



**UNSAM**

UNIVERSIDAD  
NACIONAL DE  
SAN MARTÍN

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN  
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN E INGENIERÍA AMBIENTAL**

**DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA, MENCIÓN QUÍMICA**

**Disolución térmica y fotoquímica de óxidos binarios  
MO y ternarios  $MFe_2O_4$  tipo espinela\***

**Lic. Luis García Rodenas**

**Director: Dr. Pedro J. Morando**

**Co-director: Dr. Miguel A. Blesa**

**\*Tesis para optar al título de Doctor en Ciencia y Tecnología,  
Mención Química**

**República Argentina**

**2012**

## Resumen

Este trabajo es un estudio sistemático que abarca la síntesis, caracterización y reactividad de una serie de óxidos de metales de transición, de interés en el área de la química de los materiales y algunos de ellos en el área nuclear. Las condiciones de acidez moderada, el medio complejante y los potenciales redox variables utilizados hacen que la información presentada en esta tesis sea útil en estudios de corrosión de los óxidos en ambientes naturales y en la comprensión de los ciclos hidrogeológicos de los metales.

El reactivo de disolución utilizado fue el ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ), importante constituyente de muchas formulaciones usadas en la descontaminación química de superficies metálicas en reactores nucleares, debido a que presenta carácter ácido y complejante a la vez, y bajo condiciones apropiadas, un apreciable poder reductor.

La serie de óxidos binarios estudiada comprende al  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . En primer lugar se correlacionó la tendencia de reactividad obtenida con algunos parámetros fisicoquímicos de los sólidos, tales como la energía reticular, y con propiedades de los cationes metálicos disueltos, tales como la constante de estabilidad de formación de los complejos oxalatados  $\text{MeOx}^{n-2}(\text{ac})$  y de velocidad de intercambio de agua de los complejos hexahidratados  $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{n+}(\text{ac})$  ( $\text{Me} = \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ ).

Se estudió luego cómo afecta en términos cinéticos la incorporación de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  a la red cristalina de estos óxidos para formar la serie homóloga de ferritas:  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Entre los parámetros fisicoquímicos que gobiernan los factores de cambio en la reactividad se consideró, además de la energía reticular, la conductividad eléctrica de estos semiconductores, conjuntamente con las propiedades cinéticas de los cationes metálicos disueltos. Asimismo, se determinó de qué forma los agentes reductores y oxidantes afectan la reactividad de esta serie.

A continuación se estudió la influencia de la radiación  $uv$  en la reactividad de todos los sistemas estudiados. En el caso de las ferritas, se determinó que la luz es absorbida principalmente por los complejos  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}(\text{ac})$  más que por las partículas del óxido en suspensión. Se discute asimismo la importancia de la naturaleza de los transportadores de carga minoritarios y la influencia de agentes reductores y oxidantes.

Por último se estudió la correlación entre la estructura electrónica y la reactividad para una serie de ferritas de cobalto parcialmente sustituidas por  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . Se observó que un mayor contenido de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  aumenta la reactividad de la serie. El modelo que mejor ajusta los datos experimentales predice que los iones superficiales  $\equiv\text{Fe}^{\text{III}}$  que son unidades de disolución se

transfieren a la solución con velocidades diferentes, según el número de iones  $Fe^{II}$  adyacentes que éstos tengan en la red cristalina.

## Abstract

This work is a systematic study covering the synthesis, characterization and reactivity of a series of transition metal oxides. These are of interest in the materials chemistry area and some of them in the nuclear area. The modulus, solubility conditions and the complexing medium make the information presented in this thesis useful in corrosion studies of oxides in neutral environments, and in the understanding of hydrological cycles of metals.

The chosen dissolution reagent was oxalic acid, due to its combined properties of being a strong acid, a strong chelating agent and, under appropriate conditions, a good reductant. Because of their properties, oxalic acid is an important constituent of many formulations used in chemical cleaning of metal surfaces.

The dissolution behaviour of the selected oxides  $NiO$ ,  $CoO$ ,  $ZnO$  and  $Fe_2O_3$  in the presence of the same dissolution reagent, was studied and the trend in reactivity was established. This trend in the first order was similar to that of ionic radius in the dissolved metal ions ( $l^{-1}$ ).

The corresponding  $pH$ -rate dependence of the oxides  $MFe_2O_4$  (spinel, with  $M = Ni, Co, Zn$ ) was also determined. The correlation between  $\log k_d$  and  $\log K_{sp}$  remained linear and displaced to lower  $k_d$  values. The trend in reactivity seems to be parallel that of electrical conductivity of these semiconductors. Furthermore, the influence of reductants ( $Fe^{II}$ ) and oxidants ( $O_2$ ) was established.

Then, the effect of UV light on the dissolution rate of each oxide was explored. In the very initial stage, light is absorbed essentially by the solid, but once appreciable values of dissolved iron fraction are reached, solution photochemistry dominates the process. The possible correlation between the dissolution behaviour and the position of the minority-carrier, and the reductant and oxidant effects on the photo-dissolution rates were also studied.

