seguro y práctico a la hora de operar con Cl_2 . El horno eléctrico dentro del cual está contenido el reactor está diseñado para alcanzar temperaturas del orden de 1100°C . Este horno está montado sobre rieles verticales que permiten que éste se desplace de manera tal de facilitar las operaciones de montaje y desmontaje de muestras. La temperatura del horno está controlada por un regulador ($\pm 1^\circ\text{C}$) (Research Inc. modelo 639 B) que puede operar acoplado a un programador de temperatura (Research Inc, modelo 73211) o a la salida analógica de la interfase empleada también para la adquisición de datos. Debemos establecer diferencias entre la balanza y el sistema termogravimétrico del cual ésta forma parte. La balanza fue el único instrumental comprado. El resto del sistema termogravimétrico, fue construido *ad hoc* durante la tesis de Pasquevich [36]. El sistema termogravimétrico posee dos líneas de gases de entrada al sistema y dos de salida, su distribución se muestra en la figura 2.3. Una corresponde al Ar, que es la que ingresa por el cabezal de la balanza. La otra, corresponde al Cl_2 que ingresa al reactor por el angostamiento lateral. A su vez, esta línea tiene un ingreso adicional de gas N_2 que se utiliza para purgar al Cl_2 de la línea una vez que la operación de medición ha concluido. Estas líneas poseen trampas con desecantes apropiados para eliminar la humedad. El control de presión de trabajo en estas líneas, así como de la presión parcial de los gases dentro de este sistema termogravimétrico, se lleva a cabo utilizando reguladores de presión y válvulas de aguja para regular el caudal. El caudal de los gases es un dato conocido, ya que se emplean flotámetros (marca Brooks) previamente calibrados [36]. Estos últimos son tubos cónicos graduados dentro de los cuales se halla una pequeña esfera de material inerte que se mantiene en suspensión debido al efecto del flujo gaseoso. La presión parcial de cada gas en la mezcla gaseosa que ingresa al reactor se calcula como la fracción de flujo que ingresa multiplicada por la presión total. El caudal máximo que se puede medir en el sistema termogravimétrico con los caudalímetros instalados es $3,4 \text{ l.h}^{-1}$ para Cl_2 y $5,7 \text{ l.h}^{-1}$ para Ar [36]. Las especificaciones de los gases utilizados en este estudio se muestran en el cuadro 3.2.

Dos líneas de salida de gases posibilitan la evacuación de los productos y purga de los reactivos. Una línea a la salida del reactor es utilizada para evacuar los gases provenientes de la zona de reacción. La otra línea es utilizada para purgar el gas cloro de la línea una vez que la medición ha concluido. Los crisoles donde se coloca

Cuadro 3.2: Especificaciones de los gases utilizados

Gas	Origen	Pureza
Cl ₂	Indupa	99,8 %
Ar	AGA	99,9 %
N ₂	AGA	99,9 %

la muestra están hechos de cuarzo, material que presenta la estabilidad química y la alta resistencia térmica adecuadas como para trabajar a temperaturas del orden de 950 °C en atmósferas corrosivas. Para disminuir la posibilidad de contaminación, se utiliza un crisol individual para cada sistema reactivo óxido-agente clorante. En la figura 3.3 se muestra una fotografía del crisol utilizado en los sistemas Sm₂O₃-Cl₂ (capítulo 7) y Sm₂O₃-Cl₂-C (capítulo 8).

