

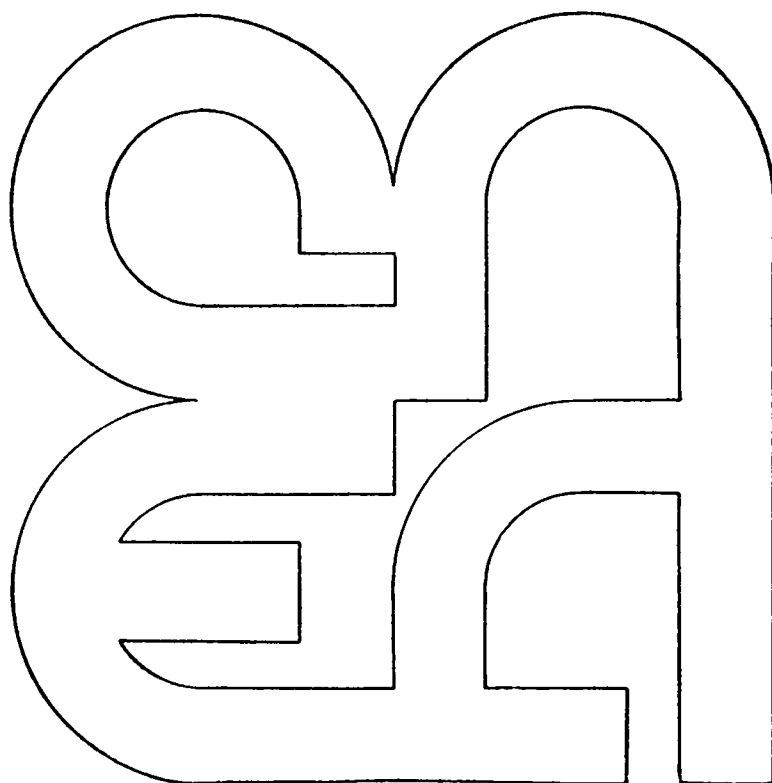
Departamento Química de Reactores

Informe de Actividades
1977 - 1978

Comisión Nacional
de Energía Atómica

Dirección de
Investigación y Desarrollo

Gerencia de
Investigaciones



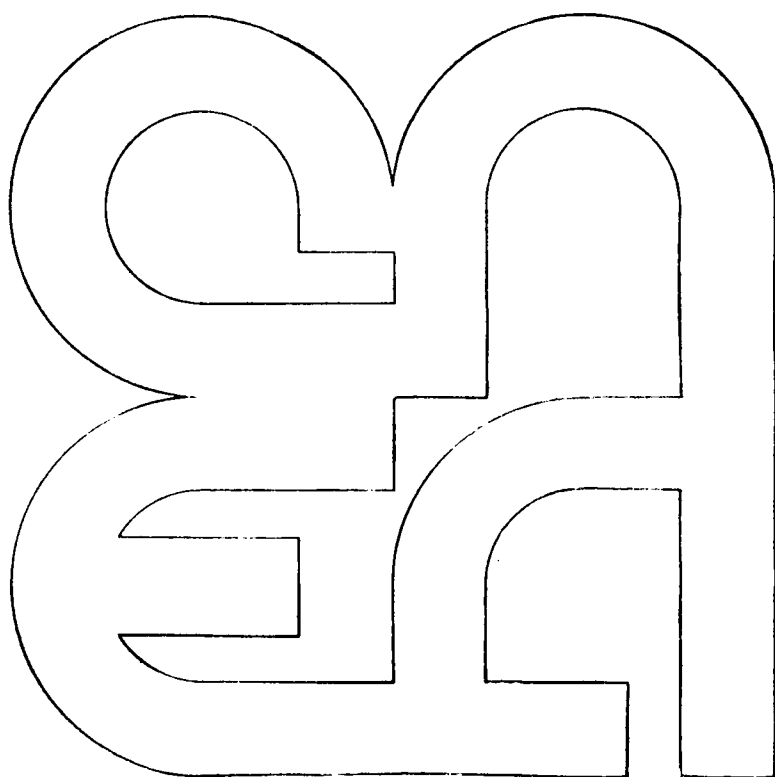
Departamento Química de Reactores

Informe de Actividades
1977 - 1978

Comisión Nacional
de Energía Atómica

Dirección de
Investigación y Desarrollo

Gerencia de
Investigaciones



INTRODUCCION

El Departamento Química de Reactores fue creado el 9 de junio de 1976. Esta actividad que no tenía ningún antecedente en el país se inició con un pequeño grupo de profesionales y técnicos que habían trabajado en temas básicos o aplicados afines.

El objetivo fundamental del Departamento es el de resolver problemas químicos y fisicoquímicos que se presentan en el diseño y en la operación de centrales nucleares. Para alcanzar esta meta fue esencial lograr una masa crítica de personal capacitado. Con este motivo se realizaron numerosos seminarios internos y se participó en diversos cursos para operadores de centrales nucleares que se dictaron en la Central Nuclear en Atucha, en Conferencias y Congresos Nacionales e Internacionales. Asimismo se incorporaron especialistas en diversos campos de la fisicoquímica.

Paralelamente a la capacitación de personal profesional y técnico se encararon problemas concretos de la Central Nuclear en Atucha que permitió no solo demostrar la potenciabilidad del grupo sino también reorientar las investigaciones básicas del Departamento. Esta experiencia demostró que los problemas que surgen en este tipo de instalaciones, debido a su complejidad, requieren para solucionarlos el aporte de quienes operan en ella, los cuales conocen y "sienten" cada rincón de la planta, y de aquellos que realizan investigación orientada, y que sin la existencia de una buena interfase es difícil encontrar soluciones para problemas de planta.

El Departamento en este período ha volcado un gran esfuerzo en tareas de infraestructura tales como montaje y equipamiento de laboratorios para realizar investigaciones básicas orientadas, pues se demostró que éstas eran esenciales no sólo para obtener recursos humanos altamente capacitados sino también para comprender y resolver problemas prácticos que se originan en la operación de las Centrales.

El Departamento Química de Reactores realizó contribuciones al

Proyecto Perú (diseño de laboratorios, equipamiento y entrenamiento de personal) al Circuito Experimental de Alta Presión (colaboró en el diseño de los circuitos QR), al reactor RA-3 (asesoramiento, análisis y estudio del circuito secundario), a la Central Nuclear en Embalse (entrenamiento de personal) y a la Central Nuclear en Atucha (estudios sobre el sistema secundario y primario).

El Departamento, con el fin de lograr los objetivos enunciados anteriormente fue organizado en tres Divisiones a) Control Químico, b) Fisicoquímica del Moderador y Refrigerante, c) Química Bajo Radiación.

La División Control Químico investiga los problemas relacionados al control químico de Centrales Nucleares. Entre ellos debe destacarse el estudio de suspensiones del reactor, el transporte de actividad y los problemas de decontaminación de reactores nucleares. Investiga además, la posibilidad de emplear nuevos aditivos para el control químico y la factibilidad económica de su empleo.

La División Fisicoquímica del Moderador y Refrigerante tiene como objetivo la realización de investigación, desarrollo y servicio orientada a los aspectos fisicoquímicos del medio refrigerante y moderador en reactores nucleares. Esto involucra también el diseño y construcción de circuitos de alta presión y temperatura necesarios en Química de Reactores y de dispositivos para el tratamiento de fluidos en circuitos de refrigeración.

La División Química Bajo Radiación realiza investigación y desarrollo sobre el efecto de las radiaciones sobre los materiales de los diversos sistemas de las centrales nucleares, evaluando los distintos parámetros de los procesos radioinducidos y estudiando los efectos Químicos producidos.

Por sus características interdisciplinarias las misiones señaladas requieren para su cumplimiento la colaboración de especialistas en distintas áreas, que estudian y resuelven aspectos parciales de los problemas. Estos son finalmente integrados en el Departamento, que constituye así una unidad operativa.

No me corresponde a mí evaluar si los logros alcanzados en los

dos años de vida del Departamento son satisfactorios, sólo quiero destacar el esfuerzo volcado por todo el personal en llegar a las metas propuestas y agradecer a la Dirección de Investigación y Desarrollo y a la Gerencia de Investigaciones quienes creyeron en esta experiencia novedosa, a la Dirección de Centrales Nucleares, especialmente al personal de la Central Nuclear en Atucha por la colaboración prestada en todo nivel para que nuestro trabajo resultara fructífero, a la Gerencia de Desarrollo, al Departamento de Física (Gerencia de Investigaciones), al Departamento de Química (Gerencia de Procesos Químicos), a la Universidad de Buenos Aires y a la Universidad de La Plata quienes colaboran con nosotros en diversos proyectos; y muy especialmente a la Dra. Sara Liberman, nuestro "editor en jefe" ya que sin su esfuerzo y dedicación no hubiera sido posible que estas memorias salieran a la luz.

A.J.G. Maroto
Jefe de Departamento

RESUMEN

En este informe está sintetizada la actividad del Departamento de Química de Reactores desde su iniciación hasta la fecha. Los trabajos que se han realizado durante este período, caracterizado por la incorporación de profesionales provenientes de diversas disciplinas de la actividad científica, pueden agruparse en dos capítulos generales: el relacionado primordialmente a temas de investigación básica orientada y el vinculado con asesoramientos y prestación de servicios. El carácter interdisciplinario con que se encara el trabajo en las Divisiones, no permite precisar un límite entre los proyectos desarrollados por cada una de ellas.

Los temas involucrados en el primer capítulo incluyen fundamentalmente aspectos de química de coloides, óxidos, fisicoquímica de soluciones, cinética orgánica e inorgánica y de química de radiación. La segunda parte abarca principalmente los trabajos realizados por requerimiento de la Central Nuclear Atucha, el reactor RA-3 y el Proyecto Perú.

El criterio adoptado en la elaboración de este informe ha sido el de incluir solamente aquellos proyectos que han sido concluidos y que han dado lugar a publicaciones o a presentaciones en Congresos, pudiendo encontrarse en el Apéndice las referencias correspondientes.

Deseo agradecer profundamente la colaboración de los autores en la redacción de los trabajos, al Dr. R. Cabrini por su decidido apoyo para la realización de este resumen de actividades, a la Sra. Susana Steiner por su entusiasmo y dedicación durante la preparación del manuscrito y al Sr. A. Binda por haber aportado su valiosa experiencia durante la elaboración e impresión del mismo.

Sara Liberman
Enero 1979.

INDICE

INVESTIGACION BASICA ORIENTADA

	página
1 Deposición de partículas de óxidos metálicos sobre superficies. Modelo de interacciones de dobles capas.....	1
2 Influencia del medio en la estabilidad de coloides. Alcances de la teoría de DLVO en sistemas monodispersos.....	8
3 Estudio electroquímico de suspensiones de óxidos I. Dióxido de uranio en alcoholes.....	14
4 Estudios comparativos de polvos de UO_2	18
5 Estudio Mossbauer del comportamiento de los productos sintéticos de corrosión de los reactores nucleares.....	26
6 Disolución de óxidos de hierro. Parte I. Disolución de magnetita en ácido tioglicólico.....	29
7 Efecto de los polielectrolitos en la cinética de reacciones iónicas. Descomposición del 2-4, dinitrofenilfosfato en soluciones policatiónicas....	35
8 Aspectos generales del efecto de los polielectrolitos en la cinética de reacciones iónicas.....	39
9 Interacciones entre macroiones e iones móviles en solución: efecto de polielectrolito.....	44
10 Transporte de electrolito en membranas de poliestiren-sulfonato-cloruro de polivinilo.....	53
11 Cinética de la sustitución de mono-N-óxido de pirazina e isoniácida sobre acuopenta aminorrutenio (II).....	58

12	Preparación y propiedades de pentaciano (isonicotinohidracida)ferrato (II) trisódico hexahidrato y la cinética de sus reacciones de sustitución.....	63
13	Interacciones soluto-agua en la acuación de iones pentacianoligandoferrato (II) a diversos pH.	70
14	Influencia de las interacciones ligando-agua en la acuación de los iones pentaciano(amina)ferrato (II).....	77
15	Un método de valoración de isoniácida.....	83
16	Efectos de solvatación en la cinética de intercambio de diaminas en pentaciano (α -w diamina)ferratos (II).....	89
17	Reacciones del ion acuopentacianoferrato (II) en solución acuosa.....	95
18	El mecanismo de las reacciones de pentacianonitrosilferrato (II) con amoníaco y etilendiamina....	102
19	Cinética de formación y constantes de estabilidad de complejos del tipo amino-pentacianoferrato (II).	107
20	La estructura cristalina y molecular del nitroprusiato de estroncio dihidrato.....	109
21	Investigación de los radicales libres inducidos por radiación en el polietileno.....	115
22	Solubilidad de gases nobles en agua.....	126
23	Equilibrio de fases en la zona crítica de mezclas binarias de amoníaco con etileno y con propileno.	130
24	Propiedades electroquímicas de recubrimientos de epoxi bituminoso y su poder protector.....	135
25	Permabilidad de las películas de epoxi bituminoso.	140
26	Ensayo electroquímico acelerado del poder protector de pinturas ricas en polvo de cinc.....	147

27.	<i>Polimerización por radiación de diversos sistemas monoméricos en hormigones livianos.....</i>	152
28	<i>Procedimiento para la eliminación de productos de fisión de soluciones de uranio irradiado...</i>	159

ASESORAMIENTOS Y SERVICIOS

29	<i>Estudio experimental del efecto de amoníaco en el tratamiento de bajo fosfato.....</i>	163
30	<i>Influencia de parámetros operacionales en el comportamiento de los filtros mecánicos del circuito primario de la Central Nuclear Atucha.....</i>	170
31	<i>Estudio sobre los productos de corrosión del circuito primario de la Central Nuclear en Atucha. Parte I: Caracterización.....</i>	180
32	<i>Estudio sobre los productos de corrosión del circuito primario de la Central Nuclear en Atucha. Parte II. Comportamiento en arranque y parada de la C.N.A.....</i>	188
33	<i>Análisis de los depósitos de los sellos de las bombas principales (QF) de la Central Nuclear Atucha.....</i>	194
34	<i>Control de productos de degradación de resinas en el circuito primario de centrales nucleares.....</i>	202
35	<i>Determinaciones de concentración absoluta de Crud en el circuito primario de la Central Nuclear Atucha.....</i>	208
36	<i>Determinaciones de trazas de circonio.....</i>	213
37	<i>Comportamiento del plástico utilizado como aglutinante en el almacenamiento de los desechos radiactivos de la Central Nuclear Atucha.....</i>	214

38	Determinación de O y N en helio por cromatografía gaseosa.....	224
39	Dosimetría química de neutrones térmicos.....	232
40	Determinación del perfil de quemado de los elementos combustibles de la Central Nuclear Atucha.	244
41	Estudio químico y termodinámico del sistema secundario del reactor RA-3.....	250
42	Determinación del aislante adecuado para las cámaras de ionización del reactor peruano de potencia cero. (RP-0).....	258
43	Informe progresivo del estudio sobre hormigón-polímero obtenido por irradiación.....	263
44	Posibilidades de los materiales madera-polímero obtenidos por irradiación.....	274
45	Estudio de la factibilidad técnica-económica del endurecimiento artificial de maderas y aglomerados.....	282

APENDICE

PERSONAL DEL DEPARTAMENTO QUIMICA DE REACTORES...	291
---	-----

PUBLICACIONES DEL DEPARTAMENTO QUIMICA DE REACTORES.	293
--	-----

INVESTIGACION BASICA ORIENTADA

1. DEPOSICION DE PARTICULAS DE OXIDOS METALICOS SOBRE SUPERFICIES. MODELO DE INTERACCIONES DE DOBLES CAPAS.

S.I. Passaggio, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto.

Introducción

Uno de los problemas importantes que se presentan durante la operación de los reactores nucleares de potencia es la presencia de campos de radiación permanentes en distintas partes de los mismos. Estos son originados principalmente por isótopos de cobalto asociados a los productos de corrosión que se encuentran en todo el sistema primario y que son activados al pasar por el núcleo del reactor y principalmente al depositarse y permanecer por un tiempo sobre las vainas de los elementos combustibles.

Existen diversos modelos para tratar de comprender la influencia de las diferentes variables operacionales sobre el crecimiento de los campos de radiación en los reactores. Dichos modelos implican en general el conocimiento de distintos procesos, de cuya interrelación surgen los modos de evolución temporal de los campos radioactivos.

En particular, una de las etapas clave en cualquier modelo de transporte es la deposición de partículas sobre las vainas de los elementos combustibles. Se ha encontrado que la velocidad de producción de cobalto-60 en un reactor, es proporcional al espesor del depósito de productos de corrosión que se halla sobre la vaina y la concentración de cobalto-59. También depende del área total de los elementos combustibles expuesta al refrigerante, pero ésta es esencialmente constante por unidad de potencia, por lo que:

Producción de ^{60}Co (Ci/MWd) $\propto$ espesor del depósito $\times$ fracción de Co.

Es por lo tanto importante poseer un modelo que pueda explicar satisfac-

toriamente la influencia de los parámetros operacionales sobre la deposición de los productos de corrosión en los elementos combustibles, tal cual ha sido observada en planta, para poder minimizar el espesor del depósito.

En el presente trabajo se postula un modelo de depósito basado en la interacción partícula-vaina (o partícula-elemento estructural) según la teoría de DLVO de interacción de dobles capas eléctricas sumada a las fuerzas del tipo London-Van der Waals. Se presentan los resultados de los cálculos obtenidos en base a ese modelo y su aplicabilidad a planta.

Información existente recogida en planta

La naturaleza de los depósitos formados sobre los elementos combustibles señala en general la presencia de óxidos de hierro, en particular magnetita, cuando los reactores operan en condiciones reductoras. El espesor de estos depósitos varía de un reactor a otro y aún dentro del mismo reactor, así por ejemplo, en los comienzos del funcionamiento de Douglas Point, llegaron a obtenerse densidades de 2g/m^2 ; en Obrigheim se encontró en particular una influencia del pH sobre el espesor de los depósitos, los que en ciertas condiciones alcanzaron valores de hasta 80g/m^2 ¹.

En general se acepta que estos depósitos se forman sobre una capa de óxido de zirconio originado en la corrosión del Zircaloy.

Modelo de deposición de partículas sobre superficies

En contacto con agua, las partículas de magnetita adquieren una carga cuyo signo y magnitud está gobernada por la concentración de protones en el medio, desarrollándose una doble capa eléctrica, formada por las cargas superficiales del óxido y por los contraiones distribuidos difusamente en la solución. El potencial eléctrico de la interfase, ψ_0 , puede determinarse en primera aproximación a través de las propiedades electrocinéticas de las partículas, como ser la movilidad electroforética.

En la Tabla 1 se resumen los datos encontrados en la literatura para el caso de la magnetita, tomados de los datos de Tewari² y de Kim y col.³. Pueden advertirse discrepancias entre ambas mediciones; en la actualidad en nuestros laboratorios se están llevando a cabo mediciones con el objeto de disponer de datos más confiables para los cálculos. En el presente trabajo se emplearon los datos de Kim ya que estos fueron obtenidos en condiciones más similares a las de interés para el presente problema.

En la Tabla 2 se presenta la información disponible para el dióxido de zirconio ².

Tabla 1.- Movilidad electroforética de magnetita³.

pH	$10^{-8} \text{ m}^2/\text{v seg.}$
4	2,8
5	2,2
6	1,0
6,5	0,0
7	-1,9
8	-4,0
9	-4,4
10	-4,5

Tabla 2.- Movilidad electroforética de dióxido de zirconio².

pH	$10^{-8} \text{ m}^2/\text{v seg.}$
4	2,1
5	4,0
6	3,3
6,5	3,0
7	0,3
8	-1,3
9	-2,2
10	-3.0

En el caso que nos interesa, es razonable suponer que durante el acercamiento de la partícula a la pared, los potenciales permanecen constantes, dado que los mismos quedan determinados por la concentración de iones determinantes del potencial. En estas condiciones la carga de la superficie y de las partículas se va adaptando en cada momento al acercamiento. La interacción entre ambas dobles capas da lugar habitualmente a una repulsión, pero a distancias muy pequeñas esta re-

pulsión disminuye notablemente pudiendo llegar a invertirse el signo. Cuantitativamente el valor de la energía potencial V_r de interacción entre ambas dobles capas puede calcularse mediante la ecuación de Hogg y col.⁴ obtenida para el caso de partículas de diferente radio. En nuestro caso (plano-esfera) esta expresión se reduce a:

$$V_r = (\epsilon a/4) (\psi_{o1}^2 + \psi_{o2}^2) \{ [(2 \psi_{o1} \cdot \psi_{o2}) / (\psi_{o1}^2 + \psi_{o2}^2)] \ln [(1 + e^{-\kappa H}) / (1 - e^{-\kappa H})] + \ln (1 - e^{-2\kappa H}) \}$$

donde a = radio de la partícula, ϵ = constante dieléctrica del medio, H = distancia pared-partícula, $1/\kappa$ = espesor de la doble capa, ψ_{o1} y ψ_{o2} = potenciales eléctricos en la superficie de la pared y de la partícula respectivamente.

Esta ecuación es compatible con otras presentadas para geometrías diferentes.

A través de la dependencia de los potenciales ψ_o con el pH, el valor de V_r se hace también muy sensible a este parámetro. El pH también influye indirectamente sobre el valor calculado, a través de la variación del parámetro κ a medida que varía la concentración iónica total.

La energía potencial de atracción fue calculada mediante la siguiente expresión⁵:

$$V_a = A \left(\frac{1}{6} \ln \frac{h + 2a}{h} - \frac{1}{3} \frac{a}{h} \frac{h + a}{h + 2a} \right)$$

donde A es la constante de Hamaker. En el caso de interacción atractiva, los valores calculados resultan altamente sensibles a la constante de Hamaker, A . Para ilustrar los datos obtenidos, y ante la incerteza del valor más adecuado para A_{123} , se presentan los resultados para valores

de A en el rango de 5×10^{-14} erg. hasta 5×10^{-12} erg. Siguiendo el método aproximado propuesto por Fowkes⁶, el valor más adecuado para nuestro sistema resulta ser $A = 1,3 \times 10^{-12}$ erg.

La energía total se calcula por la suma de las expresiones V_r y V_a . Las curvas de energía potencial en función de la distancia H , se presentan en las Figuras 1 a 4. En ellas se ilustra sucesivamente la influencia del pH, del tamaño de partícula y del valor de la constante de Hamaker.

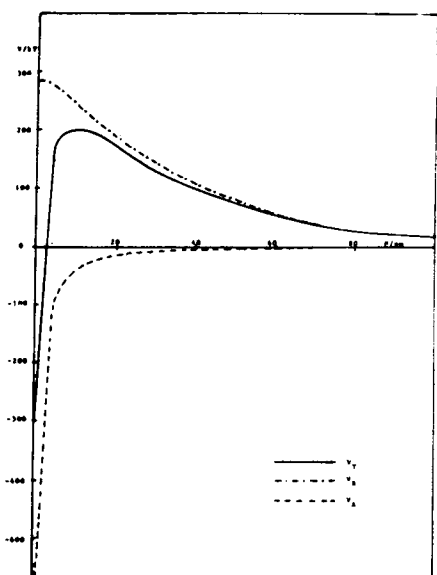


Figura 1.- V versus h para
pH = 4.

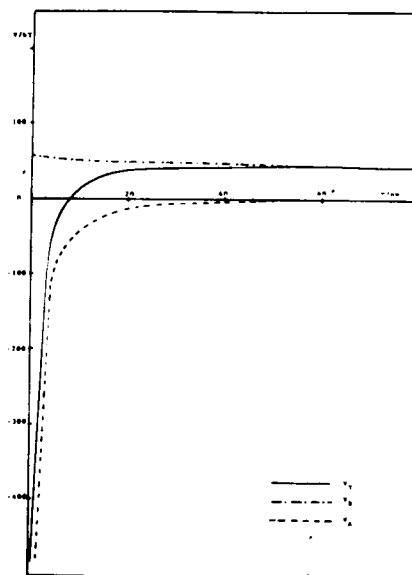


Figura 2.- V versus h para
pH = 6.

En particular es importante destacar el carácter atractivo a cualquier distancia que surge en un estrecho intervalo de pH alrededor de 6,5 y que es debido a que en ese entorno los potenciales ψ_0 de la magnetita y del dióxido de zirconio tienen signos opuestos. En esa zona de pH, aún fuera de los márgenes donde los ψ_0 tienen valores opuestos, la

componente atractiva en general predomina debido a los valores pequeños de los potenciales.

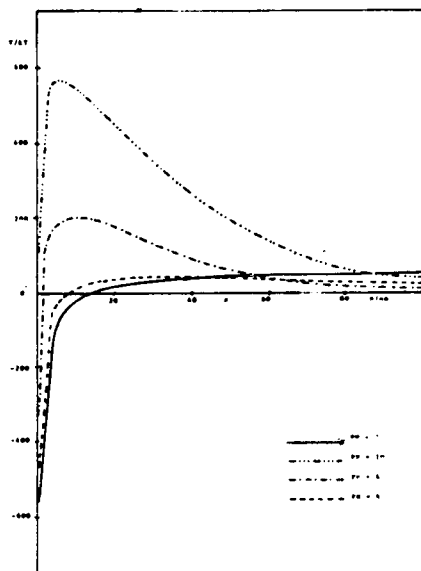


Figura 3.- V versus h para distintos valores de pH.

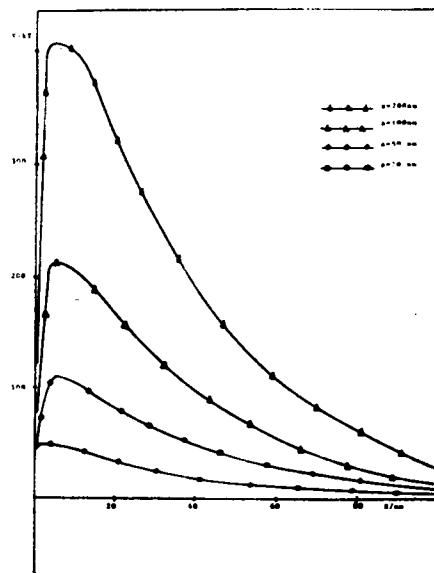


Figura 4.- V versus h para distintos valores de a.

En nuestro modelo, postulamos que el depósito estará gobernado por el valor de V_T , energía potencial, a una cierta distancia, que podemos fijar en el entorno de 10 a 20 A. Las Figuras 5 y 6 muestran cómo varía V_T con el pH a distancias prefijadas. Puede advertirse que la zona de pH próxima a 10 es la más favorable para impedir la acumulación de depósitos sobre los elementos combustibles y en cambio a pH = 8 la interacción se vuelve fuertemente atractiva. En nuestra interpretación este modelo da cuenta adecuada de las observaciones hechas en distintas centrales y presenta un argumento más en favor de las ventajas del medio alcalino en el refrigerante.

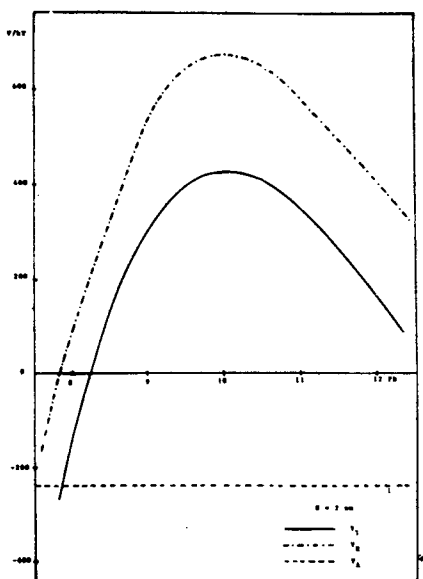


Figura 5.- V versus pH para
h = 1,5 nm.

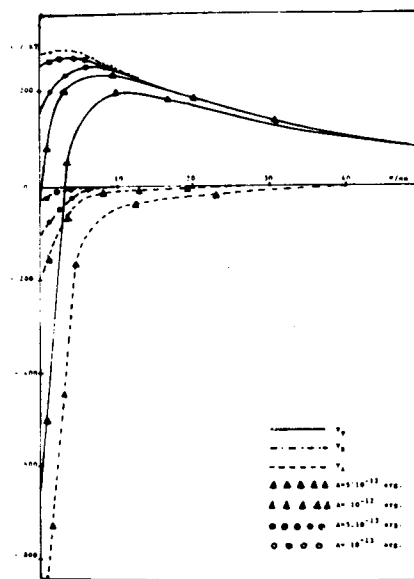


Figura 6.- V versus h para distin-
tos valores de A.

1. Activity Transport in Candu, AECL-5113.
2. P.H. Tewari, R.H. Tuxworth, W. Lee, AECL-4482.
3. I. Iwasaki, S.R.B. Cook, Y.S. Kim, Trans. AIME, 223, 113 (1962).
4. R. Hogg, T.W. Healy, D.W. Fuerstenau, Trans. Far. Soc., 62, 1639 (1966).
5. H.C. Hamaker. Physica, 4, 1058 (1937).
6. F.M. Fowkes. Industrial And Eng. Chem., 56, 40 (1964).

✓
2.

INFLUENCIA DEL MEDIO EN LA ESTABILIDAD DE COLOIDES. ALCANCES DE LA TEORIA DE DLVO EN SISTEMAS MONODIS- PERSOS.

R. Fernández Prini, S.J. Liberman y A.J.G. Maroto.

A pesar que las dispersiones en medio no-acuoso son de gran importancia práctica, muy pocos son los trabajos que existen en la literatura sobre este tema. Esto se debe fundamentalmente a que los sistemas prácticos son muy complejos y poco definidos, lo que hace difícil la interpretación del comportamiento macroscópico en términos de las leyes fundamentales de la ciencia coloidal.

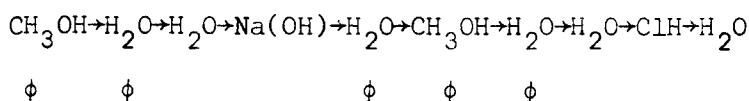
En general se han utilizado con este fin sistemas no muy bien definidos y en muchos casos técnicas experimentales de poca reproducibilidad.

En este trabajo se empleó un sistema coloidal esférico mono disperso de látex y la concentración crítica de floculación se obtuvo a partir de mediciones cinéticas de gran reproducibilidad.

Para soles en medio no-acuoso, de acuerdo a la teoría de DLVO,¹ deberá esperarse que la constante dieléctrica del medio fuera el factor predominante ya que predice una variación de la concentración crítica de floculación con el cubo de la constante dieléctrica.

Experimental

En todos los casos las drogas utilizadas fueron de grado analítico. El latex monodisperso (poliestireno) fue proporcionado por Dcw Chemicals, habiéndose acondicionado por tratamiento con resinas aniónicas y catiónicas previamente purificadas según el método siguiente:



Donde ϕ : 85°C

La limpieza de las resinas se controló por medición del espectro UV del solvente a 224 nm. La eliminación de impurezas de la superficie del látex se determinó por titulación conductimétrica con hidróxido de sodio.

Las suspensiones de látex en alcohol se prepararon por dilución a partir de una suspensión acuosa concentrada y posterior diálisis contra el alcohol hasta lograr una concentración de agua menor que 20 ppm.

El tamaño de partícula se determinó por dispersión de luz aplicando la teoría de Mie², habiéndose obtenido un valor de 227 ± 2 nm, el cual concuerda dentro del 3% con el obtenido por microscopía electrónica.

Las determinaciones de movilidad electroforética se hicieron empleando un zetameter.

La cinética de floculación relativa de las suspensiones se determinó en base a mediciones de turbidez a 409, 4 nm con un espectrofotómetro Beckman DK-2 en agua, metanol, etanol y propanol a 25°C, en función de la concentración de cloruro de magnesio. El agregado de electrolito se realizó en la celda del espectrofotómetro mediante un dispositivo de tipo pistón que permitió una homogeneidad instantánea del sistema.

Resultados

Para determinar la estabilidad de la suspensión se supone que la floculación es un proceso bimolecular y se determina la relación de estabilidad (W) teniendo en cuenta la teoría de Mie².

W se define como $W = k_0/k$; donde k_0 es la constante de velocidad para la floculación rápida (fuerza nula de repulsión entre las partículas) y k es la constante para la floculación lenta (barrera de potencial entre partículas).

Para calcular W se elige un valor de turbidez constante en

el cual la concentración de partículas individuales no haya disminuido más de un 5% del inicial y se obtiene $W=t_t/t_o$, donde t_t y t_o son los tiempos en los que se alcanza dicha turbidez para la concentración considerada y para las suspensiones con concentraciones superiores a la crítica de floculación respectivamente.

En la Figura 1 se representa el Log W calculado de acuerdo al procedimiento descrito en función del logaritmo de la concentración del cloruro de magnesio, en distintos solventes. Indicándose en algunos casos el valor del potencial Zeta (P.Z.) calculado a partir de la movilidad electroforética.

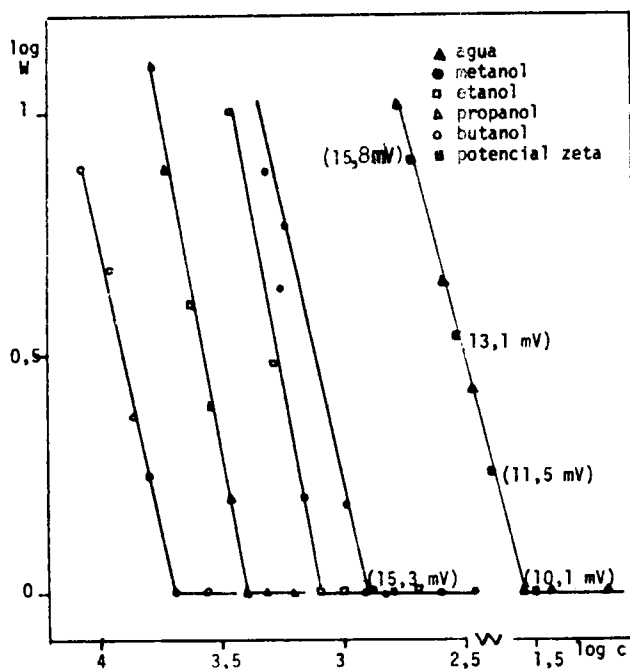


Figura 1.- Estabilidad de suspensiones de latex, en distintos medios, en función de la concentración de cloruro de magnesio.

Las concentraciones críticas de floculación (c_c) se determi-

naron a partir de la Figura 1 extrapolando para cada solvente las rectas hasta su punto de intercepción. El error en estos valores es del 5%.

Discusión

De acuerdo a la teoría de DLVO la energía de interacción V_T entre las partículas en suspensión es $V_T = V_A + V_R$, donde V_A corresponde a la atracción y V_R la repulsión.

Teniendo en cuenta esta teoría Reerink y Overbeek³ encontraron una relación lineal entre el Log W y Log c, cuya pendiente está dada a 25°C por:

$$d\text{Log}W/d\text{Log} c = -2,79 \cdot 10^5 \epsilon \gamma^2 \cdot a/v^2 \quad (1)$$

donde v es la valencia del contraión, a el radio de la partícula, ϵ la constante dieléctrica del medio y γ está definida por:

$$\gamma = [\exp(v\psi/k_B T) - 1] / [\exp(v\psi/k_B T) + 1] \quad (2)$$

donde ψ es el potencial en el plano de Stern y k_B la constante de Boltzmann.

La Figura 1 muestra la dependencia lineal encontrada para todos los solventes utilizados lo cual verifica la predicción de R-0³. La pendiente de cada recta determina el valor de ψ que muestra la Tabla 1. Se observa un aumento de ψ con la disminución de ϵ de acuerdo con las predicciones teóricas.

Se puede observar que el P.Z. para las c_c en agua y metanol coincide con ψ para dichos solventes como lo indicaron Ottewill y Shaw⁴.

Para $c = c_c$, $V_T = 0$ y $dV_T/dr = 0$ (r = distancia entre partículas), en consecuencia

$$c_c = 2,47 \cdot 10^{-28} \epsilon^3 \gamma^4 / A^2 v^6 \quad (a \ 25^\circ\text{C}) \quad (3)$$

Tabla 1.- Influencia del solvente en la estabilidad de suspensiones de latex monodisperso.

SOLVENTE	c_c (mol/l)	dLogW/dlog c	ψ (mV)	$c_c/\epsilon^3 \times 10^8$	A $\times 10^{14}$ (erg)
agua	$2,7 \times 10^{-2}$	2,0	9,2	$5,6 \pm 0,3$	1,7
metanol	$1,3 \times 10^{-3}$	2,5	16,4	$3,6 \pm 0,2$	6,4
etanol	8×10^{-4}	2,3	18,4	$5,6 \pm 0,3$	6,5
propanol	4×10^{-4}	2,6	21,5	$4,9 \pm 0,2$	9,2
butanol	3×10^{-4}	2,6	24,1	$5,3 \pm 0,3$	9,9

Donde A es la constnate de Hamaker, que figura en la Tabla 1 calculada por combinación de las ecuaciones (1) y (3). Para agua el valor encontrado coincide con el rango $1-11 \times 10^{-14}$ erg dado en la bibliografía⁵. Lamentablemente no existe información para los valores en los demás solventes lo cual no permite corroborar la teoría en estos caso. Los valores experimentales de c_c/ϵ^3 que figuran en la Tabla 1 muestran constancia en todos los casos con excepción del metanol. Este resultado indica una fuerte dependencia de la estabilidad con ϵ , lo cual permitiría hacer predicciones respecto del comportamiento en otro tipo de solventes.

Conclusiones

Se encontró

- 1.- Una dependencia lineal entre el Log W y log c de acuerdo con las predicciones teóricas.
- 2.- Para las concentraciones críticas, buena coincidencia entre ψ y P.Z.
- 3.- La constante de Hamaker calculada para el agua coincide con los valores dados en la bibliografía.
- 4.- Una dependencia cúbica de la concentración crítica con la constante dieléctrica del solvente.

1. B.V.Deryaguin y L.Landau. Acta Physichchim. URSS, 14, (1941) 633

- Verwey y Overbeek. Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. Elsevier, Amsterdam (1948).
2. Mie: Ann. Physik. 15, 377 (1908).
 3. Reerink y Overbeek. Disc. Faraday Soc., 18, 74 (1954).
 4. Ottewill y Shaw. Disc. Faraday Soc., 42, 65 (1966).
 5. Maroto y col. Rep. III Van't Hoff Lab., (1970).

3. ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE SUSPENSIONES DE OXIDOS I. DIOXIDO DE URANIO EN ALCOHOLES.

M. Villegas*, A.Regazzoni, M.A. Blesa y A.J.G.Maroto.

En este trabajo se estudia el comportamiento electroquímico de suspensiones de UO_2 en una serie de alcoholes alifáticos con la finalidad de establecer la carga de las partículas e interpretar las interacciones entre el óxido y el medio.

El dióxido de uranio, es el mismo que se empleó en un trabajo anterior¹, el radio promedio de sus partículas es de 100 nm (determinado por microscopía electrónica). Previo a su empleo fue secado cuidadosamente según técnicas usuales. Los alcoholes fueron también secados rigurosamente para evitar las complicaciones que introduce la presencia de agua².

Las suspensiones fueron preparadas en una cámara seca en atmósfera de nitrógeno. La movilidad electroforética fue determinada mediante un equipo comercial de microelectroforesis (Zetameter). El gradiente de potencial aplicado fue del orden de los 70 V/cm. La movilidad electroforética fue calculada de un promedio de 40 pares de lecturas, que se realizaron en la posición de la celda donde la velocidad electroosmótica es nula.

Para el cálculo del potencial Zeta de las partículas de UO_2 suspendidas en los distintos alcoholes, se siguió el tratamiento de Wiersema³. En la Figura 1 se ilustran los valores del potencial Zeta en función del número de átomos de carbono. Puede apreciarse que el potencial Zeta cambia de negativo a positivo, tomando un valor nulo en el hexanol.

* Tecnología del Plutonio, C.N.E.A.

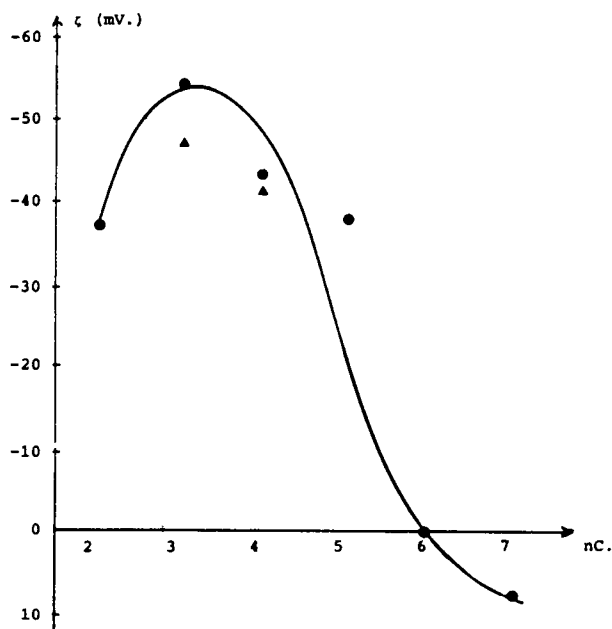


Figura 1.- Potencial Zeta de las partículas de UO_2 en función del número de átomos de carbono del alcohol.

O - Alcohol lineal

Δ - Alcohol ramificado.

En la Tabla 1 se muestra la densidad superficial de carga, calculada según el método propuesto por Lyklema⁴, considerando que el potencial Zeta en estas condiciones, es igual al potencial superficial.

Los resultados presentados en la Tabla 1 se interpretan sobre la base de la interacción ácido-base entre la superficie y los solventes:

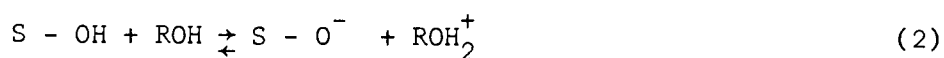
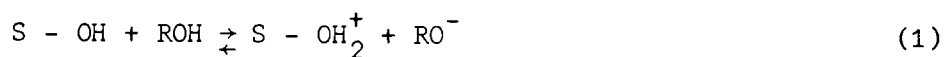


Tabla 1.- Parámetros electrocinéticos de UO_2 en diversos alcoholes

alcohol	η (cp.)	ϵ	ζ (mV.)	σ ($e_0/10^4 \text{ nm}^2$)
Etanol	1,083	24,9	-37,44	5,18
Propanol	1,991	21,1	-55,21	6,47
Butanol	2,577	17,8	-43,20	4,27
Pentanol	4,265	15,2	-38,13	3,22
Hexanol	4,370	13,3	0,00	0,00
Heptanol	5,680	11,5	8,40	0,53
Isopropanol	2,036	18,3	-47,53	4,83
Isobutanol	3,380	18,2	-41,20	4,17

En los alcoholes de menor longitud de cadena, predomina la reacción (2), como lo evidencia la Tabla 1. La tendencia general de disminución de carga (en valor absoluto) al aumentar la longitud de la cadena, así como los bajos valores absolutos de la densidad superficial de carga, están de acuerdo con lo esperado para estos solventes.

Resulta muy notable la inversión observada en el sentido de migración del óxido suspendido en heptanol, claramente observable en el microscopio electroforético. No es posible arriegar una explicación completamente satisfactoria de este fenómeno, pero el mismo debe resultar de la inversión relativa de la importancia de las reacciones (1) y (2) al pasar al heptanol.

La forma de la curva del potencial Zeta en función del número de átomos de carbono, sugiere que otros óxidos pudieran presentar comportamiento análogo, teniendo cada óxido un "alcohol equivalente" en el cual su movilidad es nula.

1. A.J.G. Maroto, Anales Asoc.Quím.Arg., 58, 187 (1970).
2. A.J.G. Maroto y O. Griot, Acta Científ., 3, 15 (1970).
3. P.H.Wiersema, L.A. Loeb y J.Th.G.Overbeek, J. Colloid and Interface Sci., 22, 78 (1966).
4. J. Lyklema, Advan.Colloid and Interface Sci., 2, 65 (1968).

4. ESTUDIOS COMPARATIVOS DE POLVOS DE UO_2 .

H. Alzabet*, J.A. Barbero, A. Gladchtein*, M. Villagas* y O. Cristallini*.

Introducción

La fabricación de elementos combustibles con óxido de uranio origina residuos a lo largo de las distintas etapas del proceso. El alto valor económico de estos hace necesario un estudio de la forma de reintegrarlos en la línea principal sin alterar las variables prefijadas en el procesc.

Las propiedades del polvo de UO_2 están determinadas por el proceso de fabricación del ADU y su tratamiento térmico a UO_2 ¹. Se trata entonces de establecer un vínculo entre las propiedades fisicoquímicas del material y su sinterabilidad.

Se eligen cinco polvos de UO_2 de distinta procedencia de fabricación (Belga, Cicaf, El Dorado, Nukem, Ukaea) lo cual garantiza propiedades fisicoquímicas diferentes. Considerando la complejidad del mecanismo de sintetizado, es conveniente separar las variables tecnológicas (condiciones de prensado; atmósfera, ciclotérmico y temperatura final de sinterizado, entre otras), tomando para éstas un único valor.

Experimental

a) Variables tecnológicas fijadas.

Prensado.

Aproximadamente 1 gr. de polvo, sin ligante ni lubricante de matriz. Prensado manual en frío con una $P_{\text{Máx}} = 2900 \text{ Kg/cm}^2$ durante 1 minuto. Pastillas de $\phi = 7 \text{ mm}$ y $h \approx 4 \text{ mm}$.

Sinterizado a alta temperatura.

* Departamento Combustibles Nucleares, Gerencia de Desarrollo, C.N.E.A.

Atmósfera de H_2 puro. Ciclo térmico ~ 400°C/hora con una temperatura máxima de 1670°C durante 90 minutos.

Sinterizado a baja temperatura.

Atmósfera de Ar-8% H_2 . Ciclo térmico ~ 400°C/hora con plateau (30'-60') y saltos térmicos cada 30-40°C a partir del momento de comenzar el sinterizado y hasta 1050°C aproximadamente. Se sigue la cinética de sinterización por dilatometría.

b) Propiedades medidas

Area específica superficial

Se mide por adsorción de N_2 en una mezcla de N_2 -He utilizando isothermas B.E.T.