At last, the correlation of reactivity with the electronic structure in a series of  $Fe^{II}$  substituted cobalt ferrites was explored. The specific rates increased with the  $Fe^{II}$  content. The results suggest that the transfer of  $Fe^{II}$  controls the dissolution rate, and that the initial transfer of  $Fe^{II}$  accelerates the rate of  $Fe^{II}$  transfer.

# Indice

## I. Disolución térmica de los óxidos binarios de níquel, cobalto, cinc y hierro(III) en presencia de ácido oxálico

1. Introducción.....	1
2. Materiales y Métodos.....	11
2.1. Síntesis de las muestras	
2.2. Caracterización	
2.3. Ensayos de disolución	
2.4. Tratamiento de los datos cinéticos: la ley de velocidad de volumen contráctil	
3. Resultados.....	16
3.1. Caracterización	
3.2. Disolución térmica	
4. Discusión.....	21
4.1. Ley cinética	
4.2. Tendencias de reactividad	
4.2.1. Correlación con la energía reticular de los óxidos	
4.2.2. Correlación con la constante de estabilidad de los complejos oxalatados de los iones $Me^{n+}$	
4.2.3. Correlación con la velocidad de intercambio de agua de los iones metálicos hidratados $Me(OH_2)_6^{n+}$	
5. Conclusiones.....	32
6. Referencias.....	33

## II. Disolución térmica de las ferritas de níquel, cobalto y cinc en presencia de ácido oxálico

1. Introducción.....	37
2. Materiales y Métodos.....	46
2.1. Síntesis de las muestras	
2.2. Caracterización	
2.3. Ensayos de disolución	

2.4. Tratamiento de los datos cinéticos	
2.5. Medición de la conductividad eléctrica por la técnica de impedancia compleja	
2.6. Tratamiento de los datos de impedancia compleja para determinar la conductividad eléctrica	
3. Resultados.....	51
3.1. Caracterización	
3.2. Disolución térmica	
3.3. Disolución térmica en presencia de Fe <sup>2+</sup>	
3.4. Disolución térmica en presencia de O <sub>2</sub>	
3.5. Conductividad eléctrica	
4. Discusión.....	61
4.1. Caracterización	
4.2. Ley cinética	
4.3. Espectros ATR-FTIR de los complejos superficiales oxalatados de las ferritas de níquel y cobalto	
4.4. Naturaleza de la capa del óxido en contacto con la solución	
4.5. Tendencias de reactividad	
4.5.1. Correlación con la energía reticular de los óxidos	
4.5.2. Correlación con la velocidad de intercambio de agua de los iones metálicos hidratados Me(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> <sup>n+</sup>	
4.5.3. Correlación con la conductividad eléctrica de los óxidos	
4.6. Disolución térmica en presencia de Fe <sup>2+</sup>	
4.7. Disolución térmica en presencia de O <sub>2</sub>	
5. Conclusiones.....	79
6. Referencias.....	80

### III. Disolución fotoasistida de los óxidos binarios y ferritas de níquel, cobalto, cinc y de hematita en presencia de ácido oxálico

1. Introducción.....	85
1.1. Estructura electrónica de semiconductores	

1.2. Interfaz semiconductor-electrolito en condiciones de oscuridad	
1.3. Interfaz semiconductor-electrolito en condiciones de iluminación	
1.4. Fotocatálisis heterogénea, fotocorrosión y disolución fotoasistida	
2. Materiales y Métodos.....	95
2.1. Síntesis de las muestras	
2.2. Caracterización	
2.3. Ensayos de disolución	
2.4. Tratamiento de los datos cinéticos	
3. Resultados.....	96
3.1. Disolución fotoasistida de los óxidos binarios y de las ferritas	
3.2. Disolución fotoasistida de las ferritas en presencia de Fe <sup>2+</sup>	
3.3. Disolución fotoasistida de las ferritas en presencia de O <sub>2</sub>	
4. Discusión.....	103
4.1. Disolución fotoasistida de los óxidos binarios y de las ferritas	
4.2. Disolución fotoasistida de las ferritas en presencia de Fe <sup>2+</sup>	
4.3. Disolución fotoasistida de las ferritas en presencia de O <sub>2</sub>	
5. Conclusiones.....	109
6. Referencias.....	111

#### IV. Estructura electrónica y reactividad en una serie de ferritas de cobalto parcialmente sustituidas por Fe<sup>II</sup>

1. Introducción.....	115
2. Materiales y métodos.....	117
2.1. Síntesis de las muestras	
2.2. Caracterización	
2.3. Ensayos de disolución	
2.4. Tratamiento de los datos cinéticos	
3. Resultados.....	119
3.1. Caracterización	
3.2. Disolución térmica	

4. Discusión.....126

4.1. Relación entre la estructura electrónica y la reactividad química

4.1.1. Modelo 1

4.1.2. Modelo 2

4.1.3. Modelo 3

5. Conclusiones.....135

6. Referencias.....136

Conclusiones generales.....139