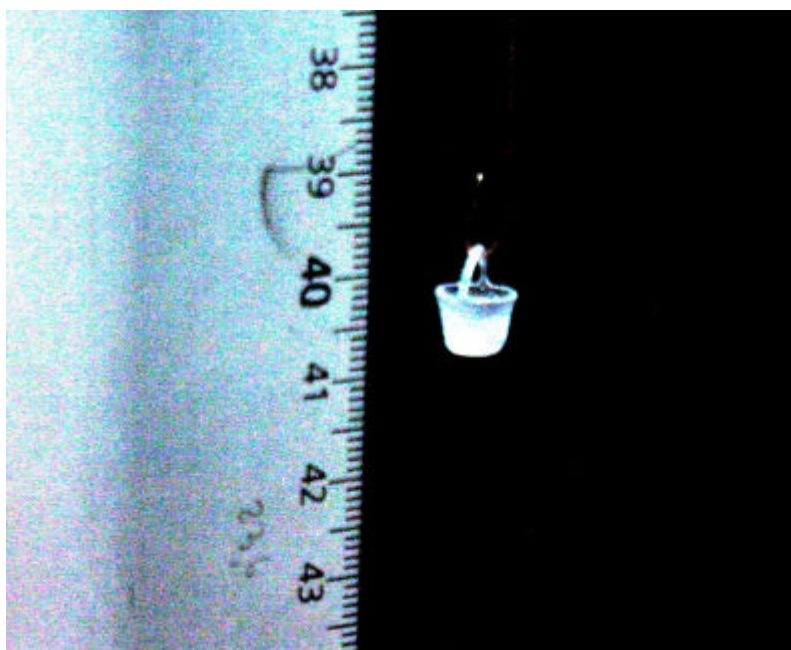


Figura 3.3: Crisol de cuarzo semiesférico utilizado en las mediciones del sistema termogravimétrico. La escala corresponde a una regla milimetrada.

3.1.2. Procedimiento experimental y fuentes de error de este sistema

Fuentes de error

Cuando se trabaja con un instrumental de alta sensibilidad como es el sistema termogravimétrico, debe tenerse especial cuidado con las fuentes de error que conlleva la medición [36-37]. Las fuentes de error pueden clasificarse en dos tipos generales:

1. Aquellas que introducen perturbaciones en la medición, también llamadas “ruido”. Entre éstas se pueden citar los efectos electrostáticos y de corrimiento o deriva de cero debidos a variaciones en la temperatura ambiente, por convección gaseosa, etc.
2. Aquellas que producen cambios aparentes de masa. Entre éstas pueden citarse el efecto Arquímedes y el efecto de flujo gaseoso. Estos efectos son considerados mediante correcciones a la curva termogravimétrica. En estas correcciones, se resta a la curva original una curva de referencia, la cual se obtiene a determinados valores de flujo y temperatura para un crisol particular.

Se tuvo especial cuidado en evitar este tipo de errores, ya que muchas veces, los valores de cambio de masa aparente observados en una medición pueden ser mayores que los cambios debidos a fenómenos físicos o químicos [37].

Procedimiento experimental

En el sistema termogravimétrico se llevaron a cabo dos tipos de mediciones:

1. No isotérmicas.
2. Isotérmicas.

En las mediciones no isotérmicas el procedimiento utilizado fue el siguiente:

1. Purga de gas Cl_2 de la línea respectiva, durante al menos 1 h.
2. Medición de la masa del crisol en vacío en atmósfera estática de Ar a temp. ambiente. (TA).
3. Medición de la masa del crisol más la muestra en atmósfera estática de Ar a TA. Por diferencia entre ambas mediciones se obtiene la masa inicial de muestra.
4. Inicio de la adquisición de datos y de la rampa de calentamiento ($2,6\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$)
5. Introducción de Cl_2 en el reactor.

6. Realización del experimento en atmósfera Ar/Cl₂. Durante el tiempo y con la rampa prefijada. Los caudales totales de trabajo fueron 2,1 l.h⁻¹, 4,55 l.h⁻¹ y 7,9 l.h⁻¹.
7. Cierre del ingreso de Cl₂ al reactor. Apagado del reactor. Remoción del Cl₂ residual en las líneas de purga de la balanza. Enfriamiento del reactor a TA.
8. Medición de la masa del crisol vacío más la masa de la muestra en atmósfera estática de Ar a TA.
9. Medición de la masa del crisol vacío en atmósfera estática de Ar a TA.

En las mediciones isotérmicas el procedimiento utilizado fue similar al anterior excepto que al punto 4 se agregan los siguientes ítems: estabilización de la muestra a la temperatura de operación prefijada durante 1 h y medición en atmósfera estática y dinámica de la masa de la muestra más crisol. En el punto 6 no se usó una rampa de calentamiento debido a que el experimento fue conducido en forma isotérmica y en el ítem 7 se agregan mediciones en atmósfera estática y dinámica de Ar antes del apagado del reactor.