Relación oxígeno/metal

Se utilizan métodos químicos húmedos convencionales (espectrofotometría) y se corrobora con datos de variación de peso de la termogravimetría de oxidación a U_3O_8 .

Distribución de tamaño de partículas.

El polvo, suspendido en un fluido adecuado, se coloca adentro de una celda que es expuesta a un haz de rayos X. Un cómputo automático de la variación de densidad óptica de la suspensión con el tiempo provee la información buscada. El tipo de suspensión fue por agitación y/o ultrasonido.

Termogravimetría en aire.

Análisis termogravimétricos con una balanza electromagnética acoplada a un registrador.

Las muestras de UO_{2+x} fueron oxidadas en aire a U_3O_8 elevando la temperatura con un horno adosado a la balanza, con un ciclotérmico de 100°C/hora aproximadamente.

Disolución de UO_{2+x} en NO_3H .

Por medio de un sencillo aparato de tensidimetría, se determina

el tiempo que demora en disolverse 0,7 gr de UO_{2+x} en NO_3H , 1:1, a 30°C.

Cinética de sinterizado hasta 1050°C.

Se utiliza un dilatómetro² construido en cuarzo cuya precisión se estima en $\pm 4 \mu m$ y sensibilidad en $\pm 2 \mu m$.

El calentamiento se hace por medio de un horno eléctrico de tubo, convencional. Para el control de temperatura se utiliza el circuito básico de un regulador termoeléctrico proporcional³ al que se acopla un sistema automático programable diseñado para comandar la operación de todo el sistema. El instrumento se acopla a un registrador de cuyos gráficos de sinterizado se pueden extraer datos como energía de activación del proceso y temperaturas a las cuales comienza el primer estado de sinterizado para los diferentes polvos.

Resultados y discusión

a) Correlación de propiedades fisicoquímicas entre sí.

De la Tabla 1 se pueden extraer las siguientes relaciones:

Area-O/M.

Se puede ver que existe una relación lineal entre la razón O/M y el área de pendiente positiva. Esto se debe a que polvos de mayor área como el NUKEM Pu luego de un prolongado tiempo de almacenamiento (3 o 4 años), incrementan su estequiometría hasta casi 2,33. O sea que el polvo manifiesta gran reactividad en la oxidación por el oxígeno atmosférico. Esto es justamente debido a que la oxidación es una reacción controlada por el área del UO_2 .

Area-Tiempo de oxidación a U_3O_7 -O/M.

Se puede observar una buena correlación entre el área y el primer salto de oxidación de UO_{2+x} a U_3O_7 dado por los termogramas. A mayor estequiometría inicial y mayor área, corresponde un menor tiempo de oxidación a U_3O_7 y viceversa.

Evidentemente el área es una propiedad que facilita la oxidación

del material

Tabla 1.- Propiedades fisicoquímicas de polvos de UO_{2+x} de diferente procedencia.

	AREA (m^2/gr)	O/M	TIEMPO DE OXIDACION A U_3O_7 (seg.)	TIEMPO DE DISOLUCION en NO_3H . (seg.)	O/M/AREA (m^2/gr) ⁻¹
BELGA	3,29	2,20	52	88	0,67
-CICAF	2,69	2,18	60	120	0,81
EL DORADO	5,21	2,28	44	70	0,44
NUKEM Pu	6,14	2,33	28	48	0,38
NUKEM	5,00	2,29	44	64	0,46
UKAEA	2,57	2,16	60	120	0,84

Area-Tiempo de disolución en NO_3H -O/M.

Polvos de mayor área y mayor estequiometría necesitan menor tiempo de disolución en NO_3H . El polvo se manifiesta más reactivo porque hay más superficie para que tenga lugar la reacción de disolución; que por ser en fase heterogénea tiene velocidad proporcional al área de la interfase líquido-sólido.

O/M/Area- Tiempo de oxidación a U_3O_7 y U_3O_8 .

El termograma en aire presenta dos saltos, uno corresponde a la oxidación a U_3O_7 y el otro a U_3O_8 . Midiendo el tiempo de oxidación se ve que sigue una buena correlación con el cociente O/M/Area. Esto es de esperar de-

bido a que el proceso de oxidación en aire es similar en dos aspectos a la disolución en NO_3H : i) la reacción que tiene lugar es una oxidación; ii) el proceso se lleva a cabo en una interfase aire-sólido, o sea es también controlado por el área real del sólido.

En la Tabla 2 se indican las siguientes propiedades: área y tamaño medio, y un parámetro que relaciona a ambas: rugosidad, que definimos como:

$$R = \frac{A_{\text{Bet}}}{A_{\text{calculada}}} = \frac{A_{\text{Bet}}}{6 \bar{r}^2 10,96}$$

Tabla 2.- Propiedades asociadas al material de partida y su relación con el producto final, para polvos UO_{2+x} de diferente procedencia.

	AREA (m^2/gr)	TAMAÑO MEDIO (μm)	RUGOSIDAD $A_{\text{bet}}/A_{\text{calc.}}$	SINTERABILIDAD Relativa (porcentual) $\left(\frac{S_s - S_v}{S_t - S_v} \cdot 100\right)$ 1670°C	SINTERABILIDAD (porcentual) 1000°C	SINTERABILIDAD con Presinterizado (porcentual) 1670°C
BELGA	3,29	10	60	83	6	75
CICAF	2,69	5,6	28	81	3	74
EL DORADO	5,21	7,6	72	64	14	76
NUKEM Pu	6,14	10,5	117	73	11	
NUKEM	5,00	13	118	69	9	59
UKAEA	2,57	6,2	29	87	6	77

y además una cuarta propiedad que llamamos sinterabilidad y que indica el cambio de densidad de la pastilla, a distinta T, referida a la densidad teórica.

Como se observa la sinterabilidad a 1670°C es un porcentaje bajo respecto de la teórica y esto se debe a que el tiempo a temperatura máximo no ha sido suficiente para permitir mayor densificación, elegido así para

poner más aún de manifiesto la diferencia entre los distintos polvos.

Si se comparan los valores entre sí se ve que no siguen la relación en general comentada en la literatura que a mayor área, mayor densificación, pues a alta T el de mayor densificación ha sido el polvo UKAEA que es justamente el de menor área. Sin embargo si se calcula la rugosidad se ve que un polvo como el NUKEM Pu que tiene gran área, tiene también gran rugosidad, o sea que el área medida (BET) corresponde en gran medida a intersticios o porosidad abierta lo cual trae aparejado que la superficie efectiva de contacto entre granos sea pequeña y que, sobre todo a tiempos cortos, producirá una cinética de sinterizado lenta. Así podemos decir que para áreas comparables (El Dorado y Nukem) a mayor rugosidad menos sinterabilidad para alta T y tiempos cortos.

Comparando la sinterabilidad a 1670°C con y sin presinterizado se ve que en el primer caso las pastillas presentan valores menores pero mantienen el orden relativo. Esto se debe a que el hecho de haber sido sometida a un ciclo térmico previo la que podríamos llamar "driving force" para el sinterizado de alguna forma se ha "gastado" un poco y arroja así valores finales menores. Esta influencia ha sido aproximadamente igual para todos los polvos.

Al comparar la sinterabilidad a 1000°C y a 1670°C se observa la independencia que existe entre el primer y segundo estado de sinterizado para cada polvo. Esto ya nos adelanta la complejidad del proceso de sinterizado para el cual se admiten tres etapas bien diferenciadas.

Variables también medidas fueron densidad, bulk y tap. A una alta densidad bulk corresponde una alta densidad tap y viceversa, como se ve en la Tabla 3. Polvos como los NUKEM y NUKEM Pu que tienen alta δB y δtap , al hacer mediciones de distribución de tamaño medio con ultrasonido, presenta distribución di y trimodales o sea que las altas densidades se deben a su poder de acomodamiento.

Los resultados indican buenas correlaciones de las propiedades

Tabla 3.- Densidades bulk y tap y su relación con el tamaño medio de partícula para polvos UO_{2+x} de diferente procedencia.

	δ_{BULK} (gr/cm ³)	δ_{BULK} (gr/cm ³)	TAMAÑO MEDIO DE PARTICULA	
			AGITACION (μm)	AGITACION + U.S. (μm)
BELGA	1,99	3,13	10	33
CICAF	1,85	2,93	5,6	4,9
EL DORADO	1,09	2,27	7,6	5,4
NUKEM Pu	2,52	4,03	10,5	1,3
NUKEM	2,32	3,19	13	0,85
UKAEA	1,29	2,39	6,2	4,9

fisicoquímicas entre sí pero es menor la posibilidad de correlacionar dichas variables con la sinterabilidad.

La principal causa de esto es haber trabajado en condiciones tecnológicas fijadas, lo cual puede favorecer alguno de estos polvos en particular. Esto parece estar avalado por los resultados obtenidos con polvos de UO_2 UKAEA cuyas diferencias son aceptadas por ser un material de poca porosidad abierta⁴.

1. UO_2 with controlled properties. Project UO_2 fuel (status report), H. Assmann, Dic.1, 1976; Krastwerk Union.

2. Dilatometer of Easy Construction for high temperature, L.A. Boschi y J.A. Barbero (en prensa).
3. System for fast temperature changes and high temperature stability, L. A. Boschi y C.A. Pampillo; Rev.Sc.Inst. 38, 1, 116-118 (1967).
4. W. Timmermans et al. J. of Nuclear Materials 71, 256 (1978).

5. ESTUDIO MOSSBAUER DEL COMPORTAMIENTO DE LOS PRODUCTOS SINTÉTICOS DE CORROSIÓN DE LOS REACTORES NUCLEARES.

M.A. Blesa, A.J.G. Maroto, S.I. Passaggio, F. Labenski* y C. Saragovi-Badler*.

Introducción

Se han estudiado productos de corrosión sintéticos para simular el comportamiento de los naturales.

Los óxidos de hierro son los componentes principales de las partículas que circulan en el fluido del circuito primario de los reactores nucleares.

El estado de oxidación del hierro es (II,III) como en Fe_3O_4 ó (III) como en Fe_2O_3 dependiendo de las condiciones reductoras u oxidantes del medio.

En la matriz de estos óxidos pueden estar presentes otros iones metálicos como resultado de la síntesis hidrotérmica producida por el fluido a la temperatura alta que prevalece en el sistema, $(250^\circ\text{C})^2$.

Estos metales tales como cromo, níquel, cobalto, manganeso, etc. son liberados de los materiales base y originan estructuras tipo ferrita.

La espectroscopía Mossbauer permite estudiar los estados del hierro en las muestras que se analizan, poniendo así en evidencia el cambio gradual que se produce bajo condiciones oxidantes.

Como primer paso de este trabajo se ha empleado la técnica

* Departamento Física del Estado Sólido, C.N.E.A.

de Mossbauer para evaluar el método propuesto por Flechter y otros¹ para sintetizar productos de corrosión por un método en medio acuoso.

Experimental

Muestra	Droga de partida	Preparación en atmósfera de	Agregados	T(°C) de calcinación
1	$\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	N_2	NaOH	500°C
2	$\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	aire	NaOH	500°C
3	$\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	aire	NaOH	500°C
4	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	aire	NaOH	500°C
5	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	aire	NaOH	500°C
6	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	aire		
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			
	$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			
	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	aire	NaOH	500°C
	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			
7	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	N_2	NaOH	500°C

Todas las muestras fueron analizadas por espectroscopía de absorción atómica y fotometría de llama.

Los espectros de Mossbauer fueron medidos en un espectrómetro ELRON con un contador proporcional Reuter Stoker R.S.C-61-M2.

La fuente usada fue ^{57}Co en una matriz de paladio y las muestras de aproximadamente 8 mg de contenido de hierro fueron encapsuladas en discos delgados de acrílico.

Resultados y discusión

Muestra	Producto
1	Magnetita
2	Magnetita + Óxido férrico

3	hematita α
4	magnetita no estequiométrica y hematita α
5	hematita α
6	hematita β +algo de hematita α
7	magnetita no estequiométrica

Los espectros de Mossbauer indican claramente que aún pequeñas cantidades de oxígeno originan varios grados de oxidación señalados por cambios en los oxidantes de intensidades y en las proporciones relativas de las diferentes fases presentes.

Se concluye por lo tanto que cambios en el contenido de oxígeno en el refrigerante de un reactor nuclear se refleja rápidamente en diferencias en la estequiometría de los sólidos tipo magnetita, y si aparecen niveles mayores de oxígeno, la estructura de las partículas sufre un pasaje drástico a hematita en un corto tiempo^{3,4}.

La espectroscopía Mossbauer produce por lo tanto una importante información sobre la química del refrigerante en reactores nucleares.

1. a) W.D. Fletcher, A. Krieg y P. Cohen, WCAP, 1689 (1961).
b) W.D. Fletcher, WCAP, 3730 (1964).
2. P.H.Tewari, W. Lee, J.Colloid y interf.Sci., 52, 77 (1975).
3. B. Montford, Cycling Decontamination Techniques at Douglas Point Generating Station, Atomic Energy Canada Limited, AECL-4223, 1973.
4. A.J.G. Maroto, Internal Report, Departamento Química de Reactores, IN-QR-C3, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina, 1977.

6. DISOLUCION DE OXIDOS DE HIERRO-PARTE I.
DISOLUCION DE MAGNETITA CON ACIDO TIOGLICOLICO.

H.Isaurralde, M.A.Blesa y A.J.G. Maroto.

Introducción

En todos los reactores nucleares de potencia, especial importancia debe darse al control del crecimiento de los campos de radiación en el circuito primario. Cuando el crecimiento de éstos así lo aconseja, es necesario recurrir a los drásticos métodos de descontaminación química, a fin de eliminar los depósitos de óxidos que contienen ^{60}Co . La principal ventaja de estos métodos es el alto valor que puede alcanzarse del factor de descontaminación, definido como:

$$DF = (\text{Campo antes, mRem/h}) / (\text{Campo después, mRem/h})$$

Las principales desventajas son su alto costo y el daño que pueden producir en los elementos constitutivos. Se han desarrollado como alternativa métodos químicos más suaves de descontaminación, basados en el uso de reactivos en mucho más baja concentración¹.

La efectividad de los distintos posibles agentes de ataque de los óxidos depende de una serie de propiedades del depósito, como ser su composición química, estructura cristalina, superficie específica, etc., así como de una serie de variables del medio, como ser temperatura, pH, concentración del reactivo, etc.

En general, el ataque al óxido involucra una neutralización de los grupos óxido, para lo cual se requiere incluir ácidos en la formulación del reactivo, y una reacción de complejación de los iones metálicos así formados con el objeto de evitar su redeposición sobre las paredes, facilitando su remoción por los sistemas de limpieza. En el caso de los óxidos de hierro es también importante el carácter reductor de la preparación, para facilitar el ataque a la hematita y magnetita; en cam-

bio, en los depósitos ricos en cromo, la formulación debe incluir un agente oxidante, con el objeto de oxidar el cromo (III) a cromato (VI).

En el presente trabajo se estudia la disolución de magnetita con ácido tioglicólico, como un compuesto modelo que reúne las propiedades ácidas, complejantes y reductoras necesarias para disolver hematita y magnetita. Esta propiedad es aprovechada para usarlo como reactivo para la determinación colorimétrica de hierro total², y los resultados de este estudio sirven para señalar las limitaciones de tales técnicas.

Parte Experimental

El ácido tioglicólico empleado fue de calidad analítica, marca Merck. Se estudiaron magnetitas de diverso origen, a saber: a) magnetita comercial; b) magnetita sintetizada por hidrólisis controlada de una sal ferrosa, y posterior descomposición térmica a 500°C³; c) magnetita sintetizada a partir de oxalato ferroso a 1100°C. Se hicieron además estudios con hematita p.a. marca Merck.

Los estudios cinéticos se realizaron mezclando los reactivos precalentados a la temperatura de trabajo, y tomando alícuotas a intervalos adecuados, en las que se dosaba hierro iónico por agregado de amoníaco y medición de la absorbancia del complejo de hierro (III) con el anión tioglicolato a 530 nm.

Resultados y Discusión

La efectividad del ácido tioglicólico para disolver las distintas muestras fue muy distinta. La muestra b) se disolvió completamente en el lapso de toma de la primera muestra (2-5 minutos); la muestra a) también se disolvía completamente en no más de 10-15 minutos, y en cambio la muestra c) lo hacía más lentamente, y en general no alcanzaba a disolverse completamente, ni aún al cabo de varias horas, excepto a las temperaturas más altas (80°C). Este distinto comportamiento debe atribuirse a las áreas específicas de cada muestra. Estas áreas, medidas por la técnica B.E.T. son 30, 12 y 2 m²/g respectivamente. Los resulta-

dos descritos debajo se refieren a la muestra de más baja área específica, la c).

La Figura 1 muestra como varía con el tiempo el factor de disolución del óxido a diversas temperaturas. Este factor está definido como $f = (w_0 - w) / w_0$, donde w_0 es la masa inicial de óxido y w la masa no disuelta al cabo del tiempo t . El valor de w se calcula fácilmente a partir de los datos de absorbancia de la solución.

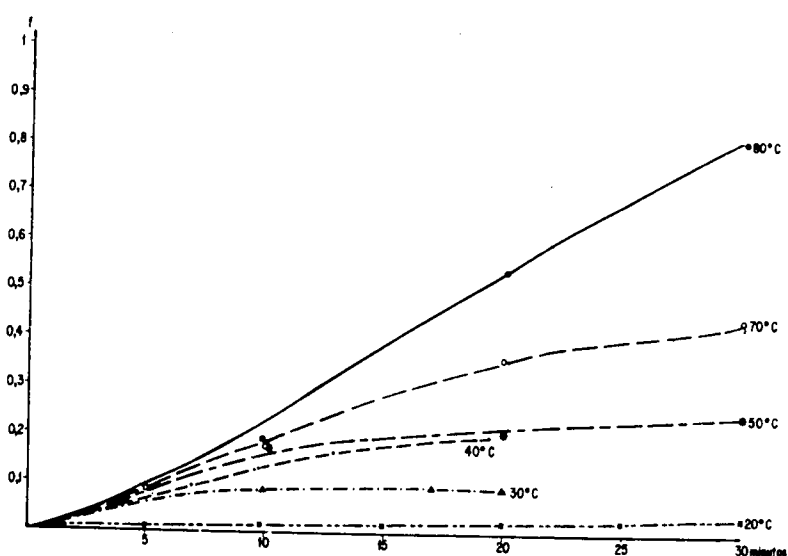


Figura 1.- Factor de disolución en función del tiempo.

Las curvas de la Figura 1 están razonablemente de acuerdo con una ley cinética básica del tipo:

$$-(dm/dt) = k S$$

donde m es la masa de una partícula (esférica) y S su superficie geométrica.

Esta ecuación puede escribirse también como:

$$-(dm/dt) = k' m^{2/3}$$

que por integración conduce a:

$$m_0^{1/3} - m^{1/3} = k' t$$

Expresada en término de las masas w_0 y w totales de las N partículas de óxido queda:

$$(w_0 / w_0)^{1/3} - (w / w_0)^{1/3} = k'' t$$

que es idéntica a

$$1 - (1 - f)^{1/3} = k'' t$$

Esta ecuación se pone a prueba en la Figura 2, donde se demuestra que $1 - (1 - f)^{1/3}$ en efecto varía en forma aproximadamente lineal con el tiempo.

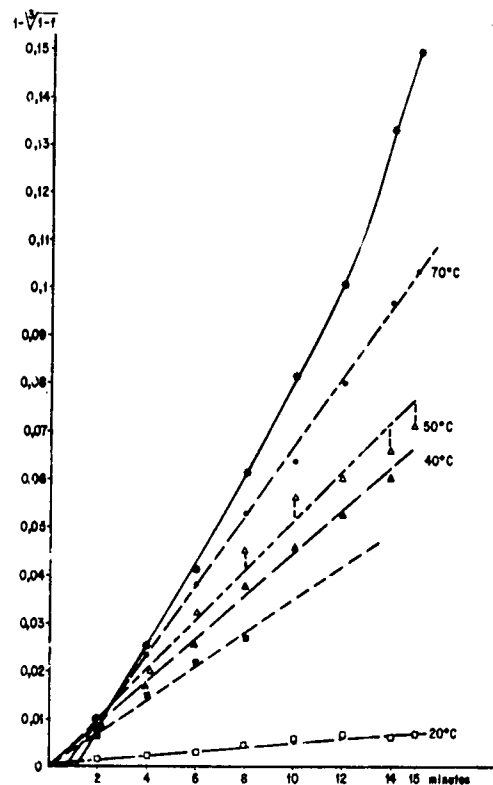


Figura 2.- Gráfico cinético linealizado a distintas temperaturas.

Estos resultados son válidos durante los primeros 30 minutos de reacción. Posteriormente la reacción se frena notablemente, en muchos casos sin lograr llegar a la disolución total.

Los valores de k'' muestran una dependencia exponencial con la temperatura, según muestra en la Figura 3, con un valor de la energía de activación aparente de 12 kcal.

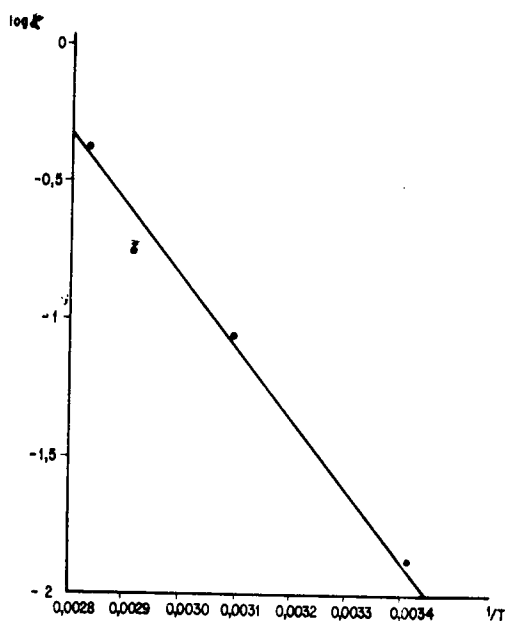


Figura 3.- Gráfico de Arrhenius

Como conclusión, puede deducirse que en general para poder predecir si un reactivo será adecuado para disolver los óxidos depositados en el circuito primario de una central nuclear, será imprescindible la realización de pruebas sobre muestras tomadas de planta y, dada la dificultad de obtención y manipuleo de éstas, son también de alto interés muestras sintetizadas en condiciones de circuitos experimentales que reproduzcan lo más exactamente posible las condiciones operacionales de planta, ya que las propiedades superficiales dominan la reactividad

de las sustancias, más que su naturaleza química. Así porejemplo, se encontró mayor diversidad de reactividad entre las distintas muestras de magnetita, que entre la magnetita y la hematita adquiridas comercialmente.

Los autores agradecen al Laboratorio de Tecnología de Plutonio por la medición de las áreas específicas (Lic. M. Villegas). Al Dr. E.J. Baran (U.N. La Plata) por la colaboración en la síntesis de algunas muestras de magnetita.

1. "Decontamination of Candu Primary Coolant System", P.J. Pettit, AECL-5113.
2. Manual de Técnicas de Laboratorio de la C.N. Atucha.
3. M.A. Blesa, A.J.G. Maroto, S.I. Passaggio, F. Labenski y C. Saragovi-Badler, Radiation Phys. Chem., 11, 321 (1978).

7. EFECTO DE LOS POLIELECTROLITOS EN LA CINÉTICA DE REACCIONES IONICAS. DESCOMPOSICION DEL 2-4, DINITROFENILFOSFATO EN SOLUCIONES POLICATIONICAS.

R. Fernández Prini, E. Baumgartner* y D. Turyn**.

En este trabajo se describen los estudios realizados de las modificaciones que introducen dos policationes sintéticos en la cinética de descomposición del 2-4 dinitrofenilfosfato (DNPP). Como en trabajos anteriores de esta serie¹, se estudian efectos producidos por el macroión poli-(cloruro de vinilbenciltrimetilamonio) (PVBA-Cl), que es químicamente inerte, y por polietilenimina (PEI), un polication débil cuyos grupos amino primario libres actúan como reactivos nucleofílicos sobre el sustrato.

La cinética se estudió siguiendo la variación de la concentración del 2-4 dinitrofenol (DNPh) producido por espectrofotometría con dos técnicas distintas de preparación de muestras.

La hidrólisis del DNPP es independiente del pH en la región entre pH 6 y 12, en esas condiciones la descomposición es estrictamente unimolecular dependiendo la constante de velocidad de reacción del pK_a del grupo fenilo que se elimina. A $pH \geq 13$ se observa la saponificación bimolecular del sustrato.

La Figura 1 ilustra los resultados obtenidos en presencia de PVBA-Cl. Se puede observar una región en que la velocidad de descomposición es independiente del pH, sin embargo la relación k/k_0 de constantes de velocidad, con y sin polielectrolito, vale 21. El aumento de la velocidad, puede inhibirse por agregado de un electrolito inerte como el NaCl.

* Sintorgan S.A.

** Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires.

El valor de la relación k/k_0 , tan solo depende de $R=m_m/m_s$ (m_c = monomolalidad de polication, m_s = molalidad sustrato). Estas dos evidencias son características de los modelos de dominio aplicables a las soluciones de polielectrolitos².

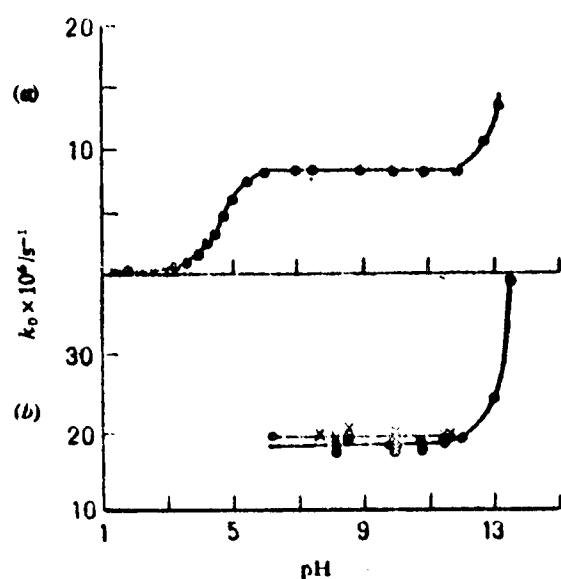


Figura 1.- Constante de velocidad de hidrólisis de DNPP en PVBA-Cl en función del pH. ●: 30,0°C; X: 30,4°C; O: 30,4°C con regulador de bórax.

La Figura 2 ilustra la reacción del DNPP en soluciones que contienen PEI debiéndose el máximo de velocidad de reacción a que el efecto de aceleración del campo macroiónico disminuye con el pH y al mismo tiempo aumenta la concentración superficial de los $-NH_2$ reactivos.

El hecho que $k=k_0$ a $pH \approx 11$ cuando el PEI no tiene cargas indica claramente la importancia del efecto electrostático para que se produzca reacción entre el sustrato y los grupos reactivos unidos a la ca-

dena macromolecular.

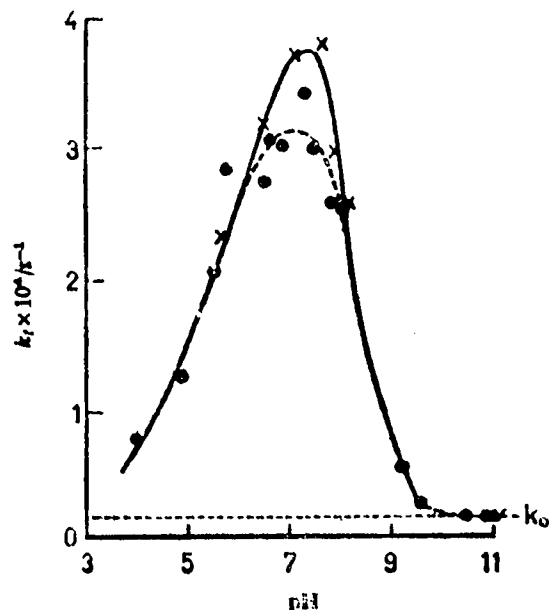


Figura 2.- Constante de velocidad de descomposición de DNPP en PEI en función de pH. ●: R=70; X: R=210.

Para altos valores de R, la reacción del DNPP en soluciones de PEI presenta complicaciones que se manifiestan como si ocurrieran dos procesos de pseudo primer orden consecutivos.

Con el objeto de explicar el efecto del PVBA-Cl sobre la cinética de hidrólisis (unimolecular) del DNPP, se estudiaron los efectos del polión sobre el pK_a y el espectro UV del DNPh observándose una buena correlación entre las modificaciones que el macroión produce sobre estas propiedades del sustrato y el poder que tiene para acelerar su descomposición. La estructura macromolecular del agente acelerante es responsable del efecto observado, pues facilita la ruptura de la unión éster por desplazamientos configuracionales de la cadena a la que está unido el sustra

to por los dos extremos de su molécula.

1. R. Fernández Prini y D. Turyn, J.Chem.Soc. Faraday (I), 69, 1326 (1973).
2. G.S.Manning, Ann.Rev.Phys.Chem., 23, 117 (1972); A. Katchalsky, Pure and Appl.Chem., 26, 327 (1971).

8. ASPECTOS GENERALES DEL EFECTO DE LOS POLIELECTROLITOS EN LA CINETICA DE REACCIONES IONICAS.

R. Fernández Prini.

En base a los trabajos anteriores de esta serie, fue posible establecer que las modificaciones de velocidades de reacción entre iones en presencia de macroiones pueden ser descritas por los modelos de dominio aplicables a propiedades termodinámicas y de transporte de soluciones de polielectrolitos. Otra importante conclusión es que aún cuando el efecto cinético observado se deba a fenómenos específicos acoplados con la interacción electrostática, la presencia de esta última interacción es necesaria para que se manifiesten variaciones de las constantes de velocidad de reacciones iónicas en solución de polielectrolitos.

En este trabajo se analizan y discuten las características de la acción de polielectrolitos frente a reacciones de primero y segundo orden.

Reacciones de segundo orden:

Cuando reaccionan dos especies aniónicas móviles entre sí en presencia de macroiones, se observa que la reacción se acelera cuando ambos reactivos tienen carga de igual signo, pero opuesta a la del polión. Por otra parte el polielectrolito generalmente produce inhibición cuando ambos reactivos tienen cargas opuestas.

Estos hechos se explican por dos modelos:

a) Distribución de iones móviles: en presencia del fuerte campo eléctrico alrededor de los macroiones, los iones móviles tienen una distribución inhomogénea dado por:

$$m_i = m_i^* \cdot \exp(-z_i \Delta \Phi) \quad (1)$$

Donde $\Delta \phi$ es la diferencia de potencial electrostático referida al contorno del dominio donde la concentración de especie $\underline{i}$ es m_i^* . Para dos iones de carga z_A y z_B la relación entre constantes de velocidad con polielectrolitos (k_2) y sin polielectrolito (k_2^0), es

$$\frac{k_2}{k_2^0} = \frac{\langle \exp(-z_A + z_B) \Delta \phi \rangle}{\langle \exp(-z_A \Delta \phi) \rangle \cdot \langle \exp(-z_B \Delta \phi) \rangle} \quad (2)$$

donde $\langle \rangle$ indica promedio en el dominio.

b) Efecto salino primario: extendiendo a soluciones de polielectrolitos el efecto salino primario deducido por Brønsted para soluciones de electrolitos, se tiene

$$\frac{k_2}{k_2^0} = \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}} \quad (3)$$

donde γ_i es el coeficiente de la especie $\underline{i}$.

Las ecuaciones (2) y (3) explican los efectos observados a bajas concentraciones de polielectrolitos, pero han sido normalmente consideradas antagónicas. En base a las teorías de polielectrolitos puede deducirse que

$$\gamma_i = \frac{m_i^*}{m_i^0}$$

con lo que se demuestra la identidad de (2) y (3).

La Figura 1 ilustra en forma general la variación del cociente $\frac{k_2}{k_2^0}$ con la concentración de macroión m_m . La rama descendente de la curva no puede explicarse con (2) ni con (3). El modelo de distribución

de contraiones puede corregirse para interpretar toda la curva introduciendo la probabilidad de ocupación de sitios poliiónicos en forma simultánea por A y B. De esta manera se predice que la rama descendente del gráfico ($\log(\frac{k_2}{k_2^0})$ vs. $\log m_m$), debe tener pendiente $-1,0$ lo que se confirma con los datos experimentales conocidos. Por otra parte, este modelo permite calcular el número de monómeros por sitio poliiónico activo.

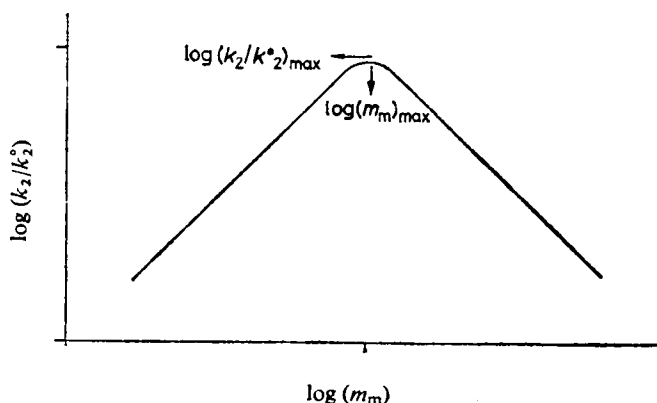


Figura 1.- Efecto de la concentración de polielectrolito en la constante de velocidad de reacciones que involucran dos contraiones reactivos.

La ecuación (3) basada en el efecto salino primario, no puede explicar de ninguna manera la disminución de k_2/k_2^0 con m_m observado para altas concentraciones de poliones.

Procesos de primer orden

Estos procesos se ven afectados por la presencia de polielectrolitos en el medio, tanto cuando corresponden a procesos bimoleculares donde la otra especie tiene concentración constante (v.gr, H_2O , H_3O^+ , OH^- a pH constante o grupos reactivos en la macromolécula), cuanto para el ca-

so de reacciones unimoleculares donde no cabría esperar un efecto marcado de la presencia de macroiones. En todos los casos el aumento de constante de velocidad depende exclusivamente de $R = \frac{m_m}{m_s}$.

La Figura 2 describe los resultados observados en varios sistemas. El parámetro de interacción %A que aparece en la Fig.2 describe la fracción de aceleración respecto al valor máximo (cuando R tiende a infinito).

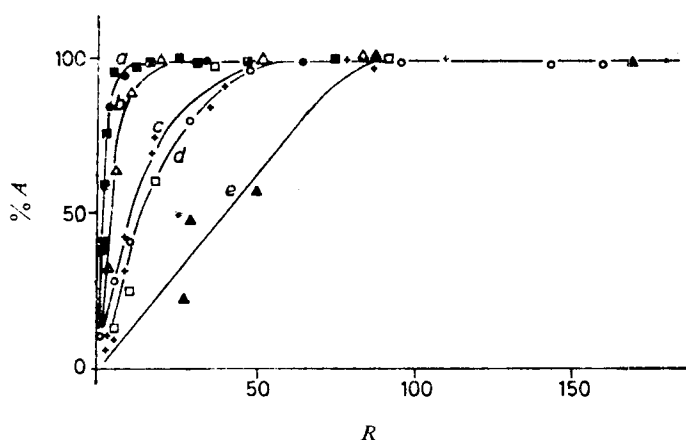


Figura 2.- %A (cinético) en función de R para los siguientes sistemas reaccionantes (a) ●: DNPP/PVBA-Cl, ■: NPP/PVBA-Cl. (b) Δ: NPP/PEI ($\underline{i} = 0,47$). (c) +: DNPP/PEI ($\underline{i} = 0,39$). (d) ○: NPP/PEI ($\underline{i} = 0,25$), □: DNPP/PEI ($\underline{i} = 0,24$). (e) ▲: AAS/PEI ($\underline{i} = 0,39$). (NPP: p-nitrofenilfosfato, DNPP: 2-4 dinotrofenilfosfato, AAS: ácido acétilsalicílico).

La dependencia de A con R, es típica de las propiedades de polielectrolitos, las que pueden describirse con un modelo de dominios poliónicos. La variación del parámetro %A para el coeficiente osmótico de ácido polimetacrílico más Na Br muestra con R la similitud con los datos cinéticos.

Los resultados indican que $R_{\max}$ (valor de R para k/k_0 máximo)

depende de la carga del polielectrolito y de la carga del sustrato. De acuerdo con la teoría de Manning¹

$$\frac{iR}{\text{max}} = \frac{z}{1 - \frac{1}{z\xi_{st}}} \quad (4)$$

donde $\underline{i}$ = grado de ionización del polielectrolito, $\underline{z}$ = carga del sustrato y $\xi_{st} = \frac{e}{ekTb}$, con b = distancia entre grupos ionogénicos adyacentes.

La ecuación (4) predice cualitativamente las observaciones experimentales, pero los valores de $(\underline{iR}_{\text{max}})$ calculados son 2,5 veces menores que los experimentales. La discrepancia puede atribuirse a las aproximaciones inherentes al modelo de condensación contraiónica de Manning.

1. G.S. Manning, Ann. Rev. Phys. Chem., 23, 117 (1972).

9. INTERACCIONES ENTRE MACROIONES E IONES MOVILES EN SOLUCION: EFECTO DE POLIELECTROLITO.

E. Baumgartner* y R. Fernández Prini.

Las soluciones de polielectrolitos son sistemas complejos que tienen gran importancia por su estrecha relación con vastas áreas de la Biología Molecular y de la Tecnología. Algunos ejemplos sirven para reflejar adecuadamente la magnitud del efecto del agregado de polielectrolitos a diversos sistemas. Así por ejemplo, se observó un significativo aumento de la velocidad de reacción de algunos complejos de Co (III) por Fe (II)¹ cuando la solución contenía pequeñas cantidades de polielectrolitos; el factor de aceleración por presencia de los polielectrolitos llega a superar el valor 100.000 en algunos casos. Otro efecto notable es la reducción en la formación de incrustaciones en calderas por agregado de muy pequeñas cantidades de polielectrolitos al agua utilizada, por ejemplo, 3 ppm de ácido polimaleico reducen la formación de incrustaciones en un 98%². Estos ejemplos ilustran las razones por las que el estudio de las soluciones de polielectrolitos, tanto en sus aspectos experimentales como en los teóricos, se ha llevado a cabo con gran intensidad en los últimos años.

Con toda generalidad puede decirse que las características que interesan de las soluciones de polielectrolitos se originan en que, por ser sistemas macromoleculares, sus soluciones presentan una fuerte inhomogeneidad química a la que se superpone una fuerte inhomogeneidad electrostática. Es decir, habrá elementos de volumen con una gran concentración de segmentos de cadena polimérica y allí el potencial electrostático será también muy grande; otros elementos de volumen de la solución no diferirán significativamente del solvente puro.

Propiedades termodinámicas

Si consideramos que las soluciones de polielectrolitos tienen

* Sintorgan S.A.

una concentración m_p en moles/litro y m_e en equivalentes por litro[#], la relación entre ambas concentraciones es $m_e = i v m_p$, donde i es el grado de ionización de los grupos ionogénicos que son v por cada macromolécula. En soluciones de polielectrolitos sin sal agregada, se observa en general que ϕ_p (coeficiente osmótico de la solución sin sal) y γ_c (coeficiente de actividad del contraión), presentan las siguientes características:

i) el valor de las propiedades depende esencialmente de la densidad de carga de los polielectrolitos (Fig.1). Si un polielectrolito tiene los grupos ionogénicos adyacentes separados por una distancia b , el parámetro de carga ξ viene dado por

$$\xi = \frac{|z_p z_i| e^2}{\epsilon k T b} i = \xi_0 i \quad (1)$$

z_p y z_i son las cargas de los grupos ionogénicos del polielectrolito y de los contraiones respectivamente.

Para un dado polielectrolito las propiedades $i \phi_p$ y γ_c sólo dependen, en primera aproximación, de la carga del contraión.

ii) Las propiedades no dependen del peso molecular del polielectrolito, una vez excedido un umbral mínimo en el grado de polimerización.

iii) Las propiedades tienen valores mucho menores que en soluciones de electrolitos de igual concentración en equivalentes por litro. Por ejemplo, para poliacrilato de sodio con $m_e = 0,06$ molar, $\phi_p = 0,17$ (ver Fig.1) y γ_{Ag^+} en soluciones de poliestirensulfonato de plata vale 0,3 cuando $m_e = 10^{-2}$ molar (Fig.2). Por otra parte, la variación de ϕ_p y γ_c con m_e es muy pequeña, y en general ambas propiedades aumentan de valor con la concentración de macroión (Fig.2).

Cuando la solución de polielectrolito contiene además sal agregada, se observa que:

Debe tenerse en cuenta que m_e se refiere al número de equivalentes de polión por litro y que no coincide necesariamente con la concentración monomolar.

iv) Las propiedades del coión son muy parecidas a las que tiene en soluciones de electrolitos.

v) Al agregar exceso de sal, la solución muestra un comportamiento más parecido al de una solución de electrolitos pasando las propiedades a depender también de la relación $X = \frac{m_e}{m_s}$. El coeficiente osmótico de soluciones de polielectrolito con sal agregada puede calcularse mediante la regla de aditividad.

$$\phi = \frac{\phi_p m_e + 2m_s}{m_e + 2m_s} \quad (2)$$

Esta importante regla empírica ha sido confirmada en una gran variedad de sistemas, habiéndose propuesto reglas de aditividad para muchas otras propiedades de las soluciones de polielectrolitos conteniendo sal, aunque la más importante es (2).

Propiedades de transporte

El coeficiente de autodifusión de los contraiones, D_c , también resulta mucho menor en soluciones de polielectrolitos que en las de electrolitos simples. El cociente D_c/D_c^0 , donde D_c^0 es el coeficiente de autodifusión del contraión a dilución infinita, es apreciablemente menor que la unidad y se observa que en soluciones de polielectrolitos, con o sin sal agregada, este cociente depende de los mismos parámetros que ϕ o γ_c (Fig.3). A concentraciones mayores se observa que la movilidad de los contraiones aumenta primero⁶ y luego cae rápidamente porque prepondera el efecto tortuoso que retarda el desplazamiento de las especies móviles y que se debe a la existencia de cadenas poliméricas que a alta concentración están muy cerca unas de otras.

En cuanto a la conductividad equivalente de las soluciones de polielectrolitos, Eisenberg observó⁸ que la diferencia entre las conductividades de dos sales de un mismo polión sólo depende del parámetro ξ .

Como es lógico, los modelos de polielectrolitos dan gran importancia a las interacciones electrostáticas entre poliones y iones móviles. Las evidencias experimentales conducen a modelos de dominio o

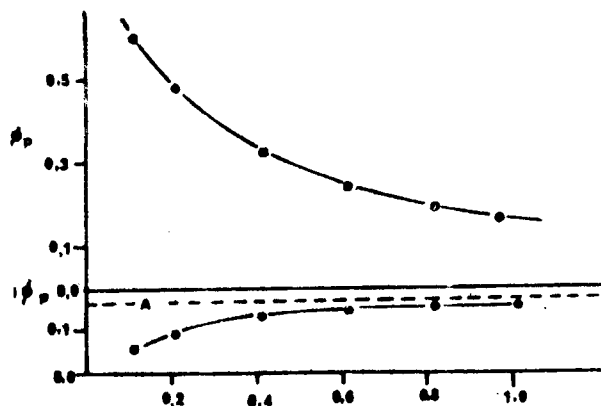


Figura 1.- Variación de ϕ_p y de $i\phi_p$ con i para soluciones de poliacrilato de sodio⁴.

La línea de trazos A corresponde al valor predicho por la teoría de Manning³.

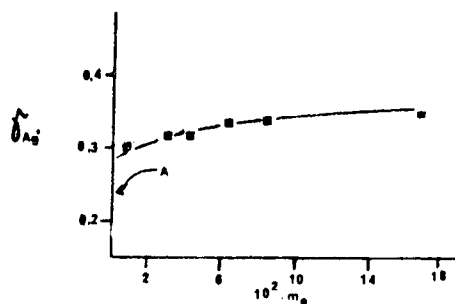


Figura 2.- Coeficiente de actividad del contraión Ag^+ para soluciones de poliestirensulfonato de plata⁵ en función de m_e : Resultados experimentales.

El valor marcado con A corresponde al predicho por las leyes límites de Manning³.

celdas poliónicas; a cada macroión se le asigna un elemento de volumen o dominio, cuyo tamaño proviene de dividir el volumen total por el número de macromoléculas en solución. Los dominios no interactúan entre sí porque el campo eléctrico es nulo en la superficie de contorno de los dominios (distancia R del centro del dominio). Por lo tanto, el dominio debe ser eléc-

tricamente neutro, es decir, debe contener la cantidad estequiométrica de contraiones además de los iones presentes debido a la sal que pueda haberse agregado.

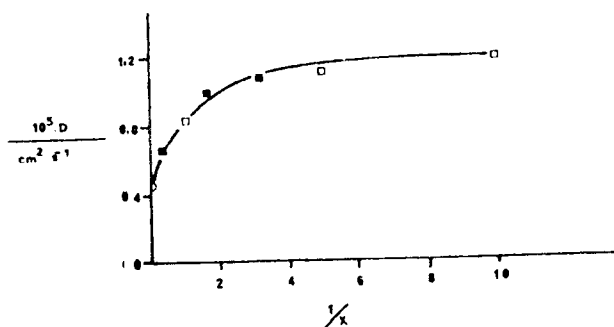


Figura 3.- Coeficiente de autodifusión de Na^+ en función de $1/X = m_s/m_e$ para soluciones de poliacrilato de sodio en soluciones de NaCl ■: $m_e = 10^{-2}$ monomolar y □: $m_e = 3 \times 10^{-2}$ monomolar (Datos experimentales de D.S. Dixler y P.Ander, J.Phys. Chem., 77, 2684 (1973); ○: 1.5 y 3.8×10^{-2} monomolar (Datos experimentales de J.R. Huizenga, P.F. Grieger y F.Wall, J. Amer. Chem. Soc., 72, 4228 (1950)). La curva llena corresponde a las predicciones de la ley límite de Manning³.