3.1.3. Sistema gravimétrico

Este sistema fue diseñado y construido para poder realizar mediciones para masas mayores que aquellas posibles de llevar a cabo en la electrobalanza (masas mayores a 100 mg). Por otra parte, y debido a que los cloruros de Sm y Ce, productos de reacción, son higroscópicos [38], el diseño de este sistema permite cerrar y remover el reactor, abriéndolo en caja de guantes. De esta forma se evita el contacto de los productos de reacción con el ambiente. Este sistema experimental se muestra en la figura 3.4. Un esquema del mismo se muestra en la figura 3.5. Este sistema experimental está constituido por un reactor de cuarzo (a), un horno (b), un sistema de serpentines de enfriamiento (c) (que no se muestran en la figura 3.4) y líneas de suministro y salida de gases. El reactor es un tubo de cuarzo de aproximadamente 50 mm de diámetro exterior y 60 cm de largo. El reactor posee un sistema esmeril que lo conecta a un vaso de condensación (d) para retención de precipitados. El sistema esmeril facilita el montaje y desmontaje de muestras brindando un sistema hermético. La temperatura del horno del reactor está controlada por un controlador (e) (Syscon RKC Rex C-100). El horno puede deslizarse en forma horizontal de manera tal de facilitar el montaje y desmontaje de muestras y el retiro del reactor del sistema. La línea de gases de este sistema experimental consiste en una línea de entrada, una de salida y un “by pass” auxiliar (f). La línea de entrada está conectada a la línea de purga de la balanza, por lo que por ella circula tanto N₂ como Cl₂. El caudal de gases es medido utilizando el flotámetro de la línea de N₂/Cl₂ descripto

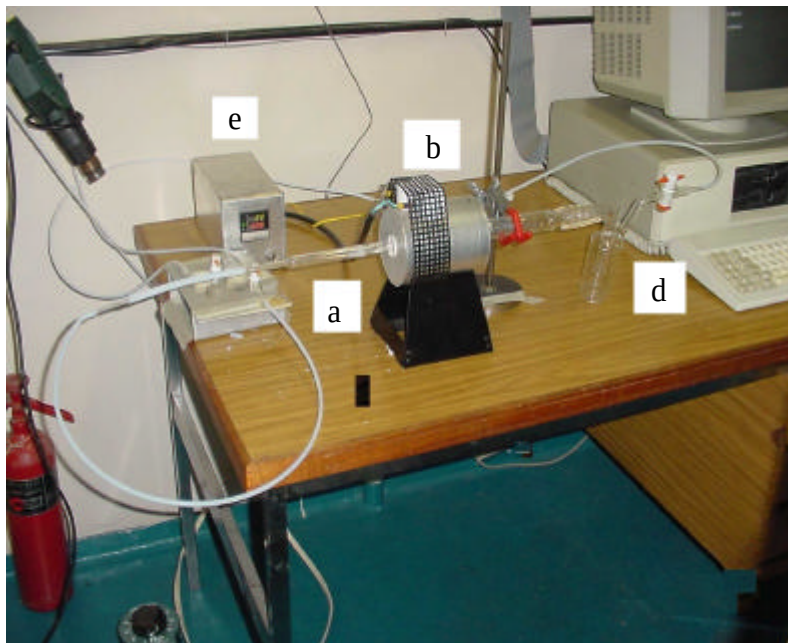


Figura 3.4: Sistema gravimétrico.

en la sección anterior. Cuando la medición ha culminado, se procede al reemplazo de Cl_2 por N_2 .

3.1.4. Procedimiento experimental en este sistema

En este sistema gravimétrico se llevaron a cabo mediciones isotérmicas.

1. Circulación de Cl_2 por el “by pass auxiliar” (f) del sistema durante 1 h.
2. Medición en balanza auxiliar de la masa de crisol vacío a TA.
3. Medición en balanza auxiliar de la masa de crisol vacío más la muestra a TA. Por diferencia entre ambas mediciones se conoce la masa inicial de la muestra.
4. Colocación de la muestra en posición.
5. Calentamiento de la muestra hasta temperatura de medición. Permanencia a esta temperatura durante 1 h.
6. Apertura de las válvulas de entrada y salida al reactor y cierre de la válvula de entrada al “by-pass” para ingreso de Cl_2 .
7. Realización de la medición a temperatura de operación a tiempo prefijado.

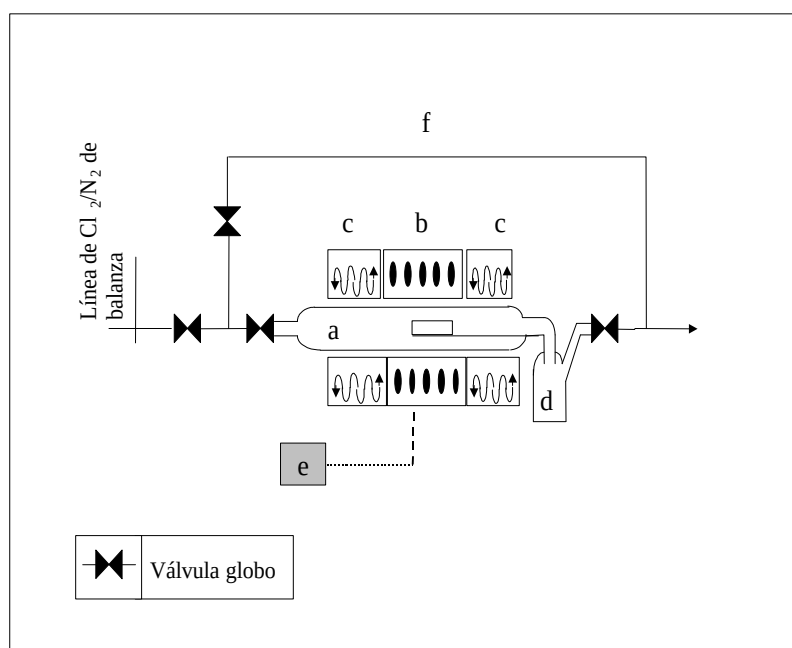


Figura 3.5: Esquema del sistema gravimétrico.

8. Cierre de las válvulas de entrada y salida al reactor. Apertura de la válvula de entrada al “by-pass” para recirculación de Cl_2 . Apagado del reactor. Remoción de Cl_2 de la línea por N_2 .
9. Medición en balanza analítica auxiliar de la masa de crisol más la de la muestra a TA.
10. Medición de la masa de crisol vacío a TA. Por diferencia entre ambas mediciones se conoce la masa remanente en la muestra. Por diferencia con las dos mediciones iniciales se conoce la variación de masa total del experimento.

Debido a las diferencias en el montaje de crisoles para este sistema y el de la electrobalanza, se diseñaron crisoles de cuarzo específicos para este sistema. Uno de ellos se muestra en la figura 3.6.

3.2. Difracción de rayos X (DRX)

Una estructura cristalina puede actuar como una red de difracción si el espaciado interatómico en un sólido es del mismo orden que la longitud de onda de los rayos X [39]. Cada átomo en la estructura posee electrones que actúan como dispersores de la radiación y se transforman, a su vez, en emisores secundarios. El ordenamiento

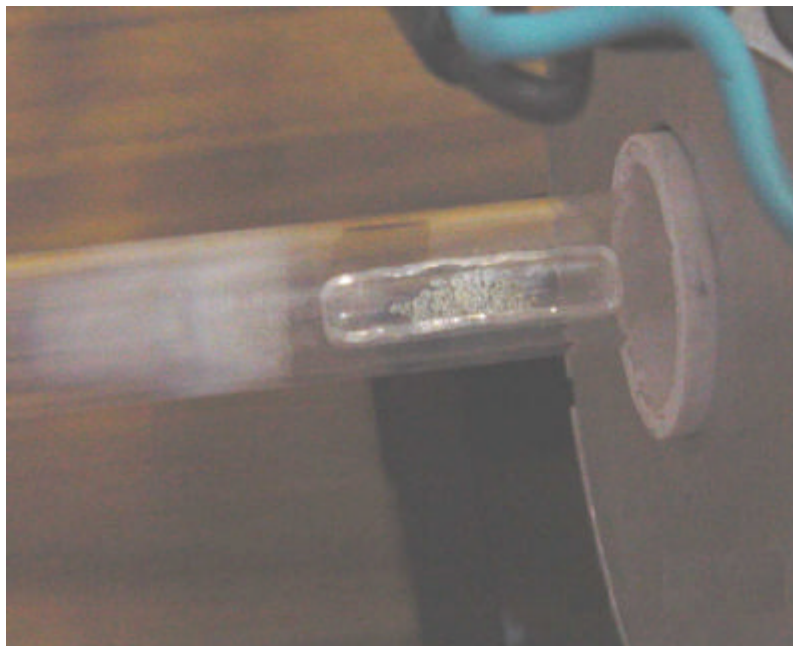


Figura 3.6: Crisol utilizado en el sistema gravimétrico. El crisol, conteniendo muestra, se encuentra ubicado dentro del reactor