El problema electrostático se resuelve a través de la ecuación de Poisson-Boltzmann, aplicada a los iones móviles presentes en el dominio, y sometidos al potencial electrostático ψ del macroión,

$$\Delta \psi = \frac{-4\pi\rho}{\epsilon} = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{i=1}^S n_i^0 z_i e \cdot \exp(-z_i e \psi / kT) \quad (3)$$

Los modelos de dominio dejarán de tener vigencia en soluciones con mucha sal agregada, porque en este caso muchos iones móviles estarán sometidos a un potencial severamente apantallado. También a altas diluciones los modelos de dominio dejarían de cumplirse, esto ocurre cuando la altura total del cilindro vb no puede considerarse infinita,

es decir cuando $vb/R \approx 1$. En esas condiciones comenzaría a tener vigencia un modelo como el de Debye-Hückel, sin embargo las condiciones experimentales exigirían una dilución tan grande que no puede alcanzarse normalmente.

La solución de la ecuación (3) depende de la simetría del dominio y ha sido resuelta analíticamente para el caso de planos de carga uniforme o de cilindros rígidos; para el caso de esferas, la solución es numérica. Las propiedades termodinámicas y de transporte de soluciones de polielectrolitos dependen de ξ , de $X = \frac{m_e}{m}$ y muy poco (modelos cilíndrico y esférico) de m_e o nada (modelo plano). Manning³, por otra parte, ha deducido leyes límites para polielectrolitos cilíndricos utilizando la hipótesis de condensación de contraiones. Las propiedades límites son sólo función de ξ y X y sus predicciones son muy razonables teniendo en cuenta la crudeza del modelo. Las Figuras 1, 2 y 3 ilustran los valores calculados con las leyes límites para algunas propiedades.

Aplicaciones

a) Cinética de reacciones iónicas: una inmediata consecuencia del efecto de polielectrolito será la inhomogeneidad que generan los macroiones en la distribución de iones móviles en la solución. Cuando una reacción química se produce entre especies iónicas, su constante de velocidad será muy afectada por la presencia de macroiones. Si los reactivos tienen carga de igual signo, pero opuesta a la del polión, se concentrarán en las cercanías de la cadena y esto conducirá a una mayor frecuencia de colisión y, en consecuencia, a una aceleración de la reacción. Este efecto ha sido observado en una serie de reacciones, en particular, la saponificación del ácido acetilsalicílico⁷ con iones OH^- se acelera unas 13 veces en presencia de cloruro de polivinilbenciltrimetilamonio.

Si las cargas de los sustratos son opuestas entre sí, el macroión concentrará en su vecindad al ion reactivo de carga opuesta y repelerá al otro. Por lo tanto se observará una inhibición de la reacción porque la frecuencia de choque de los reactivos será menor. La conversión de cianato de amonio en urea⁸ se hace unas 19 veces más lenta en soluciones de poliacrilato de sodio que en agua pura. Estas dos situa-

ciones descriptas son esencialmente de naturaleza electrostática. Pero además, el efecto de polielectrolito reviste gran interés porque la concentración de los iones reactivos cerca de la cadena por efecto electrostático puede combinarse con otros efectos más específicos, en particular, la presencia de grupos reactivos en las cadenas puede causar grandes variaciones de la velocidad de reacción por la presencia de polielectrolitos. En general se observa que al reducir la magnitud del efecto de polielectrolito por agregado de sal, la alteración de la velocidad de reacción también se reduce, indicando que aún los efectos específicos necesitan una interacción electrostática entre reactivos iónicos y macroión para manifestarse. Esto se considera de relevancia en algunos aspectos de la catálisis enzimática.

b) Floculación de coloides liofóbicos: una aplicación muy interesante de los polielectrolitos es su uso en la clarificación y tratamiento de aguas^{9,10}. El mecanismo de acción de los polielectrolitos no está totalmente claro, pero se piensa que tanto la carga de éstos como su estructura macromolecular son responsables de los efectos observados.

Las partículas coloidales suspendidas en agua están cargadas y al adsorberse sobre ellas fuertemente los poliones pueden producirse dos efectos: (i) neutralización de carga que facilita la agregación de partículas por choques; (ii) que cadenas de polímero formen puentes entre las partículas coloidales. Ambos efectos actuarán y el resultado no es sólo la mayor efectividad del coagulante en clarificar el agua tratada, sino también la mayor velocidad de sedimentación, mayor rapidez de filtrado, mayor duración de los filtros utilizados, etc. Un exceso de polielectrolito lleva a estabilizar a la suspensión coloidal.

c) Cristalización de las sales: La velocidad de cristalización de una sal poco soluble varía notablemente por la presencia de polielectrolitos en la solución saturada. El mecanismo de acción del polielectrolito no está claro aún, pero se supone que por razones electrostáticas los poliones se adsorben en los núcleos de cristalización, reduciendo marcadamente su crecimiento. La aplicación más común de este efecto es la prevención de formación de incrustaciones² en las calderas de agua.

d) Resinas de intercambio y membranas con cargas fijas: es evidente que las resinas de intercambio o cualquier estructura tridimensional con grupos ionogénicos podrá ser estudiada como si fuera una solución de polielectrolito de concentración elevada. Evidencias que esto es cierto surgen de la comparación de coeficientes osmóticos y coeficientes de actividad de contraiones en resinas y en soluciones de polielectrolitos lineales, químicamente análogos. Por otra parte, la regla de aditividad es muy importante en estos casos para predecir las propiedades termodinámicas de los iones en la resina, puesto que siempre habrá sal agregada. Pikal y Boyd demostraron que los coeficientes de autodifusión de Na^+ en resinas poliestirensulfónicas coinciden con los de soluciones del poliestirensulfonato de sodio lineal de igual concentración.

Conviene destacar que los polielectrolitos son mejores que los monómeros análogos de la resina como compuesto modelo porque, como ya se dijo, el efecto de polielectrolito no corresponde de ninguna manera al comportamiento de soluciones concentradas de electrolitos. También es interesante observar que la relación entre coeficiente de autodifusión y coeficiente de actividad de los iones, que ha sido deducida para el modelo de planos uniformemente cargados⁵ y posteriormente con las leyes límites³, permite esperar que tanto la cinética como la termodinámica de intercambio puedan predecirse teóricamente en base al efecto de polielectrolito.

1. H. Morawetz y G. Gordimer, J.Amer.Chem.Soc., 92, 7532 (1970).
2. D.R. Sexsmith y E.Q. Petry. Desalination, 13, 87 (1973).
3. G.S.Manning, J.Chem.Phys., 51, 924, 934 (1969).
4. Z. Alexandrowicz, O. Kedem y A. Katchalsky, en "Chemical Physics of Ionic Processes", Editores B.E. Conway y R.G. Barradas (1966).

5. R. Fernández Prini, S. Liberman, E. Baumgartner y A.E. Lagos, J. Phys.Chem., 73, 1420 (1969).
6. R. Fernández Prini Y A.E. Lagos, J. Polymer Sci., 2A, 2917 (1964).
7. R. Fernández Prini y E. Baumgartner, J. Amer.Chem. Soc., 96, 4489 (1974).
8. T. Okubo y N.Ise, Proc. Roy. Soc., A327 , 413 (1972).
9. J.A.Beardsley, J.Amer. Water Works Assoc., 65, 85 (1973).
10. A. Teot, Ann. New York Acad.Sci., 155, 593 (1969).
11. M.J. Pikal y G.E.Boyd, J.Phys.Chem., 77, 2918 (1973).

10. TRANSPORTE DE ELECTROLITO EN MEMBRANAS DE POLIES-
TIREN-SULFONATO-CLORURO DE POLIVINILO.

H.Corti, A. Pirosky* y R. Fernández Prini.

En este trabajo se estudian las propiedades de transporte de membranas intercambiadoras de iones que se caracterizan por su bajo contenido de agua y su alta resistencia eléctrica.

En la actualidad existen modelos y teorías¹ que permiten calcular los coeficientes de transporte en membranas hidrofílicas. Cuando las mismas teorías se utilizan para explicar el transporte de iones y solutos pequeños a través de membranas hidrofóbicas, se obtienen resultados que no concuerdan con los datos experimentales². Esto probablemente se deba a una apreciable diferencia en el mecanismo de transporte la que puede originarse en diferentes características morfológicas de ambos tipos de membranas. Dado que el transporte de iones a través de membranas de tipo hidrofóbico es un fenómeno importante (v.gr., acción protectora de pinturas, transporte en membranas biológicas), y con el objeto de estudiar el origen de estas diferencias, se han preparado membranas modelo en las que puede controlarse y variarse el contenido de grupos ionogénicos de manera que resulten valores intermedios entre los de membranas típicamente intercambiadoras de iones y los materiales orgánicos poliméricos con pequeña capacidad de intercambio. Con el objeto de estudiar sistemas con propiedades intermedias, las membranas se prepararon utilizando una matriz polimérica relativamente inerte e hidrofóbica como el cloruro de polivinilo (PVC); en esta matriz se dispersó un material capaz de introducir grupos ionogé-

* Centro de Desalación, INTI.

nicos como es el ácido poliestirensulfónico lineal (HPSS). Este polielectrolito queda retenido en la matriz por anudamiento entre las cadenas de ambos polímeros.

Este trabajo analiza fundamentalmente las propiedades electroquímicas de las membranas preparadas las que se utilizan para dilucidar en parte el mecanismo de transporte.

Las membranas se prepararon disolviendo ambos polímeros en dimetilformamida. La relación en peso de HPSS/PVC empleada variaba entre $1/4$ y $1/10$ y la concentración de la mezcla se ajustó en forma de obtener una solución con una viscosidad adecuada para evitar la separación de fases durante la formación de la membrana por evaporación del solvente a 60°C . Las membranas se acondicionaron por inmersión durante un mes en HCl diluido. La capacidad de intercambio iónico se determinó pasando la forma ácida a la forma sódica y titulando con NaOH. Algunas membranas perdían HPSS luego de varios días de inmersión en agua. Se eligieron para el trabajo aquellas membranas que mostraban constancia en el contenido de grupos ionogénicos, lo cual indica un total atrapamiento del polielectrolito por parte de la matriz de PVC.

El contenido de agua de las membranas se determinó por el método isopiéstico equilibrando las membranas con soluciones salinas a presión de vapor conocida en humidistatos termostatizados a 25°C . Para las medidas electroquímicas se empleó una celda de acrílico con dos compartimientos entre los que se disponían las membranas a manera de diafragma. Allí se determinaron: la resistencia eléctrica, el potencial de membrana y la difusión de electrolitos.

Las isotermas de absorción de agua presentan la forma típica para materiales intercambiadores con alto grado de entrecruzamiento. Para actividad unitaria de agua de las membranas tenían contenidos en agua entre 5 y 9%.

La Tabla 1 resume las principales propiedades observadas para algunas membranas típicas. El método experimental empleado para seguir el transporte de electrolito, permite calcular el coeficiente de permea

bilidad, P , el que está relacionado con el coeficiente de difusión, D , por la relación:

$$P = Q.D$$

donde Q es la constante de distribución de electrolito entre la membrana y la solución externa. Los valores de P estimados en base al modelo Yasuda, válido en membranas hidrofílicas para un amplio rango de contenido de agua⁴, son muy inferiores a los determinados experimentalmente en las membranas HPSS/PVC. Esto indica que la naturaleza no homogénea de estas membranas no permite la aplicación directa del modelo Yasuda.

La variación de la conductividad específica de las membranas con la concentración de electrolito de la solución externa, muestra comportamientos diversos, pudiendo encontrarse entre dos extremos:

- i) Constancia de la conductividad o suave disminución al aumentar la concentración de electrolito.
- ii) Ascenso monótono de conductividad con concentración de electrolito en todo el rango de concentraciones.

La disminución de conductividad con C_{KCl} se explicaría por una disminución de la sorción de agua por parte de la membrana a medida que baja la actividad del solvente en la solución externa⁵.

Es importante destacar que los valores de $\bar{t}_{K+}$ indican que a pesar de la baja densidad estequiométrica de carga, las membranas conservan permeabilidad selectiva hasta concentraciones del orden de 1 molar. Por otra parte, las membranas con mayor cantidad de carga incorporada no son las que presentan mayor conductividad (ver Tabla 1); esto sugiere que el material inogénico se halla distribuido en la membrana en forma de agregados aislados entre sí. Esta heterogeneidad es bastante típica de membranas del tipo "snake-cage"⁶.

Resulta, por lo tanto, importante dilucidar cuál o cuáles son los primeros parámetros que permiten racionalizar las propiedades electroquímicas de estas membranas con polielectrolito disperso, ya que

su capacidad de intercambio no es la variable natural, como en el caso de membranas hidrofílicas.

Tabla 1.- a) Conductividad medida en KCl 0,05 molar.

b) Número de transporte del ión potasio calculado del potencial de membrana entre soluciones de concentración c_1/c_2 .

c) Coeficiente de permeabilidad del KCl determinado utilizando solución 0,05 molar de KCl a un lado y agua pura al otro lado.

Membrana	Capacidad	Espesor	$\kappa / \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\bar{t}_{K^+}$	$P / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	
Nº	meq/g	μm	(20°C) ^a	0,1/0,2	2/4 ^b (25°C) ^c	
1	0,49	66	$7,2 \times 10^{-9}$	0,94	---	$4,3 \times 10^{-11}$
3	0,39	31	$1,4 \times 10^{-9}$	1,00	0,52	$7,6 \times 10^{-12}$
5	0,33	37	$3,8 \times 10^{-9}$	0,94	---	---
8	0,25	195	$2,1 \times 10^{-7}$	0,88	0,79	---
11	0,19 ₅	108	$4,9 \times 10^{-8}$	0,85	0,71	---
14	0,11	62	$4,2 \times 10^{-9}$	1,00	0,54	$2,3 \times 10^{-11}$
19	0,04 ₅	34	$1,1 \times 10^{-8}$	1,00	---	$6,0 \times 10^{-11}$

La posibilidad de una distribución heterogénea del agua en la membrana, involucraría una energía de activación para el transporte distinta a la que se observa en membranas homogéneas; en este caso el proceso de difusión debe involucrar el desplazamiento de segmentos del polímero iónico y de los segmentos de la matriz⁷. En las membranas estudiadas se observan valores de la energía de activación para el transporte de electrolito de hasta 48 kJ/mol.

Este trabajo debe implementarse con estudios morfológicos, los que permitirán evaluar con mayor detalle la forma en que se distribuyen los grupos cargados dentro de las membranas. Es posible que peque-

ñas diferencias durante la preparación influyan en la distribución de grupos ionogénicos. Por ello resulta difícil el estudio sistemático de estos materiales.

1. N. Lakshminarayanan, "Transport Phenomena in Membranes", Academic Press, New York (1969).
2. R. Fernández Prini y H. Corti, J. Coatings Technology, 49, (632), 62 (1971).
3. H.P.Gregor, H.Jacobson, R.C.Shair y D.M.Wetstone, J. Phys.Chem., 61 141 (1957).
4. R. Fernández Prini y M.Philipp, J. Phys.Chem., 80, 2041 (1976).
5. J.E.O.Mayne, Trans.Inst.Met. Finish, 41, 121 (1964).
6. R.Jerome y V. Desreux, Kolloid Z., 251, 123 (1973).
7. C.A. Kumins, J. Polymer Sci., 10C, 1 (1965).

11. CINETICA DE LA SUSTITUCION DE MONO-N-OXIDO DE PIRAZINA E ISONIACIDA SOBRE ACUOPENTA-AMINORUTENIO (II).

M.A. Blesa y M.C. Geldstein*.

Se miden las velocidades de sustitución del mono-N-óxido de pirazina que provee de un término de comparación adecuado con la pirazina¹ para detectar efectos de discriminación entre distintos ligandos, y de la isoniazida ya que interesaba caracterizar los modos de coordinación de este ligando que presenta dos posibles sitios de coordinación, : N y el grupo hidracida².

Mono-N-óxido de pirazina

Los resultados de las mediciones cinéticas se muestran en la Tabla 1.

Se obtienen buenas constantes de segundo orden durante los primeros 40% de la reacción. La discrepancia en el valor de A_{∞} distinto al esperado, fueron tenidas en cuenta en el cálculo de las constantes tabuladas. Las discrepancias se muestran en la Tabla 2.

Las constantes medidas y corregidas corresponden a la reacción de complejación a través de nitrógeno y están de acuerdo con resultados previos, ^{1,3}.

Comparando con pirazina se encuentra a 25°C un factor $k_{piz}/k_{piz-0}=1,87$, atribuible a la presencia de dos posiciones de coordinación equivalentes en la pirazina; en buen acuerdo con esto, los $\Delta H^{\#}$ para ambos ligandos son practicamente iguales (ver Tabla 3).

Los presentes resultados, más que un mecanismo D como los previamente postulados³ parecen indicar un mecanismo Id, similar al propuesto para el ion metilpirazinio:⁴

* Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires.

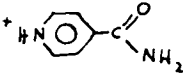
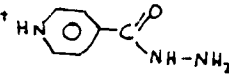
Tabla 1.- Constantes de velocidad de la reacción con Piz-0 a I=1,0M (NaCl).

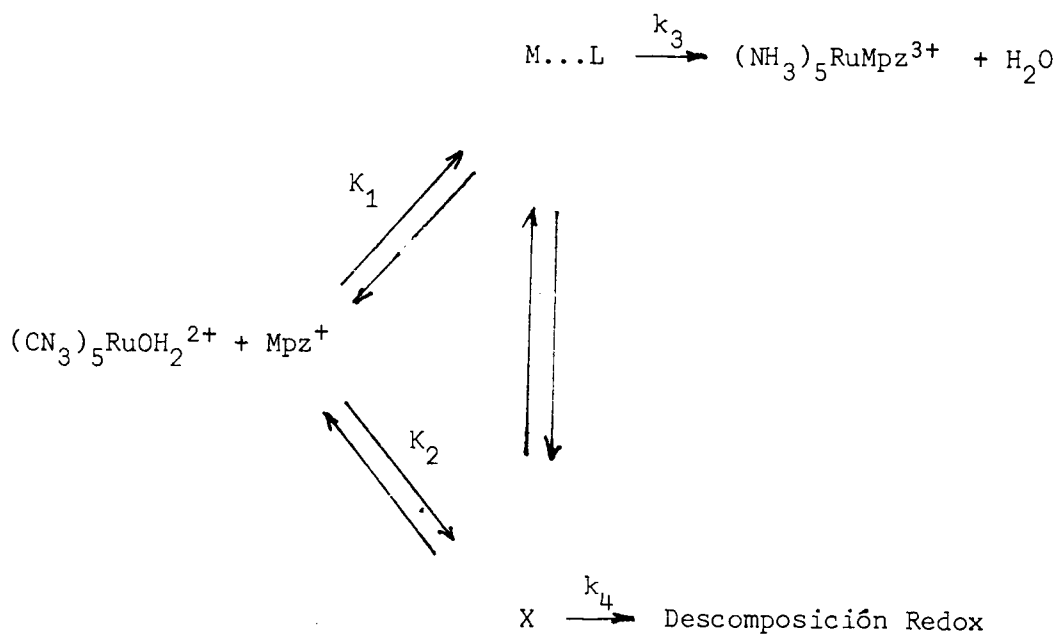
$[Ru(II)] \times 10^4 / M$	$[PzO] \times 10^3 / M$	pH	$t / ^\circ C$	$k \times 10^2 / M^{-1} \text{seg}^{-1}$
1,65	12,9	4,5	20,0	2,03
1,64	26,0	4,5	20,0	1,96
1,31	14,5	4,5	20,0	1,94
2,25	100,0	4,8	20,0	1,77
2,25	26,0	4,5	20,0	1,90
0,62	6,25	4,5	20,0	2,23
0,62	26,0	4,5	20,0	1,96
1,65	14,5	4,5	15,0	1,16
1,65	26,0	4,5	15,0	1,17
1,68	50,0	4,5	15,0	1,06
1,65	100,2	4,5	15,0	0,98
0,64	26,0	4,5	15,0	1,13
0,60	26,0	4,5	25,0	2,80
1,20	26,0	4,5	25,0	2,92
1,65	26,0	4,5	25,0	2,84
2,20	26,2	4,5	25,0	3,20
1,60	12,9	4,5	25,0	3,15
1,65	50,4	4,5	25,0	2,90
1,60	100,3	4,5	25,0	3,15
1,65	26,0	4,5	30,1	5,06
1,60	50,0	4,5	30,1	5,23
1,60	100,2	4,5	30,1	4,80
1,60	26,0	4,5	35,1	7,30
1,60	50,0	4,5	35,1	7,82
1,68	100,2	4,5	35,1	7,83
1,65	26,0	5,0	25,0	2,86
1,65	26,0	4,2	25,0	2,65
1,68	26,0	3,9	25,0	2,90
1,65	26,0	3,2	25,0	2,73
1,65	26,1	2,5	25,0	3,18
1,65	26,1	2,0	25,0	3,00
1,65	26,1	1,5	25,0	3,20

Tabla 2.- La estequiometría de la reacción de piz-0.

Ru(II) $\times 10^4$ /M	[PzO] $\times 10^3$ /M	pH	t/°C	rendimiento Ru(II)-PzO
1,65	26,0	5,0	25,0	88
1,65	26,0	4,5	25,0	82
1,65	26,0	4,2	25,0	75
1,68	26,0	3,9	25,0	79
1,65	26,0	3,2	25,0	89
1,65	26,1	2,5	25,0	85
1,65	26,1	2,0	25,0	72
1,65	26,1	1,5	25,0	80
1,60	12,9	4,5	25,0	81
1,60	100,3	4,5	25,0	83
1,64	26,0	4,5	20,0	91
1,65	26,0	4,5	15,0	92
1,65	26,0	4,5	30,1	80
1,60	26,0	4,5	35,1	73

Tabla 3.- Parámetros cinéticos para la sustitución sobre $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]^{2+}$.

Ligando	$k_{25^\circ} \times 10^2 / \text{M}^{-1} \text{seg}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger / \text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger / \text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Piridina	9,3	16,9	-6,6
β -picolina	9,1	16,9	-6,7
α -picolina	0,3	--	--
Pirazina	5,6	17,5	-5,7
3-metilpirazina	5,0	--	--
Oxido de pirazina	3,0	16,4	-10
Isonicotinamida	10,5	--	--
Isoniazida	9,2	16,6	-7,7
	0,31	16,9	-13
	0,36	--	--
	0,5	--	--
	0,27	--	--
$^- \text{OOC}-\text{CH}_2\text{CN}$	120	15	-8
NCS^-	40	--	--



donde el equilibrio de interconversión $\text{M...L} \rightleftharpoons \text{X}$ está fuertemente desplazado hacia M...L y la reacción (4) es la responsable de la desviación de la estequiometría e implicaría una oxidación del Ru (II) por la función $\text{N} \rightarrow \text{O}$, similar a la observada con V (II) y Cr (II)⁵.

Isoniacida

Se demuestra que la coordinación ocurre a través de : N , a diferencia de los casos previamente publicados². Los datos cinéticos a 25°C está de acuerdo con la ley $V = k_o [\text{L}] + K_H [\text{LH}^+]$, como se muestra en la Tabla 4.

Se aprovecha la similitud con la isoniácida para estimar la constante de estabilidad del complejo en 10^8 , que es uno de los más altos encontrados en complejos de la isoniácida. Se compara el $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ con el $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$ en este sentido⁶.

Tabla 4.- Constantes de velocidad de la reacción con isoniácida.

$t/^{\circ}\text{C}$	pH	$k \times 10^2/\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$
25,0	5,0	8,7(9,2)
25,0	4,5	8,5
25,0	4,0	6,0
25,0	3,5	2,0
25,0	2,8	1,4(0,5)
20,0	5,0	4,9(5,2)
15,0	5,0	3,2(3,4)
10,0	5,0	1,7(1,8)

1. R.E. Shepherd y H. Taube, Inorg.Chem., 1392 (1973).
2. A. Albert, Nature 177, 525 (1956); G.R. Supp, Anal.Chem., 40, 981 (1968).
3. R.J. Allen y P.C. Ford, Inorg. Chem., 11, 679 (1972).
4. H.E. Toma y J.M. Malin, J. Amer.Chem. Soc., 94, 4039 (1972).
5. M.A. Blesa y H. Taube, Inorg.Chem., 15, 1454 (1976).
6. R.G. Gaunder.Ph.Disertación, Stanford University (1969).

12. PREPARACION Y PROPIEDADES DE PENTACIANO (ISONICOTINOHIDRACIDA) FERRATO (II) TRISODICO HEXAHIDRATO Y LA CINETICA DE SUS REACCIONES DE SUSTITUCION.

M.A. Blesa, I.A. Funai*, P.J.Morando*, J.A. Olabe**, P.J. Aymonino** y G. Ellenrieder***.

En los complejos descriptos previamente, la isonicotinohidracida (inh) está unida a iones metálicos a través del grupo hidracida, ya sea como hidracida o como anión hidrazina¹⁻³.

Estos complejos incluye quelatos 1:1 y 2:1; las constantes de estabilidad varían desde $\ln K = 4,14(\text{Mn (II)})^{3f}$ hasta 8,0 a 10,0^{3f} para Cu (II).

En este trabajo se demuestra que la inh puede formar complejos de estabilidad comparable por coordinación a través de nitrógeno con Fe(II), en forma similar a la reacción con Ru(II)⁴.

El complejo $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{inh})]6\text{H}_2\text{O}$ fue preparado por agregado de inh a una mezcla de $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{OH}$, calentamiento a 60°C, enfriamiento y agregado de etanol. Su fórmula fue establecida por análisis elemental, titulación iodométrica, fotometría de llama, conductividad eléctrica y termogravimetría.

Espectro infrarrojo

Se presenta en la Tabla 1 los resultados obtenidos en pastillas de KBr y mulls de Nujol; Se puede excluir la unión de inh a Fe a través de NH_2 en vista de la ausencia de una nueva banda en la región 1160-1380.^{3g} También se excluye la posibilidad de enolización por la falta de corrimiento del estiramiento $\text{C} = \text{O}$. La coordinación por nitrógeno aromático

* Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires.

** Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

*** INIFTA, La Plata.

se traduce en un corrimiento hacia el azul de la banda de "breathing" del anillo piridínico.

Tabla 1.- Espectro infrarrojo de $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{inh})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Asignación	Número de onda (cm^{-1})	Comentario
$\nu(\text{OH})$	3 440 (h)	} $\nu_{\text{e}}, \text{br}$ (3 215 2 540)
$\nu(\text{NH})$	3 300 (h)	
$\nu(\text{CH})$	3 215 (sh)	
$\nu(\text{CH})(\text{A}_2)$	2 090 w	(2 036 H_2O) ν_{e}
$\nu(\text{CH})(\text{E})$	2 049	
Amida I $\nu(\text{CO})$	ca. 1 640 (h)	} $\nu_{\text{e}}, \text{br}$
$\delta(\text{NH}_2)$	ca. 1 619 (h)	
Amida II $\{\delta(\text{NH}) + \nu(\text{CH})\}$	ca. 1 537 (h)	
$\nu(\text{anillo})$	ca. 1 516 (sh)	} $\nu_{\text{e}}, \text{br}$
	1 482 w	
	1 410 w	} $\nu_{\text{e}}, \text{br}$
Amida III $\{\delta(\text{NH}) + \nu(\text{CH})\}$	1 325	
	1 311 (sh)	
$\nu(\text{CH})$	1 223 w	} $\nu_{\text{e}}, \text{br}$
$\nu(\text{NH}_2) \delta(\text{CH}) ?$	1 123 $\nu_{\text{e}}, \text{br}$	
$\nu(\text{anillo})$	1 018 w	
$\nu(\text{NH})?$	978 $\nu_{\text{e}}, \text{br}$	} $\nu_{\text{e}}, \text{br}$
$\nu(\text{CH})$	853 w	
$\delta(\text{NH}_2)$	762 s	
$\nu(\text{anillo})$	680 (h)	} $\nu_{\text{e}}, \text{br}$
Amida V?	570 s	
$\nu(\text{CH})?$	530	
$\nu(\text{CH})_4$	491	
	462	
	418	
	388	
	348	

Espectro electrónico en solución

$[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{inh})]^{3-}$ presenta una transición del tipo de transferencia de carga del metal al ligando $t_{2g} \rightarrow \pi^*$ en 437 nm ($\epsilon=4,7 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), similar a la de otros complejos $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{3-}$. En la región UV se encuentran las transiciones intraligando.

Espectro N.M.R. (^1H)

Los dos cuartetos de la inh libre se transforman en dobletes en el complejo; la señal del protón α se mueve hacia campos bajos y la del β a campos altos. El corrimiento β da una medida de la donación π ,⁵ y presenta un valor razonable. El corrimiento α , a diferencia de interpretaciones previas⁵, se atribuye en parte a un cambio en la distribución local de la densidad electrónica del heterociclo.

Cinética de formación de $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{inh})]^{3-}$

A partir de la sal sódica del amino complejo, se generó "in situ" el acuoión, trabajando además a bajas concentraciones de forma de minimizar la presencia del dímero $[\text{Fe}_2(\text{CN})_{10}]^{6-}$.

Se encontraron, que tienen lugar dos reacciones con muy diferentes velocidades. La primera es de segundo orden (primer orden en complejo y primer orden en inh) con $k_f = 3,25 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (ver Tabla 2). Esta reacción se identifica como:

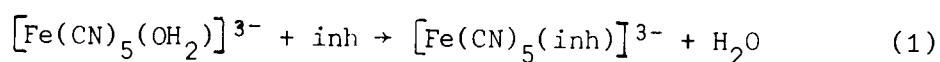
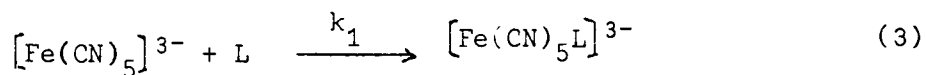
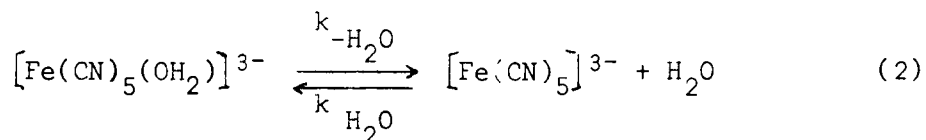


Tabla 2.- Constantes de velocidad para la reacción entre $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$ y inh a 25°C, $I = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ y pH 8,0.

$10^5 [\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$	$[\text{inh}]$	$10^{-2}k_f$ (reacción rápida)	10^2k (reacción lenta)
mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	$\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	s^{-1}
0,50	5×10^{-2}	3,30	1,36
0,76	1×10^{-1}	2,68	1,44
0,76	5×10^{-2}	3,08	1,57
0,76	1×10^{-2}	3,11	1,75
3,8	5×10^{-2}	3,26	1,55
5,0	5×10^{-3}	3,17	1,86
5,7	$1,5 \times 10^{-1}$	2,80	1,67

Otros autores ^{6,7} discutieron reacciones similares con otros

heterociclos, las que siguen un mecanismo disociativo



La Tabla 3 muestra valores de k_f , interpretada como $k_{-\text{H}_2\text{O}} k_1 / k_{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}]$ notándose que la misma sólo es sensible a la carga del ligando.

Tabla 3.- Constante de velocidad k_f para la reacción de $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}$ con varios ligandos a 25°C y $I = 1 \text{ mol dm}^{-3}$.

Ligando	$\frac{10^{-2}k_f}{\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$
$[\text{SO}_3]^{2-}$	0,033
$[\text{CN}]^-$	0,38
py	3,7
Isonicotinamida	3,0
inh	3,3
Pirazina	3,8
(en)	3,3
$ \text{Hen} ^+$	6,2
Metilpirazinio	5,5

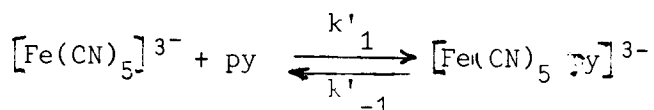
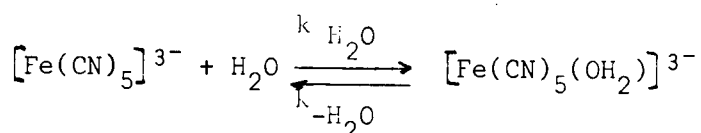
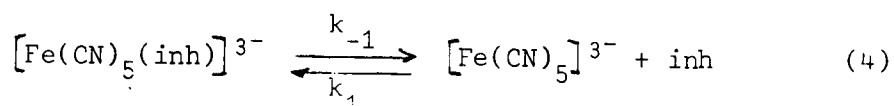
El valor hallado para inh concuerda perfectamente lo que confirma que la reacción medida es la (1).

La segunda traza del osciloscopio es una reacción de primer orden

($k = 1,65 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) y se explica como una reacción espúrea originada en el complicado equilibrio del acuo ion desechando la posibilidad de formación de un isómero del complejo de inh en el que ésta última se uniera por el N hidrazídico.

Cinética de salida

Se conoce que es un proceso disociativo. En nuestro caso



trabajando en condiciones que $(\text{py}) \gg (\text{inh})$, k_{obs} es directamente k_{-1} .

La Tabla 3 da las constantes de velocidad de la reacción y en la Tabla 4 se dan los parámetros cinéticos en comparación con la reacción con otros ligandos, notándose la concordancia con los valores encontrados para la isonicotinamida. Cosa predecible dada la escasa diferencia entre estos dos ligandos en cuanto a la energía de estabilización π , la basicidad del átomo donador y la carga del ligando.

Estabilidad termodinámica del complejo

La constante de estabilidad $4,6 \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ es similar a la de isoniácida. En base a estas similitudes podemos concluir que $E^\circ \text{ Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ sería $\approx 0,50 \text{ V}$ en el complejo de inh.

Tabla 4.- Constantes de velocidad para la liberación de inh, a pH 8,05,

$I = 1 \text{ mol dm}^{-3}$.

$10^4 [\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{inh})^{3-}]$	$[\text{py}]$	θ_c	$10^4 k$
mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	$^{\circ}\text{C}$	s^{-1}
1,9	0,1	11,0	0,767
3,8	0,1	11,0	0,769
1,9	0,1	14,9	1,39
3,8	0,1	14,9	1,48
1,9	0,1	19,9	3,27
3,8	0,1	19,9	3,32
1,9	0,2	25,0	6,99
1,9	0,1	25,0	7,52
1,9	0,05	25,0	7,25
3,8	0,1	25,0	7,25
1,9	0,1	30,5	15,8
3,8	0,1	30,5	14,9
1,9	0,1	34,5	28,9

1. E. Sorkin, W. Roth y H. Erlenmeyer, *Helv.Chim.Acta* 35, 1736 (1952).
2. W.O. Foye y R.N. Duvall, *J.Amer.Pharm.Assoc.*, 47, 285 (1958).
3. (a) A. Albert, *Experientia*, 9, 370 (1953); (b) *Nature*, 177, 525 (1956);
(c) A. Doadrio, *Anales Real Acad.Farm. (Madrid)*, 261, (1968); (d) A. Doadrio y A. García Carro, *Anal.Fís. y Quím. (Madrid)*, 329, (1966);
(e) G.R. Supp, *Analyt.Chem.*, 40, 981 (1968); (f) K. Nagano, H. Kinoshita y Z. Tamura, *Chem.Pharm.Bull. (Tokyo)*, 11, 999 (1963); (g) K. Nagano, H. Kinoshita y A. Hirakawa, *ibid.*, 12, 1198, 1207 (1964)
4. M.A. Blesa y M.C. Geldstein, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, 1641 (1977).
5. J.M. Malin, C.F. Schmidt y H.E. Toma, *Inorg.Chem.*, 14, 2924 (1975).

6. H.E. Toma y J.M. Malin, Inorg. Chem., 12, 2080 (1973).
7. (a) Z. Bradic, M. Pribanic y S. Asperger, J.C.S. Dalton, 353 (1975);
(b) Z. Bradic, D. Pavlovic, I. Muratti y S. Asperger, 344, (1974).

13.

INTERACCIONES SOLUTO-AGUA EN LA ACUACION DE IONES
PENTACIANOLIGANDOFERRATO (II) A DIVERSOS pH.

M.A. Blesa, I.A. Funai*, P.J.Morando* y J.A. Olabe**.

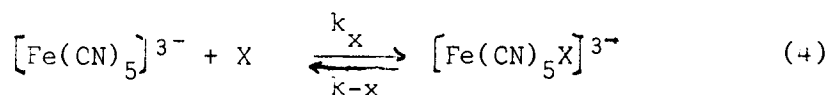
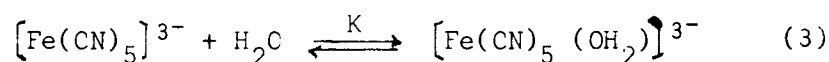
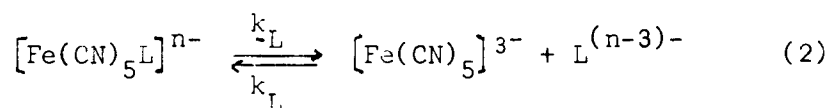
Se dispone de muchos datos de reacciones de sustitución de iones $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{n-}$. En la mayoría de los casos se pone énfasis en relacionar la variación de velocidad de ruptura del enlace Fe-L con cambios en la fuerza del enlace σ ó π entre ambos.

Sin embargo, trabajos recientes prestan atención a la contribución energética del solvente ¹⁻². Este trabajo aporta nuevas evidencias en esta dirección.

Anteriormente³ habíamos medido la relación entre velocidades de salida de etilendiamina (en) y su ácido conjugado. En esta oportunidad hemos medido la velocidad de salida en función del pH de ácido nicotínico (Hnic) y de isonicotinoidracida (Hinh) los que muestran similares cambios que junto a los datos de activación dan un buen ejemplo de la influencia del solvente.

Resultados

El mecanismo de esta reacción es disociativo, probablemente Id:



* Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires.

** Universidad de Luján.

Si la concentración de X es suficientemente alta la constante experimental coincide con k_{-L}

Hinh como ligando: La Tabla 1 y la Figura 1 muestran la dependencia de K_{-Inh} con el pH a 25°C. De aquí se obtiene que el pK de desprotonación del ligando coordinado es 10,4. La titulación potenciométrica del ligando libre y coordinado da valores similares (10,5 para ambos). La invariancia del pK está relacionado con la estabilidad de los complejos según la ecuación:

$$\frac{K(Hinh)}{K(inh)} = \frac{K_a(Hinh \text{ coordinada})}{K_a(Hinh \text{ libre})}$$

Donde la K del miembro izquierda son las constantes de estabilidad de los complejos respectivos.

La desprotonación estudiada va también acompañada por cambios espectrales: un corrimiento hipsocrómico lleva el máximo de la transición $t_{2g} \rightarrow \pi^*$ desde 380 nm en medio neutro hasta 415 nm en un buffer de pH = 12,1.

El valor de k_{-Hinc}/k_{-inc} obtenido relacionando las mesetas superior de la Figura 1 es 2,7:1 a 25°C.

Es notable que un corrimiento hipsocrónico acompañe al descenso de k_{-L} . Es conocido que en sistemas del tipo de carga constante la fuerza del enlace gobierna la magnitud de k_{-L} , pero esto no se cumple en este caso.

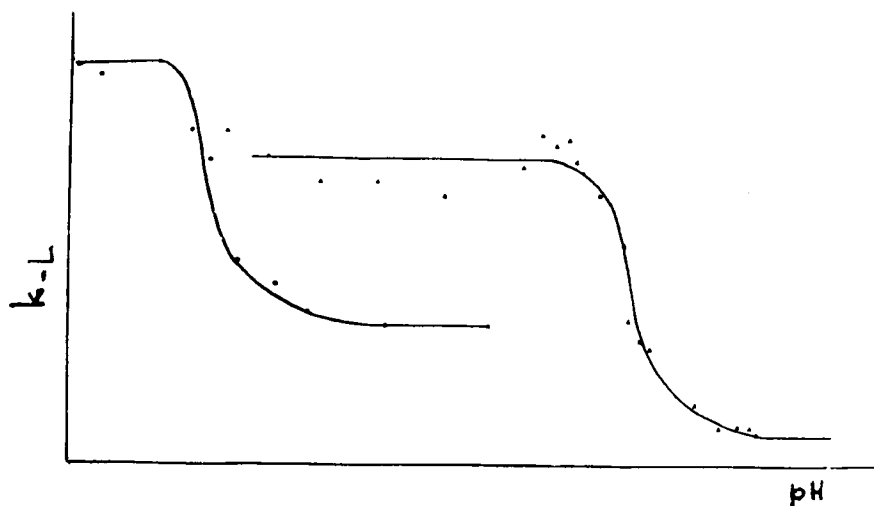


Figura 1.- Constantes de velocidad de salida de (H) inc y nic(H) en función del pH.

Tabla 1.- Constantes de velocidad de liberación de Hinh a 25,2°C, I= 1 M (NaCl).

pH	$10^4 k_{-L}/s^{-1}$	pH	$10^4 k_{-L}/s^{-1}$
3,60	7,75	9,64	7,02
4,31	7,28	9,82	6,66
5,17	6,86	10,08	6,45
6,11	6,88	10,26	5,76
7,21	6,63	10,36	4,50
8,05	7,25	10,53	4,19
8,65	7,13	10,69	4,05
8,88	7,68	11,48	3,07
9,11	7,50	11,86	2,66
9,31	7,61	12,14	2,71
9,44	7,21	12,33	2,69
		12,48	2,50

La Tabla 2 muestra la dependencia de k_{-Hinh} y k_{-inh} con la temperatura y permite obtener los valores de los parámetros de activación (ver Tabla 4).

También se hicieron medidas a bajos pH, obteniéndose el corrimiento hipocrónico de máximo hasta 410 nm indicando la protonación del cianuro pero esto no fue acompañado por cambios en la reactividad.

(H)nic como ligando: El complejo sólido se obtuvo con el ligando en forma aniónica dado el carácter de Zwitterion del ácido nicotínico. El comportamiento cinético a distintos pH es similar al del (H)inh, como se ve en la Figura 1. Los datos cinéticos dan un valor de pKa de 3,3 el que es cercano al valor deducido para el ligando libre⁴. La Tabla 3 muestra la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura y permite obtener los valores de los parámetros de activación: ver Tabla 4.

Tabla 2.- Constantes de velocidad de liberación de Hinh e inh⁻. I = 1 M (NaCl).

pH	$\theta_c/^{\circ}\text{C}$	$10^4 k_{-L}/\text{s}^{-1}$
12,2	10,0	0,171
	15,2	0,505
	20,1	1,06
12,5	25,2	2,50
12,2	29,9	5,65
	35,1	12,07
8,1	11,0	0,768
	14,9	1,44
	19,9	3,30
	25,0	7,25
	30,5	15,4
	35,5	28,9

Tabla 3.- Constantes de velocidad de liberación de Hnic a 25,2°C . I = 1 M (NaCl).

pH	$10^4 k_{-L}/\text{s}^{-1}$
1,10	13,8
1,47	13,4
2,02	14,6
2,46	13,8
3,00	11,5
3,30	10,5
3,78	7,1
4,41	6,2
4,93	5,3
6,27	4,8
7,98	4,8

Tabla 4.- Parámetros cinéticos de liberación de ligandos básicos y sus ácidos conjugados.

pH	$\theta_c/^{\circ}\text{C}$	$10^4 k_{-1}/\text{s}^{-1}$
1,1	15,5	3,39
	20,4	7,46
	25,1	13,8
	30,0	25,3
	35,0	41,8
8,0	15,3	0,92
	20,3	2,06
	25,2	4,79
	29,9	10,7
	34,8	10,3

A $\text{pH} \geq 5$, el máximo de absorción del complejo se encuentra en 380 nm y presenta (ver Figura 2) un corrimiento batocrómico hasta 393 nm a pH entre 3 y 4 y un posterior corrimiento hipsocrómico que coloca el máximo en valores cercanos a 365 nm a valores más bajos de pH los que manifiestan respectivamente la protonación del nic^- y del CN^- .

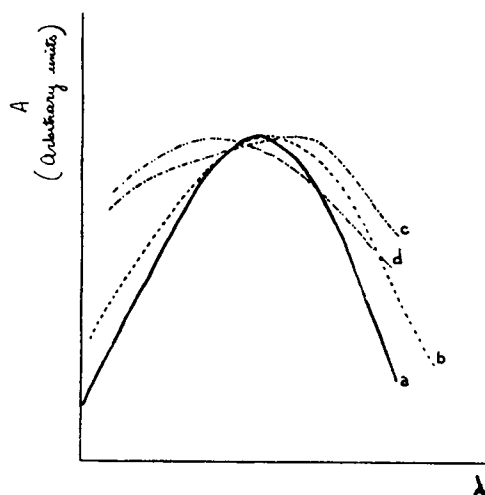


Figura 2.- Espectro visible de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{nic}]^{+-}$ a diversos valores de pH.

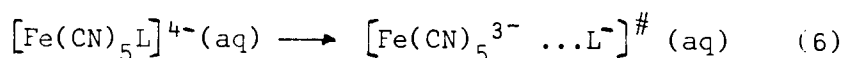
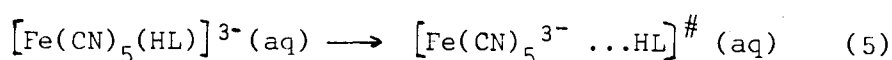
Discusión

En la Tabla 4 se dan datos para una serie de ligandos básicos. Se observa que en casi todos los casos la forma ácida es removida más rápidamente que la básica y la relación k_{-L}/k_{-LH^+} es menor que la unidad mientras que los parámetros de activación de la forma básica son apreciablemente mayores.

El corrimiento hipsocrónico que se presenta paralelo a la desprotonación está de acuerdo con la disminución de la fuerza del enlace π , pero lo remarcable es que k_{-L} disminuye cuando de acuerdo a lo anterior debería esperarse un aumento.

De manera que a menos de proponer que en este caso la velocidad de salida fuese gobernada por el enlace σ (lo que se contradice con resultados previos), el alto valor de $\Delta H^\ddagger$ no se debería a efectos del enlace Fe-N si no que pondría en evidencia la importancia de la hidratación de reactivo y complejo activado.

En un proceso disociativo I_d , al comparar los procesos de activación (5) y (6) (ver anexo) la estructura del agua alrededor del segundo estado activado se reflejaría en valores mayores de $\Delta H^\ddagger$ y $\Delta S^\ddagger$ para el proceso 6.



Estos resultados apoyan toda una serie de evidencias presentadas previamente².