resultante de estas unidades estructurales del sólido genera un patrón de interferencia. Este patrón muestra máximos de intensidad difractada para determinadas direcciones en el espacio. Una descripción de la distribución espacial de los máximos de difracción obtenidos de la incidencia de un haz de rayos X monocromáticos puede darse a través de la ley de Bragg:

$$2.d_{hkl}.\text{sen}(\theta) = n.\lambda \quad (3.1)$$

donde λ es la longitud de onda del haz de rayos X que incide con un ángulo θ , d_{hkl} es el espaciado interplanar entre planos en el sólido y n es un número entero dado, para la condición de los máximos de difracción, denominado orden [39].

3.2.1. Método de polvos

Los métodos de difracción de rayos X, pueden dividirse en dos grupos: los que usan monocristales y los que utilizan material policristalino. Estos sólidos cristalinos pueden ser material compacto o polvos. Las técnicas de difracción en sólidos policristalinos se denominan método de polvos [39-41]. Para la interpretación del resultado de la incidencia de un haz de rayos X monocromático sobre un sólido policristalino puede utilizarse la ley de Bragg (ec. 3.1). Si la orientación de los granos es al azar, siempre habrá un número de cristalitas orientadas de manera tal

que algún conjunto de planos cristalinos satisfagan la ecuación de Bragg. Cuando la detección de la radiación se realiza mediante contadores electrónicos, la técnica se denomina difracción de polvos. En la figura 3.7 se representa esquemáticamente la geometría adoptada en el difractor de polvos. En el difractor, la muestra se coloca en un portamuestras plano, (a) el cual se ubica en una cámara o goniómetro que permite cambiar la orientación del plano de la muestra respecto del haz incidente. θ es el ángulo de Bragg para un determinado tipo de planos (para un dado d_{hkl}). Como se supone una orientación totalmente al azar de los cristalitas o granos, habrá un conjunto de éstos que estén orientados de manera que los planos mencionados se encuentren paralelos a los planos externos de la muestra y por lo tanto, en condiciones de difractar [42]. Para poder registrar los máximos de difracción, a medida que la muestra rota respecto del haz incidente proveniente del tubo de rayos X (b), el detector (c) debe rotar un ángulo doble para poder mantener la geometría de reflexión impuesta por la ley de Bragg (ec. 3.1). Por este motivo, la salida de un difractograma consiste en un registro de intensidad en función de la posición del detector respecto del haz de rayos X incidente (2θ).

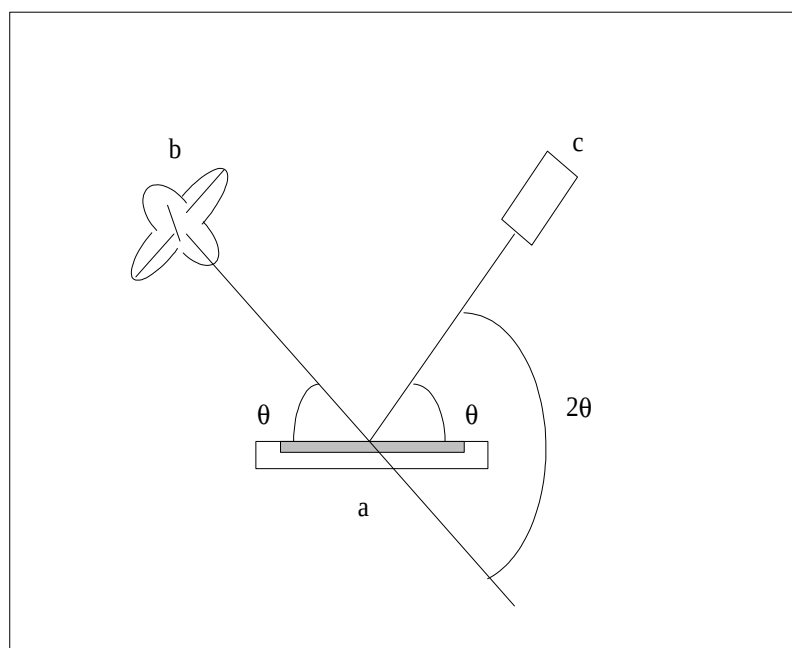


Figura 3.7: Esquema representativo de un difractor de rayos X de polvos. La muestra se coloca en un portamuestras plano (a). El haz del tubo de rayos X (b) incide sobre una muestra colocada en el portamuestras de forma plana (b). Este plano coincide con el del goniómetro. Los rayos emitidos son captados por el detector (c) .

3.2.2. Aplicaciones de la difracción de rayos X de polvos

Dos aplicaciones de la difracción de polvos son bien conocidas:

1. *Análisis Cualitativo.* Esta aplicación está basada en que la ubicación de los máximos de difracción en función del ángulo depende de los parámetros de red de una sustancia cristalina en cuestión, mientras que las intensidades de esos máximos son función de la simetría de la distribución de las unidades estructurales del sólido dentro de la celda unitaria. De aquí se desprende que cada sustancia sólida cristalina poseerá un difractograma diferente. Esto nos permite identificar (realizar un análisis cualitativo) sustancias diferentes a través de esta técnica. Para poder analizar policristales con esta técnica es necesario que el equipo sea calibrado con un patrón externo cuyo difractograma sea perfectamente conocido. Cuando no se encuentra este patrón, puede usarse un patrón interno. En este caso la sustancia de referencia se mezcla con la sustancia problema y la posición angular de los máximos de difracción se mide en relación a una del patrón [43].
2. *Análisis Cuantitativo.* Esta aplicación se basa en que un difractograma de una mezcla de sustancias es equivalente a la superposición de los difractogramas individuales [44]. Considerando en cada caso que las intensidades de la mezcla está multiplicada por un “factor de escala”. Este método se conoce como “calibración”. Sin embargo, con el avance del conocimiento, surgió un método denominado Método Rietveld [45].

3.2.3. El Método Rietveld

Este método, que en su base consiste en un método de minimización de ecuaciones con restricciones impuestas por las características físicas propias de cada estructura, puede ser usado en forma cuantitativa para determinar, según el software empleado, el porcentaje de hasta 15 fases presentes en una mezcla. Para poder usar este método en forma cuantitativa es necesario conocer las estructuras de las fases que componen la mezcla [45]. El método consiste, en la práctica, en ajustar un patrón de difracción experimental con valores de perfiles y fondo y obtener la información de cada fase a partir de los factores de escala para cada fase en la mezcla. La cantidad minimizada en este método es:

$$R_{cm} = \sum_{j=1}^n w_j (I_{jo} - I_{jc})^2 \quad (3.2)$$

En esta ecuación, R_{cm} es un residuo de cuadrados mínimos, I_{jo} e I_{jc} son la intensidad observada y calculada, respectivamente en el paso j -ésimo mientras que $w_j = 1/I_{ji}$. Esta sumatoria se lleva a cabo sobre todos los puntos del difractograma.

En una fase pura, ϵ , la intensidad calculada en el paso j -ésimo es determinada por la suma de las contribuciones del fondo y todas las reflexiones de acuerdo a:

$$I_{cj} = S \sum_{hkl} L_{hkl} |F_{hkl}|^2 \phi(2\theta_j - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} A_b + I_{bj} \quad (3.3)$$

En esta ecuación, S es el factor de escala que coloca las intensidades computadas en la misma escala que aquellas observadas, hkl representan los índices de miller para una reflexión de Bragg, P_{hkl} es la función de orientación preferencial para la j -ésima reflexión de Bragg, ϕ es la función del perfil de la reflexión, A_b es un factor de absorción, F_{hkl} es el factor de estructura de las h , k , l ésimas reflexiones de Bragg e I_{bj} es la intensidad del fondo o background en el paso j -ésimo. Estas intensidades calculadas pueden ser extendidas a más de una fase, de acuerdo a:

$$I_{cj} = S_R \sum_{\epsilon} S_{\epsilon} A_b \left[\sum_{hkl} L_{hkl} |F_{hkl}|^2 \phi(2\theta_j - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} \right]_{\epsilon} + I_{bj} \quad (3.4)$$

Donde los valores de intensidad calculados I_{cj} se extiende a la suma de las contribuciones de las reflexiones h , k , l ésimas de Bragg, para todas las ϵ -ésimas fases más el background I_{bj} . En la ec. (3.4), S_p es el factor de escala para la fase ϵ y S_R es una función que modela los efectos de la rugosidad en la superficie. Estas funciones y parámetros pueden ser evaluados a través de distintos modelos [45].