1. H.E. Toma y J.M. Malin, Inorg.Chem., 12, 1039. (1973).

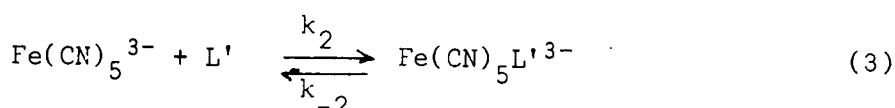
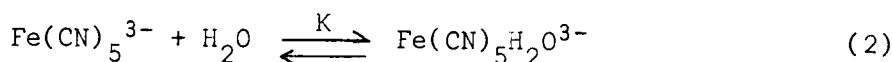
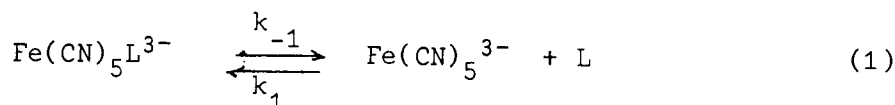
2. N.E. Katz, P.J. Aymonino, M.A. Blesa y J.A. Olabe, *Inorg.Chem.*, 17, 556 (1978).
3. M.A. Blesa, J.A. Olabe y P.J. Aymonino, *J.C.S. Dalton*, 1976, 1196.
4. E. Klingsberg, *Heterocyclic Compounds*, Interscience, New York, 1960, Vol. 14, p.75.

14. INFLUENCIA DE LAS INTERACCIONES LIGANDO-AGUA EN LA ACUACION DE LOS IONES PENTACIANO(AMINA)FERRATO (II).

N.E. Katz*, P.J.Aymonino**, M.A. Blesa y J.A.Olabe***.

La liberación de los ligandos L de $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$ es un proceso disociativo, probablemente I_d^{1-3} .

Las ecuaciones 1-3 representan el mecanismo aceptado de intercambio:



Este esquema explica la dependencia de la constante experimental de pseudo primer orden k_{exp} con la concentración del ligando entrante L', con una meseta a altos valores de L'. En esta meseta $k_{\text{exp}} = k_{-1}$. Para L = aminas saturadas, existen datos de k_{exp} unicamente para NH_3 y CH_3NH_3^+ y se ha postulado para ellos una relación de energía libre del tipo $\log k = A + B \text{ pKa}$.

En el presente trabajo se informan valores de la velocidad

* Universidad Nacional de Tucumán.

** Universidad Nacional de La Plata.

*** Universidad Nacional de Luján.

de liberación y parámetros de activación de una serie amplia de aminas saturadas.

La Tabla 1 presenta un resumen de los resultados, cuyo primer rasgo obvio es el pequeño intervalo cubierto por los parámetros cinéticos.

Tabla 1.- Valores de k_{-1} a distintas temperaturas.

Ligando	Temp, °C	$10^3 k_{-1}, s^{-1}$	Ligando	Temp, °C	$10^3 k_{-1}, s^{-1}$
Amoníaco	10,4	1,77	n-Butilamina	11,4	0,66
	15,2	3,86		15,3	1,39
	20,0	7,68		19,9	2,61
	25,0	16,9		25,0	5,59
	28,6	25,9		29,0	8,75
Metilamina	15,0	0,67	Ciclohexilamina	10,4	2,9
	20,0	1,37		15,0	5,8
	24,8	2,79		19,8	11,7
	29,2	5,61		25,0	22,7
	33,6	9,39		28,9	32,9
Dimetilamina	11,0	0,78	Piperidina	15,5	1,59
	15,7	1,85		20,5	3,22
	20,2	3,32		25,0	6,96
	24,8	6,27		29,2	10,5
	29,5	12,9		33,7	17,4
Trimetilamina	10,9	2,23	Etalonamina	10,5	0,64
	15,1	4,99		15,1	1,57
	20,3	9,35		19,7	2,55
	25,0	16,7		25,0	5,91
	29,6	27,8		29,4	9,37
Etilamina	15,4	1,29	Morfolina	10,7	0,63
	19,9	2,65		15,6	1,35
	25,0	5,67		20,0	2,55
	29,5	10,6		25,0	5,2
	34,3	19,9		29,4	10,1
n-Propilamina	15,1	1,35	Anilina	25,0	ca. 100
	19,6	2,79			
	25,0	5,47			
	29,4	11,4			
	34,1	23,8			

Para once de los doce ligandos k_{-1} varía sólo en un factor 8, $\Delta H^\ddagger$ en 3,7 kcal/mol y $\Delta S^\ddagger$ en 10 cal/K mol. Esta baja sensibilidad hacia las propiedades donoras del grupo saliente es una característica notable de estos sistemas^{5,6}.

En esta serie, la falta de correlación entre $\log k_{-1}$ y ΔG_i° para la ionización del ácido conjugado se observa claramente en la Tabla 2.

Tabla 2.- Parámetros termodinámicos y cinéticos a 25°C.

Ligando	ΔG_i° kcal/mol	$\log$ $10^3 k_{-1}^b$	$\Delta H^\#$ kcal/mol	$\Delta S^\#$ cal/(°C mol)
Amoníaco	12,61	1,20	$24,4 \pm 0,3$	15 ± 1
Metilamina	14,48	0,446	$24,7 \pm 0,8$	13 ± 3
Dimetilamina	14,69	0,797	$24,0 \pm 1,0$	12 ± 3
Trimetilamina	13,36	1,22	$21,9 \pm 1,9$	7 ± 6
Etilamina	14,50	0,754	$24,9 \pm 0,5$	15 ± 2
n-Propilamina	14,36	0,738	$25,6 \pm 1,5$	17 ± 5
n-Butilamina	14,46	0,747	$25,3 \pm 2,0$	16 ± 4
Ciclobexilamina	14,52	1,356	$23,1 \pm 0,8$	11 ± 3
Piperidina	15,18	0,843	$22,7 \pm 1,3$	7 ± 4
Etanolamina	12,96	0,772	$23,4 \pm 2,0$	9 ± 7
Morfolina	11,58	0,76	$24,7 \pm 0,5$	14 ± 2
Anilina	6,27	ca. 2		

Los valores de $\Delta H^\#$ y $\Delta S^\#$ son también notablemente constantes para un mecanismo disociativo, y eso permite la observación de pequeños efectos habitualmente enmascarados en agua.

Así se encuentra una relación isocinética entre $\Delta H^\#$ y $\Delta S^\#$ para los diversos ligandos, y esto probablemente refleja efectos del medio⁷.

La influencia del solvente sobre la energética de la ecuación queda demostrada por inspección de los resultados de dos series de ligando:



Aún restringiéndose a estas dos series no se observa correlación entre $\log k_{-1}$ y ΔG_i° o a las constantes de sustituyentes de Taft σ^* ó E_s ⁸, lo que es una probable consecuencia de las "anomalías" encontradas a la basicidad de las aminas⁹.

Por otro lado, $\Delta H^\#$ muestra una correlación con ΔH_i° (en fase gaseosa) solo en los casos en que este último está correlacionado con ΔH_i° (solución): en las series RNH_2 . La pendiente $\partial \Delta H / \partial \Delta H_i^\circ$ (gas) = 0,06 muestra

la poca sensibilidad de $\Delta H^\ddagger$ a efectos internos. Existen correlaciones entre $\Delta H^\ddagger$ y ΔH_i° (solución) (Figura 1) y dos correlaciones independientes entre $\Delta S^\ddagger$ y ΔS_i° (solución) (Figura 2). estas últimas parecen surgir de la relación entre ΔS_i° (solución) y ΔS° de hidratación de las aminas.

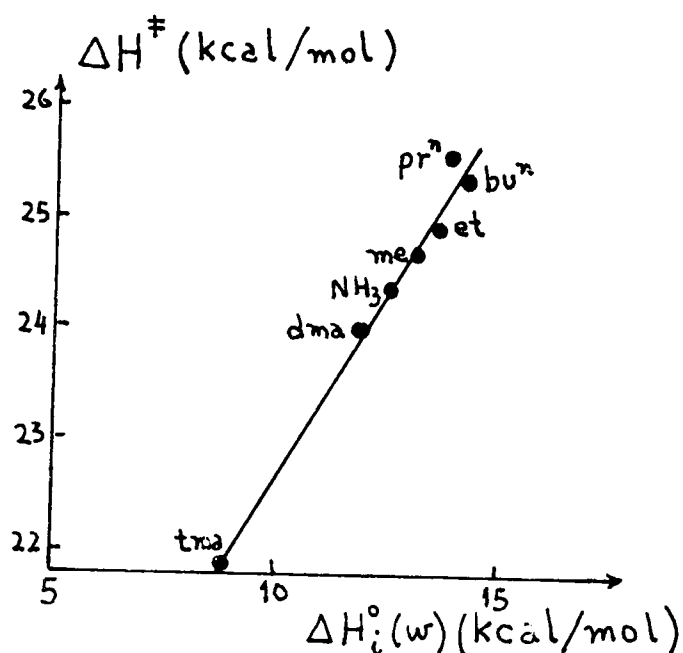


Figura 1.- Entalpía de activación vs. entalpía de ionización del ácido conjugado en solución acuosa.

En resumen, se postula un mecanismo disociativo (Id o D) modificado para tener en cuenta la energética de la "transferencia de fase" de la amina liberada desde la primera esfera de coordinación hasta el se-

no del solvente.

No es posible encontrar en estos sistemas una relación lineal de energías libres.

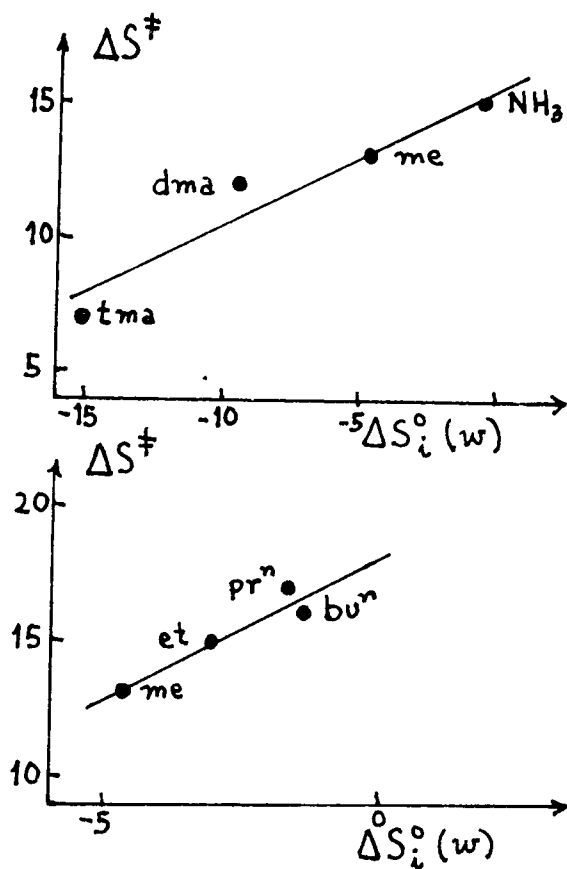


Figura 2.- Entropía de activación vs. entropía de ionización del ácido conjugado en solución acuosa.

1. H.E. Toma y J.M. Malin, Inorg.Chem., 12, 1039, 2084 (1973).
2. Z. Bradic, M. Pribanic y S. Asperger, J.Chem.Soc.Dalton Trans.,

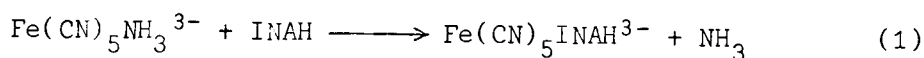
- 353 (1975).
3. M.A. Blesa, J.A. Olabe y P.J. Aymonino, J. Chem.Soc., Dalton Trans., 1196 (1976).
 4. H.E. Toma y J.M. Malin, Inorg.Chem., 13, 1772 (1974).
 5. N.E.Katz, M.A. Blesa, J.A. Olabe y P.J. Aymonino, J. Chem.Soc.Dalton Trans., en prensa.
 6. M.A. Blesa, P.J. Morando, I.A. Funai y J.A. Olabe, J. Chem.Soc. Dalton Trans., 2092 (1978).
 7. E.F. Caldin y H.P. Benetto, J.Solution Chem., 2, 217 (1973).
 8. J. Shorter, Q.Rev.Chem.Soc., 24, 433 (1970).
 9. E.M. Arnet, F.M. Jones III, M. Taagepera, W.G.Henderson, J.L.Beauchamp, D. Holtz y R.W.Taft, J. Am.Chem.Soc., 94, 4724 (1972).

15. UN METODO DE VALORACION DE ISONIACIDA

Pedro J. Morando* y M.A. Blesa.

El método oficial de valoración de isoniácida (inh) se basa en la iodometría en medio NaHCO_3 ¹ y tiene como desventajas la lentitud e influencia de reductores. Otros métodos conocidos presentan ventajas y desventajas en rapidez, sencillez, exactitud, interferencia, reproducibilidad, etc.

El método que aquí proponemos, basado en la reacción (1)



reúne las ventajas de ser rápido, usar drogas fácilmente accesibles y bastante estables, ser altamente sensible y no presentar interferencia de reductores específicos.

Parte experimental

La inh utilizada se recrystalizó dos veces de etanol 90%. El $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se preparó según literatura² siendo el sólido estable por lo menos un mes en la heladera. Las demás drogas utilizadas fueron calidad p.a.

Procedimiento

Se realiza una curva patrón con distintas soluciones, según indica la Tabla 1 donde:

Solución A= soluc. 10^{-3}M de inh en NaHCO_3 a pH=8

Solución B= " 10^{-3}M de inh en NaHCO_3 a pH=8

* Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires.

Solución C= soluc. $2 \times 10^{-3}M$ de $Na_3[Fe(CN)_5NH_3] \cdot 6H_2O$

Solución D= " de $NaHCO_3$

Se lee la absorbancia usando como blanco la solución N°9. Para realizar la determinación de inh en una muestra se pesa una cantidad de la misma que contenga alrededor de 15 mg de inh se lleva a 100 ml con sol de $NaHCO_3$ de pH 8,0 y a 5 ml de esta solución se le agregan 15 ml de $NaHCO_3$ de pH=8 y 20 ml de solución $2 \times 10^{-3}M$ de $Na_3[Fe(CN)_5NH_3]$.

Se lee la absorbancia a 437 nm usando como blanco la solución N°9. El tenor de inh viene dado por:

$$\% inh = 109,72 \frac{c}{w}$$

donde c = concentración molar (obtenido de la curva) y w la masa de la muestra en gramos.

Tabla 1.- Soluciones patrón para la recta de calibración

Patrón N°	Volumen de A/ml	Volumen de B/ml	Volumen de D/ml	Volumen de C/ml	Concentración de INAH en la mezcla/M
1	--	12	8	20	3×10^{-5}
2	--	16	4	20	4×10^{-5}
3	2	--	18	20	5×10^{-5}
4	3	--	17	20	$7,5 \times 10^{-5}$
5	4	--	16	20	10×10^{-5}
6	5	--	15	20	$12,5 \times 10^{-5}$
7	6	--	14	20	15×10^{-5}
8	8	--	12	20	20×10^{-5}
9	--	--	20	20	--

Resultados y discusión

El complejo formado tiene una intensa banda de absorción centrada en 437 nm y en el rango de 2 a $20 \times 10^{-5} M$ obedece estrictamente la ley de Lambert-Beer como indica la Figura 1, presentando un $\epsilon = 3460 M^{-1} cm^{-1}$. La forma y la intensidad de la banda son independientes del pH entre 4,0 y 9,5 pero conviene trabajar a pH = 8 a los efectos de minimizar la oxidación de Fe (II).

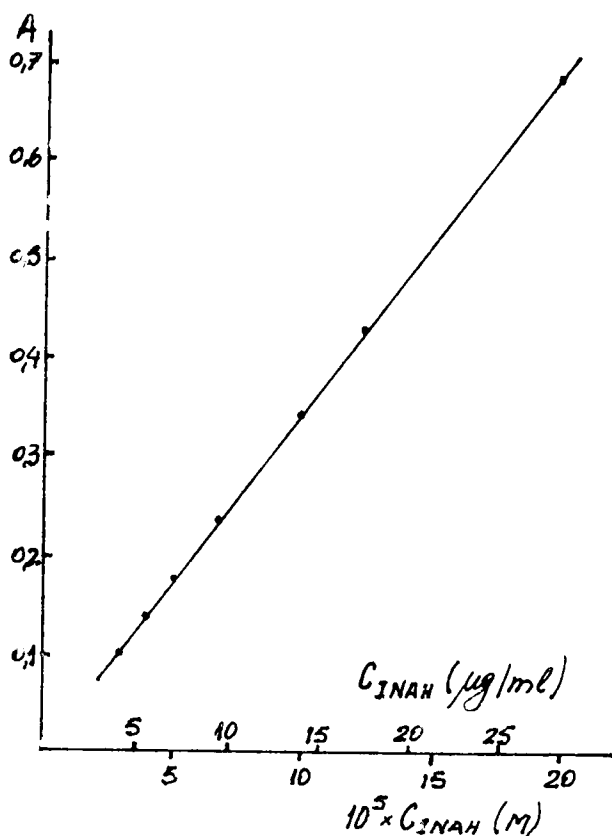
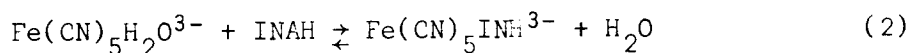


Figura 1.- Absorbancia del complejo.

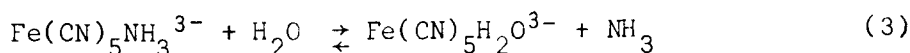
La transición responsable del color es una transferencia de carga de Fe (II) a inh ($t_{2g} \rightarrow \pi^*$)³ cuya banda se altera sólo por desprotonación de inh ($pK_a = 10,7$)⁴ o protonación de cianuro ($pK_a \approx 3$)⁷.

La constante de estabilidad del complejo formado (ec.(2)) es

$$K = 4,6 \times 10^{-5} M^{-1} \quad 3.$$



el $Fe(CN)_5H_2O^{3-}$ se genera "in situ" a partir del complejo amoniacal según



Si el agregado de $M_3[Fe(CN)_5NH_3]6H_2O$ es el orden de 10^{-3} moles por litro la reacción (2) se desplaza totalmente hacia la derecha.

La unión de inh al Fe tiene lugar por el N aromático³ de igual forma que otros derivados piridínicos como los complejos de nicotinato y de isocotinato pero ellos no interfieren a pH más bajo donde se encuentran como zwitterion.

El Ru $(NH_3)_5H_2O^{2+}$ también da complejos similares con inh⁵.

La Tabla 2 da los resultados de valoración por nuestro método y el oficial, donde se ve la alta sensibilidad del método.

Tabla 2.- Comparación del método oficial con nuestro método.

Cantidad pesada para iodometría (mg)	Concentración después de diluir en colorimetría (mg/ml)	R (a)
100	27,4	100,0
25	25,1	100,0
25	20,5	100,2
25	18,4	99,1
25	15,8	99,3
25	13,7	100,0
25	8,77	101,0
25	4,80	99,8
25	2,06	99,5

(a) $R = [(Cantidad recuperada colorimétricamente)/(Cant. recuperada iodométricamente)] \times 100$. Este valor fue obtenido experimentalmente determinando isoniácida en sendas alícuotas por el método oficial y por el método propuesto en este trabajo.

La excelente reproducibilidad se manifiesta en la Tabla 3 donde a, b, c y d representan distintos niveles de dilución y corresponden a valores de $A=0,15$; $0,30$; $0,45$ y $0,60$.

En comprimidos comerciales se obtuvieron datos sistemáticamente altos tal vez debido a variaciones en el espectro de absorción por las presencias de polímeros cargados⁶. Esto limita la aplicabilidad del método pero es de utilidad en la valoración de la droga, sobre todo si se sospecha adulteración con oxidantes, donde el método oficial falla.

Tabla 3.- Reproducibilidad del método colorimétrico.

Ensayo N°	Cantidad de INAH (por pesada)/mg	Cantidad recuperada/mg
1a	13,0	13,0
1b	13,0	12,8
1c	13,0	13,0
1d	13,0	13,1
2a	15,0	14,9
2b	15,0	15,2
2c	15,0	14,9
2d	15,0	15,1
3a	18,0	18,0
3b	18,0	17,5
3c	18,0	18,2
3d	18,0	17,9

1. US Pharmacopeia , 18th Revision, Mack.Pub.Co, Easton 1970,p.349; Farmacopea Argentina, 5ª edición, 1966, pág.475.
2. J.B.Gallini, J.D.Kenney y T.P.Flyn, J. Inorg.Nucl.Chem., 20, 75 (1961).
3. M.A.Blesa, J.A.Funai, P.J.Morando, J.A.Olabé, P.J.Aymonino y G.Ellenrieder, J. Chem.Soc. (Dalton), 1977, 845.
4. I.Funai, M.A.Blesa, J.A.Olabé, XII Congreso Latinoamericano de Química, Quito, Ecuador, 1976.
5. M.C.Geldstein y M.A.Blesa, J.Inorg.Nucl.Chem., 39, 1641 (1977).

[6. EFECTOS DE SOLVATACION EN LA CINETICA DE INTERCAMBIO DE DIAMINAS EN PENTACIANO (α,ω -DIAMINA) FERRATOS (II).

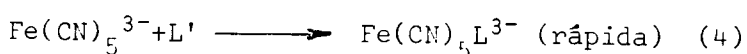
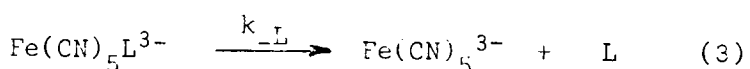
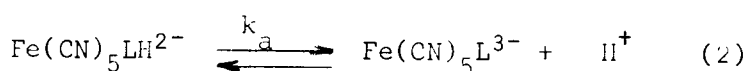
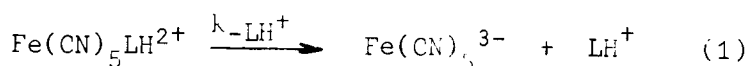
N.E. Katz*, M.A. Blesa, J.A. Olabe** y P.J. Aymonino***.

En un trabajo previo¹ se demostró que la liberación de monoaminas alifáticas de $\text{Fe II (CN)}_5\text{L}^{n-}$ se ve afectada por el proceso de solvatación del ligando. El presente trabajo aporta evidencias adicionales al respecto, y discute la influencia de la protonación de uno de los sitios donores de ligandos bifuncionales sobre la cinética de sustitución². Se presentan los resultados sobre diaminas del tipo $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ ($n = 3$ a 6) y sus iones mono=positivos.

Resultados y discusión

Las Tablas 1 y 2 presentan los resultados obtenidos para k_{-L} a diversos valores de pH y temperatura.

La dependencia de k_{-L} con el pH se muestra en la Figura 1. Esta se interpreta mediante el esquema:



donde $k_{-\text{LH}^+}$ corresponde a la meseta de bajo pH y k_{-L} al valor de pH alto

* Universidad Nacional de Tucumán.

** Universidad Nacional de Luján.

*** Conicet y Universidad Nacional de La Plata.

en la Figura 1.

Tabla 1.- Dependencia del pH de k_{-L} a 25°C; I=1 mol dm⁻³(NaCl).

L = pda		L = bda		L = pmda		L = hmda	
pH	10 ³ k _{-L} /s ⁻¹	pH	10 ³ k _{-L} /s ⁻¹	pH	10 ³ k _{-L} /s ⁻¹	pH	10 ³ k _{-L} /s ⁻¹
8,00	8,15	8,30	6,78	9,60	6,85	9,25	5,39
9,00	8,39	9,50	6,83	9,80	6,07	9,85	5,39
9,25	8,35	10,45	6,65	10,15	6,19	10,90	4,81
9,40	8,12	10,65	6,71	10,50	6,32	11,20	4,47
9,60	7,60	10,75	6,50	10,65	6,53	11,40	4,69
9,90	7,75	10,90	6,17	10,70	6,25	11,60	4,39
10,00	7,75	11,00	6,32	10,90	6,57	11,70	4,45
10,20	7,29	11,05	6,36	11,20	6,50	11,80	4,58
10,40	7,19	11,30	5,78	11,45	6,00	12,20	4,25
10,50	6,55	11,80	5,33	11,80	5,93	12,70	4,13
10,70	7,20	13,50	4,80	11,90	4,87	13,35	4,24
11,00	6,43					13,40	4,09
11,10	6,40						
11,35	6,17						
11,60	5,81						
11,80	5,73						
12,15	5,53						
12,75	5,15						

En la Tabla 3 se muestra que k_{-L}^+ disminuye monotonamente al pasar de enH^+ a $hmdH^+$ y que la diferencia entre k_{-Li}^+ y k_L disminuye al mismo tiempo.

Los valores de $\Delta H^\#$ y $\Delta S^\#$ para k_{-L} se muestran en la Tabla 4.

Las constantes de velocidad k_{-Li}^+ muestran muy poca dependen

Tabla 2.- Dependencia de la temperatura de k_{-L} y k_{-LH^+} ; $I = 1 \text{ mol cm}^{-3}$ NaCl).

pH	t(°C)	$10^3 k_{-L}/s^{-1}$	pH	t(°C)	$10^3 k_{-L}/s^{-1}$	pH	t(°C)	$10^3 k_{-L}/s^{-1}$
L = en(a)			L = pda			L = bda		
7,9	14,5	2,09	8,45	11,9	1,13	8,0	20,3	3,49
7,9	20,0	4,94	8,45	15,0	1,99	8,00	25,0	6,97
7,9	25,0	9,87	8,45	20,0	4,04	8,0	29,3	13,5
7,9	29,0	18,1	8,45	25,0	8,17	8,0	33,8	23,7
7,9	33,8	31,1	8,45	29,3	14,1	13,0	20,3	2,23
13,8	14,5	1,17	12,40	15,3	1,23	13,0	25,0	4,38
13,8	20,0	2,52	12,4	21,5	2,90	13,0	29,3	8,85
13,8	25,0	5,21	12,4	22,0	2,96	13,0	33,8	14,6
13,8	29,0	9,29	12,4	25,0	5,07			
13,8	33,8	17,8	12,4	29,1	8,59			
			12,4	33,6	16,9			
L = pmda			L = hmda					
10,0	15,4	1,67	9,0	16,9	2,03			
10,0	20,5	3,71	9,0	20,9	3,71			
10,0	25,0	6,77	9,0	25,0	6,39			
10,0	29,1	11,8	9,0	29,3	11,5			
10,0	33,3	21,5	9,0	34,3	21,0			
14,0	15,4	1,18	14,0	16,9	1,33			
14,0	20,5	2,39	14,0	20,9	2,36			
14,0	25,0	4,57	14,0	25,0	4,13			
14,0	29,1	8,61	14,0	29,3	7,83			
14,0	33,3	15,5	14,0	34,3	14,8			

cia con el pK_a de LH_2^{2+} , en buen acuerdo con resultados previos^{1,3}. Las tendencias señaladas en la Figura 1 y en la Tabla 3 se explican adecuadamente a través de la contribución de la hidratación de la amina saliente al proceso de activación.

Los resultados son un efecto de la carga del ion reactante, así como los efectos de separar cargas de signo opuesto para alcanzar el

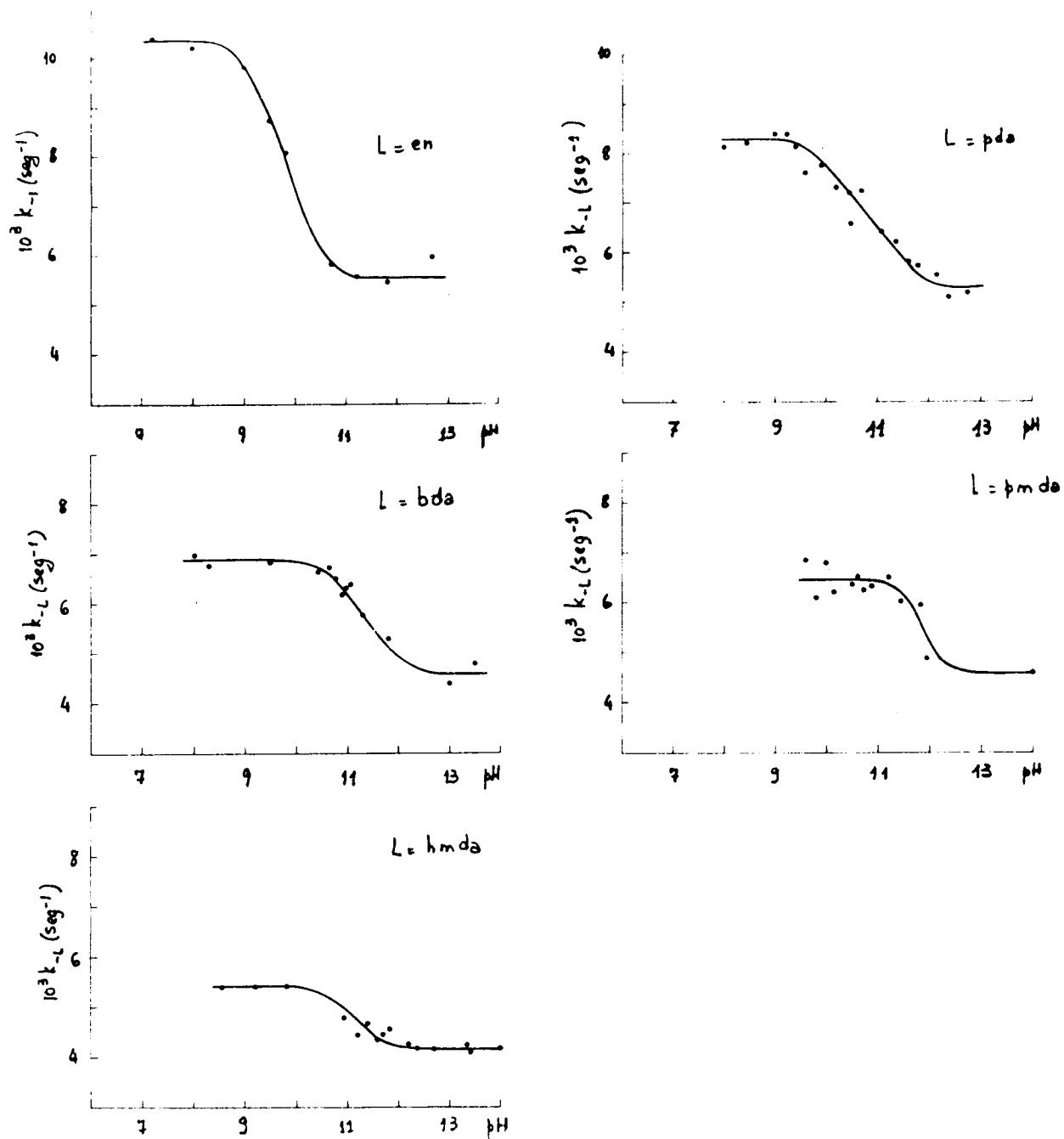


Figura 1.- Variación de k_{-L} con el pH.

Tabla 3.- Valores de k_{-L} y k_{-LH^+} a 25°C, $I = 1 \text{ mol dm}^{-3}$.

Ligando	$10^3 k_{-LH^+} (\text{s}^{-1})$	$10^3 k_{-L} (\text{s}^{-1})$	k_{-LH^+}/k_{-L}
en	10,4	5,6	1,9
pda	8,3	5,4	1,5
bda	6,9	4,6	1,5
pmda	6,4	4,5	1,4
hmda	5,3	4,1	1,3

estado activado.

Tabla 4.- Parámetros de activación.

Ligando	estado de protonación		Diamina sin protonar	
	Diamina monoprotónada		Diamina sin protonar	
	$\Delta H^\ddagger$ (kJmol^{-1})	$\Delta S^\ddagger$ (JK mol^{-1})	$\Delta H^\ddagger$ (kJmol^{-1})	$\Delta S^\ddagger$ (JK mol^{-1})
en	101 ± 5	54 ± 17	102 ± 4	50 ± 13
pda	101 ± 6	54 ± 21	103 ± 6	59 ± 21
bda	105 ± 8	63 ± 25	103 ± 15	59 ± 50
pmda	102 ± 3	54 ± 13	104 ± 5	59 ± 17
hmda	97 ± 3	38 ± 8	101 ± 3	46 ± 13

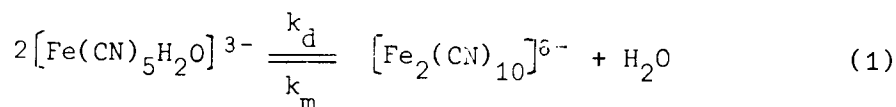
1. N.E.Katz, P.J.Aymonino, M.A. Blesa y J.A. Olabe, Inorg. Chem., 17, 556 (1978).
2. M.A. Blesa, J.A. Olabe y P.J. Aymonino, J.C.S. Dalton, 1196 (1976).
3. M.A. Blesa, I.A. Funai, P.J.Morando y J.A. Olabe, J.C.S. Dalton, 2092 (1978).

17. REACCIONES DEL ION ACUOPENTACIANOFERRATO (II) EN SOLUCION ACUOSA.

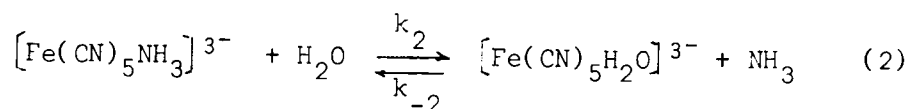
E.B. Borghi*, M.A. Blesa, J.A. Olabe** y P.J. Aymonino.

Se estudiaron las reacciones que ocurren después de la disolución de L- pentacianoferrato de sodio siendo $L = \text{NH}_3$ ó SO_3^{2-} .

La química acuosa de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ ha sido estudiada por varios autores desde el primer informe de Hoffman¹ de un sólido de composición $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]$. Se vió más tarde que este sólido contenía cantidades variables de aniones mono y dinucleares² y que ambas especies en solución acuosa están relacionadas a través del siguiente equilibrio³



Toma y Malin⁴ propusieron que el $[\text{Fe}_2(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ podría ser generado en solución ácida a través de la ecuación del $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$



Para las especies $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$; $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ y $[\text{Fe}_2(\text{CN})_{10}]^{6-}$ sus $\lambda_{\text{máx}}$. respectivos son 400, 440 y 385-390 nm⁵. El acuoion es relativamente estable a bajas concentraciones (10^{-5} mol/l) a pesar de que es muy sensible a oxidación por aire catalizada por sus productos de descomposición⁶.

En este trabajo sugerimos el uso de sulfito-complejo $\text{Na}_5[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como fuente para el acuo-ion para evitar algunas de las complica-

* Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires.

** Universidad Nacional de Luján.

*** Universidad Nacional de La Plata.

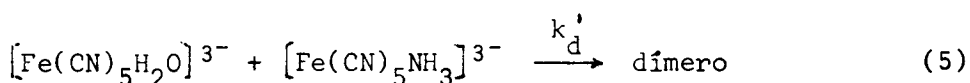
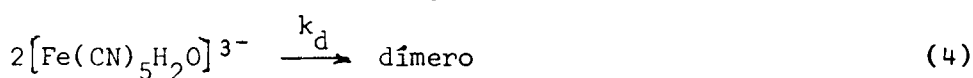
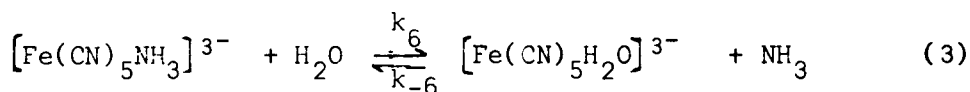
ciones del amino complejo cuando se trabaja en medio neutro o alcalino⁷.

El amino complejo como fuente del acuocomplejo

La reacción de dimerización es importante en solución acuosa de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$ a concentraciones altas (10^{-3} mol/l) como muestran los cambios espectrales.

A partir de este estudio cinético se han obtenido las siguientes conclusiones:

- a) la velocidad inicial es aproximadamente de segundo orden con respecto a la concentración total de Fe.
 - b) la constante experimental de segundo orden es sensible al pH.
- (Tabla 1) El esquema probable de reacción es



que conduce a la siguiente ley cinética:

$$\frac{-d([\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-})}{dt} = 2k_d([\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-})^2 + 2k'_d([\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-})([\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-})$$

En medio ácido, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ se forma cuantitativamente a partir del amino complejo ya que la acuación es relativamente rápida. La ley de velocidad se reduce a $V = 2k_d(\text{Fe}_T)^2$ y k_d es levemente sensible al pH.

En medio alcalino, cuando $\text{Fe}_T = 10^{-3}$ mol/l y $\text{NH}_3 = 10^{-3}$ mol/l la mayor parte del Fe monómero está presente como amino complejo. La ley de velocidad en dicho medio es $V = k_{\text{exp}}(\text{Fe}_T)^2$. En este caso k_{exp} tiene un valor distinto y un significado distinto siendo $k_{\text{exp}} = 2k_6k'_d/k_{-6}(\text{NH}_3)$.

Suponiendo que el dímero se forma a partir de (5) más que a par-

tir de (4) se encuentra una correcta dependencia con (NH_3) y el valor de k_d' calculado es similar al obtenido para k_d en medio ácido (Tabla 1).

Tabla 1.- Valores de k_{exp} a diversos pH

pH	$k_{\text{exp}} / \text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$
5,11	1,14 ^a
5,33	1,14
5,70	1,01
6,09	0,94
6,19	0,87
6,54	0,71
7,30	0,86
8,33	0,57
8,82	0,38
9,11	0,30
9,94	0,065 ^b

(a) A partir de este valor se obtiene $k_d = 0,51 \text{ mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$

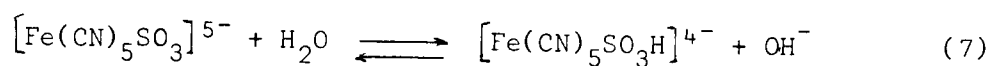
(b) A partir de este valor se obtiene $k_d' = 0,7 \text{ mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$

El valor está de acuerdo con resultados previos⁸, pero es considerablemente diferente del valor dado por Emschwiller para k_d .

Sulfito complejo como fuente del acero complejo

Preparando una solución acuosa de pentacianosulfito ferrato (II) de concentración 10^{-3} mol/l se observan una serie de cambios espectrales (Figura 1).

Estos cambios han sido interpretados previamente como correspondientes al siguiente esquema⁹:



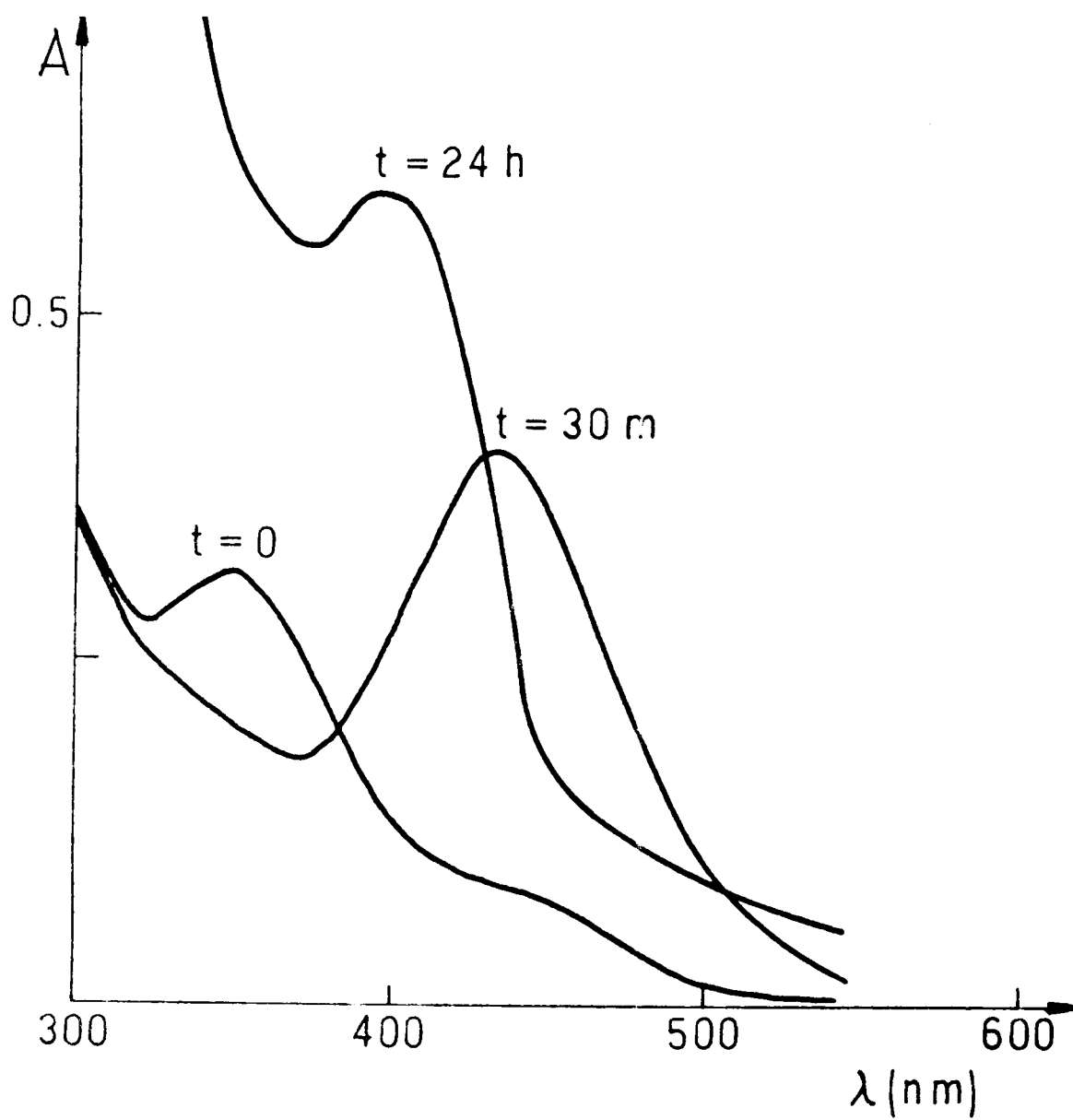
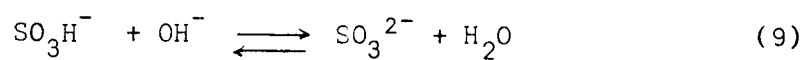
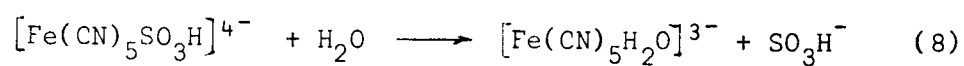
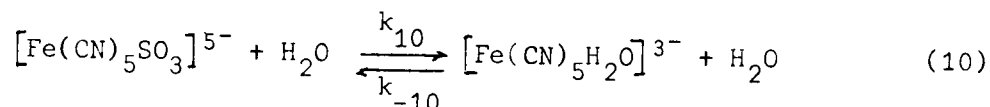


Figura 1.- Cambios espectrales en la reacción $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3^{5-}] \rightarrow \text{"dímero"}$

Sin embargo los cambios parecen deberse a la reacción de acuación (reacción 10) y posterior dimerización.



Esta secuencia de reacciones se demostraría por los cambios espectrales observados: la banda a 440 nm es comparable con la del producto de acuación del amino-complejo⁵, que corresponde a $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$. La misma banda no se obtiene si se disuelve el complejo un exceso de sulfito de sodio; más aún, ésta se traslada a 355 nm (máximo del sulfito-complejo¹⁰) cuando se agrega sulfito de sodio al producto de la reacción 10.

Los experimentos llevados a cabo a baja fuerza iónica, mostraron 2 cambios sucesivos: para el primero se obtiene un valor de $k = 1,3 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$ a 25°C siguiendo al aumento en absorbancia a 440 nm, a $I = 0,015$ (Tabla 2), valor que se puede identificar con k_{10} .

Tabla 2.- Datos cinéticos de las reacciones de $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3^{5-}$ en agua

I mol dm^{-3}	k (primer orden) s^{-1}	k (segundo orden) $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$
0,015	$1,3 \times 10^{-3}$	0,31
1	10^{-4}	---
1	---	7,1

Esto es confirmado por medidas llevadas a cabo en exceso de piridina. El segundo proceso cinético muestra un comportamiento de 2ºorden con respecto a la concentración de Fe total ; $k_{\text{exp}} = 0,31 \text{ ml}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$

Creemos que k_{exp} es sólo un límite más bajo de k_d' ; así encontramos para k_d un valor en el rango $0,3-0,5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ a $I=0,015$, que coincide aceptablemente con los valores derivados de la acuación del amino-complejo.

Se ha observado una gran influencia de I sobre k_{10} . Si se agrega NaCl 1M a una solución del sulfito complejo transformado totalmente en el acuo, se observa un proceso cinético semejante a los caminos k_{-10} y k_d . Se encuentra¹¹ un valor de k_{exp} de 2º orden de $7,1 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ seg}^{-1}$.

Estos datos y el valor más bajo de k_{10} explican la observación de un único proceso lento cuando se disuelve el sulfitocomplejo a altas I siendo k_{10} determinante de la velocidad; la banda a 355 nm (sulfito complejo) es reemplazada por otra a 390 nm , sin la aparición del pico a 440 nm .

Respecto a la naturaleza real de dímero, el máximo a 390 nm . no es una evidencia concluyente en favor de $[\text{Fe}(\text{CN})_{10}]^{6-}$ ya que la adición de piridina o agua de bromo a la mezcla de reacción, después de varias horas, no desarrolla los colores esperados de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Py}]^3$ y $[\text{Fe}_2(\text{CN})_{10}]^{4-}$; el comportamiento cinético observado de $[\text{Fe}(\text{CN})_{10}]^{6-}$ en presencia de piridina también apunta a la inexistencia de esta especie en el producto final. Esto es probablemente debido a la evolución del producto inicial. Se sabe que existen procesos de descomposición para el mononuclear y dinuclear acuo pentaciano ferrato^{12,13}. También son posibles, aunque no muy probables en medio alcalino, los procesos oxidativos⁶. El sulfito complejo es una excelente fuente de generar el acuocomplejo en solución, libre de cantidades significativas de otras especies tales como compuestos dinucleares o productos de descomposición. En medio alcalino se debe trabajar a I tan bajas como sea posible en la reacción de generación; la presencia de cantidades apreciables del sulfito-complejo original es generalmente indiferente para la mayoría de estudios de $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$, en vista de la lenta liberación de SO_3^{2-} a I más altas.

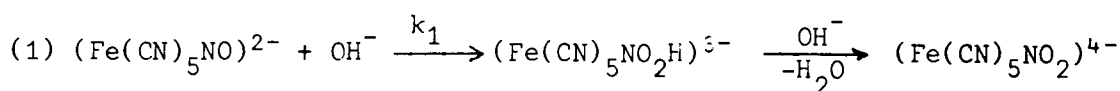
1. K.A. Hoffman, Annalen, 312, (1900).
2. G. Emschwiller, Compt.Rend.Acad.Sci., 265, 281 (1967).
3. G. Emschwiller, Compt.Rend.Acad.Sci., 260, 4333 (1965).
4. H.E. Toma y J.M. Malin, Inorg.Chem., 12, 2080 (1973).
5. C.K. Jorgensen y G. Emschwiller, Chem.Phys.Letters, 5, 561 (1970).
6. H.E. Toma, Inorg.Chim.Acta, 15, 205 (1975).
7. M.A. Blesa, I.A. Funai, P.J. Morando, J.A. Olabe, P.J. Aymonino y G. Ellenrieder, JCS Dalton, 845 (1977).
8. A.D. James, R.S. Murray y W.C.E. Higginson, JCS Dalton, 1273 (1974).
9. E.J. Baran y A. Müller, Z.anorg.allgem.Chem., 368, 144 (1969).
10. D.J. Kenney, T.P. Flynn y J.B. Gallini, J. Inorg.Nucl.Chem., 20, 75 (1961).
11. Z. Bradic, M. Pribanic y S. Asperger, JCS Dalton, 353 (1975).
12. S. Asperger, I. Murati y D. Pavlovic, J. Chem.Soc., 730 (1960), 2044 (1969).
13. G. Emschwiller, Compt.Rend.Acad.Sci., 274, 1500 (1972).

18. EL MECANISMO DE LAS REACCIONES DE PENTACIANONITROSIL-FERRATO (II) CON AMONIACO Y ETILENDIAMINA.

N.E. Katz*, M.A. Blesa, J.A. Olabe** y P.J. Aymonino***.

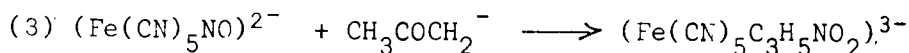
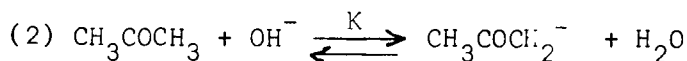
El ion OH^- juega un papel cinético importante en el ataque de diversas bases al NO^+ del $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$. Así por ejemplo:

a) ataca directamente al NO^+

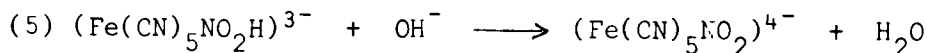
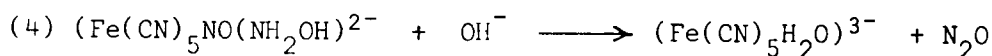


Los valores publicados de k_1 son $0,2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($I=0,35\text{M}$)¹ y $0,55 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($I=1\text{M}$)².

b) desprotona al reactivo nucleofílico³ antes del ataque al NO^+



c) desprotona al reactivo nucleofílico después del ataque^{4,1}



El presente trabajo informa los resultados obtenidos sobre la estequiometría y mecanismo de la reacción del nitroprusiato con amoníaco en solución acuosa.

* Universidad Nacional de Tucumán.

** Universidad Nacional de Luján.

*** Universidad Nacional de La Plata.

Resultados

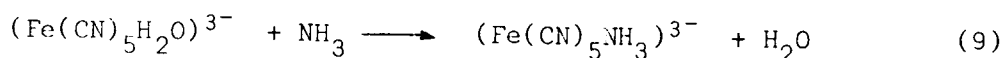
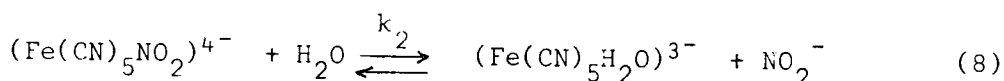
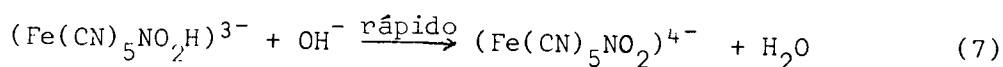
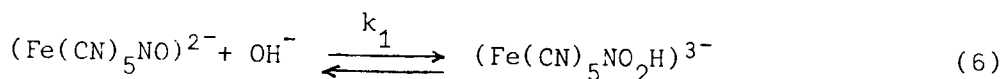
Las Figuras 1 y 2 muestran los cambios en absorbancia a $[\text{NH}_3]$ constante, y pH variable y $[\text{NH}_3]$ variable y pH constante respectivamente.

Las curvas fueron ajustadas mediante un programa de cuadrados mínimos sobre la base de dos reacciones consecutivas de pseudo primer orden y suponiendo $\epsilon_0 = 40 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (valor del nitroprusiato); $\epsilon_{\text{Interm}} = 2950 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (valor del ión $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2^{4-}$), $\epsilon_f = 450 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (valor del ión $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3^{3-}$). Los resultados e los cálculos se dan en la Tabla 1.

Tabla 1.- Constantes cinéticas de la reacción de amoníaco con nitroprusiato, $[\text{NH}_3] = 0,1\text{M}$; $I = 1\text{M}$.

pH	.11	12	12,5	13	Ref.2
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2^{2-}] / \text{M} \times 10^3$	1,5	1,5	1,0	1,0	
$k_1 (\text{s}^{-1})$	$4,3 \times 10^{-4}$	$5,7 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-2}$	$3,8 \times 10^{-3}$	
$(\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$	0,43	0,57	0,47	0,04	0,55
$k_2 (\text{s}^{-1})$	$8,5 \times 10^{-3}$	$8,7 \times 10^{-3}$	$8,9 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-3}$	
$(\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$	$1,5 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$1,65 \times 10^{-4}$	$0,63 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-4}$

Se propone por lo tanto para pH = 12,5 el mecanismo:



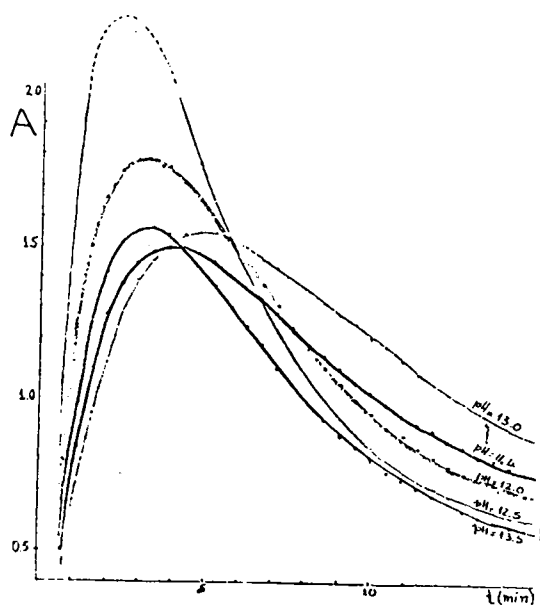


Figura 1.- Variación de la absorbancia con el tiempo a diversos valores de pH, $\lambda = 398 \text{ nm}$; $[\text{NH}_3] = 0,1\text{M}$; $[\text{Npr}] = 1 \times 10^{-3}\text{M}$; $I = 1\text{M}$.

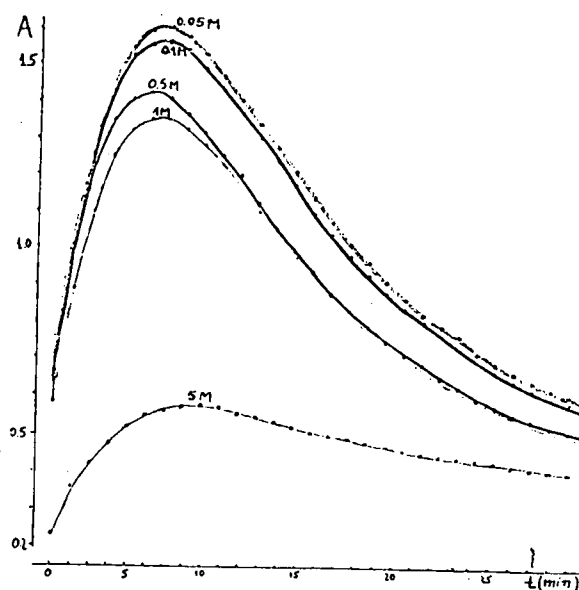
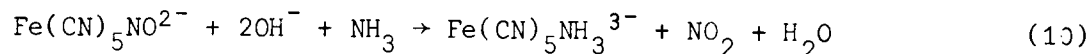
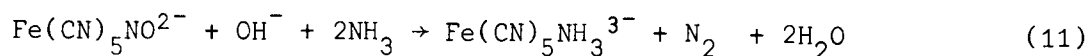


Figura 2.- Variación de la absorbancia con el tiempo a diversas concentraciones de amoníaco $\lambda = 398 \text{ nm}$; $\text{pH} = 13,5$; $[\text{Npr}] = 1 \times 10^{-3}\text{M}$; $I = 1\text{M}$.

que está de acuerdo con la estequiometría encontrada por dosaje de NO_2^- :



En contraposición, la estequiometría informada por otros autores:^{5,6}



parece presentarse únicamente para altas concentraciones de NH_3 y/o OH^- .

La Tabla 2 muestra los resultados encontrados en el ataque por etilendiamina.

Tabla 2.- Reacción de etiléndiamina con nitroprusiato.

(en) / M	pH	$k_1(\text{s}^{-1})$	$k_2(\text{s}^{-1})$	Observaciones
0,1	12	0,047	$6,8 \times 10^{-3}$	
0,3	12,5		$1,7 \times 10^{-3}$	Burbujas
0,3	13		$2,3 \times 10^{-3}$	Burbujas
0,3	13,5		$5,6 \times 10^{-3}$	Burbujas

Observaciones

- 1) A un pH 12 y (en) = 0,3 se observan burbujas.
- 2) Con (en) = 0,3 se puede evaluar una sola constante de velocidad.

1. J. Masek y H. Wendt, Inorg.Chim.Acta, 3, 455 (1969).

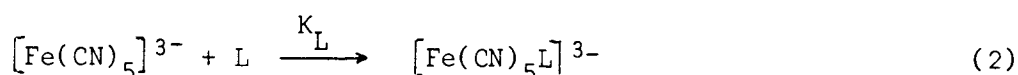
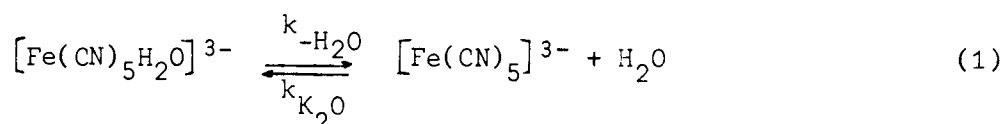
2. J.H. Swinehart y P.A. Rock, Inorg.Chem., 5, 573 (1966).
3. J.H. Swinehart y W.G. Schmidt, Inorg.Chem., 6, 232 (1967).
4. S.K. Wolfe, C. Andrade y J.H. Swinehart, Inorg.Chem., 13, 2567 (1974).
5. D.J. Kebbay, T.P. Flynn y J.B. Gallini, J. Inorg.Nucl.Chem., 20, 75 (1961).
6. M.T. Beck, L.Doza y I. Szilassy, J.Indian Chem.Soc., 51, 6 (1974).

19. CINETICA DE FORMACION Y CONSTANTES DE ESTABILIDAD
DE COMPLEJOS DEL TIPO AMINO-PENTACIANO-FERRATO (II).

N.E. Katz*, M.A. Blesa, J.A. Olabe** y P.J. Aymonino***.

Las reacciones de sustitución de diversos ligandos sobre

$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ ocurren ya sea por un mecanismo D:



o directamente a través de un intercambio disociativo (Id).^{1a-c}.

Trabajos previos no pudieron demostrar la importancia de efectos estéricos,² que se detectan en el presente trabajo, a través de la medición de $k_f = k_L \cdot k_{-\text{H}_2\text{O}} / k_{\text{H}_2\text{O}}$, para $\text{L} = \text{NH}_3$, RNH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ y $(\text{CH}_3)\text{N}$. Se usan además valores previos de $k_{-\text{L}}^2$ para obtener las respectivas constantes de estabilidad.

Las mediciones cinéticas fueron realizadas en un espectrofotómetro de flujo detenido Durrum D-110, con agregado de piridina como indicador de color. Se obtiene así una constante $k_{\text{exper}} = k_{\text{py}}(\text{py}) + k_L(\text{L})$, de la que se puede calcular k_L .

En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos.

* Universidad Nacional de Tucumán.

** Universidad Nacional de Luján.

*** Universidad Nacional de La Plata.

Tabla 1.- Datos de velocidad y equilibrio.

Ligando	$10^{-2}k_f(M^{-1} s^{-1})$	$10^3k_{-L}(s^{-1})$	$10^4 K(M^{-1})$
n-Butilamina	2,5	5,59	4,5
n-Propilamina	2,0	5,47	3,7
Etilamina	1,8	5,67	3,2
Amoníaco	1,9	16,0	1,2
Metilamina	1,3	2,8	4,7
Dimetilamina	0,80	6,3	1,3
Trimetilamina	0,60	16,7	0,36

En la serie $(CH_3)_xNH_{3-x}$ ($x = 0$ a 3) se observa claramente la disminución de k_f al aumentar x , originado en efectos estéricos. Esta variación, sumada a los cambios en k_{-L} descritos en otro trabajo² originan una marcada disminución en la estabilidad de los complejos al aumentar x .

- a) H.E. Toma y J.M. Malin, Inorg.Chem., 13, 2080 (1973).
 - b) Z. Bradic, M.Pribanic y S. Asperger, J. Chem.Soc. Dalton, 353 (1975).
 - c) M.A. Blesa, I. Funai, P.J.Morando, J.A.Olabe, P.J.Aymonino y G. Ellenrieder, J. Chem.Soc. Dalton, 845 (1977).
2. N.E.Katz, P.J.Aymonino, M.A.Blesa y J.A.Olabe, Inorg.Chem., 17, 556 (1978).

20. LA ESTRUCTURA CRISTALINA Y MOLECULAR DEL NITROPRUSIATO DE ESTRONCIO DIHIDRATO.

E.E. Castellano*, O.E. Piro*, A.D. Podjarny*, B.E. Rivero*, P.J. Aymonino**, J.H. Lesk y E.L. Varetti**.

Introducción

La estructura del $\text{Sr}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ fue resuelta recientemente por rayos X ².

En la Tabla 1 resumimos los datos estructurales relevantes.

Los datos del análisis termogravimétrico y de análisis térmico diferencial, los datos vibracionales y el cambio de peso experimentado por el tetrahidrato en desecador sobre P_4O_{10} a presión atmosférica muestran que la deshidratación se produce en tres etapas distintas, llevando la primera al dihidrato. El análisis vibracional del dihidrato parcialmente deuterado en la zona de bandas de agua sugiere que las dos moléculas de agua son cristalográficamente no equivalentes, simétricas y con unión puente de hidrógeno débil. Una ulterior deshidratación del dihidrato permite el aislamiento del monohidrato y finalmente de la sustancia anhidra¹.

Para determinar los efectos estructurales del proceso de secado, se hizo un estudio cristalográfico por rayos de X de monocristal.

Colección de los datos y determinación de la estructura.

Se montó a lo largo de b un pequeño cristal de nitroprusiato de estroncio tetrahidrato obtenido por evaporación lenta de una solución acuosa. La muestra se encerró en un capilar de vidrio junto con P_4O_{10} . Las fotografías Weissenberg de la capa h0l obtenidas al día siguiente mostraron un cam-

* Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

** Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

bio del sistema cristalino de monoclinico a ortorrómbico y una disminución de 3,39% en la longitud del eje más largo y de 8° en β .

Tabla 1.- Datos estructurales del $\text{Sr}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ comparado con $\text{Sr}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (entre corchetes). Parámetros cristalográficos del tetrahidrato: grupo espacial C2/m, $a = 7,51$ (4), $b = 20,08$ (2), $c = 8,42$ (2) Å, $\alpha = 98,4$ (3)°; $Z = 4$.

Equipunto			Simetría de sitio	Parámetros posicionales $\times 10^{-4}$					
Sr	[Sr(1)]	4(c) [4(c)]	mm [m]	1331 (10)	1329 (1)	0 (0)	[0(0)]	2500 (0)	[2945 (2)]
Fe	[Fe(1)]	4(c) [4(c)]	mm [m]	4001 (18)	4103 (1)	0 (0)	[0(0)]	2500 (0)	[2208 (3)]
O(1)	[O (1)]	4(c) [4(c)]	mm [m]	5511 (23)	5519 (3)	0 (0)	[0(0)]	2500 (0)	[2596 (22)]
O _w (2)	[O (2)]	4(c) [4(c)]	mm [m]	2311 (94)	2851 (13)	5000 (0)	[5000(0)]	2500 (0)	[1723 (25)]
O _w (3)	[O (3)]	4(c) [4(c)]	mm [m]	4111 (83)	57 (7)	0 (0)	[0(0)]	2500 (0)	[2440 (21)]
O _w (4)	[O (4)]	- [8(j)]	- [j]	-	2051 (11)	-	[2017(3)]	-	[3556 (29)]
N (1)	[N (1)]	4(c) [4(c)]	mm [m]	4501 (11)	4929 (8)	0 (0)	[0(0)]	2500 (0)	[2420 (21)]
N (2)	[N (2)]	16(c) [8(j)]	1 [j]	0	3940 (8)	*	[2851(20)]	*	[-451 (16)]
N (3)	[N (3)]	16(c) [8(j)]	1 [j]	3971 (38)	4034 (8)	1360 (*)	[2859(21)]	5078 (45)	[4776 (18)]
N (4)	[N (4)]	4(c) [4(c)]	mm [m]	2401 (23)	2549 (9)	0 (0)	[0(0)]	2500 (0)	[1836 (27)]
C (2)	[C (2)]	16(c) [8(j)]	1 [j]	*	3990 (7)	*	[1790(11)]	*	[568 (15)]
C (3)	[C (3)]	16(c) [8(j)]	1 [j]	3971 (30)	4059 (7)	1820 (*)	[1816(13)]	4113 (43)	[3813 (16)]
C (4)	[C (4)]	4(c) [4(c)]	mm [m]	3001 (21)	3113 (11)	0 (0)	[0(0)]	2500 (0)	[2028 (32)]

* N(2), N(3), C(2) y C(3) están relacionados por un plano m en el dihidrato y por lo tanto los parámetros posicionales de N(2) y C(2) no se dan. La coordenada y de N(3) y C(3) no pudo ser refinada en la proyección XZ del dihidrato; los valores mostrados se obtuvieron de consideraciones estereoquímicas. Los parámetros posicionales de O_w(3) corresponden a la molécula de agua coordinada al Sr^{2+} , mientras que en el tetrahidrato corresponden a otra unidad asimétrica (2).

Los puntos de dispersión aparecieron como bandas paralelas a la línea axial debido, probablemente, a una estructura de mosaico de pequeños monocristales orientados con b a lo largo del eje de rotación pero con una desviación de a y c de aproximadamente 8°.

Los parámetros del cristal son: $a = 19,4$ (3), $b = 7,5$ (1), $c =$

8,3 (1) Å, $a = 1,5418$ Å, $V = 1208$ Å³, $M_r = 339,6$, $Z = 4$, $C_c = 1,83$,
 $\rho_m = 1,92$ g cm⁻³ (medida picnométricamente con benceno).

Las medidas más altas mostraron resolución muy baja. De las capas h0l y h1l, se dedujeron las siguientes reglas de extinción:*

$$\begin{array}{ll} \text{hk}l: h + k = 2n + 1 & \text{hk}0: (h + k = 2n + 1) \\ \text{Ok}l: l = 2n + 1; (k = 2n + 1) & \text{h}00: (h = 2n + 1) \\ \text{h}0l: (h = 2n + 1) & \text{Ok}0: (k = 2n + 1) \\ \text{O}0l: (l = 2n + 1) \end{array}$$

Para obtener estos resultados de los de dos Tablas Internacionales para Cristalografía de Rayos X (1969), cambiamos $h \rightarrow k$, $k \rightarrow h$, $l \rightarrow l$, $x \rightarrow y$, $y \rightarrow x$.

Estas reglas son compartidas por los grupos espaciales $C_{cm}2_1$ y $C2/c$ $2/m$ $2_1/m$. Supusimos el segundo por las siguientes razones:

- 1) Contiene el grupo espacial $C12/m1$ del $\text{Sr Fe(CN)}_5\text{NO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como subgrupo y sólo lo involucra pequeños cambios en las posiciones de todos los átomos, con la excepción de las dos moléculas de agua equivalentes O_w (4).
- 2) Las secciones Harker de la proyección XZ del mapa Patterson sólo se podían interpretar en términos de C_{cmm} .

Se estimaron visualmente 43 reflexiones independientes de fotos Weissenberg de la capa h0l. Las intensidades se corrigieron respecto de los efectos de Lorentz y de polarización, pero no respecto de absorción o extinción. Se calculó entonces una proyección de un mapa Patterson mejorado. Las ubicaciones de los átomos de Fe y Sr se determinaron fácilmente por comparación con el mapa relacionado de $\text{Sr[Fe(CN)}_5\text{NO}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Una síntesis de Fourier basada en estos átomos mostró los grupos NO y CN ecuatoriales bien resueltos. En esta etapa, R era de 39,1%, comparado con 41,8% obtenido para el tetrahidrato, calculado de la misma manera (146 reflexiones en la capa h0l).

En la proyección de densidad electrónica a lo largo de b de ambos hidratos, ninguno tiene el grupo CN axial resuelto. Se obtuvo un valor de R

de 31,2% luego de un refinamiento isotrópico de matriz completa, con parámetros térmicos fijos e incluyendo todos los átomos de la unidad asimétrica excepto los átomos de O del agua. Un mapa diferencial fasado en las posiciones refinadas mostró la ubicación de las dos moléculas de agua. Estas fueron incluidas en un posterior refinamiento isotrópico de matriz completa por cuadrados mínimos que no convergió. Como esto fue causado probablemente por el fuerte solapamiento en proyección de átomos no resueltos y la pobre relación de número de datos a número de parámetros, se hizo un refinamiento constreñido. Todas las uniones covalentes en el ion nitroprusiato se fijaron en longitud pero no en dirección. El refinamiento convergió entonces parejamente a $R = 13,2\%$. Las distancias interatómicas se tomaron de Castellano, Piro y Rivero ². Teniendo en cuenta la poca exactitud de las intensidades medidas, se tomaron los parámetros termales de los átomos correspondientes de $\text{Sr}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Se hicieron varias pruebas cristalográficas para confirmar la presencia de dos moléculas de agua por fórmula unidad del compuesto. Estas pruebas consistieron en omitir una o ambas moléculas de agua y hacer refinamientos isotrópicos de cuadrados mínimos de matriz completa con los átomos restantes, calcular R y sintetizar un mapa diferencial cada vez. Estos mapas siempre mostraron la (s) molécula (s) de agua faltante (s).

La Tabla 2 resume los resultados de estos cálculos. En la Tabla 1 se dan las coordenadas fraccionarias finales.

Tabla 2.- Tests cristalográficos de la presencia de las moléculas de agua $\text{O}_w(2)$ y $\text{O}_w(3)$. Las moléculas se omitieron alternadamente y se intentó un refinamiento de cuadrados mínimos que llevó consistentemente a los valores de R mostrados más abajo; éstos son sistemáticamente más altos que el valor final de 13,2%.

$\text{O}_w(2)$	$\text{O}_w(3)$	R
sin	sin	16,7%
con	sin	15,8%
sin	con	13,9%
con	con	13,2%

Discusión

El nitroprusiato de estroncio tetrahidrato o dihidrato tienen estructuras estrechamente relacionadas. Dos de las moléculas del tetrahidrato (demostradas por $O_w(4)$), que no están presentes en el dihidrato, están relacionadas por un centro de inversión y están separadas por una distancia de van der Waals de 2,87 Å; sin puente de H entre ellas. Esto implica una ubicación desfavorable del par solitario de electrones y provee una explicación para la labilidad relativamente alta de estas moléculas, a pesar de estar unidas cada una de ellas a una molécula $O_w(2)$ por puente de H (la distancia $O_w(4)-O_w(2)$ es 2,85 Å). La eliminación de las dos moléculas $O_w(4)$ da lugar para la alineación de los iones nitroprusiato y Sr a lo largo del nuevo plano m, que causa el cambio de la simetría espacial de $C_{12}/m1$ del tetrahidrato a la más alta, $C_{2h}/c 2/m 2_1/m$, del dihidrato. De las dos moléculas de agua remanentes, $O_w(3)$ permanece coordinada electrostáticamente al Sr^{2+} a la distancia de contacto de van der Waals como en el tetrahidrato. Se produce corrimiento en la posición de la otra molécula de agua, $O_w(2)$. Ninguna de ellas está a una distancia apropiada de los átomos aceptores para formar puentes de H definidos.

Desde el punto de vista cristalográfico, las moléculas $O_w(2)$ y $O_w(3)$ no son equivalentes y están ubicadas en sitios de simetría mm. Así el par de átomos de H perteneciente a cada una son intercambiables, como lo confirma el estudio IR (1). Los ejes de los iones nitroprusiato están en la intersección de los planos m, o sea, a lo largo del eje cristalográfico a. Los grupos cianuro ecuatoriales están a 45° de los planos de simetría.

Los autores agradecen al Dr. G.M. Sheldrick quien proveyó el programa Shelx 76 usado en los cálculos y al CONICET por apoyo económico.

1. J.H. Lesk, P.J. Aymonino, E.E. Castellano, O.E. Piro, A.D. Podjarny y

- B.E. Rivero. Acta Crystallographyca. B34, 2673 (1978).
2. E.E. Castellano, O.E. Piro. y B.E. Rivero, Acta Cryst. B33, 1725 (1977).
3. International Tables for X-Ray Crystallography Vol.1, 3ed ed. p.548.
Birmingham: Kynoch Press (1969).

21. INVESTIGACION DE LOS RADICALES LIBRES INDUCIDOS POR RADIACION EN EL POLIETILENO

M.H. de Pahissa, L.C. Tramontini y L.C. de Ferraro*

La irradiación del polietileno bajo ciertas condiciones, conduce a materiales de características especiales, apto para su utilización en distintas áreas específicas. Particularmente, la formación de un reticulado intramolecular (entrecruzamiento), mejora notablemente algunas de sus propiedades como por ejemplo, la resistencia al calor, a la tensión, condiciones de memoria, aislación eléctrica etc.

Para lograr las condiciones ideales para su obtención, es necesario profundizar el conocimiento de los mecanismos básicos de las reacciones que en él ocurren.

Los efectos de la radiación en compuestos orgánicos pueden ser muy complejos, dependiendo de la naturaleza química del producto irradiado y de las condiciones de irradiación.

En la etapa intermedia de irradiación, entre la interacción primaria de la radiación con la materia y los productos finales, se producen radicales libres. La naturaleza y las reacciones de los radicales libres pueden estudiarse de manera bastante satisfactoria, aunque es difícil dilucidar como se forman. Se han empleado varios métodos físicos y químicos para detectarlos, pero sin duda, el que ofrece más ventajas actualmente es el espectrómetro de resonancia paramagnética electrónica. Por un lado, la sensibilidad de detección en la fase condensada es mucho mayor que la de otros métodos, ya que puede detectarse 10^{12} electrones no apareados por gramo de sustancia. Por otro lado, puede obtenerse información de la naturaleza de los radicales y de los orbitales moleculares ocupados por los electrones no apareados, parámetros que se deducen de la estructura hiperfina del espectro. Estas características, no solamente permiten la

* Universidad Nacional de Rosario

identificación de los diferentes radicales presentes en el sistema en estudio, sino que hacen viable la determinación de la velocidad de la reacción y es posible, por lo tanto, estudiar concentraciones dinámicas.

Las mediciones por EPR se basan en la interacción del spin del electrón no apareado no sólo con el campo magnético externo, sino también con campos magnéticos internos, particularmente aquellos debidos al campo magnético de los núcleos de la misma molécula.

La señal de resonancia representa un cambio en la absorción total de energía suministrada por un generador de microondas. La intensidad de la señal está dada por el área total bajo la curva de resonancia y a partir de ésta área se determina la concentración de centros paramagnéticos en la muestra.

El método de determinación de radicales libres se basa en comparar la muestra en estudio con una conocida, conteniendo una cantidad determinada de sustancia paramagnética. En este trabajo se usó como señal de referencia la producida por una muestra de carbón que contenía $5,97 \times 10^{19}$ spines/gramo.

El equipo empleado fue un espectrómetro E-4 EPR que opera en un rango de frecuencias de 8.8 a 9.6 GHz, con un campo magnético de 250 a 6000 G y con una intensidad de campo de modulación de 5 mG a 40 G pico a pico .

Las muestras se prepararon en tubos de cuarzo de diseño adecuado y de uso común en equipos de RPE. Dado que el cuarzo irradiado introduce una señal que se superpone con la señal en estudio, es necesario eliminarla. Para ello se flamean los tubos, una vez evacuados e irradiados, invirtiéndolos y cuidando de no quemar la muestra. Las muestras en estudio fueron tratadas en un molinillo especial para conseguir un grano adecuado que

no se adhiriera a las paredes del tubo, que al ser flameado produciría una señal de carbón ya imposible de eliminar.

Las irradiaciones se realizaron al vacío pues la presencia de O_2 reduce drásticamente la concentración de los radicales libres formados, por degradación oxidativa.

Las mediciones a baja temperatura se realizaron con el accesorio de temperatura variable E-257 que posee el equipo.

Parte Experimental

Las experiencias se llevaron a cabo, empleando dos tipos de polietileno, uno de alta densidad y otro de baja densidad, llamado duretileno "2020" natural.

- Experiencia 1. Irradiación de 5 muestras de polietileno de baja densidad a temperatura ambiente, a 0,5; 5; 20; 44 y 70 Mrads, respectivamente, estudiando posteriormente su evolución temporal.
- Experiencia 2. Irradiación de 5 muestras del mismo polietileno, a la temperatura de N_2 líquido, a 1,3; 5 ; 20 y 44 Mrad, registrando sus variaciones con la temperatura a $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Experiencia 3. Se determinó el decaimiento a través del tiempo de la intensidad de la señal de la experiencia N°2.
- Experiencia 4. Efecto de la acción del aire sobre muestras de polietileno de baja densidad, inmediatamente después de extraído el material de la cámara de irradiación . Para ello se procedió a abrir el tubo y realizar sucesivas determinaciones de la señal, a través del tiempo, a temperatura ambiente.
- Experiencia 5. Estudio análogo a la experiencia N°1, con polietileno de alta densidad, irradiado a 5, 20 y 44 Mrads.

Experiencia 6. Estudio cualitativo del grado de cristalinidad del polietileno, a través de un tratamiento térmico, previo a la irradiación. Para ello se trató una muestra de polietileno de alta densidad 43 horas a 175°C y se enfrió rápidamente a -70 °C y -180 °C; otra del mismo polietileno, 5 horas a 175 °C, 22 horas a 110 °C y un enfriamiento posterior, lento, a temperatura ambiente; finalmente una muestra de baja densidad se trató durante 5 horas a 175 °C, 22 horas a 110°C enfriándose lentamente a temperatura ambiente.

Resultados

La forma del espectro del polietileno irradiado cambia con la dosis de irradiación, velocidad de dosis, tratamiento por calor, etc. Los radicales libres formados son por lo menos dos, bajos las condiciones experimentales estudiadas: el radical alquilo $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ que da un espectro de 6 líneas y el radical alilo: $-\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$ compuesto por 7 líneas. Estudios realizados a muy alta dosis (1000 Mrads) han comprobado la existencia de radicales de doble ligadura conjugada que dan un espectro de una línea.

A grandes dosis de irradiación y a baja velocidad de dosis, la concentración de radicales de larga vida es mayor que la de los de corta vida. Además, a medida que aumenta la dosis, los picos se hacen más pronunciados, aunque disminuye su definición con respecto a la estructura hiperfina.

En la Tabla 1 se observan el número de picos encontrados, su variación con la dosis y la distancia pico a pico (separación de estructura hiperfina) de cada uno .

Obviamente hay una superposición de radicales, que se evidencia aún más a través de las Figuras 1 y 2 , por la distinta forma en que decae la concentración de spines. Se puede afirmar, en principio , que hay dos tipos

de radicales superpuestos , sin duda uno de ellos es el radical alilo. Es evidente, además, que la definición de los picos va disminuyendo con la dosis, siendo mayor en el polietileno de alta densidad .

Tabla 1

PEBD (T=25°C)		
DOSIS (Mrad)	Nº de picos	Separación EHP (Gauss p. ap.)
5	7	13
20	5	12
44	3	11
70	3	10.5
PEBD (T=-130°C)		
DOSIS (Mrad)	Nº de picos	Separación EHP (Gauss p. ap.)
5	5	26
20	5	14
44	3	12
70	1	11
PEAD (T=25°C)		
DOSIS (Mrad)	Nº de picos	Separación EHP (Gauss p. ap.)
5	9	27
20	7	20
44	7	17.4

La Figuras 1 y 2 muestran el decaimiento de la concentración de radicales libres(al vacío) a la temperatura ambiente y a -180°C. Se ha graficado log. de la concentración en función del tiempo, ya que los

puntos medidos responden a una ecuación de tipo exponencial, tratándose de una reacción de 1^{er} orden .

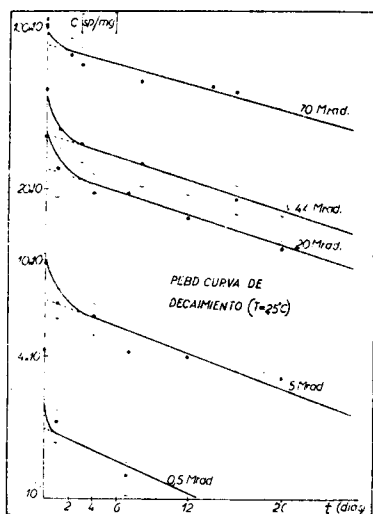


Figura 1

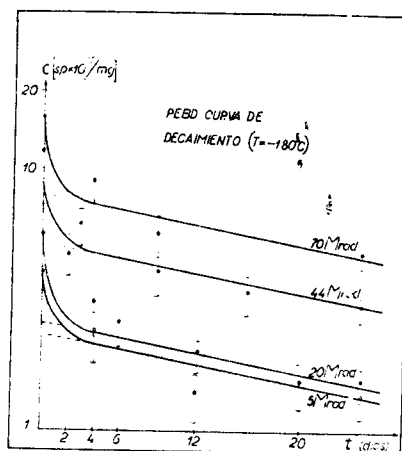


Figura 2

Los valores asumidos por la constante de velocidad de reacción para 25°C y -180 °C son:

$$K (25^{\circ}\text{C}) = 4.63 \times 10^{-7} \text{ seg.}^{-1}$$

$$K (-180^{\circ}\text{C}) = 2.53 \times 10^{-7} \text{ seg.}^{-1}$$

El valor prácticamente constante de K con la dosis, explica la dificultad de la migración de los radicales a lo largo de la cadena, debida, principalmente, al entrecruzamiento producido por la radiación. Aún así, la migración se acrecienta a medida que aumenta la temperatura, como lo señalan los valores de K, que indican una variación entre 25°C y -180 °C.

Los tiempos de semidesaparición calculados fueron los siguientes:

$$t_{1/2} (25^{\circ}\text{C}) = 17 \text{ días}$$

$$t_{1/2} (-190^{\circ}\text{C}) = 31 \text{ días}$$

Los tiempos de semidesaparición no depende la concentración inicial para reacciones de primer orden.

Las Figuras 3 y 4 indican la variación de la intensidad de la señal con la dosis a distintos tiempos post-irradiación y a distintas temperaturas. De dichas curvas puede obtenerse el rendimiento de los radicales libres "G". G se define como el número de radicales que reaccionan por 100 eV energía introducida.

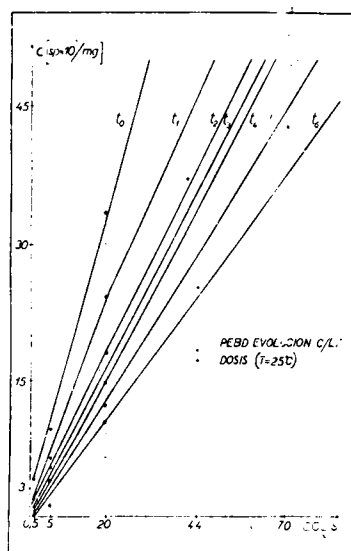


Figura 3

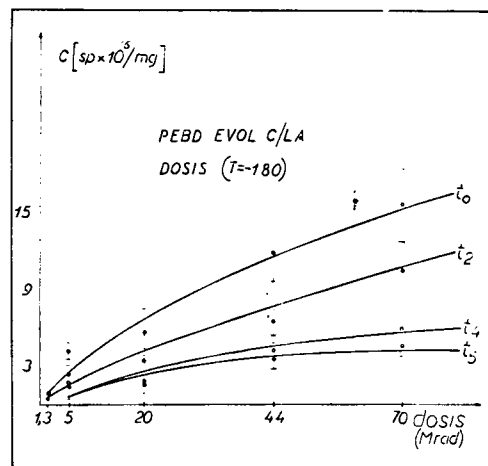


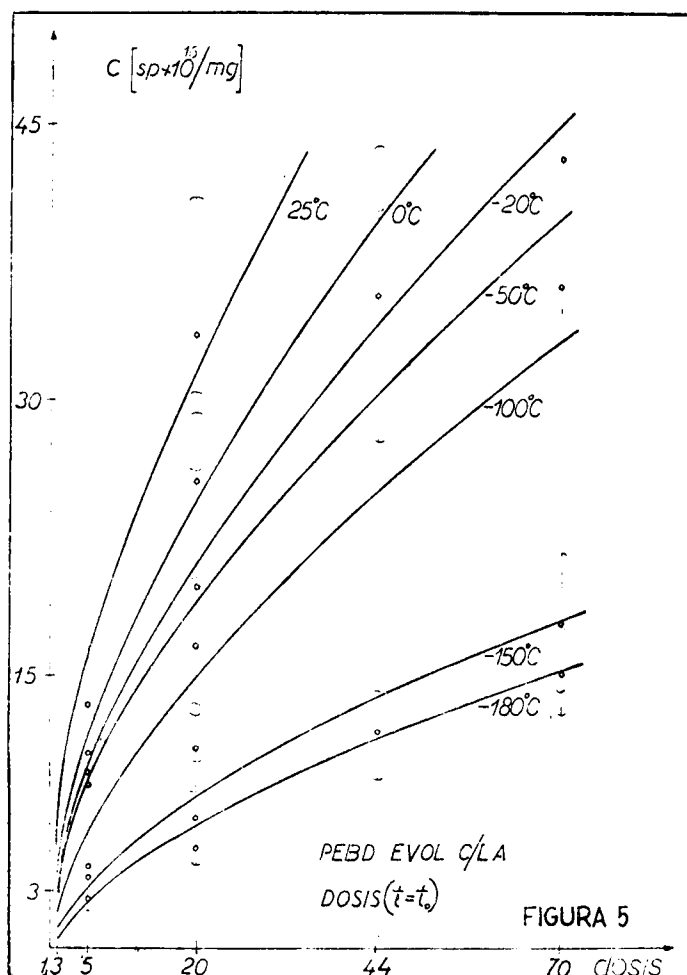
Figura 4

$$G_{RL} (25^{\circ}\text{C}) = 2.7 \text{ spines/100 eV.}$$

$$G_{RL} (-180^{\circ}\text{C}) = 0.7 \text{ spines/eV}$$

Es interesante acotar que la experiencia 3 se realizó no sólo para estudiar la cinética de la reacción, sino también en un intento de separación de los radicales en estudio, ya que si se mide la señal para el instante inicial t_0 se obtendrá la concentración de los radicales alquilo más los radicales alilo.

Relacionando estos valores, se obtiene la concentración de los radicales alquilo. La Figura 5 muestra la evolución de la concentración de radicales libres del polietileno de baja densidad con respecto a la dosis, a distintas temperatura. Se observa una disminución en el rendimiento de radicales libres a medida que la temperatura disminuye.



Las Figuras 6 y 7 permiten observar el efecto del O_2 del aire sobre los radicales, con la consiguiente formación de radicales de tipo peróxido. Se observa que la señal se convierte en una línea asimétrica, característica de dichos radicales, decreciendo rápidamente hasta desaparecer en pocos minutos.

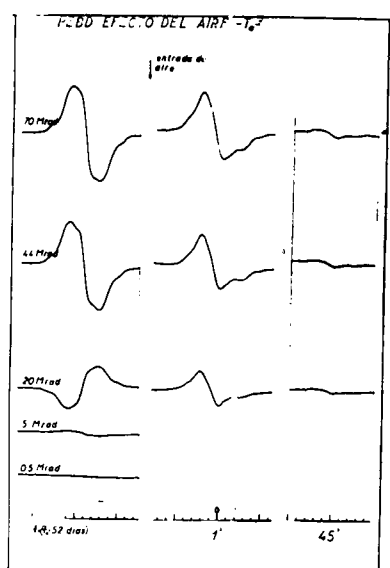


Figura 6

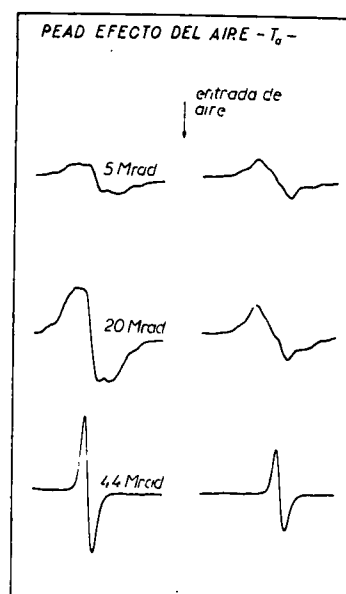


Figura 7

La Figura 8 es el resultado del tratamiento pretermico mencionado. Como se observa se logra un espectro puro de 6 líneas, coincidente con el radical alquilo.

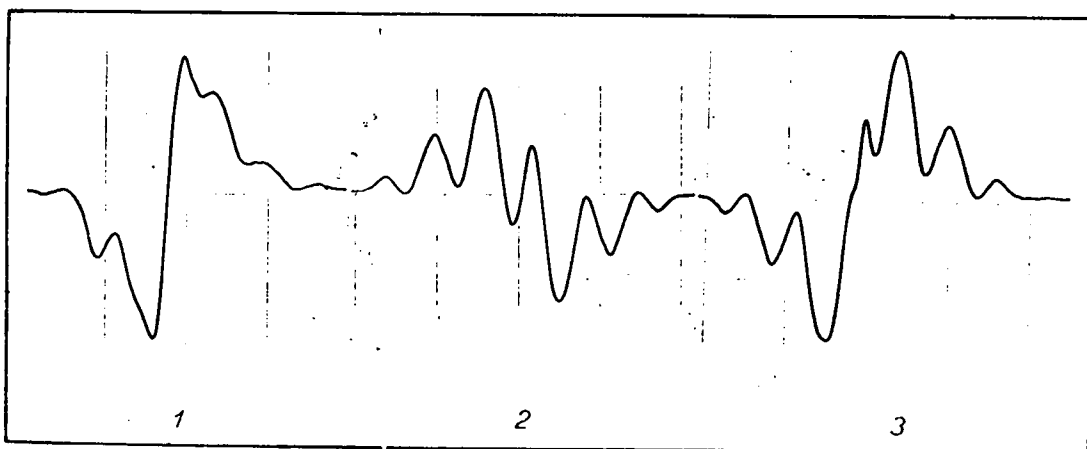


Figura 8

Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos puede concluirse que:

- a.- Durante la irradiación del polietileno se producen radicales libres, existiendo por lo menos dos especies, una de vida corta y otra de vida larga.
- b.- Durante la irradiación, los radicales libres reaccionan entre sí, produciendo entrecruzamiento, con lo cual, el polímero se convierte en en una red tridimensional responsable de sus nuevas propiedades.

- c.- Los radicales alquilo serían aparentemente los causantes del entrecruzamiento, dado que los radicales alilo persisten durante más tiempo, no reaccionando entre si.
- d.- Para favorecer la producción de radicales alquilo es conveniente irradiar a alta velocidad de dosis o en vacío para evitar la degradación oxidativa así como someter al polímero a un tratamiento pretérmico previo a la irradiación. También puede contemplarse la posibilidad de agregados que desplacen la reacción hacia la formación del radical alquilo, como puede ser el empleo de monómeros bifuncionales o el añadido de negro de humo.

Charles P. Poole. Electron Spin Resonance, Interscience Publishers (1967).
V.V. Voevodsky Electron Paramagnetic Study of Radicals during the High Energy Electron Irradiation Polyethylene; High Molecular Compounds, Vol.1, N 8 (1959).

A.Chapiro, Radiation Chemistry of Polymeric System, John Wiley and Sons Inc. (1962).

Ingram Free Radicals as Studied by ESR, Butterworths. London (1958)

R.J. Abraham. Trans. Faraday Soc., 54, 1291 (1958).

M.H. de Pahissa, Tesis, Estudio de la acción radiotoxicológica del trigo irradiado en ratas. Fac. Farmacia y Biología (1972).

R. Crovetto y R. Fernández Prini.

Se han recopilado críticamente los datos experimentales de solubilidad de gases nobles en agua a temperaturas inferiores a 330°C. Debido a la particular estructura del solvente la solubilidad de estos gases disminuye con la temperatura pasando por un mínimo a una temperatura que depende de cada gas en particular y luego aumenta nuevamente para temperaturas altas como muestra la Figura 1.