Este programa calcula la fracción en masa para cada fase refinada, bajo la condición de que la suma total de fases sea 100 %, a través de la siguiente relación:

$$W_{\epsilon} = \frac{S_{\epsilon}(ZPFV)\xi_j}{\sum_{j=1}^N S_j(Z.PF.V)_j \xi_{\epsilon}} \quad (3.5)$$

Donde W_{ϵ} es la fracción en masa de la fase ϵ , Z es el número de unidades fórmula, PF es el peso fórmula de la fase ϵ , S_{ϵ} es el factor de escala, V es el volumen de la celda unitaria y ξ es el factor de microabsorción de la fase ϵ . La sumatoria es extendida a las N phases presentes. La calidad de un ajuste se mide mediante diversos parámetros, siendo el más popular el $Rw - p\%$ (residual weighed pattern) el cual cuantifica un promedio en los valores de intensidad medidos y calculados según:

$$Rw - p = (sum_{j=1}^n w_j [y_j - M_j(x)]^2 / sum_{j=1}^n w_j y_j^2)^{1/2} \quad (3.6)$$

El numerador dentro de los paréntesis es la suma de los residuos. La bondad del ajuste dependerá de muchos factores, pero valores para $Rw - p\%$ menores a 20 % son aceptados como razonables.

3.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Esta técnica (Scanning Electron Microscopy, SEM) está basada en el estudio de las diversas interacciones que pueden producirse cuando un haz de electrones incide

sobre la superficie de una muestra [46]. En forma general, estas interacciones pueden clasificarse en dos [46-47]:

1. Dispersión Elástica. En este caso, los electrones que inciden sobre la muestra cambian su trayectoria lo cual puede producir la reflexión de una fracción de los electrones incidentes en ángulos de 180^0 , estos electrones se denominan *retrodispersados*. Cuando esto sucede, la señal recogida por el detector es sensible a los cambios topográficos de la muestra y a los cambios de composición. La señal de los electrones retrodispersados aumenta con el número atómico de la muestra, por lo tanto diferentes contrastes son asociados a diferentes composiciones.
2. Dispersión Inelástica. En este fenómeno, se produce la transferencia de energía entre el electrón incidente y el átomo del material bombardeado. Esta interacción produce distintos fenómenos debido a la excitación de los electrones de la muestra. Entre esos fenómenos podemos mencionar [48]:
 - a) Emisión de electrones de baja energía o *secundarios*. Este proceso es afectado principalmente por la topografía de la muestra. Entonces, la señal emitida por estos electrones es utilizada en forma análoga a la de una imagen óptica corriente.
 - b) Caída de estos electrones excitados a los niveles más bajos de Energía. Este proceso lo realizan emitiendo radiación X característica, radiación visible o emisión de electrones Auger. Como ejemplo, la detección de rayos X permite a través de la identificación de las longitudes de onda emitidas o la energía característica, determinar la composición elemental de la muestra. Este análisis puede ser cuantitativo o cualitativo.

Para analizar y convertir estas interacciones en imágenes y datos de la muestra se utiliza el microscopio electrónico de barrido.

Este instrumento consta de una unidad óptico-electrónica de generación de haz de electrones, (haz primario), un portamuestras con distintos grados de movimiento, unidades de detección de diferentes señales y un sistema de visualización de imágenes (tubo de rayos catódicos).

El dispositivo óptico electrónico permite que el haz de electrones secundarios realice un barrido sobre un área rectangular fija de la muestra.

Para cada punto de la superficie de la muestra se mide la intensidad de la señal detectada y se envía al tubo de rayos catódicos como un punto de determinada intensidad en la escala de grises.

Ambos barridos se sincronizan y entonces se encuentra una correspondencia punto a punto entre la superficie de la muestra y la imagen generada.