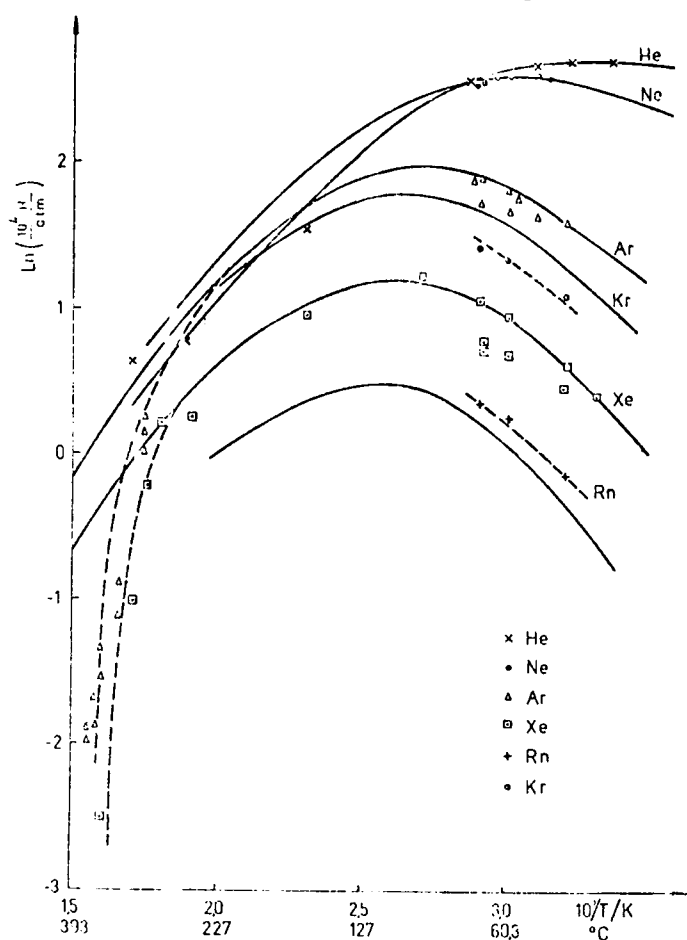


Figura 1.- Solubilidad de gases nobles, expresada como constante de Henry, en función de la inversa de la temperatura.

Analizando los datos experimentales encontrados y considerando las características de la interacción soluto-solvente, se propone una ecuación generalizada en parámetros adimensionales que permite calcular el valor de la constante de Henry en función de la temperatura para todos los gases nobles. La ecuación propuesta es:

$$\ln H_i^{\#} = a (T_i^{\#} - 1)^2 \quad (1)$$

donde $H_i^{\#} = (H_i/H_i^{\max})$; $T_i^{\#} = (T_i^{\max}/T)$; T: temperatura en K; H_i constante de la ley de Henry para el gas i ($P_i = x_i H_i$); $H_i^{\max}$ y $T_i^{\max}$ son, respectivamente, la constante de Henry y la temperatura correspondiente a la solubilidad mínima del gas i, x_i fracción molar del gas i en agua.

Los coeficientes a de la ecuación (1) se obtuvieron por cuadrados mínimos para cada gas noble así como también el mejor valor que representa los datos experimentales de todos los gases nobles, con un error del 10%. Estos valores conjuntamente con los parámetros $H_i^{\max}$ y $T_i^{\max}$ necesarios para la ecuación (1) se encuentran en la Tabla 1. Dicha Tabla se confeccionó con datos experimentales¹⁻⁶ y con datos estimados por interpolación. Los valores de $T_i^{\max}$ se obtienen de un gráfico de $(T_i^{\max})^{-1}$ vs. polarizabilidad del gas y los de $H_i^{\max}$ representando $(H_i^{\max} \cdot T_i^{\max})$ vs. el diámetro atómico de los gases nobles.

Tabla 1

gas	T max °C	10 ⁻⁴ H _i ^{max} atm	a ec.(1)	desviación cuadrática media (a=-10,5)
He	30*	15,0 [∞]	- 9,8	8%
Ne	55*	13,46 [∞]	- 7,7	2%
Ar	93 ⁺	7,1 ⁺	-12,8	10%
Kr	104 ⁺	6,1 ⁺	---	---
Xe	112*	3,3 [∞]	-13,1	8%
Rn	125 ⁺	1,58 ⁺	- 7,2	---

* de datos experimentales, + interpolados en gráficos.

Parámetro de la ecuación (1) para todos los gases nobles: -10,5

La solubilidad de los gases nobles en agua puede pues calcularse en función de la temperatura empleando la ecuación (1) en el ámbito de temperaturas de 25 a 320°C para presiones parciales de hasta 5MPa y presiones totales no mayores de 10MPa.

En la Figura 1 se representa los puntos experimentales recopilados (1 a 6) y en línea llena el cálculo correspondiente a la aplicación de la ecuación (1) con $a = -10,5$.

En la Figura 2 se representa con los puntos experimentales (1-6) correspondientes la ecuación (1) linealizada. La recta indicada en la Figura corresponde a un a de $-10,5$.

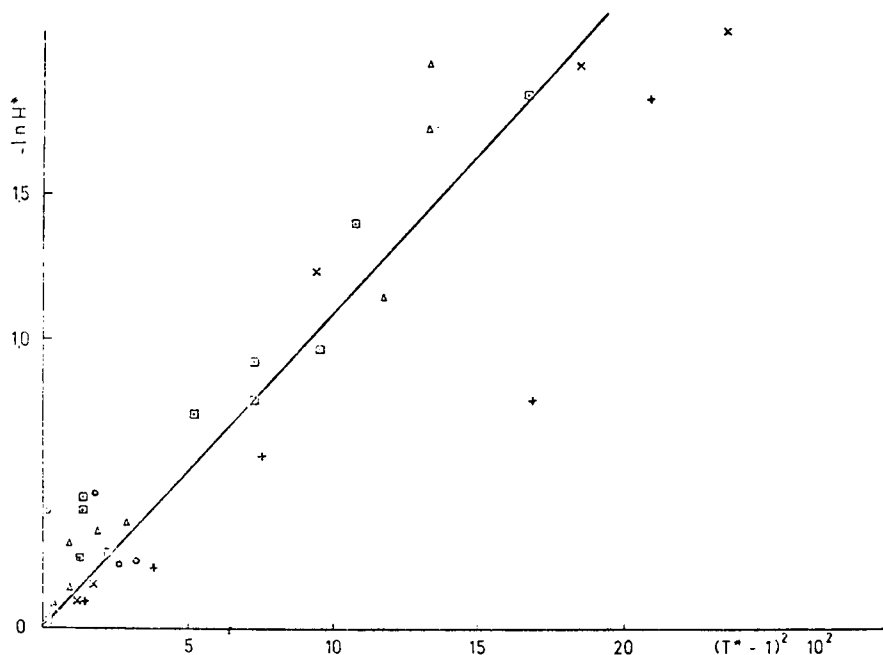


Figura 2.- Representación en los parámetros adimensionales definidos de la solubilidad de gases nobles en agua en función de la temperatura.

Para mezclas de D_2O y mezclas H_2O/D_2O existen muy pocos datos en bibliografía, en general a baja temperatura. Los pocos datos disponibles parecen indicar que en este líquido los H_i son coincidentes dentro del 10% con los encontrados en H_2O .⁷

1. A.Seidel, Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds, W. Linke, editor, Ed. Amer. Chem. Soc., Vol. I y II (1958).
2. C.R.Tripton, editor, Reactor Handbook, Vol.I, Materials, Interscience (1961-1964).
3. Landolt-Bornstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, u.s.w, Springer Verlag, Bd II/a, (1962).
4. M. Himmelblau, J. Chem. Eng. Data, 5, 10 (1960).
5. H. Lentz y E.U.Franck, Ber. Bunsengesell. Phys. Chem., 73, 28 (1969); H.Welsch, Doktor Arbeit, Universität Karlsruhe, (1973).
6. V.Vdovenko, Y.V. Gurikov y E. Legin, Radiokhim., 12, 670 (1970)-(C.A. 74, 35225); K. Abrasimov, A. Strakhov y G. Krestov, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved, Khim. Teknol, 17, 1463 (1974)-(C.A. 84 65031y).
7. A. Ben Naim, J. Chem. Phys., 45, 1848 (1966).

23. EQUILIBRIO DE FASES EN LA ZONA CRÍTICA DE MEZCLAS BINARIAS DE AMONIACO CON ETILENO Y CON PROPILENO.

R. Crovetto y H. Lentz*.

Desde su descubrimiento los puntos críticos de líquidos puros de mezclas han suscitado el interés teórico y han generado técnicas de medida apropiadas. Según la naturaleza química de los constituyentes las mezclas binarias presentan distintos tipos de curvas críticas ^{1,2,3}. Todavía no se ha encontrado ningún modelo que permita su predicción ^{4,5,6} y por el momento la única forma de conocerlas es experimentalmente.

En este trabajo se han determinado las curvas críticas del equilibrio líquido vapor y líquido líquido de los sistemas amoníaco-etileno (I,II); y amoníaco, propileno (I,III).

Método experimental

i) Equilibrio líquido vapor: Ensayos previos permiten descartar, en las condiciones de trabajo, polimerización o bien adición a la doble ligadura.

Las isothermas de equilibrio se determinan por el método analítico ^{1,3}.

Se empleó un autoclave comercial, High Pressure Equipment, y los accesorios pertinentes⁷. La concentración de las fases en equilibrio se determinó por cromatografía gaseosa. La temperatura se midió directamente dentro de la celda.

ii) Equilibrio líquido-líquido: se utilizó una celda muy compacta de doble ventana con generador de presión y transductor, Intersonde, incluidos ^{9,10}, se trabajó a concentración constante variando la temperatura y la presión según el método recomendado por Schneider¹.

* Instituto de Fisicoquímica I, Universidad de Karlsruhe, Alemania Federal.

Resultados

Los diagramas de fases a temperatura constante resultantes para el sistema (I,II) se dan en las Figuras 1 y 2. Su curva crítica para el equilibrio líquido vapor es cerrada y no existe intersección de ella con la curva crítica de inmiscibilidad como la que presentan otros sistemas análogos¹¹.

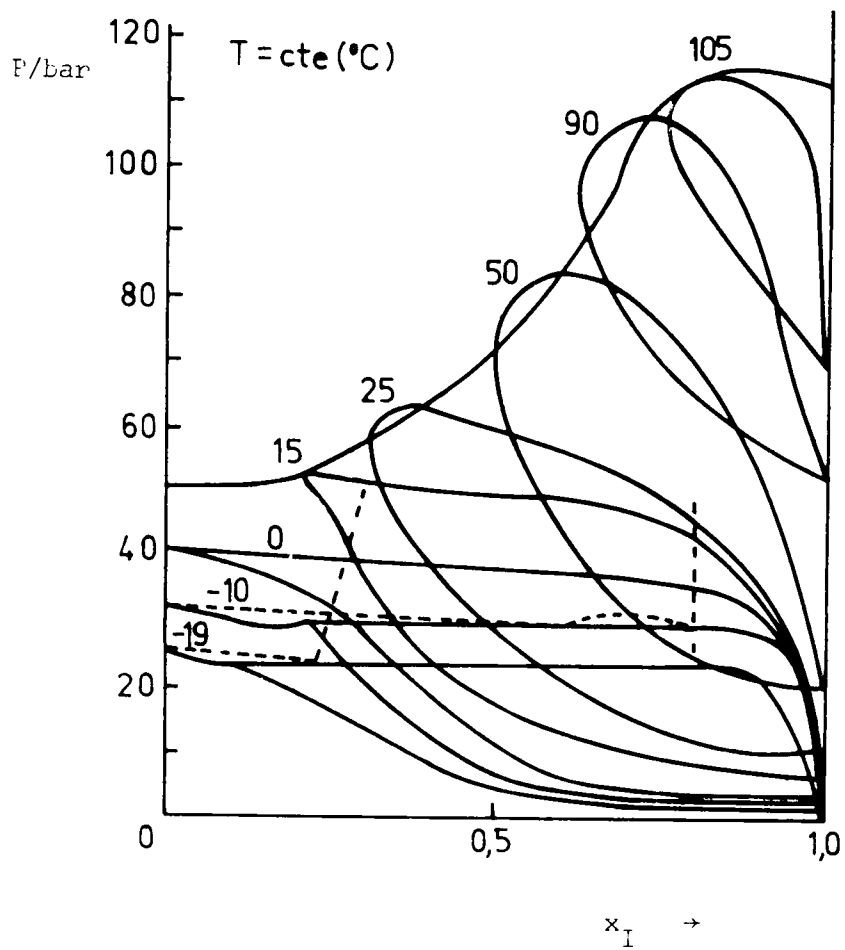


Figura 1.- Equilibrio líquido vapor en el sistema (I,II).

P/Lar

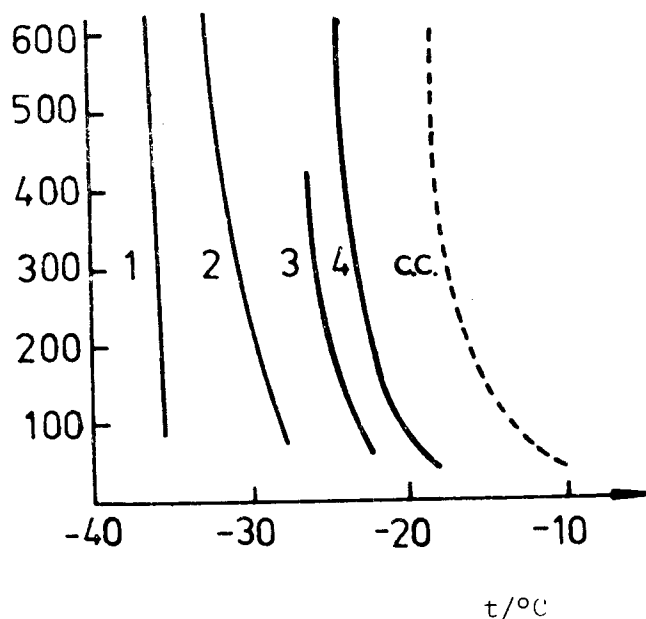


Figura 2.- Líneas de turbidez del equilibrio líquido-líquido en el sistema (I,II) a algunas de las concentraciones medidas.

Las isotermas de -10 y -19°C intersectan la curva de inmiscibilidad líquido-líquido. Los datos están en concordancia con el punto triple informado en la literatura¹². Para etileno diluido en amoníaco y a la inversa cuando es posible, se aplica el siguiente test de consistencia:

$$\lim_{x'_j, x''_j \rightarrow 0} \left(\delta x'_i / \delta P \right)_{T, \sigma} = \Delta V_i^* / R T$$

$$x'_j, x''_j \rightarrow 0$$

donde: P es la presión total, T temperatura, R, constante de los gases, σ , superficie de equilibrio, x'_i composición de i en el líquido, x''_i composición de i en el vapor, ΔV_i^* cambio de volumen de i puro en el pasaje de líquido a vapor.

En la Figura 1 se representan las isotermas de presión total del sistema en equilibrio vs. la fracción molar de (I), a las temperaturas, en °C, medidas.

Las líneas punteadas representan la zona de coexistencia de fase vapor y dos fases líquidas inmiscibles y el punto consolutó crítico máximo.

La proyección en el plano P, x marcada con cc es la curva crítica de equilibrio líquido vapor del sistema (I,II). Es cerrada en los extremos e insinúa un pequeño máximo para $x_i \rightarrow 1$.

En la Figura 2 las curvas representadas corresponden a las líneas de turbidez del sistema: para las concentraciones, en moles % de (I), 1: 84,1; 2: 82,5; 3: 18,5; 4: 32,5.

La línea punteada representa la curva crítica correspondiente a la coexistencia de dos fases líquidas inmiscibles y que termina en el punto consolutó crítico máximo, estimado en 32 atm, -10°C , $x_i: 72,5$ moles%.

El sistema (I,III) es muy difícil de resolver experimentalmente pues las presiones de vapor de los líquidos puros son muy semejantes y hasta se entrecruzan. Por ello es muy probable que presenten azeótropo. Lecat⁸ señala uno en su tabla a -42°C , 10% de (I) v 1200 torr.. Se predice pues para el sistema una curva crítica cerrada en los puntos críticos de los componentes puros con curva azeotrópica positiva del tipo indicado en ².

Este sistema no presentó separación de fases líquidas en el intervalo 1-700 bar; $10,40^{\circ}\text{C}$ (I,III) a pesar de lo citado por Francis¹³.

1. G. Schneider, Fortschritte der Chemischen Forschung, (Topics in Current Chemistry) Vol.13, 314, Springer, (1970).
2. J. Rowlinson, Liquids and liquid mixtures, Butterworth, 1969.
3. P. Hicks y G. Young, Chem.Reviews, 75, (2), 119, (1975).

4. A Teja y J. Rowlinson, Chem. Eng. Sci. 28, 529, (1973).
5. M. Mc Glashan, K. Stead y C. Warr. Faraday Trans.II, 73, (12) 1889, (1977); C.Kicks, R.Hurle y C. Young, idem, 1884, (1977).
6. S. Peter y H. Wenzel; Chemie Ing.Tech., 45 (9/10), 573, (1973).
7. M.Sanchez y H. Lentz, High Temperature, High Pressure, 5, 689 (1973).
8. M. Lecat. Tables Azeotropiques.2da.edición, Ucle, Bruxelles (1949).
9. H. Lentz y S.O.Oh, High Temperature, High Pressure, 7, 91 (1975).
10. H. Lentz, patente en trámite.
11. M. Elborai, Tesis, Universidad de Karlsruhe, (1974).
12. N. Talisman, H. Smirnov y E. Kravtsova, Khim.Prom. (Moscow) 47 (8) 571, (1971).
13. A. Francis, Critical Solution Temperatures. Advances en Chemistry. Series N°31.

24. PROPIEDADES ELECTROQUIMICAS DE RECUBRIMIENTOS DE EPOXI BITUMINOSO Y SU PODER PROTECTOR.

H. Corti y R. Fernández Prini.

En un esquema de pintura para la protección de estructuras de acero sumergidas, la pintura de terminación cumple la función de darle al esquema una gran resistencia mecánica y además brinda una poderosa barrera óhmica¹ que disminuye la velocidad de corrosión del material recubierto y la permeabilidad de sustancias agresivas. Muchos de los esquemas modernos de protección deben garantizar un prolongado servicio, a veces en condiciones de uso muy severas. Para decidir qué pinturas son las más adecuadas para cada situación práctica debe contarse con ensayos acelerados confiables. En estos últimos años se ha incrementado notablemente el número de estudios básicos sobre estos sistemas para conocer los mecanismos de la acción protectora y las razones del deterioro de las películas protectoras.

Debido a la importancia práctica de los esquemas que utilizaban epoxi bituminoso (EB) como pintura de terminación, hemos estudiado a esta pintura desde un punto de vista fisicoquímico. La mayoría de las pinturas de terminación formuladas en base a resinas sintéticas presentan una alta resistividad, a pesar de lo cual poseen una cierta capacidad de intercambio de iones debido a la presencia en ellas de grupos ionogénicos. En el caso del EB, su capacidad de intercambio de iones, debida a los grupos amino del agente entrecruzante, resultó ser de 0,18 meg/; película seca; siendo su capacidad de intercambio de cationes nula.

Las películas de EB absorben entre 2 y 5% de su peso en agua. A pesar de esta pequeña cantidad de agua absorbida, la resistencia eléctrica de las películas disminuye hasta tres órdenes de magnitud cuando

se impregnan de agua. En general, las pinturas de terminación pueden considerarse como membranas hidrofóbicas con pequeña capacidad de intercambio iónico. A los objetos de analizar su funcionalidad es muy importante establecer cuáles son los mecanismos de transporte de agua y de iones agresivos. En membranas hidrofílicas, como las utilizadas en desalación de agua, el mecanismo de transporte es relativamente conocido², no así en membranas hidrofóbicas donde si tuviera lugar el mismo mecanismo, la permeabilidad iónica sería mucho menor que la observada experimentalmente.

Los ensayos electroquímicos se realizaron utilizando membranas libres de EB curadas a distintas temperaturas. La Figura 1 ilustra la resistencia eléctrica de un número de membranas en función de la concentración de sal.

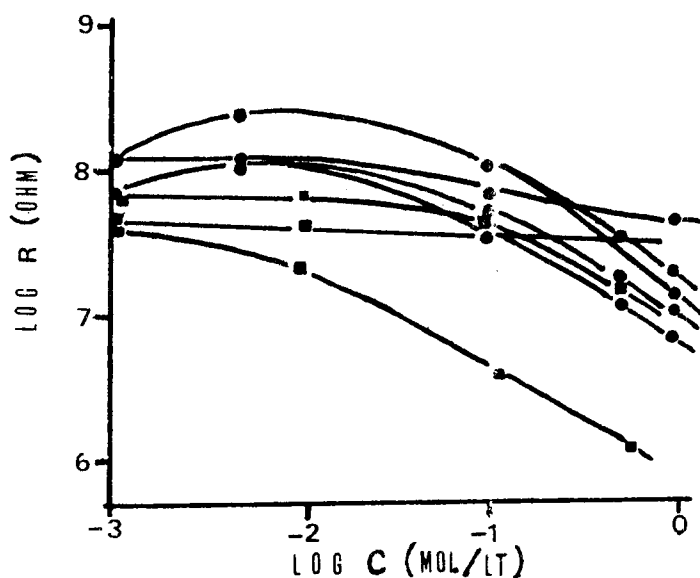


Figura 1.- Resistencia de películas libres de EB en función de la concentración de KCl en la solución.

●: películas curadas a 60°C.

■: películas curadas a 20°C.

Dos observaciones son importantes: a) para distintos trozos de una misma película se tienen distintos valores de la resistividad, pudiéndose observar hasta un orden de magnitud de diferencia. b) Las membranas curadas a mayor temperatura tienen en general una resistencia eléctrica entre 100 y 1000 veces mayor que las curadas a menor temperatura. Las medidas de número de transporte del ion K^+ también indican permselectividad en las membranas de EB, siendo ésta más marcada para las membranas curadas a mayor temperatura (ver Tabla 1).

Los datos de la Tabla 1 ilustran también el hecho que la permselectividad de las películas de EB se pierde a medida que la solución se hace alcalina. Esto es debido a la naturaleza débil de los grupos amino que actúan como intercambiadores aniónicos.

También se realizaron medidas de permeabilidad de electrolitos, de ion Na^+ y de agua. El conjunto de medidas fisicoquímicas de las membranas indicaron una gran heterogeneidad en las mismas, aunque con diferencias respecto de la heterogeneidad descripta por Mayne¹.

Tabla 1.- Valores experimentales de t_{K^+} determinados en películas representativas de EB.

pH / C_{KCl}	3,5 / 0,001	5,5 / 0,001
Membranas curadas		
a 20°C.	0,33-0,37	0,42
Membranas curadas		
a 60°C.	0,06-0,31	0,30

Debido a que un recubrimiento superficial como una pintura,

es probable que el sustrato metálico sobre el que se aplica tenga influencia en las propiedades de recubrimiento, se realizaron algunas medidas en paneles de acero recubiertos con EB. También en este caso se utilizaron dos procedimientos de curado para la pintura. Una vez curadas las pinturas, los paneles se sumergieron en agua con KCl 10^{-3} molar. Las conclusiones más importantes que se obtuvieron son:

- Las pinturas curadas a menor temperatura tienen mayor permselectividad y valores mayores de resistividad.
- Las películas de EB son heterogéneas.
- La resistencia eléctrica disminuye mucho al sumergirse la pintura.
- En las zonas de menor resistencia eléctrica de las películas aplicadas, es donde se observan las primeras evidencias del deterioro de la película protectora.
- Un aumento del período de curado, no compensa el efecto de curado a menor temperatura.

El efecto de la temperatura de curado del EB se explica en función de los procesos de propagación de polímeros lineales en competición con los polímeros entrecruzados^{3,4}. Las características electroquímicas de la pintura se ven afectadas por el proceso de curado.

Las conclusiones de este trabajo coinciden con observaciones preliminares de la permeabilidad de EB⁵, y corroboran las observaciones y experiencias de comportamiento de películas de EB aplicadas en obra y en probetas de ensayo.

1. J.E.O. Mayne, Br. Corros.J., 5, 106 (1970).
2. R. Fernández Prini y M.Philipp, J.Phys.Chem., 80,2041 (1976).

3. C.L. Brett, J. Appl. Polymer Sci., 20, 1431 (1976).
4. L.Scheter, J. Wynistra y R.P.Kurkly, Ind.Eng.Chem., 48, 94 (1956).
5. H. Corti, G. Baró, A.J.G. Maroto y R. Fernández Prini, J. Oil Col. Chem. Assoc., 61, 75 (1978).

25. PERMEABILIDAD DE LAS PELICULAS DE EPOXI BITUMINOSO

H. Corti, G. Baró*, R. Fernández Prini y A.J.G. Maroto.

Las pinturas de epoxi bituminoso se emplean comunmente como protección de estructuras de acero sumergidas. Su alta resistencia mecánica e hidrofobicidad son importantes propiedades que garantizan un prolongado tiempo de servicio en condiciones adversas.

El mecanismo de protección del acero por el epoxi bituminoso depende de su alta resistencia eléctrica, actuando así como una barrera ohmica que reduce la velocidad de corrosión del metal.

A pesar de su amplio uso la información fisicoquímica que se posee sobre este tipo de material es escasa.

Podemos resumirla diciendo que estas películas actúan como membranas con cargas fijas¹, que son heterogeneas en lo que hace a sus propiedades electroquímicas y en cuanto a la sorción de agua.

Una propiedad de las pinturas directamente relacionadas a su función como una barrera iónica es la permeabilidad de iones y solutos pequeños a través del fim de pintura. La permeabilidad de los solutos a través de films poliméricos depende de factores estructurales y de composición, por ejemplo: grado de entrecruzamiento, presencia de plastificantes, temperatura de transición vítrea, estado de hidratación, etc. Algunos de estos factores sobre la permeabilidad de H_2O y $NaCl$ a través de epoxi bituminoso serán discutidas en este trabajo.

Las películas usadas se preparan a partir de una pintura comercial de epoxi bituminoso de dos componentes. La pintura seca contiene

* Dirección de Radioisótopos y Radiaciones, C.N.E.A.

36% de bitumen, 42% de carga inorgánica.

Las películas fueron formadas sobre placas de vidrio a 20°C durante dos semanas y los espesores oscilan entre 120 y 200 μm .

Las medidas de permeabilidad fueron realizadas a 20°C en celdas de acrílico con dos compartimentos separados por la membrana que actúa como diafragma. Uno de los compartimentos se llena con NaCl 0,5M y el otro con agua desionizada. El pasaje NaCl a través de la membrana se sigue midiendo la conductividad de la región diluida. Es posible detectar de esta manera cantidades de NaCl menores que 0,01%. La permeabilidad de Na^+ y H_2O se determinó llenando ambos compartimentos con NaCl 0,09M y agregando en uno de ellos $^{22}\text{NaCl}$ o THO de forma de tener una alta actividad específica ($10^7 - 10^8$ cpm) de esta manera es posible detectar fracciones difundidas menores de 0,01%.

Las duraciones típicas de las experiencias oscilan entre 15 y 20 días. El coeficiente de permeabilidad para las condiciones experimentales empleadas puede calcularse de la expresión (3).

$$P = \frac{Vl}{2At} \ln \left(\frac{c}{c-2\Delta} \right) \quad (1)$$

donde V es volumen de los compartimentos, A y l son el área y el espesor de la membrana respectivamente, t el tiempo, c la concentración de especies activas y Δ la concentración de radioisótopo en el compartimento inactivo. Cuando la fracción de soluto que ha permeado ($-\frac{\Delta}{c}$) es pequeña (1) se reduce a:

$$P = \frac{V\Delta}{Atc} \quad (2)$$

de modo que la fracción que ha difundido está linealmente relacionada al tiempo, como es el caso de nuestras experiencias. Los coeficientes de permeabilidad de NaCl, $^{22}\text{Na}^+$ y THO se muestran en la Tabla 1 para varias mem

branas de epoxi bituminoso.

Tabla 1.- Permeabilidad de NaCl, Na⁺ y THO en membranas de epoxi bituminoso.

Especie difusora	Medio	Espesor de membrana μm	10^{10} XP ($\text{cm}^2 \text{ sg}^{-1}$)
NaCl	NaCl 0,5M 0,0M	200	0,37
		150	0,15 (a)
		200	0,43
		160	0,86 (b)
THO	0,09M NaCl	200	0,64
²² Na ⁺	0,09M NaCl	200	0,0009
		200	0,60
	0,09M NaCl(pH=10)	120	2,60
	0,09M NaCl(pH=31)	170	2,20

(a) Membrana A de la Figura

(b) Membrana B de la Figura

Puede observarse que los valores de P varían de una porción del film a otra. En particular una de las membranas parece ser una barrera inusualmente efectiva a la difusión de ²²Na⁺.

Estas variaciones son debidas a la heterogeneidad de los films de epoxi bituminoso que han sido observadas en el estudio de otras propiedades, por ejemplo la resistencia eléctrica.

Se ha medido de permeabilidad de NaCl a través de dos membranas de epoxi bituminoso que presentan diferentes comportamientos en la variación de la resistencia con la concentración externa de ClK.

La Figura 1 ilustra las curvas de Rvs CKCl para estas dos membranas, los valores de P para NaCl están indicados en la Figura 1. Las curvas de trazo corresponden a los productos $R\kappa$, donde κ es la conductividad específica de la solución salina.

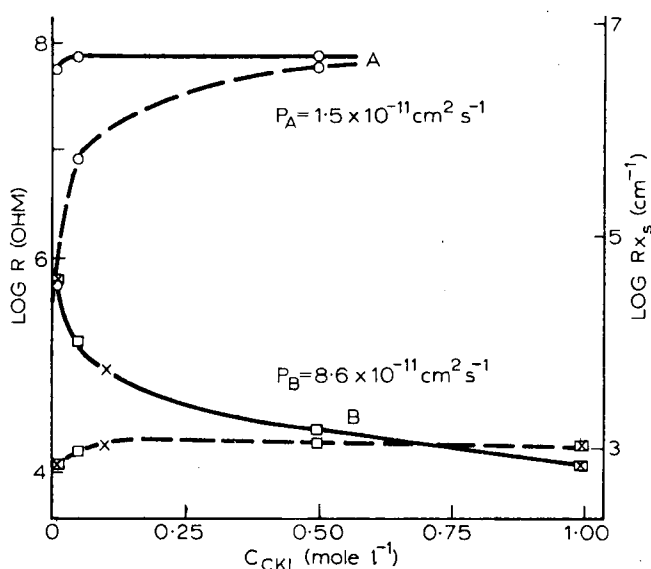


Figura 1.- Resistencia eléctrica de película de epoxi bituminoso en función de concentración externa de KCl (línea lleva); $R\kappa$ (línea de trazos).

La permeabilidad de gases y solutos pequeños a través de polímeros^{3,4} dependen en gran medida de la capacidad de los segmentos poliméricos para moverse cooperativamente. La movilidad de los segmentos depende de: grado del entrecruzamiento, distribución homogénea del entre-

cruzamiento, rigidez intrínseca de la matriz polimérica, presencia de plastificantes y cargas, cristalinidad del polímero. La presencia de plastificantes produce un aumento de la permeabilidad pues facilita la movilidad de los segmentos de polímero. El bitumen juega el papel de plastificante en las pinturas estudiadas y esto explica porque la permeabilidad de Na^+ y Cl^- obtenidas por Murray² en membranas de epoxi poliamida es mucho menor que la de epoxi bituminoso.

El agua actúa también como un plastificante pero, cuando las especies que difunden son iones u otras partículas hidrofílicas, su papel es más complicado.

Para membranas conteniendo gran cantidad de agua los valores de los coeficientes de difusión de solutos chicos está esencialmente gobernado por el contenido de agua⁵.

De acuerdo a Yasuda⁶ la relación entre el coeficiente de difusión de la especie i , D_i , y la fracción de polímero, V_p , en la membrana hidratada, está dada por:

$$D_i = D_i^0 \exp. \left(\frac{b_i V_p}{1 - V_p} \right) \quad (3)$$

donde D_i^0 es el coeficiente de difusión de i en soluciones de electrolitos y b_i una constante que depende de la especie que difunde. El contenido de agua de nuestras membranas (1) oscilan entre 5,2 y 2,4%.

Para la difusión de Na^+ , $b_i = 1,42$, la ecuación (3) predice que para un contenido de agua menor de 5%, $D_{\text{Na}^+} < 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ sg}$. Como la concentración de sal dentro del film será menor que afuera, $Q < 1$, la permeabilidad $P = D.Q$ será aún menor que $10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ sg}^{-1}$. Este valor es mucho menor que cualquiera de los medidos en el presente trabajo, puede concluirse entonces que el agua absorbida por el epoxi bituminoso no está homogéneamente distribuida a través de la membrana y consecuentemente el mecanismo de transporte parece ser diferente al de membranas hidrofílicas.

Sin embargo el hecho de que en la Tabla PTHO sea del mismo orden que $P^{22}\text{Na}^+$ implicaría que las movilidades de ambas especies son similares.

Esto confirma la impresión de que el Na^+ está distribuido en las mismas regiones del film en que está el agua y que los caminos de transporte pueden considerarse los mismos.

Las heterogeneidades macroscópicas de las membranas son evidentes de los valores de P de la Tabla, como de los valores de resistencia eléctrica¹ de diferentes regiones de un dado film de epoxi bituminoso.

Esto hace imposible describir cualitativamente un conjunto de propiedades que puedan ser consideradas típicas de una membrana de epoxi bituminoso.

Mayne⁷ ha descripto dos tipos de variación de la resistencia de un film de pintura con la concentración externa de sal, Cs, las áreas tipo-D que poseen resistencias eléctricas que decrecen con Cs, y las áreas tipo I cuya resistencia aumenta con Cs. Mayne propone que el primer tipo corresponde al electrolito que inunda el film y el segundo se debería a la desorción del agua del film cuando la presión osmótica de la solución salina aumenta.

En films de epoxi bituminoso se ha encontrado¹ que el comportamiento típico corresponde a membranas cargadas o al de una membrana con resistencia eléctrica independiente de la concentración. Este último es el caso de la membrana A de la Figura 1.

No se observan áreas I y unos pocos films tienen áreas D, como la membrana B de la Figura 1. Si el electrolito penetra a través de la membrana tipo D, el producto Rk debería permanecer casi constante como se muestra en la Figura para la membrana B. Puede considerarse que en esta membrana el NaCl permea a través de los microporos que para este film, se estima, cubren un área de aproximadamente $800 \mu\text{m}^2$.

En NaCl 0,01M la resistencia de la membrana A es 100 veces mayor que la B. Es notable sin embargo que la permeabilidad de NaCl en

la membrana A es sólo 5,7 veces menor que en B.

Estos canales estarían inundados por el electrolito externo de modo que es de esperar que las medidas de conductividad lleven a predecir los valores de permeabilidad en base a la relación de Nernst-Einstein³.

Para la membrana B un cálculo de este tipo da $4 \times 10^{-11} \text{cm}^2 \text{sg}$, para el coeficiente de permeabilidad, mostrando una correspondencia con los valores observados. En la membrana A la permeabilidad calculada de esta manera es 100 a 1000 veces menor que la observada. El hecho de que la relación Nernst-Einstein no valga en este caso es evidencia en favor de fuertes interacciones entre la matriz de epoxi cargado con las especies que difunden o con el campo eléctrico externo⁸.

1. R. Fernández Prini y H. Corti., Jnl. Coatings Tech., 49, (632), 62 (1977).
2. Murray, J.D., J.O.C.C.A., 56, 507 (1973).
3. Robinson, R.A. y Stokes, R.H., "Electrolyte Solutions", 2 and Edition (1959) London: Butterworths.
4. Kumins, C.A., J. Polimer Sci., 100, 1 (1965).
5. Fernández Prini, R. y Philipp, M.J.Phys.Chem., 80, 2041 (1976).
6. Yasuda, A., Lamze, C.E. y Ikenberry, L.D., Die Makromolek.Chem., 118, 19 (1968).
7. Mayne, J.E.O., Br.Corros.J., 5, 106 (1970).
8. Lakshminarayanaiah, N.K., "Electrochemistry", Vol.2, Specialist Periodical Report, The Chemical Society, (1972).

26. ENSAYO ELECTROQUIMICO ACELERADO DEL PODER PROTECTOR DE PINTURAS RICAS EN POLVO DE CINC.

R. Fernández Prini y S. Kapusta*.

Los esquemas modernos de pinturas de protección para estructuras de acero sumergidas deben tener una duración prolongada de servicio. En consecuencia es muy importante contar con criterios adecuados para la selección de los materiales a utilizar. Estos criterios pueden obtenerse mediante ensayos acelerados, o en algunos casos, por análisis del material.

Con frecuencia estos recubrimientos protectores de gran resistencia, están constituidos por pinturas ricas en polvo de cinc (PRZn) como fondo anticorrosivo. Normalmente se acepta que las PRZn tengan 90% o más de polvo de cinc (en peso) en la película seca¹. Muchas veces se observa que las PRZn que cumplen con este criterio de composición química, fallan luego de aplicados al ser expuestos al medio por períodos que van entre pocas semanas y varios meses. Por otra parte, el costo de reparación de los recubrimientos deteriorados es normalmente alto por la inaccesibilidad de muchas estructuras y, en el caso de centrales hidroeléctricas, porque debe detenerse la producción de energía durante la operación de repintado.

Para poder diseñar un ensayo acelerado, es necesario conocer el mecanismo de protección del recubrimiento. En el caso de PRZn, se sabe que la acción anticorrosiva se debe a la protección catódica del cinc, como es el caso del galvanizado. Las características electroquímicas de ambos recubrimientos son muy similares como lo evidencian las curvas de polarización. La diferencia más notable reside en el hecho que el recubri-

* Department of Chemistry. Rice University.

miento de PRZ es poroso.

Un ensayo de PRZn basado en el poder de protección electroquímico, es importante porque la granulometría del polvo metálico y la ausencia de óxido en su superficie son importantes factores para determinar un correcto funcionamiento de la pintura. Ambas características son difíciles de evaluar por análisis del material.

Las experiencias se realizaron empleando por una parte pinturas comerciales que en todos los casos poseían más de 86% en peso de cinc, siendo la resina de tipo epoxídica. Para poder analizar la influencia del contenido de cinc en el ensayo, se prepararon pinturas a partir de cinc metálico en polvo suspendido en vehículos de epoxi-poliámida, epoxi-éster y caucho clorado.

El ensayo se realizó adosando una celda de acrílico sobre la pintura a ensayar y haciendo circular una corriente constante mediante una fuente apropiada. El potencial de la probeta se determinó con un electrodo de calomel saturado (ECS). Al medio se le agregaban 50 ppm de C ferrentrolina, observándose la aparición de color cuando comenzaba la disolución del acero y se producía Fe (II). Todos los ensayos se realizaron sobre una zona del recubrimiento donde se había hecho una cruz con ramas de ancho 0,05 cm aproximadamente y 2 cm de longitud; la cruz dejaba al acero expuesto.

En la Tabla I se dan los resultados de cuatro pinturas comerciales cuyo comportamiento se conocía en base a ensayos prolongados de exposición.

El tiempo de aparición del color, τ_c , dado en la Tabla I para cada pintura es el promedio de valores obtenidos en una serie de ensayos para cada una. En la Tabla se denota con (-) a aquellos recubrimientos que no se comportaban satisfactoriamente. Se observó una excelente correlación entre los resultados del ensayo electroquímico y la calidad conocida de la pintura.

Tabla 1.- Comparación de los resultados del ensayo electroquímico acelerado con la calidad de cuatro pinturas comerciales del tipo epoxi-ricas en polvo de cinc.

Pintura	i/ma	τ_c /min.	Calidad del recubrimiento.
X1	0,3	20	- -
X2	0,5	50	+
X3	1,0	120	+ +
X4	0,3	26	-

La aparición del color, debido al complejo $\text{Fe}^{\text{II}}(\underline{0} - \text{phen})$ ocurría cuando la probeta alcanzaba un potencial muy cercano al del acero desnudo (-500 mV (ECS) en los medios empleados).

Las Figuras 1 y 2 muestran respectivamente la relación entre el contenido de cinc y la intensidad de corriente con el tiempo de ensayo. En la Figura 1 τ_c se denota con una flecha. τ_c aumenta con el contenido de cinc y el espesor del recubrimiento y disminuye con la intensidad de corriente empleada.

En el caso de PRZn de epoxi-poliamida, al aumentar la temperatura de curado, la resistencia eléctrica de la película aumenta disminuyendo el protector de la pintura. Para el recubrimiento curado 8 días a 20°C, $\tau_c = 28$ min., mientras que curado 6 días a 20°C y dos días a 60°C, $\tau_c = 15$ min.

Los ensayos mostraron la importancia del estado de impregnación de la pintura. Para una probeta recubierta con epoxi-poliamida rica en cinc, $\tau_c = 18$ min.; si la probeta se dejaba tres horas en contacto con la solución, $\tau_c > 50$ min.

Probetas recubiertas con PRZn, se sumergieron en solución 0,1 molar de NaCl. Se observó que tanto la aparición de ampollas como de óxido sobre la cruz, se retrasaba notablemente al aumentar el contenido de cinc. Para PRZn de epoxiéster, el óxido en la cruz apareció a los 2 días

para un 70% de cinc, a los 9 días para un 80%, y no se observó óxido en más de quince días de exposición para recubrimientos con 90% de cinc.

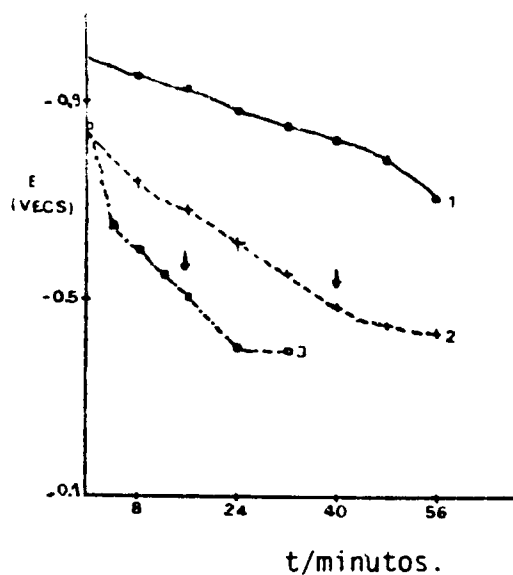


Figura 1.- Ensayo acelerado de PRZn de epoxi-poliámida.

- 1.- 90% de cinc.
- 2.- 80% de cinc.
- 3.- 70% de cinc.

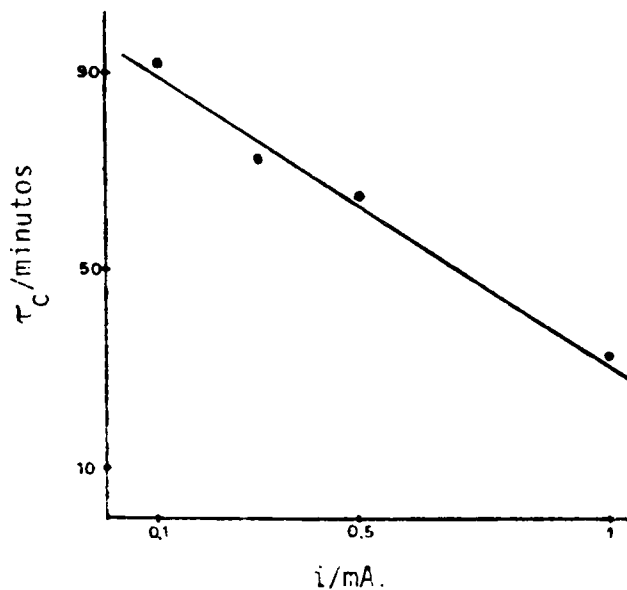


Figura 2.- Tiempo de aparición de color (τ_c) para distintas intensidades de corriente.

Este ensayo ha permitido distinguir entre pinturas ricas en cinc con muy distinto comportamiento. Se pudieron detectar en pocos minutos materiales que manifestaban fallas sólo después de una inmersión prolongada, cuando no eran sometidas a disolución anódica.

La ventaja del ensayo descripto es su simplicidad y rapidez, pudiendo fácilmente implementarse en obra como ensayo de recepción aplicable tanto a probetas como a estructuras de acero ya recubiertas con pinturas ricas en polvo de cinc.

1. J.E.O. Mayne, "Pigment Handbook", T.C. Patton, 3 , p.457 (J.Wiley & Sons) (1973).

27. POLIMERIZACION POR RADIACION DE DIVERSOS SISTEMAS MONOMERICOS EN HORMIGONES LIVIANOS

R.V.A. Gabarain y J. Palissa Campá

Demostrada la practicabilidad de la incorporación de monómeros en materiales porosos, para luego obtener supolimerización insitu por medio de radiación gamma, la CNEA conjuntamente con el ICPA* decidieron ensayar el procedimiento con un material de tanta importancia como el hormigón.

Las probetas para ensayos fueron preparadas por el laboratorio tecnológicos del ICPA y enviadas a la CNEA para su tratamiento, retornando al mencionado laboratorio para el ensayo de sus propiedades.

El proceso se realiza según las siguientes etapas: Secado, desgasificación, impregnación y polimerización por radiación gamma de cobalto 60. El secado previo se demostró necesario pues al tratar simultáneamente probetas sin secar y secadas, se aprecia que sólo en estas últimas, la polimerización por radiación se completa en forma normal.

Para las primeras fases, desgasificación e impregnación, además de los equipos comunes de laboratorio, la CNEA cuenta con una planta piloto capaz de procesar un volumen de 600 dm^3 por operación unitaria.

Aunque en principio puede emplearse cualquier monómero, deben considerarse las propiedades particulares de cada uno de ellos. No se emplean aquellos que son gases a temperatura ambiente, como el etileno y el cloruro de vinilo, porque ello significaría tener que trabajar a muy bajas temperaturas o a elevadas presiones.

* Instituto del Cemento Portland Argentino

Respecto de los monómeros líquidos hay que tener en cuenta la volatilidad (preferiblemente con un punto de ebullición no muy bajo), la viscosidad (que si fuera relativamente alta, mayor que 10 centipoises, retardaría la penetración completa y uniforme del monómero en las piezas de hormigón) y la solubilidad del polímero en el monómero (razón por la cual se descarta el acrilonitrilo, porque el polímero a medida que se forma, precipita como un polvo blanco y da lugar a productos discontinuos).

Para nuestros ensayos se resolvió utilizar el metacrilato de metilo, un monómero de baja viscosidad (menor que el agua), adecuado punto de ebullición (alrededor de 100 °C) y cuya polimerización por radiación no presenta inconvenientes.

Para la fase de irradiación , la CNEA cuenta con un irradiador de laboratorio con una cámara cilíndrica de 20 cm de altura y 15 de diámetro y para piezas mayores, la Planta de Irradiación Semi Industrial, diseñada para satisfacer las crecientes necesidades de los laboratorios de la CNEA.

Las condiciones de operación que se utilizaron en los ensayos fueron las siguientes:

- 1) Secado previo: entre 120 y 150 °C, hasta constancia de peso (alrededor de 48 horas).
- 2) Desgasificación: 3 horas a una presión inferior a 5 mm de Hg.
- 3) Impregnación: 12 horas a presión normal .
- 4) Irradiación para la polimerización: una dosis de 3 Mrad utilizando velocidades de dosis entre 400.000 y 700.000 rad/hora.

Desarrollada la técnica y tras haber obtenido buenos resultados con hormigón común y con mortero, se resolvió ensayar con hormigones livianos, reemplazando la arena total o parcialmente por materiales porosos que permiten una mayor absorción de monómero.

Como es sabido los hormigones livianos son aquellos cuyas características fundamentales son peso específico reducido y alta capacidad de aislamiento térmica.

La razón para trabajar con estos materiales fue la de obtener un nuevo material que reuniera la liviandad y capacidad de aislación térmica con las altas propiedades mecánicas que le imparte la inclusión de polímero.

Se prepararon probetas cilíndricas de 5 x 10 cm, con mezcla de cemento portland y agregados constituidos por arcilla expandida de granulometría de 0 a 3 mm y arena silíceas. Las relaciones empleadas de cemento y agregado variaron entre una parte de cemento con tres, cuatro y cinco partes de agregado respectivamente.

Asimismo y para cada una de esas relaciones los dosajes de los agregados se variaron en forma de obtener probetas con el 100% de arcilla 75% de arcilla y 25 de arena; 50 y 50% y finalmente 25% de arcilla y 75% de arena.

Como es lógico, a mayor porcentaje de arcilla, mayor absorción de polímero, yendo desde un 25% en peso para las probetas de 100% de arcilla hasta 12% para 25% de arcilla.

Las probetas con 100% de arcilla son demasiado porosas, favoreciendo el escurrimiento del monómero, con lo cual la pérdida entre embebido y polimerizado es superior a lo normal. Se realizaron tres series de ensayos y los mejores valores en resistencia a la compresión que se obtuvieron fueron de 1303 Kg/cm² (promedio de tres probetas) que correspondió a la dosificación 75% de arcilla 25% de arena con un 13,3% de polímero, resistencia que supera en un 292% a la correspondiente a los testigos. Debido al porcentaje de arcilla, la resistencia a la compresión por Kg de material, alcanza un valor elevado, 3140 Kg/cm². En la misma serie las mezclas con 50% y 25% de arcilla superaron los 1100 Kg/cm². (Tabla 1).

En la preparación de las probetas para estas tres series por parte del ICPA, no se siguieron normas constantes con respecto a los factores influyentes como la relación agua/cemento y la trabajabilidad, lo que explica ciertas irregularidades.

Tabla 1.

Relación arcilla arena(%)	Serie	% Polímero Incluido	Resistencia a la Compresión (Kg/cm ²)		Relación Muestra Testigo
			Testigo	Muestra	
100 0	I	26.4	180	417	2.31
	II	25.0	279	638	2.33
	III	20.9	86	98	1.14
75 25	I	18.0	240	830	3.45
	II	13.3	332	1303	3.92
	III	21.4	129	269	2.08
50 50	I	14.4	257	788	3.06
	II	12.0	364	1155	3.17
	III	16.7	308	942	3.06
25 75	I	12.8	206	663	3.21
	II	10.5	311	1117	3.59
	III	11.6	359	710	1.98
0 100	I	10.2	199	890	4.47
	II	8.7	300	759	2.59
	III	7.2	257	734	2.85

Para normalizar las probetas se decidió efectuar una nueva tanda dividida en dos grupos, uno con relación agua/cemento constante (dosificación en peso) y otra con trabajabilidad constante (dosificación en volumen). Se dispusieron los siguientes porcentajes de arcilla: 75, 50 y 25%. (Tabla 2).

Las probetas con relación agua/cemento constante tienen un peso ligeramente inferior y una absorción de polímero algo superior.

La resistencia a la compresión para relación agua/cemento constante aumenta a medida que disminuye el porcentaje de arcilla, llegando a triplicar su valor desde el 75% al 25%. En cambio, para trabajabilidad constante no hay diferencia muy marcada entre las tres proporciones.

Tomando la serie en conjunto, la mayor resistencia a la compresión fue de 1130 kg/cm² para la mezcla de trabajabilidad constante con 50% de arcilla, que absorbió un 13% de polímero. Esta resistencia corresponde a 2760 Kg/cm² por Kg de material.

Tabla 2.

Relación Arci- lla Arena (%)	Relación Cons- tante.	% Polímero Incluido	Resistencia a la Compresión (Kg/cm ²)		Relación Mues- tra testigo
			Testigo	Muestra	
75	Agua/cemento	22.5	172	345	2.00
25	Trabajabilidad	18.3	257	934	3.63
50	Agua/cemento	18.3	277	814	2.93
50	Trabajabilidad	12.9	341	1130	3.31
25	Agua/cemento	12.3	328	1034	3.15
75	Trabajabilidad	10.1	255	1005	3.96

Debe hacerse notar que con excepción de la mezcla de 75% de arcilla y relación agua/cemento constante, de muy baja resistencia, las restantes dosificaciones dieron valores homogéneos entre 818 y 1041 Kg/cm², que significan entre 2500 y 2700 kg/cm² por Kg de material.

La siguiente experiencia se realizó con dosificaciones de agua, cemento y aserrín proveniente de maderas blandas.

Dado que las experiencias con estos materiales indican que casi todos los aserrines influyen sobre el fraguado y endurecimiento del cemento, se resolvió para la primera serie de probetas emplear aserrín con y sin tratamiento mineralizador.

El tratamiento consistió en empapar el aserrín con una lechada de cal, secado al ambiente, luego sumergido en una solución de silicato de sodio, para finalmente secarlo en estufa a 100 °C.

La relación cemento/aserrín varió de 1:1 a 1:5 en volumen mientras que la relación agua/cemento fue variada para obtener una adecuada trabajabilidad de la mezcla, oscilando entre 0,35 y 1,33.

Se prepararon probetas cilíndricas de 5 x 10 cm para ser ensayadas a la compresión y a la tracción por compresión diametral.

A medida que la proporción de aserrín aumenta, el peso de las probetas disminuye y el porcentaje de inclusión de polímero aumenta con porcentajes que van desde el 9% para la relación 1:1 hasta el 50% para la relación 1:5.

El cuadro general de valores presenta ciertas irregularidades en la distribución de porcentajes de polímeros y de resistencia.

Los mejores resultados se obtuvieron con relaciones cemento/aserrín 1:3, 1:4 y 1:5 . Para compresión los valores más elevados oscilaron alrededor de 800 Kg/cm² con porcentajes de polímero entre 20 y 50%. (Tabla 3).

Tabla 3.

ASERRIN	Relación Cemen- to Aserrin	Absorción Polímero(%)	Compresión		Resistencia a la tracción (Kg/cm ²)	Factor de Mejoramiento
			Resistencia Pro- medio (Kg/cm ²)	Factor de Mejoramiento		
Sin trata- miento Mine- ralizador	1:1	8.6	637	1.8	55	1.5
	1:2	9.7	329	1.3	46	1.3
	1:3	34.6	797	8.8	112	5.9
	1:4	40.2	676	11.2	114	9.5
	1:5	52.0	682	24.5	105	17.5
Con Trata- miento Mine- ralizador	1:1	8.5	309	1.1	54	2.1
	1:2	21.1	447	3.4	67	3.2
	1:3	20.3	295	3.1	39	2.3
	1:4	39.0	858	15.2	98	8.1
	1:5	50.3	829	25.0	123	15.4

Debido a la liviandad del material significan elevadas resistencias por Kg de material (de 2400 a 2700 Kg/cm²).

En cuanto a la tracción por compresión diametral, los mejores valores se hallan cercanos a los 120 Kg/cm².

Todo este conjunto de materiales, hormigones, morteros y hormigones livianos presentan muy interesantes posibilidades frente a este tratamiento, sobre todo considerando que también mejora notablemente su resistencia frente a los agentes químicos agresivos.

1. M.Steinberg; J.T.Dikeon y Col "Concrete-polymer materials"-First topical Report,Brookhaven National Laboratory, Upton, New York and Bureau of Reclamation, Denver, Colorado.(1968).

2. M.Steinberg; J.T.Dikeon y Col "Concrete-polymer materials" - Second topical Report, Brookhaven National Laboratory, Upton. New York and Bureau of Reclamation, Denver, Colorado (1969).
3. R.V.A Gabarain, J.Pahissa Campá, R.H.Sanguinetti "Estudios preliminares sobre materiales hormigón-polímero incluido - VIII Congreso Argentino de Vialidad y Tránsito IV (1972).
4. C.Papadópolos "La planta de irradiación semiindustrial de Ezeiza" CNEA 272 (1972).
5. B.Sopler - "Hormigón polimerización: Investigación actual en Noruega" - VII Congreso Internacional de Prefabricadas de Hormigón-BIBM 72 - Barcelona.

28.

PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACION DE PRODUCTOS DE FISION DE SOLUCIONES DE URANIO IRRADIADO.

G.A.Dupetit, J.G.Fleggenheimer, F.Kaufmann, A.J.G. Maroto y C.A. Peluffo.

Descripción a grandes rasgos del objeto y finalidad del procedimiento

Se ha desarrollado un procedimiento para la eliminación de productos de fisión de soluciones de uranio irradiado.

Cuando se recupera el uranio, plutonio y neptunio presentes en los combustibles nucleares que han pasado por su etapa de utilización en el reactor, se aplican procesos químicos basados en la extracción por solventes. Estos procesos están destinados a separar los materiales indeseables presentes en forma de elementos altamente radiactivos, producto de la fisión del uranio, de los materiales útiles que pueden ser reelaborados y vueltos al reactor.

Por lo tanto se requiere que el proceso utilizado permita alcanzar altos factores de decontaminación, y ocasionalmente surgen problemas para evitar el deterioro sufrido por la exposición del solvente al combustible irradiado, disminuya su capacidad de extracción y conduzca a la formación de agentes extractales con afinidad por los productos de fisión. El presente trabajo desarrolla un procedimiento novedoso y mejorado para la eliminación de más del 90% del circonio y niobio entre otros radiactivos, que es especialmente adecuado para su inclusión antes de las etapas de extracción utilizadas en los procesos mencionados.

La presencia de materiales altamente radiactivos durante la eta-

pa de extracción por solventes produce fenómenos de deterioro del extractante con la consiguiente disminución de su capacidad separativa, formación de interfases que interfieren con el funcionamiento de los equipos de extracción y contaminación del producto final con elementos indeseables.

Con la aplicación de la técnica desarrollada, la reducción de la actividad gamma es del orden del 80% del total en condiciones de enfriamiento del combustible consideradas normales. Por consiguiente, la actividad aguas abajo del proceso de disolución se reduce considerablemente, con el beneficio consiguiente en el primer ciclo de extracción y la posibilidad de reducir el número de etapas de extracción del proceso.

La reducción en el nivel de radiación en los extractores del proceso que resulta de la aplicación del método propuesto, conduce en forma inmediata a la reducción del blindaje de la planta de tratamiento en la zona posterior a la etapa de disolución.

Esta reducción, además de representar una disminución de costos, significa también una considerable simplificación en el control de proceso, que está siempre ligado al nivel de radiación presente.

Descripción somera de características del procedimiento

Se trata de un procedimiento para la eliminación de productos de fisión de soluciones uranio irradiado, consistente en poner íntimamente en contacto como agente de absorción al SiO_2 con dicha solución, durante un lapso suficiente para permitir el equilibrio de adsorción, a una temperatura no mayor que 110°C ; flocular los sólidos así producidos, por el agregado de macromoléculas y clarificar la suspensión resultante a una temperatura comprendida aproximadamente entre 15°C y 25°C . Se produce así la eliminación de productos de fisión de soluciones de uranio irradiado, usando como adsorbente SiO_2 que es elegido entre los que son capaces de retener selectivamente especies iónicas de los elementos circonio, niobio, hafnio y cerio dentro del rango de acidez comprendido entre 0,4 y 2 molar en ácido nítrico.

El procedimiento emplea como agente de floculación una disolu-

ción de un compuesto macromolecular del tipo gelatina. Los sólidos flocu-
lados por el agregado de macromoléculas no retienen cantidades apreciables
de uranio, neptunio c plutonio, y la separación de contaminantes del uranio
y plutonio se lleva a cabo en una sola etapa de adsorción.

El agente de adsorción de los productos de fisión posee estabi-
lidad térmica y a las radiaciones. La etapa de adsorción de productos de fi-
sión de la solución de uranio irradiado se realiza por el agregado del agen-
te de adsorción en forma de una suspensión del mismo a los líquidos provenien-
tes de la etapa de disolución del combustible nuclear irradiado, antes de la
etapa de extracción por solventes.

ASESORAMIENTOS Y SERVICIOS

29. ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL EFECTO DE AMONIACO EN EL TRATAMIENTO DE BAJO FOSFATO.

E.K. de Blanco, R. Fernández Prini, R. Grosso, H.S. Isaurralde, A.J.G. Maroto, J. Moure, C.R. de Pattin y A.A. Suñer.

Los generadores de vapor son componentes críticos de una Central Nuclear de agua presurizada. Las fallas observadas en estos componentes han tenido origen en problemas de corrosión, depósitos salinos y agresividad del medio en el circuito secundario. Por esta razón es sumamente importante el tratamiento químico del circuito secundario y su control riguroso.

Tradicionalmente se usaron soluciones de fosfatos de sodio de concentración, $C_f \leq 100$ ppm; pero la aparición de "desgaste químico localizado" (wastage) e "indentado" (denting) en el Inconel y otras aleaciones utilizadas en los generadores de vapor, indujo al cambio del tratamiento químico pasándose a los conocidos como todo volátil (AVT) y al tratamiento de bajo fosfato. Para este último, $C_f < 10$ ppm, debiéndose mantener la relación sodio a fosfato $R = C_s / C_f$ menor de 2,6 ^{1,2} para evitar la presencia de álcali libre. En algunos casos a esta especificación se agrega la condición $R > 2,3$ ³, para evitar el ataque ácido.

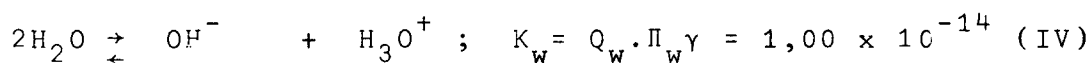
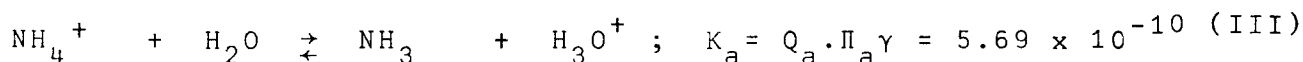
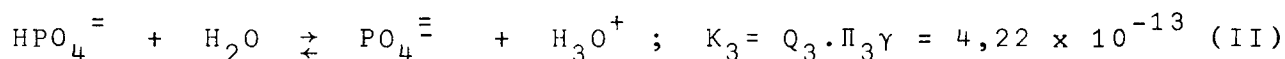
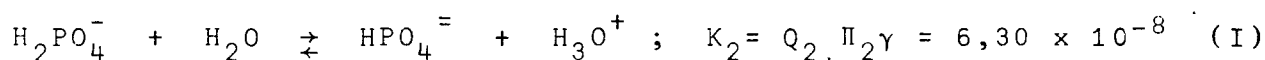
En las plantas es práctica habitual controlar el valor de R mediante medidas de pH y concentración total de fosfato, utilizando las curvas de Marcy y Halstead ⁴ para calcular R. Cuando se usa el tratamiento de bajo fosfato, la presencia de amoníaco proveniente de la descomposición de la hidrazina a alta temperatura, distorsiona en forma notable los valores de la relación calculados según Marcy y Halstead. ^{5,6}

El objeto del presente trabajo fue establecer experimentalmente la composición de equilibrio en soluciones acuosas de fosfato de

sodio y amoníaco a 25°C. Se obtuvo buen acuerdo con la expresión analítica que vincula R con el pH y las concentraciones de fosfato y amoníaco del medio.

Se midió⁶ el pH de soluciones de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaOH}$ con distintos valores de R y distintas concentraciones de amoníaco, cuidadosamente preparadas. Para obtener resultados con la precisión necesaria se empleó agua de conductividad ($\kappa = 0,8-1,0 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$), se evitó toda posible contaminación con el CO_2 atmosférico y se midió el pH dentro de las $\pm 0,02$ unidades de pH.

Los equilibrios de interés para las condiciones del secundario con tratamiento de bajo fosfato son los siguientes:



En las expresiones anteriores, las constantes de equilibrio se dan como producto entre los cocientes de concentraciones, Q_i , y los correspondientes cocientes de coeficientes de actividad, $\pi_i \gamma$. Considerando que para el tratamiento de bajo fosfato el efecto de los coeficientes de actividad es despreciable, podemos poner $K_i = Q_i$. Sus valores fueron seleccionados después de un exámen crítico de la literatura.

La dependencia de R con C_a , C_f y el pH, está dada por la expresión siguiente, deducida de la condición de electroneutralidad y los equilibrios I a IV.

$$R = \frac{Q_w}{C_{H^+} \cdot C_f} - \frac{C_{H^+}}{C_f} - \frac{C_a}{C_f \frac{Q_a}{C_{H^+}} + 1} + \frac{\frac{C_{H^+}}{Q_2} + 2 + 3 \frac{Q_3}{C_{H^+}}}{\frac{C_{H^+}}{Q_2} + 1 + \frac{Q_3}{C_{H^+}}} \quad (1)$$

Las concentraciones C_i están expresadas en moles/dm³. El valor del pH como función de R , C_f y C_a , puede obtenerse a partir de (1) mediante el método de iteración de Raphson-Newton.

La Figura 1 ilustra los resultados obtenidos para $R = 2,0$, los calculados con la expresión (1) para distintos valores de C_a y los valores de Marcy y Halstead.

Puede observarse en la Figura 1 que para 5 ppm de fosfato total, la presencia de tan solo 0,5 ppm de amoníaco cambia el pH de 8,42 a 9,20; por lo tanto, ignorar la presencia de amoníaco en el secundario llevaría a valores muy altos de R utilizando el pH medido y C_f . Este error aumenta notablemente cuando la solución contiene menos de 5 ppm de fosfato, situación normal en planta.

Es importante destacar que las relaciones de Marcy y Halstead, ni siquiera son exactas para la condición $C_a=0$ (ver Fig.1), observándose que la discrepancia disminuye al aumentar R y C_f .

Para poder utilizar los datos de equilibrio del sistema sodio-fosfato-amoníaco para el cálculo de R y debido a que son tres las variables: C_f , C_a y pH, es necesario hacer distintos gráficos para cada valor de pH. Esto se ilustra en la Figura 2, para pH=9,50.

En dicho gráfico se ilustra el procedimiento de cálculo de concentraciones en la purga de los generadores de vapor de la C.N.A., correspondientes a 1,03 y 0,91 ppm de amoníaco. Se determina respecti-

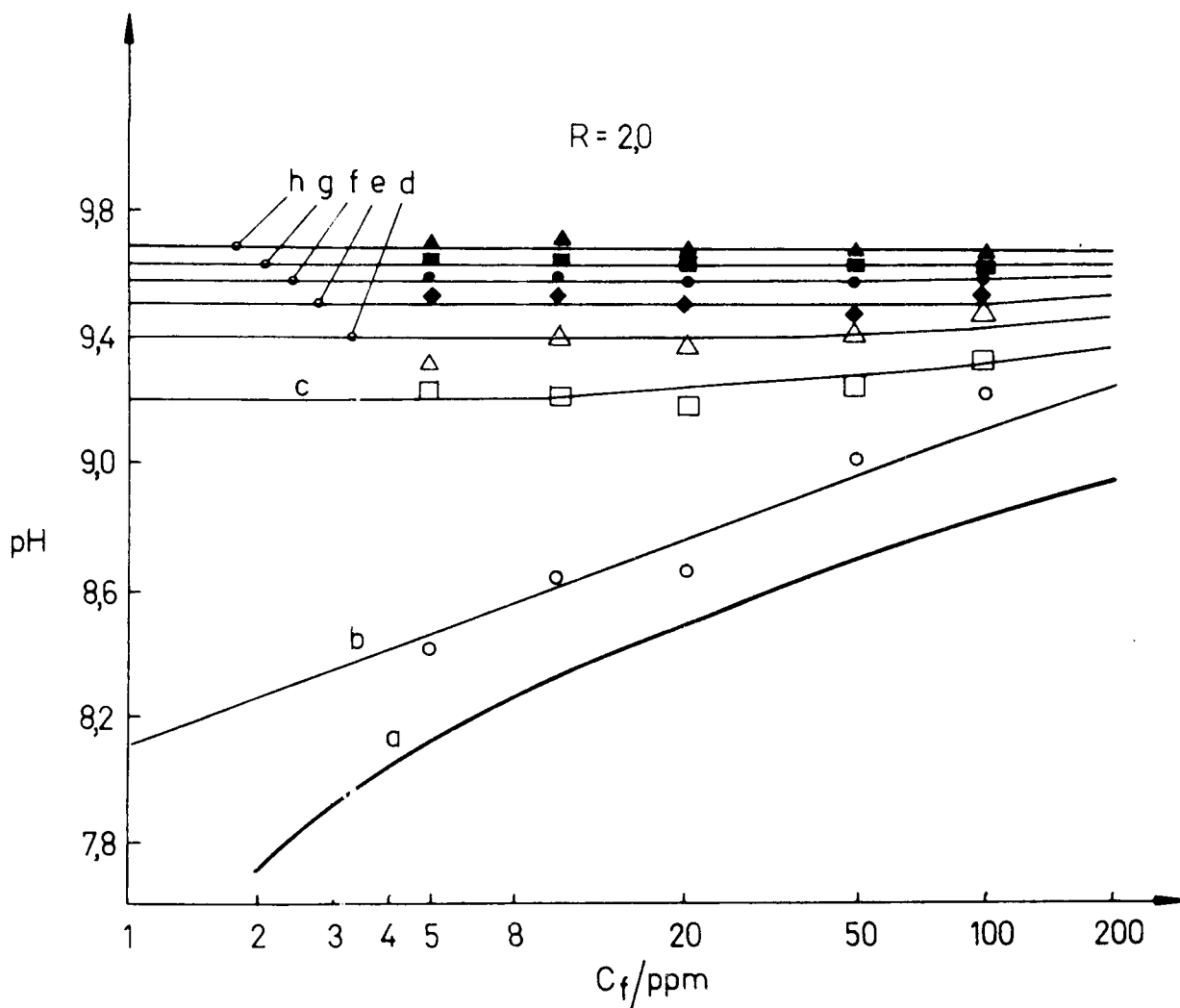


Figura 1.- Efecto del amoníaco sobre el pH de soluciones de fosfato con

$R = 2,0$

(a) Marcy y Halstead⁴

Curvas calculadas ecuación (1)

Valores experimentales

(b) $C_a = 0,0$ ppm

○

(c) $C_a = 0,5$ ppm

□

(d) $C_a = 1,0$ ppm

△

(e) $C_a = 1,5$ ppm

◆

(f) $C_a = 2,0$ ppm

●

(g) $C_a = 2,5$ ppm

■

(h) $C_a = 3,0$ ppm

▲

vamente para R los valores 2,35 (A) y 2,47 (B), los que concuerdan muy satisfactoriamente con los valores 2,39 y 2,50, obtenidos por análisis químico en la planta.

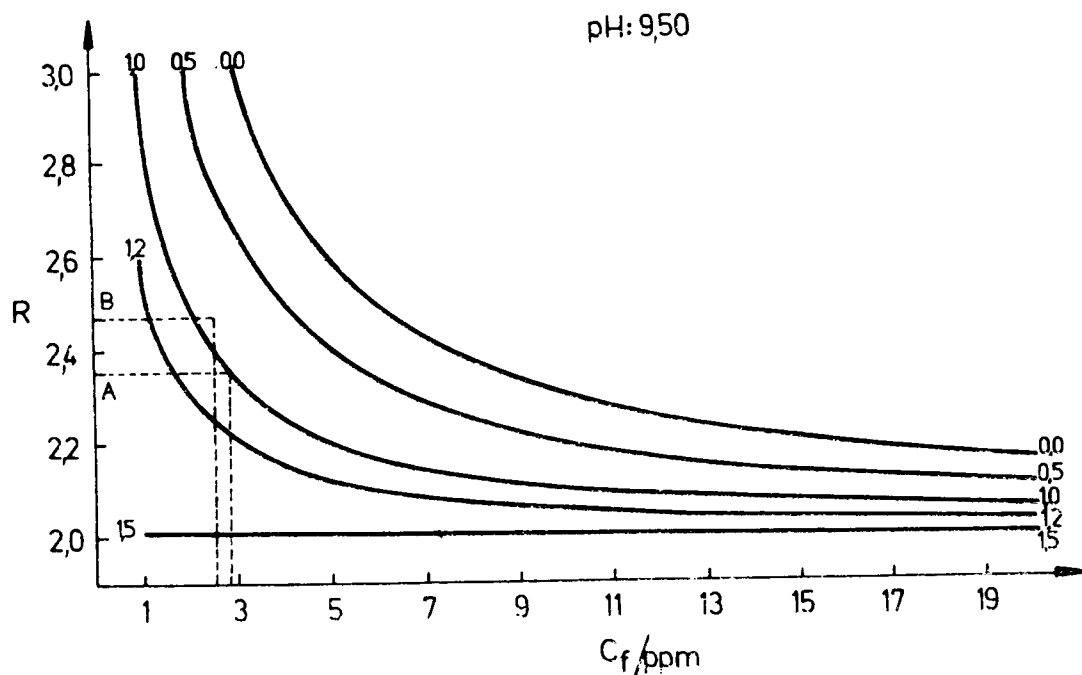


Figura 2.- Evaluación del efecto del amoníaco sobre R a pH=9,50 para distintas concentraciones de fosfatos.

Como vimos anteriormente, la importancia que tiene el valor de la relación R para evitar condiciones agresivas en los generadores de vapor, es muy grande. Además, las condiciones de control son muy exigentes ya que en razón del bajo contenido de fósforo del sistema, y por lo tanto baja capacidad reguladora, se hace muy difícil preservar las muestras de contaminación durante el manipuleo.

En la Tabla 1 se estima el error que se comete en la determinación de R suponiendo que el pH en planta puede medirse con precisión $\pm 0,05$ unidades de pH, precisión difícil de mejorar en planta teniendo

en cuenta las condiciones de trabajo.

Tabla 1.- Variación del valor de R producida por un error de 0,05 unidades en la determinación del pH.

pH	ΔpH	C_f (ppm)	C_a (ppm)	R calc.	ΔR
9,60	-0,05	4,05	0,77	2,61	-0,13
9,60	-0,05	2,55	1,10	2,74	-0,22
9,50	+0,05	2,34	0,84	2,56	+0,21
9,40	+0,05	1,44	0,80	2,38	+0,28
9,50	-0,05	2,00	0,66	2,84	-0,21
9,40	+0,05	1,33	0,84	2,34	+0,32

Los datos corresponden a algunas situaciones reales observadas en la C.N.A. Se ve que aun considerando un error tan pequeño en el pH, el valor de R no puede conocerse con una precisión mayor que 0,2 unidades.

Por estas razones es importante que en la planta, el tratamiento de bajo fosfato, se controle simultáneamente por dos vías: determinando analíticamente la relación C_s/C_f y calculándose en base a pH, C_f y C_a con los gráficos para los distintos valores de pH o con la expresión (2). Solamente el acuerdo razonable entre ambos valores, el analítico y el obtenido por cálculo, garantiza un valor de R que permita evaluar la

adecuación del tratamiento químico del circuito secundario del generador de vapor.

1. M.I.Ravich y L.A.Scherbakova, Izvest. Sektora Fiz-Khim, Analiza, Inst. Obshch. Neorgan. Khim., Akad. Nauk. SSR, 26, 248 (1955).
2. The Westinghouse SG Symposium (1973); R. Riess, VGB-Speisewassertagung p.14, (1972).
3. A.J.Panson, G.Economy, C-t.Liu, T.S. Bulischek y W.T. Lindsay, J. Electrochem. Soc., 112, 915 (1975).
4. V.M. Marcy y S.L.Halstead, Combustion, 35, 45 (1964).
5. A.J.G.Maroto, H. Isaurralde, A.A.Suñer, R. Grosso y J. Moure, C.N.E.A. IN-QR-C2, 1976.
6. E.K.de Blanco, R. Fernández Prini y C.R.de Pattin, C.N.E.A., IN-QR-C4, 1978.

30. INFLUENCIA DE PARAMETROS OPERACIONALES EN EL COMPORTAMIENTO DE LOS FILTROS MECANICOS DEL CIRCUITO PRIMARIO DE LA CENTRAL NUCLEAR ATUCHA.

M.A. Blesa, E. Díaz*, R. Fernández Prini, A.J.G. Maroto, F.M. Roumigiere* y R.A. Sainz*.

Introducción

Uno de los problemas distintivos que se presentan en las Centrales Nucleares con respecto a las convencionales, es el de transporte de actividad en el sistema de refrigeración primario y en el sistema de moderación, y las consecuencias de este hecho para el mantenimiento y operación de las Centrales Nucleares.

Aún cuando no existan fallas en los elementos combustibles que impliquen pérdidas de material activo, la contaminación del circuito primario se produce por activación del agua y de los productos de corrosión en el núcleo del reactor, contribuyendo también a la contaminación la fisión del material de uranio depositado en la superficie externa de las vainas de los elementos combustibles.

Los campos de radiación originados por los productos de corrosión activados se producen en todos los reactores nucleares. Sin embargo, dichos campos de radiación podrían disminuirse manejando adecuadamente los parámetros operacionales en lugar de utilizar costosos métodos de descontaminación.

Este estudio se realiza para tratar de predecir el comportamiento de los filtros durante la operación de la Central, apuntando también a

* Central Nuclear Atucha, C.N.E.A.

analizar los problemas del transporte de actividad en el circuito primario de la C.N.A.

Sistemas auxiliares TA y TC

El sistema TA de regulación de volumen (Figura 1) extrae del circuito del refrigerante un caudal de 23 toneladas/hora, utilizando una bomba de alta presión "TA"; aunque está diseñado para poder duplicar el caudal mediante el empleo de una bomba "TA" adicional. Este caudal sirve a los sistemas: de limpieza (TC), de degasificación (TD), y de enriquecimiento (TE). El caudal circula en su totalidad por los sistemas TD y TC, y parcialmente por el TE, para retornar al circuito de refrigeración. Una derivación ubicada en la impulsión de las bombas de presión, envía un caudal de 3,5 toneladas/hora hacia los sellos de las bombas principales pasando a través de los filtros a cártucho TA51N01 o TA52N01 (ver Figura 1), diseñados para retener el 100% de las partículas de $3\mu\text{m}$ y el 98% de las partículas de $0,45\mu\text{m}$.

El sistema de limpieza TC extrae los productos de fisión y los productos de corrosión arrastrados por el flujo de refrigerante. Consta de los filtros mecánicos TC10N01 y TC10N02 ubicados en la entrada del sistema, de tres filtros de resina (una catiónica, una mixta de relación 1:1 y una aniónica), y del filtro TC14N01 a la salida (ver Figura 1). Estos filtros retienen el 100% de las partículas de $30\mu\text{m}$ y el 98% de las partículas de $5\mu\text{m}$.

La microfotografía presentada en la Figura 2 ilustra el tipo de sólidos en suspensión en el medio refrigerante que corresponden a la liberación brusca de "crud". Estos sólidos provienen de la corrosión de los distintos metales que componen el circuito primario.

Los principales materiales constitutivos son aceros al Cr-Ni, Incoloy 800, Zircaloy 4 y estrellita. Sus composiciones aproximadas se detallan en la Tabla 1. La estrellita es una importante fuente de ^{60}Co que es el elemento que más contribuye a la actividad transportada. En la Tabla 2 se dan las superficies correspondientes a cada material en el cir-

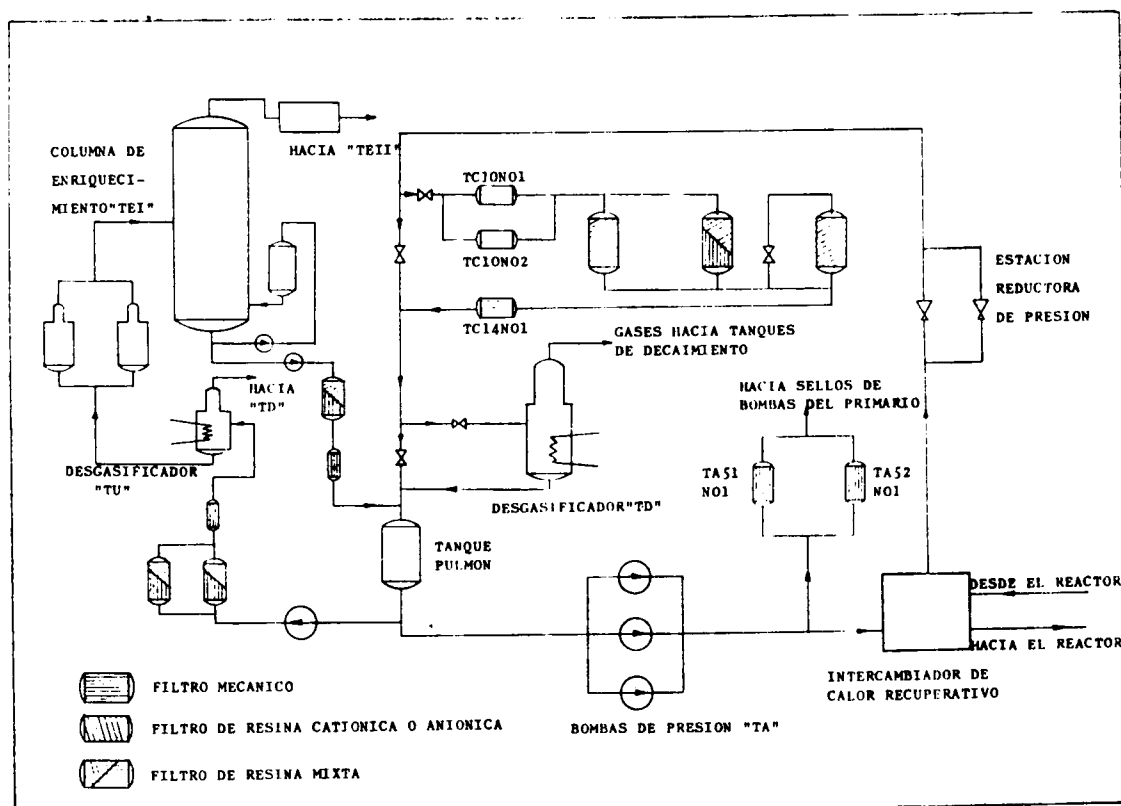


Figura 1.- Sistema de regulación de volumen "TA" de la C.N.A.

Tabla 1.- Composición de los principales materiales del circuito primario de la Central Nuclear en Atucha.

MATERIAL	% Ni	% C	% Cr	% Si	% Mn	% Nb	% Zr	% Sn	% Fe	% Co	% W	% Mo	Ref.
Acero inoxi-dable 4550	9 - 11,5	≤0,10	17 - 19	1,0	2,0	>8x%C			Bal.				1
Acero inoxi-dable 19,9	9 - 11,5	≤0,07	17 - 20	1,0	2,0	>8x%C			Bal.				1
Zircaloy 4	≤0,005		0,1 - 0,5				Bal.	1,2 - 1,5	0,2-0,5				1,2
Incoloy 800.	34		21						≥40				1
Estellita	0-13	0-2,5	20 - 33							50-60	5-20	0-6	2



Figura 2.- Microfotografía aumento 4500 de sólidos depositados por evaporación de D_2O sobre el portamuestras del microscopio electrónico.

cuito primario determinadas en base a los planos de la C.N.A., así como la velocidad de corrosión y la de desprendimiento, estimadas a partir de datos de la literatura, dado que no se dispone aún de datos referidos específicamente a la C.N.A. En la Tabla 3 se han calculado las cotas mínimas de la cantidad de productos de corrosión producidos y liberados a lo largo de un año.

Historia de los parámetros químicos de la C.N.A.

Se han analizado los parámetros de funcionamiento del reactor desde el comienzo de su operación y hasta noviembre de 1976: la potencia

Tabla 2.- Principales materiales constitutivos del circuito primario de la Central Nuclear Atucha y sus características de corrosión.

MATERIAL	SUPERFICIE m ²	VELOCIDAD DE CORROSION mg dm ⁻² mes ⁻¹	VELOCIDAD DE DESPRENDIMIENTO mg dm ⁻² mes ⁻¹	REFERENCIA
Acero al cromo níquel	3720	0,5-5,0	0,6-1,5	2
Incoloy-800	8270	1,0-2,5	1,0-1,5	2,3
Estellita	45	5 -25	5 -25	2
Zircaloy-4	3290	1,8*	muy baja	4

* Cuando está expuesto a la radiación del reactor, la velocidad de corrosión aumenta notablemente (Ver Referencia 2).

Tabla 3.- Cotas mínimas estimadas de producción y desprendimiento de óxidos en la Central Nuclear Atucha.

MATERIAL	PRODUCIDO kg año ⁻¹	LIBERADO kg año ⁻¹
Acero al cromo-níquel	11,16 - 22,32	2,68 - 6,7
Incoloy-800	9,93 - 24,8	9,93 -14,9
Estellita	0,27 - 1,35	0,27 - 1,35
TOTAL	21,4 - 48,5	12,9 -23

relativa del reactor, la caída de presión en los filtros TA y TC14, las concentraciones de litio, boro y oxígeno, el pD y la oportunidad y magnitud de los agregados de hidracina e hidrógeno. Asimismo se analizó el comportamiento de los filtros en las paradas frías y en las paradas calientes.

Pudo observarse que los filtros TC14 salen de servicio menos frecuentemente que los filtros TA. Este comportamiento es el esperado, debido a que los filtros TC son de poro más grande y se encuentran a la salida de los intercambiadores iónicos. De acuerdo a estas características debe esperarse que cuando los TC14 salgan de servicio también lo hagan los TA.

El contenido de litio se determinó por fotometría de llama. El tenor de boro se determinó por espectrofotometría empleando curcumina, cuando éste superaba una parte por millón se usaba ácido carmínico. La concentración de oxígeno se midió en línea con un equipo Oxiflux que permite determinar hasta 100 µg/litro; cuando la cantidad de oxígeno era mayor se empleaba un método espectrofotométrico con o-toludina como reactivo.

Las microfotografías presentadas en la Figura 2 se obtuvieron con un microscopio electrónico Philips 300.

Análisis del comportamiento observado

Relación entre el comportamiento observado y los parámetros operacionales.

De acuerdo con lo señalado, se observó con frecuencia la salida de servicio simultánea del filtro TC14 y los TA.

En los períodos en los que no se observaron grandes perturbaciones en los parámetros operacionales y la duración de los filtros mecánicos es muy alta; por ejemplo, entre el 10-7-75 y el 18-1-76, es decir durante seis meses, los filtros no se cambiaron. Por el contrario, cuando se observan perturbaciones en el sistema los filtros permanecieron en servicio, en muchos casos, tan solo por espacio de tres a cinco días. Se observó también una evidente relación entre las paradas de la Central y la salida de servicio de los filtros. Además, en el mes de agosto de 1976, se

cambiaron los filtros TA en cinco oportunidades a pesar de no haber salidas de servicio en ese mes, en coincidencia el funcionamiento intermitente de una o dos bombas de presión "TA".

Los esporádicos picos de oxígeno tiene influencia en la salida de servicio de los filtros, y cuando los mismos coinciden con alteraciones de otros parámetros operacionales provocadas por paradas, aparentemente los efectos de taponamiento de filtros se multiplican.

Posibles orígenes de la salida de servicio de los filtros. Las alteraciones que experimenta el sistema, ya sean hidráulicas o térmicas son capaces de desencadenar la ruptura de las películas que recubren las paredes con la consiguiente liberación brusca de partículas, lo que produce el taponamiento de los filtros. Los cambios térmicos producen además cambios en la química del refrigerante, los que a su vez, son capaces de producir desprendimientos de los depósitos (ver más abajo).

El período en el que debieron cambiarse frecuentemente los filtros, está caracterizado por perturbaciones químicas de diversa índole. En primer lugar, se observan picos de oxígeno que requieren la inyección de cantidades importantes de hidracina y/o hidrógeno. Cuando el tenor de oxígeno en el reactor es bajo (condición normal en la planta), el sólido que se deposita es magnetita (Fe_3O_4); al aumentar el contenido de oxígeno el depósito tiende a convertirse en hematita (Fe_2O_3). Cuando se observa en la planta un pico de oxígeno, la magnetita tenderá bruscamente a convertirse en hematita, lo que está de acuerdo con observaciones visuales realizadas en planta. Este cambio de concentración de oxígeno, al desestabilizar termodinámicamente a la magnetita, produce el resquebrajamiento de la película de óxido adherida y su desprendimiento masivo.

Un efecto similar se produce al agregar hidrógeno para controlar el exceso de oxígeno: la hematita vuelve a transformarse en magnetita, lo que produce un nuevo desprendimiento de productos de corrosión. Estas observaciones señalan la conveniencia de estudiar la factibilidad del empleo del

método CFQ (ciclaje físico-químico) como forma de controlar y disminuir los campos de radiación originados en la C.N.A. por el transporte de actividad a lo largo del circuito primario.

Durante las variaciones de temperatura del reactor, cambia la solubilidad de la magnetita. En la Figura 3 se ilustra la variación de la temperatura con el tiempo durante la parada fría del 15-12-76. En la misma Figura, se muestra como varía la solubilidad de la magnetita durante la primera media hora, para aumentar durante las cinco horas subsiguientes y luego volver a disminuir lentamente. El aumento de solubilidad de la magnetita entre 250 y 100°C, es capaz de producir resquebrajamientos y liberación de óxidos sólidos.

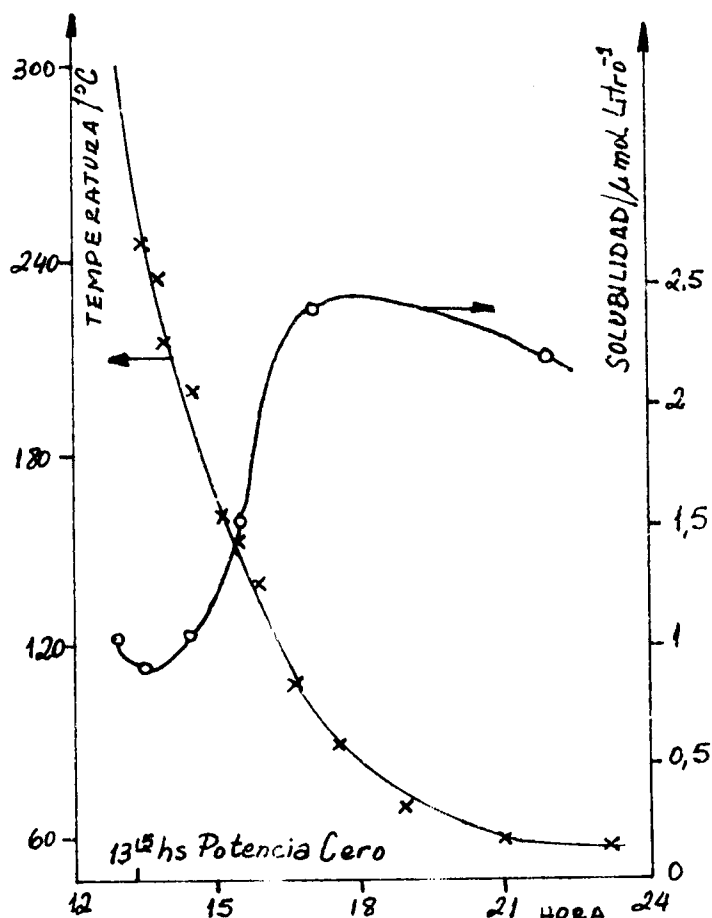


Figura 3.- Variación de la temperatura y la solubilidad de la magnetita durante la parada del 15-12-76.

Una interpretación adecuada del comportamiento de los filtros mecánicos implicaría conocer todos los parámetros involucrados en el proceso de liberación, transporte y depósito de los productos de corrosión; tales como, el conocimiento de la concentración absoluta de los productos de corrosión y su influencia en el transporte de actividad, su composición química, su morfología, la distribución del tamaño de partícula en distintas condiciones, sus propiedades superficiales (área específica, carga, potencial electrocinético, etc.), sus propiedades termodinámicas (equilibrios de disolución y de formación de sólidos a distintas condiciones), influencia de campos de radiación y de gradientes térmicos. Debe señalarse que muchos de estos parámetros no pueden generalizarse para diversos reactores, debido a que los materiales constitutivos son diferentes y por ende los parámetros operacionales son distintos.

Conclusiones

1.- El comportamiento de los filtros está ligado al régimen de funcionamiento del reactor. Las perturbaciones de orden químico, hidráulico o térmico producen desprendimientos de sólidos y taponamientos de los filtros.

2.- Debe estudiarse la aplicabilidad del método CFQ (Ciclaje Físico-químico) para descontaminar la C.N.A. ya que dicho método se basa precisamente en el desprendimiento de los sólidos adheridos a las superficies por modificación adecuada de los parámetros operacionales. Así podría evitarse la acumulación de una actividad excesiva en el circuito primario.

3.- Para poder llevar a cabo la descontaminación del reactor, se hace evidente la necesidad de un conocimiento más acabado de materiales, productos de corrosión, etc., lo que exige la realización de estudios previos sobre el comportamiento fisicoquímico del medio refrigerante.

1. Manual de Descripciones C.N.A. y planos de detalles C.N.A.

2. N.K. Taylor, AERE-R8164, marzo 1966.
3. G.E. Taylor, Materials Research, AECL-5227 (1975).
4. P. Cohen, Water Coolant Technology of Power Reactors, Gordon y Breach Science Publ., (1969).

31. ESTUDIO SOBRE LOS PRODUCTOS DE CORROSION DEL CIRCUITO PRIMARIO DE LA CENTRAL NUCLEAR EN ATUCHA.
PARTE I: CARACTERIZACION.

M.A. Blesa, R. Fernández Prini, J. Helzel García,
A.J.G. Maroto, F.M. Roumigiere* y R.A. Sainz.

Los productos de corrosión se mueven a lo largo del circuito primario de la C.N.A. en forma de partículas coloidales. Estas partículas son pues las responsables del transporte de la actividad de ^{60}Co , ^{51}Cr ^{59}Fe y de otros nucleídos asociados a la corrosión los que se transportan desde el núcleo donde se activan, hacia los diversos componentes del circuito primario. Es por lo tanto, de mucho interés conocer todas las propiedades de dichas partículas que determinan su composición y estabilidad.

En este trabajo se presentan resultados obtenidos en la C.N.A. referentes al tamaño y morfología de dichas partículas.

El tamaño de las partículas es un factor fundamental en la evaluación del funcionamiento del sistema de limpieza TC, dado que el mismo incluye filtros mecánicos del tipo a cartucho, TC10N01 y TC10N02, provistos de filtros de acetato de celulosa Sartorius de tamaño de poro 5 μm (nominal). Las partículas de diámetro igual o superior a 5 μm son por lo tanto retenidas por los filtros mecánicos, mientras que las partículas menores son retenidas parcialmente por el filtro mecánico y parcialmente por las resinas de intercambio iónico (por simple efecto de filtrado).

El tamaño de las partículas es un dato de suma importancia también en otro contexto: la variación de la distribución de tamaño, en función de las condiciones operacionales de la C.N.A. brinda valiosa in-

* Central Nuclear en Atucha, C.N.E.A.

formación acerca de la liberación brusca de actividad inducida por cambios operacionales, hidrodinámicos, térmicos, etc.

Como se menciona en otro trabajo esta liberación es la base del método de ciclaje físicoquímico (CFQ), y en este momento nos hallamos en una etapa de preevaluación de la factibilidad de dicho método de descontaminación en la C.N.A., lo cual implica la obtención de todos los datos pertinentes.

Para la obtención de datos se recurrió a la microscopía electrónica y a filtraciones "in line" y en batch de muestras del circuito principal de la C.N.A. a través de filtros Sartorius de distinto poro. Las muestras analizadas por microscopía electrónica se obtuvieron en distintas condiciones operacionales de la Central. En ellas se advierte: 1) La presencia de partículas grandes, del orden de 10 micrómetros o más; estas partículas por su morfología corresponden a óxidos, probablemente óxidos de hierro, y en particular magnetita (Fe_3O_4), cuando no hay exceso de oxígeno en el circuito. 2) Se observan en muchas muestras racimos de partículas muy chicas, de tamaño por debajo de 0,1 micrómetros por su morfología, estas partículas corresponden a la sílice del medio. 3) Es muy difícil hacer una estadística válida sobre el tamaño de las partículas, por su gran variación en tamaño, que no justifica incluirlas en una sola población, y porque evidentemente incluyen más de una especie estructural. Sin embargo, en ciertas condiciones operativas, la mayor parte de la masa de las partículas está asociada a las partículas grandes, si bien en número de partículas responde a un valor medio muy distinto, mucho más pequeño fundamentalmente debido a la presencia de sílice.

La información brindada por microscopía electrónica ha sido complementada con filtraciones realizadas en el laboratorio químico de la C.N.A., con muestras del sistema TV01S01. Se realizaron dos tipos de mediciones: en el primer tipo se tomó una muestra de un litro y se la filtró cuantitativamente a través de filtros de poros sucesivamente menores. Esta medición no permite medir la distribución de masa por cuanto la cantidad total de sólidos en suspensión en un litro es muy pequeña.

Se pudo, sin embargo, obtener información sobre la actividad retenida por cada filtro, discriminada por radionucleídos. En la Figura 1 se muestra en forma de histograma los resultados de la medición del 28/4/77. Las condiciones operativas en dicha fecha eran las siguientes: actividad $\gamma = 1,55 \mu\text{Ci cm}^{-3}$; $pD = 9,7$; boro 2 ppm; $\kappa = 10,5 \mu\text{Scm}^{-1}$; litio 1,20 ppm; sodio 0,19 ppm; oxígeno 250 $\mu\text{g/l}$. Puede advertirse una notable diferencia en la distribución de la actividad del ^{60}Co y del ^{51}Cr .

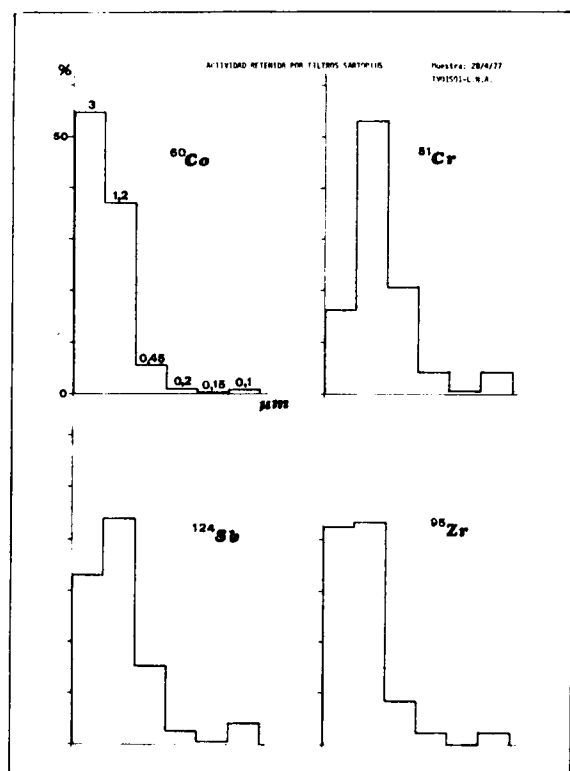


Figura 1.- Actividad retenida por filtros Sartorius.

El ^{60}Co aparece asociado, en promedio, a partículas mayores que el ^{51}Cr y que ambos radionucleídos, dos de los más importantes, se encuentran en ese caso asociados a partículas grandes, ya que al cabo de la filtración a través de 1,2 μm los niveles de actividad en solución se han reducido al 8% (^{60}Co) y al 30% (^{51}Cr). La distinta distribución, y la sensibilidad del tamaño de las partículas a los distintos factores

puede apreciarse con claridad comparando estos resultados con los de la medición análoga realizada el 17/5/77. Las condiciones operativas de la C.N.A. en ese momento eran: actividad $\gamma = 4,9 \mu\text{Ci cm}^{-3}$; $pD = 10,3$; sodio $0,26 \text{ ppm}$; litio $0,98 \text{ ppm}$; $\kappa = 10,5 \mu\text{Scm}^{-1}$; agregado de hidracina.

En la Figura 2 puede advertirse que se repite la tendencia del cromo a estar asociado con partículas más chicas, pero en este caso el grueso de la actividad está en las partículas menores, a tal punto que al cabo de la filtración por el filtro de $0,1 \mu\text{m}$ todavía queda en solución el 30% de la actividad de ^{51}Cr .

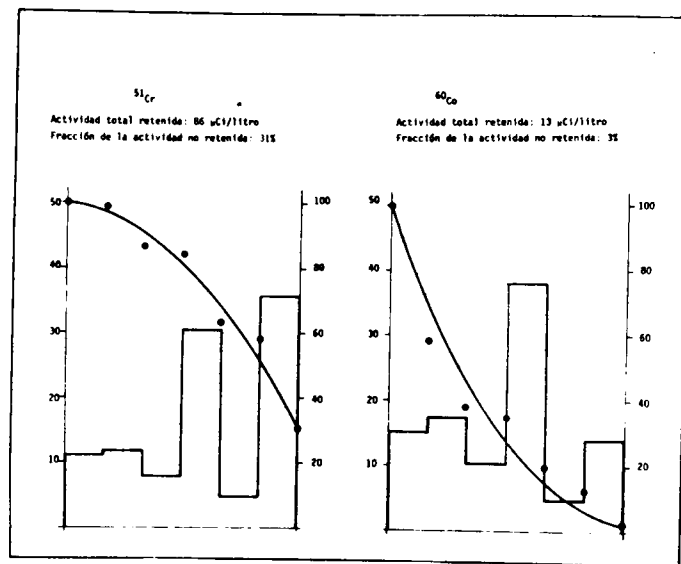


Figura 2.- Retención de ^{51}Cr y ^{60}Co por filtros Sartorius.

El segundo tipo de técnica de medición en planta consistió en medidas "in line" diseñadas con miras a obtener una distribución de masas. Se llegó a un compromiso que permitió obtener los datos filtrando entre 20 y 40 litros de refrigerante a través de filtros de distinto poro, con lo que se logró colectar una cantidad del orden de $0,1\text{-}1 \text{ miligramos}$ en cada filtro, y esta cantidad pudo pesarse elaborando cuidadosa-

mente la técnica de pesada. Las muestras fueron tomadas a lo largo de tres días de operación de la Central, en un lapso de régimen estacionario. Aún así esta técnica no evita la posibilidad de fluctuaciones inherentes a desprendimientos aleatorios, que puedan afectar a algunas muestras y a otras no. De cualquier manera los resultados son sumamente interesantes, y se muestran en las sucesivas Figuras 3-6.

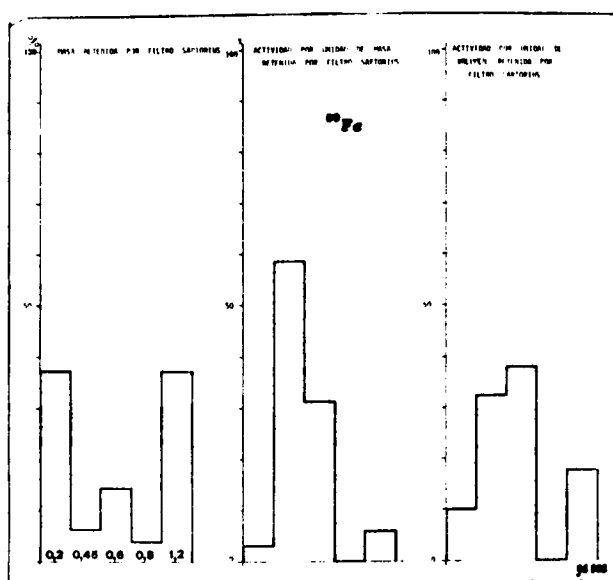


Figura 3.- Retención de ^{59}Fe por filtros Sartorius.

Se ha marcado en cada caso el histograma de la distribución porcentual de masa, de la distribución porcentual de la concentración de actividad, en microcuries por cm^3 (obtenido independientemente por mediciones espectroscopía gamma), y por combinación de ambas la actividad porcentual específica de los sólidos retenidos, en $\mu\text{Ci}/\text{mg}$. En todos los casos los resultados están discriminados por el intervalo de un tamaño que va de un filtro al siguiente. Se ha señalado también, en el caso del ^{59}Co

la distribución integral de masa y de actividad por unidad de volumen, que dan una idea de como disminuye la actividad (o la masa) en soluciones a medida que va disminuyendo el poro del filtro.

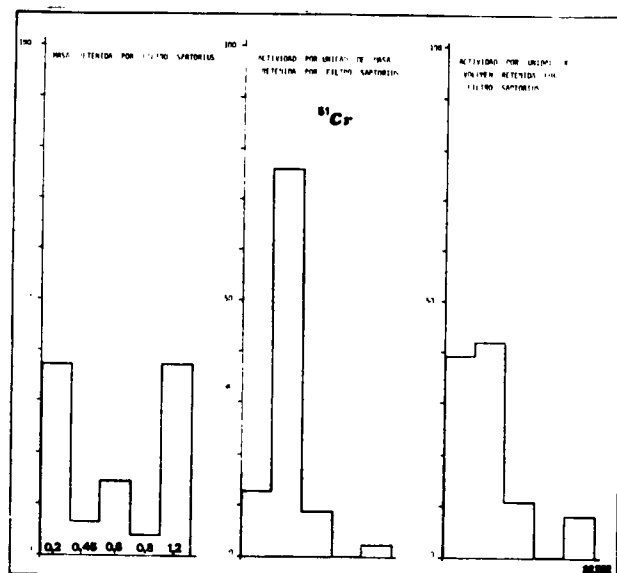


Figura 4.- Retención de ^{51}Cr por filtros Sartorius

Puede apreciarse que la cantidad de masa retenida por el filtro de 0,45 micrometros es pequeña, pero la actividad específica de ese sólido retenido es muy alta, y por lo tanto la fracción de actividad retenida por ese filtro es también alta.

Los radionucleídos estudiados, siguen una tendencia global similar, si bien en el caso del hierro puede advertirse una mayor preponderancia de las partículas grandes.

En resumen se puede deducir que el hierro presenta en forma de partículas de óxido de mayor tamaño, y que el óxido de cromo aparece como partículas menores, muchas veces difícilmente retenidas por los filtros mecánicos. El ^{60}Co , principal contribuyente al inventario de actividad de largo plazo, parecería asociarse más preferentemente con los

óxidos de hierro que con los de cromo.

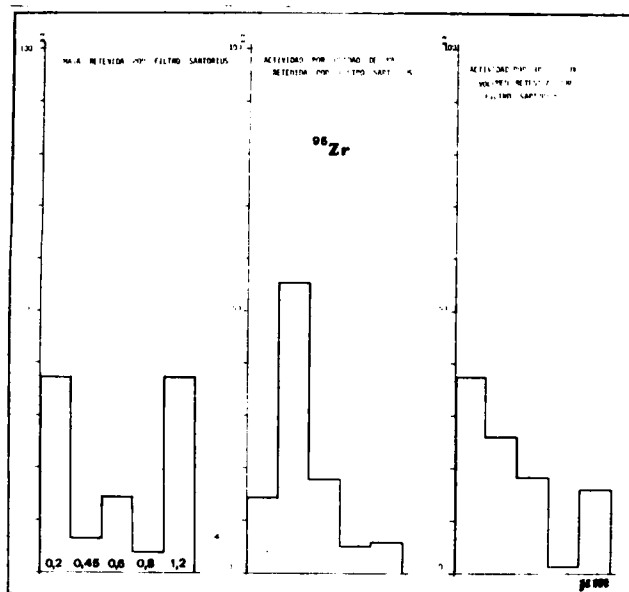


Figura 5.- Retención de ^{95}Zr por filtros Sartorius.

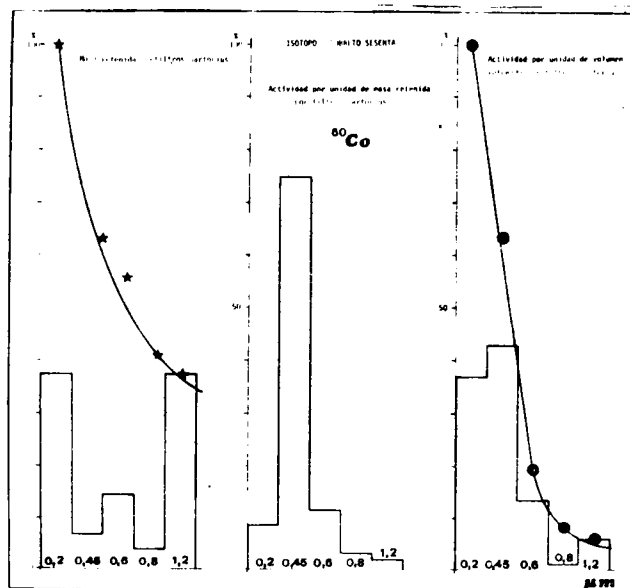


Figura 6.- Retención de ^{60}Co por filtros Sartorius.

Todos estos resultados señalan que existen grandes fluctuaciones en los tamaños de las partículas, respondiendo a las variaciones en las condiciones operacionales, así como a desprendimientos aleatorios de partículas grandes a partir de la capa de óxidos poco adherentes existentes sobre la superficie de los metales constitutivos.

Es muy notable la diferencia en cuanto a la distribución de tamaño de la hematita Fe_2O_3 y de la magnetita: el color de los filtrados va cambiando de negro a un tono más claro a medida que disminuye el tamaño del poro.

32. ESTUDIO SOBRE LOS PRODUCTOS DE CORROSION DEL CIRCUITO PRIMARIO DE LA CENTRAL NUCLEAR EN ATUCHA.
PARTE II: COMPORTAMIENTO EN ARRANQUE Y PARADA DE LA CENTRAL NUCLEAR EN ATUCHA.

R. Fernández Prini, S. Liberman, A.J.G. Maroto, F.M. Roumigiere* y R.A. Sainz*.

En este estudio se realizó un seguimiento de variables químicas y fisicoquímicas de interés durante arranques y paradas de la Central Nuclear en Atucha (CNA) como parte de un programa más amplio sobre el análisis de los parámetros químicos en la misma.

Estos trabajos van dirigidos al conocimiento de los mecanismos y la magnitud con que se produce el transporte de actividad en el circuito primario de la Central y serán un valioso aporte para la evaluación del método de descontaminación a utilizarse, así como a la posibilidad de implementar descontaminaciones parciales sin alterar la operatividad de la Central.

En base a los análisis que se hacen de rutina en el Laboratorio de la CNA y a las variables registradas en forma automática, pueden discriminarse tres tipos de parámetros cuyo comportamiento interesa evaluar:

- 1º) Parámetros fisicoquímicos: temperatura, conductividad específica, pH, actividad gamma.
- 2º) Concentración de especies en solución: boro, cloro, sodio, litio.
- 3º) Contenido de elementos que esencialmente se encuentran en forma de sólidos suspendidos como Si, Ni, Cr y Fe. Los tres últimos forman parte de los productos de corrosión (crud) normalmente presentes en el sistema y que aparecen como portadores de actividad en el mismo.

* Central Nuclear en Atucha, C.N.E.A.

En las condiciones normales de trabajo de la CNA, tanto la concentración de sólidos en suspensión como la de electrolitos es muy baja, oscilando alrededor de 10 $\mu\text{g/Kg}$ de refrigerante. En consecuencia, para poder determinar dichos valores con precisión, fue necesario extremar al máximo las precauciones para evitar errores accidentales.

Se realizó el seguimiento de las variables en arranque o parada, tomando muestras periódicamente por el sistema TV y analizándolas utilizando los métodos habituales del Laboratorio Químico de la Central.

Los casos considerados corresponden a una parada por inyección de boro (15-12-76), un arranque hasta parada caliente (21-7-76) en condiciones de contenido de oxígeno menor de 0,1 ppm, y un arranque que se inició con un alto contenido de oxígeno (2-10-77).

Parada del 15-12-76:

Esta parada se inició por inyección de boro mediante el sistema TB, esta inyección provoca una perturbación mecánica en el sistema primario y va acompañada por el ingreso de aire, el que actúa como impulsor de la solución de D_3BO_3 .

La Figura 1 ilustra los datos obtenidos. El brusco descenso de pD por agregado de ácido bórico, es una consecuencia de su determinación a 25°C a la temperatura de trabajo del circuito, el agregado casi no produce variación de pD.

Se observa un pico de cloro y uno de sodio cuando comienza a actuar la resina intercambiadora aniónica para eliminar el borato. Estos picos se pueden atribuir al líquido que queda retenido en la columna mientras ésta no opera. A medida que se elimina el boro del sistema, la concentración de cloro vuelve a crecer lentamente. Este efecto puede ser consecuencia del contenido de cloruro de las resinas, las cuales a pesar de ser de grado nuclear pueden tener hasta un 5% de grupos ionogénicos, con cloruro como contraión.

También es evidente un aumento en el contenido de productos

de corrosión. Este efecto se debe a tres factores; a) la perturbación producida por la inyección de boro, b) el ingreso de oxígeno que modifica la estabilidad de los óxidos presentes, y c) el subsiguiente descenso de temperatura, que origina cambios bruscos de solubilidad en los depósitos de magnetita. Los tres factores apuntados producen el resquebrajamiento de los mantos de óxido y su desprendimiento de las paredes.

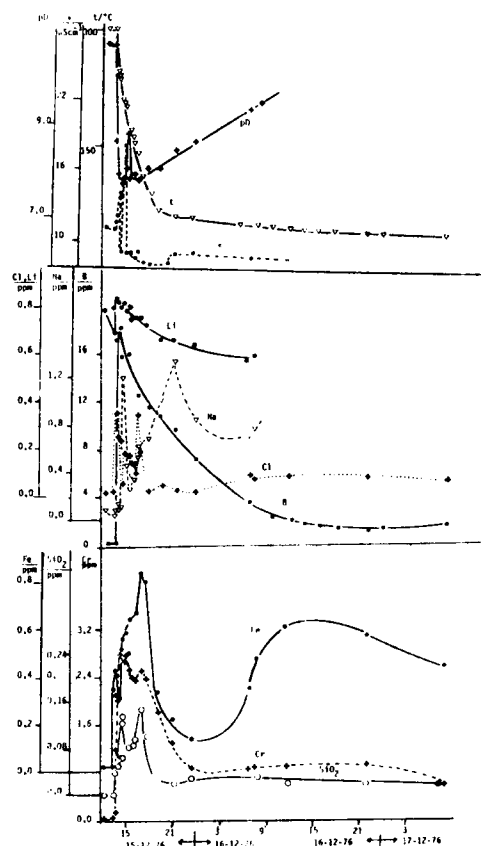


Figura 1.- Parada 15-12-78.

El valor del pD antes de la inyección de boro corresponde a 10,7 calculado de los datos de conductividad (suponiendo que fundamentalmente contribuyen a la conductividad los iones Li^+ y OD^-), y el mismo valor se obtiene suponiendo que la concentración de Li^+ es igual a la del ion OD^- . Los valores de conductividad calculados en base a las concentraciones iónicas siguen a la curva experimental, aunque son algo menores.

Esta diferencia puede deberse a la presencia de otras especies no analizadas, o bien al uso en los cálculos de movilidades iónicas provenientes de soluciones en agua liviana.

El boro es extraído en la columna aniónica TC13 del sistema de limpieza. Su concentración disminuye en forma exponencial con un tiempo medio de 6,3 horas. Teniendo en cuenta el valor mínimo que se alcanza en el tenor de boro, se puede concluir que la capacidad máxima de la resina para borato es 0,5 equivalentes por litro de resina.

Arranque del 2-10-77.

Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 2 y 3. Se puede observar que la disminución del poder oxidante del medio, consecuencia del agregado de hidracina, produce marcados efectos en la concentración de los óxidos. Es notable el pico de productos de corrosión (Fig.2) y, en especial, de Cr y Fe. Estos picos se observan claramente en los sólidos retenidos por filtros de porosidad 0,1 μm tanto para ^{51}Cr como para ^{60}Co , que se transportan absorbidos o incorporados a las partículas de crud en suspensión (Fig.3). También es interesante señalar que el ^{131}I se encuentra todo como especie soluble o incorporado a partículas de tamaño menor que 0,1 μm . Esta última hipótesis es poco probable porque al pH a que se encuentra el medio, las partículas de óxido tendrán en general carga negativa y la adsorción de I^- no se vería favorecida. El ^{124}Sb está preponderantemente como especie aniónica (SbO_2^- , SbO_3^-) mientras que el ^{51}Cr forma partículas pequeñas las que se agrupan al aumentar la temperatura del medio. Esto coincide con algunas observaciones de distribución de Cr según el tamaño de las partículas.

Arranque del 21-7-76:

Los resultados que muestra la Figura 4 ilustran un caso de bajo contenido de oxígeno. Al comenzar el calentamiento la cantidad de oxígeno era menor de 0,1 ppm, el pH se mantuvo prácticamente constante

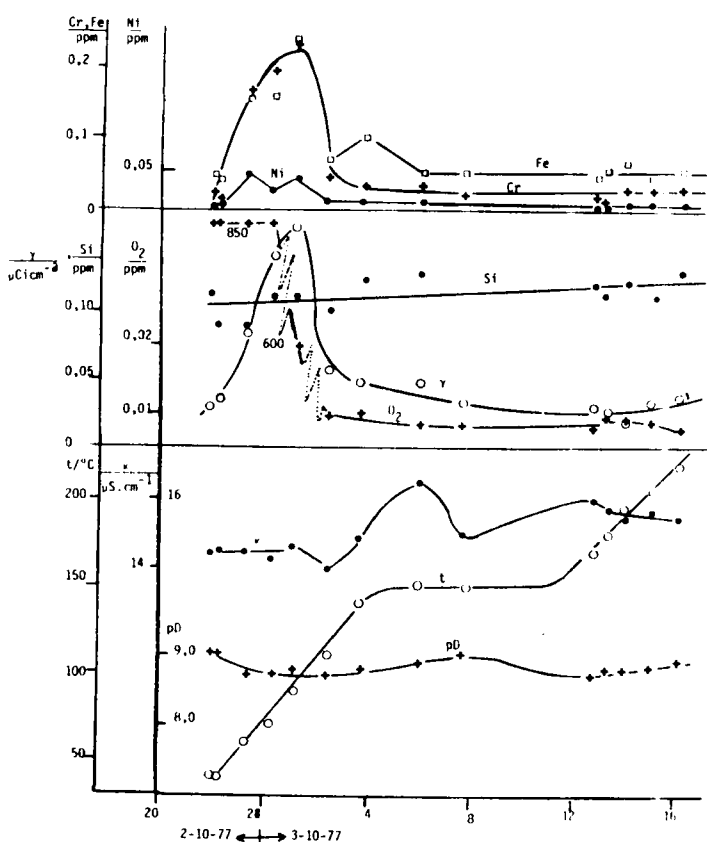


Figura 2.- Arranque 2-10-77

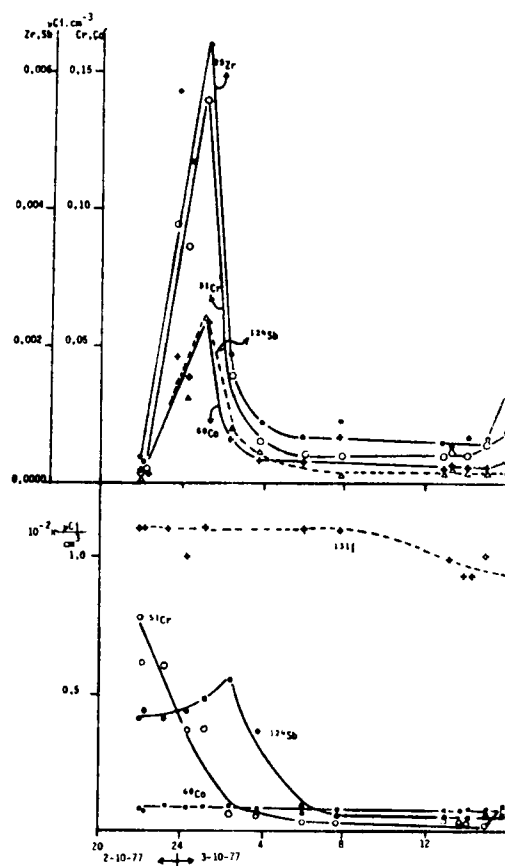


Figura 3.- Arranque 2-10-77.
Superior: sólidos (filtro 0,1 μ m)
Inferior: muestras filtrado.

y no hubo perturbaciones mecánicas sustanciales en el sistema. A pesar de esto se observa un aumento notable en los productos de corrosión, efecto atribuible exclusivamente a la disminución de temperatura que induce importantes variaciones de solubilidad de los óxidos.

Comparando ambos arranques se observa una mayor cantidad de productos de corrosión cuando el reactor está en condiciones oxidantes tanto en los picos como en las concentraciones de Fe, Ni y Cr correspondientes al sistema estabilizado en parada caliente.

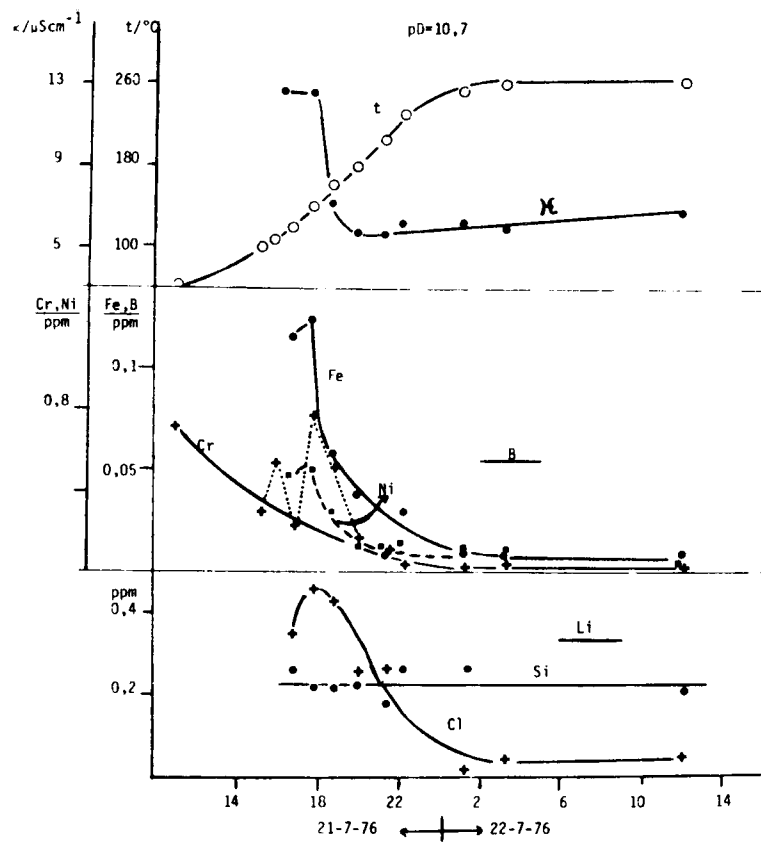


Figura 4.- Arranque 21-7-76.

33. ANALISIS DE LOS DEPOSITOS DE LOS SELLOS DE LAS BOMBAS PRINCIPALES (QF) DE LA CENTRAL NUCLEAR ATUCHA.

L.J. Helzel García, A.A.Klekl*, M.A.Blesa, J.G.Riesgo, F. Roumigiére * y J. Magallanes**.

Introducción

Las bombas principales del circuito primario de la Central Nuclear Atucha están dotados de un sistema de sellos cuya finalidad es asegurar pérdida nula de refrigerante en la transmisión mecánica de las mismas. El primer sello, o sello de alta presión, está constituido por dos superficies anulares enfrentadas, solidarias a estator y rotor respectivamente, separadas por una pequeña luz por la que circula en sentido radial un caudal de 500-650 litros de agua por hora. El agua de suministro se provee filtrada con filtros de 0,45 μm , para minimizar la abrasión (filtros TA 51/52 N01) y circula con una velocidad lineal media de aproximadamente 25 m/s.

Los sellos de alta presión están contruídos en un acero inoxidable especial, cuya composición química aproximada es 0,05% C, 16% Cr, 4% Ni, 2% Cu, 0,8% Nb, y el resto Fe.

En la operación de la C.N.A. se reemplazó uno o ambos sellos de alta presión en tres ocasiones. En la Tabla 1 se detallan las operaciones efectuadas.

La inspección visual de las piezas señaló la presencia de depósitos de espesor variable, en algunos casos apreciable, sobre la superficie de los sellos retirados. Dichos depósitos revisten interés por dos razones: en primer lugar su acumulación puede causar la falla del sistema de refrigeración de las bombas; resulta pues de interés definir el origen del depósito, corrosión in situ o depósito del crud circulante, a

* Central Nuclear Atucha, C.N.E.A.

** Departamento de Química Analítica, Gerencia de Procesos Químicos, C.N.E.A.

fin de prevenir este riesgo. En segundo lugar, para una eventual descontaminación, ya sea por un proceso químico como el CANDECON, o fisicoquímico como el CQF, resulta imprescindible conocer las características del depósito en cuanto a su composición y reactividad frente a posibles agentes químicos de disolución. En particular, la elección de un agente "reductor" como el NUTEX NTL-106, u "oxidante" como el AP debe realizarse sobre la base de la composición de los depósitos del circuito primario.

Tabla 1

FECHA	PERIODO (H)	SELLO REEMPLAZADO	CAUSAS
15-12-76 al 25-4 -77	—	Ambos	Parada programada
20-10-77 al 12-11-77	544:46	QF01D01	alto caudal en arranque
21- 6 -78 al 1- 7 -78	233:23	QF01D01	rotura perno

Toma de muestra

Las muestras fueron tomadas por raspado de las superficies con objetos de dos tipos, no metálicos y metálicos (acero inoxidable). Cada procedimiento presenta inconvenientes, en el primer caso por la escasa cantidad de material que se recoge, y en el segundo por la contaminación que se introduce, y que afecta fundamentalmente los resultados de hierro.

Ensayos realizados

1. Análisis químico convencional: se realizaron según las técnicas usuales empleadas en la C.N.A., previo ataque de la

muestra con ácido sulfúrico concentrado, con evaporación a humos blancos. Sobre el producto se analizó hierro por espectrofotometría con ácido tioglicólico en medio amoniacal, cromo por espectrofotometría con difenilcarbazida, y níquel por espectrofotometría con dimetilglioxima (método 1).

2. Análisis por absorción atómica: Se intentó la disolución del sólido por ataque con ácido tioglicólico a 80°C durante 8 horas. Este procedimiento dejó un residuo insoluble que se trató con mezclas $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ hasta aparente disolución. En las soluciones se midió Fe, Cr y Ni en un espectrofotómetro de absorción atómica VARIAN. Los resultados de los métodos 1 y 2 se presentan comparativamente en la Tabla 2.

Tabla 2

ELEMENTO	METODO 1		METODO 2		1/2
	%	n/ncr	%	n/ncr	
Fe	21,7	2,10	14,7	2,5	1,5
Cr	9,6	1	5,4	1	1,8
Ni	4,8	0,44	2,6	0,43	1,8

3. Fluorescencia de Rayos X: Se hizo la determinación cualitativa de los principales elementos, usando cristal de LiF 200 ($2d = 4.028 \text{ \AA}$), con 50 kV y 20 mA, empleando un anti-

cátodo de oro y detector de centelleo. Los resultados se detallan en la Tabla 3.

Tabla 3

Longitud	Elemento	Radiación	Orden relativo de abundancia (cualitativo)
1,435	Zn	K α	$\sim 4^\circ$
1,500	Ni	K β_1	2°
1,542	Cu	K α	$\sim 4^\circ$
1,648	Ni	K α	2°
1,757	Fe	K β_1	3°
1,936	Fe	K α	3°
2,085	Cr	K β_1	1°
2,290	Cr	K α	1°

4. Técnicas electroanalíticas: El ataque de la muestra se realizó en este caso por fusión a 600°C con peróxido de sodio en crisol de níquel, y posterior tratamiento del residuo con agua y peróxido de hidrógeno en exceso. Finalmente se agregó una pequeña cantidad de grafito en polvo y se calentó durante media hora. Se filtró, determinándose cromo como cromato en la solución, y el residuo se atacó con mezclas $\text{HNO}_3\text{-HCl}$, filtrándose para separar el grafito. Con alícuotas de esta solución se determinó Ni en medio $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$, y el Fe en medio citrato. Para hierro, se usó la polarografía de corriente continua muestreada, en un medio para citrato de sodio 0,25 F (pH=5,05). En estas condiciones, $E_{1/2} = -0,120$. Para cromo, se realizó una polarografía

de pulso diferencial, en medio NaOH 0,5 F, con el valor de $E_p = 1,070$ V. Para níquel, se llevó a cabo una polarografía de pulso diferencial, en medio NH_3 1F- NH_4Cl 0,1F, Triton X-100 0,02%, encontrándose el valor de $E_p = -1,035$ V. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

Elemento w /mg (como metal)			
Elemento	w /mg (como metal)	% (como metal)	n/n_{Cr} (a)
Cr	25	50.2	1
Ni	13.5	27.1	0.48
Fe	3.6	7.2	0.13

(a) Relación atómica respecto al cromo.

5. Espectroscopía Mossbauer: Se preparó la muestra colocando una pequeña cantidad mezclada con glucosa entre dos discos de acrílico, midiéndose el espectro Mossbauer de transmisión usando una fuente de ^{57}Co en matriz de Pd, y modo de aceleración constante. Se obtuvo un espectro de baja intensidad, consistente en un singulete centrado en $-0,25$ mm/s (con respecto de Fe(Pd)), atribuible a acero inoxidable, no detectándose por lo tanto ningún óxido de hierro.

6. Analisis espectrográfico: Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

ELEMENTO	SELLO 1	SELLO 2	SELLO 3
Cu	g%g 0,1 -0,3	g%g 0,1- 0,3	g%g 0,1 - 0,3
Pb	g%g 0,03 -0,1	µg/g 30 - 100	Kg/g < 30
Si	g%g 0,03 -0,1	" 0,03- 0,1	g%g 0,03-0,1
Co	" 0,03 -0,1	" 0,1 - 0,3	g%g 0,1 -0,3
Mg	" 0,03 -0,1	µg/g 30 - 100	µg/g 30-100
Zr	" 0,1	0,1- 0,3	g%g 0,1 -0,3
Sb	" 0,1	" < 0,1	" < 0,1
Mo	µg/g ppm 300Pr	µg/g ppm 300	" 0,03-0,1
Zn	" 300Pr	µg/g< 300	µg/g < 300
W	" 300	µg/g< 300	" < 300
Al	" 100-300	g%g ≈ 0,1	g% ≈ 0,1
B	" 100-300	µg/g ppm 100- 300	µg/g < 30
Cd	" 100	" < 100	" < 100
V	" 100	" < 100	" < 100
Su	" 100	" < 100	" < 100
Mn	" 30-100	" 100- 300	g%g 0,03-0,1
Ti	" 30	" < 30	µg/g < 30
Ag	" 10	" 10- 30	µg/g 10-30
Bl	" 10	" < 10	µg/g < 10

Discusión de los resultados

Dos son los posibles orígenes del depósito encontrado: corrosión in situ, o depósito del crud circulante en el refrigerante. Esta última hipótesis se ve en principio descartada por la notable diferencia en composición entre el crud circulante y el depósito encontrado.

La composición del sólido encontrado parece corresponder a una relación básica de un átomo de níquel por cada dos de cromo, probablemente con la estequiometría NiCr_2O_4 , con cierta cantidad de otros elementos en menor proporción. En general, se considera que los resultados de hierro presentan un alto error por exceso, mientras que los de níquel y cromo no se ven afectados por la contaminación con la herramienta metálica, por lo menos en cantidad importante. Sobre la base de esa composición química es posible interpretar todos los resultados, a saber:

- a) De los métodos de ataque, únicamente la fusión con peróxido de sodio conduce a una disolución adecuada de la muestra. Por ese motivo, los resultados de los métodos 1 y 2 presentan bajos resultados en cromo y níquel (en cambio, las fases que contienen el hierro se disuelven adecuadamente).
- b) En todos los análisis realizados, la relación de cromo a níquel es 2:1 (molar).
- c) En el espectro Mossbauer sólo se detecta el acero inoxidable proveniente de la herramienta.
- d) El sólido presenta una baja actividad de ^{60}Co . En informes anteriores¹ señalamos que este nucleído se encuentra asociado fundamentalmente a los óxidos de hierro y no a los óxidos de cromo.
- e) El color verdoso de los depósitos está de acuerdo con la composición propuesta.

Es un hecho conocido que la capa de óxidos que se forma por encima del acero inoxidable se enriquece en cromo y níquel², y que estos óxidos juegan un papel importante en las propiedades de los aceros inoxi

dables; esto favorece la hipótesis de la formación in situ del sólido.

Los óxidos de cromo presentan una dificultad adicional en los procedimientos de descontaminación química, dado que los mismos son de difícil disolución, como se comprueba en el presente trabajo. Los reactivos del tipo "reductor" no los atacan apreciablemente, a diferencia de los óxidos de hierro que son disueltos más fácilmente. Por ese motivo el ataque con ácido tioglicólico no condujo a una disolución adecuada, a diferencia de lo observado con la magnetita³.

En la medida en que la presencia de este tipo de depósitos se presente en otros lugares del circuito primario, deben esperarse dificultades en la implementación de métodos químicos de descontaminación como el CANDECON, con tratamiento exclusivamente de agentes reductores, y sin etapa previa con agentes oxidantes.

Los autores agradecen a los diversos sectores del Departamento de Química Analítica, a la Dra. C. Saragovi de Badler y al Sr. L. Quesada la colaboración prestada.

1. Estudio sobre los productos de corrosión del circuito primario de la Central Nuclear Atucha, M.A.Blesa, R.Fernández Prini, J. Helzel García, A.J.G. Maroto, F.M.Roumigiére y R.A.Sainz, Actas de la VI Reunión de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Alta Gracia, Noviembre, (1977).
2. Química en Reactores Nucleares, A.J.G.Maroto, CNEA-AC-51/78.
3. Disolución de óxidos de hierro. Parte I. Disolución de magnetita con ácido tioglicólico, H. Isaurralde, M.A.Blesa y A.J.G.Maroto, VII Reunión Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, San Rafael, Noviembre, (1978).

34. CONTROL DE PRODUCTOS DE DEGRADACION DE RESINAS EN EL CIRCUITO PRIMARIO DE CENTRALES NUCLEARES.

A.A. Suñer, H.S. Isaurralde, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto.

En un informe anterior¹ se hizo una evaluación del comportamiento de los filtros mecánicos del sistema de limpieza TC de la Central Nuclear en Atucha.

El sistema de limpieza TC de la C.N.A. incluye, además de los filtros mecánicos TC, tres lechos de resinas, una aniónica, una mixta y una catiónica. Las resinas son provistas por la firma Bayer A.E.G., de la R.F. Alemana, y se trata de la resina aniónica fuerte Lewatit M-500 y la resina catiónica Lewatit S-100, ambas de grado nuclear.

Estas resinas cumplen un papel doble, pues actúan como resinas de intercambio iónico para retener impurezas disueltas en el refrigerante, y al mismo tiempo cumplen funciones de filtro para la retención de partículas suspendidas que no hayan sido retenidas previamente.

Los productos retenidos incluyen isótopos de gran actividad, y durante su vida útil las resinas se ven sometidas a muy altos campos de radiación. Es de importancia evaluar adecuadamente el comportamiento de las resinas. Entre otros fenómenos, puede producirse una ruptura de las cadenas poliméricas, y esto a su vez puede conducir a la introducción en el circuito primario de materia orgánica.

La introducción de materia orgánica tiene consecuencias inconvenientes, derivadas de la posible evolución de ese material hasta producir nitratos y/o carbonatos, con consiguientes riesgos potenciales de corrosión para los materiales constitutivos. Asimismo, pueden generarse depósitos de naturaleza carbonosa, de difícil disolución o eliminación; en

el caso de los intercambiadores de calor, la formación de este tipo de depósitos constituye un inconveniente serio.

Es por lo tanto de utilidad disponer de un método de detección rápido que señale la introducción de productos de degradación de resinas en el circuito primario. En este trabajo proponemos para ello el barrido del espectro ultravioleta de muestras de refrigerante, desde 400 hasta 190 nm.

Composición Química del Fluido Refrigerante en la C.N.A.

El fluido en circulación es agua pesada, D_2O , que contiene diversos aditivos y contaminantes. Es importante eliminar la posibilidad que cualquier sustancia presente pueda interferir en el método propuesto. Los aditivos más importantes son el hidróxido de litio, el ácido bórico, la hidracina y el hidrógeno. Se realizó por lo tanto un espectro UV de cada uno de estos aditivos, separados y juntos, en cantidades hasta 10 veces superiores al máximo existente en el refrigerante, comprobándose que en ningún caso aparecían bandas de absorción en la zona de interés. Los contaminantes posibles son, además de los productos de degradación de las resinas, los productos de corrosión activados, incluyendo partículas coloidales de óxidos metálicos, y sustancias solubles, los productos de fisión, e impurezas de otro origen, como las sales de sodio de la regeneración de las resinas de boro. Ninguna de estas sustancias absorbe apreciablemente en el ultravioleta, y tampoco interfieren los productos mismos de la activación y la radiólisis del agua pesada.

El espectro ultravioleta de los productos liberados por las resinas de intercambio iónico.

A fin de ilustrar el uso del espectro ultravioleta para detectar productos liberados por las resinas, se presentan en la Figura 1, el espectro de absorción de 20 ml de agua equilibrada con 2 g de resina nueva, en la Figura 2 la variación de la intensidad de absorción en sucesivas aguas de lavado, en la Figura 3 el gran aumento en la absorbancia cuando se equilibra agua con resina irradiada previamente, y en la

Figura 4 el espectro UV de una muestra de D_2O del circuito primario de Atucha.

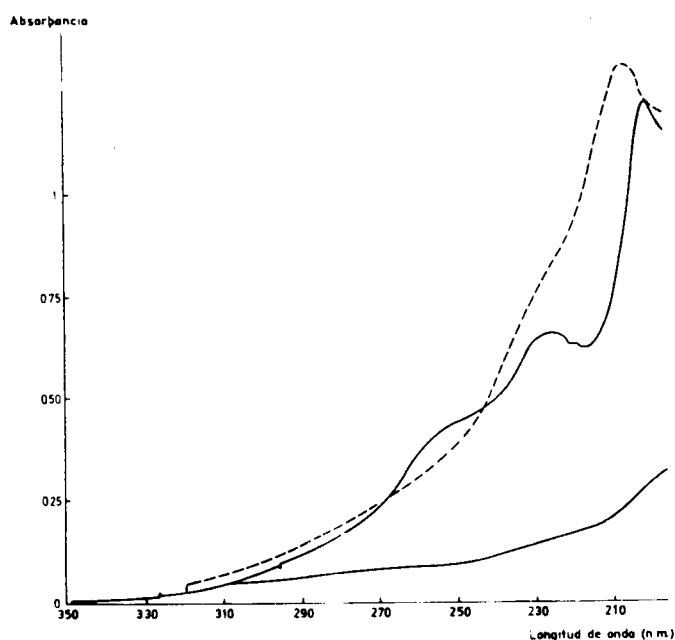


Figura 1.- Espectro U.V. de agua equilibrada con: a.- Resina aniónica; b.- catiónica; c.-Lecho mixto.

En la Figura 1, es interesante observar la disminución de la liberación de productos en el caso de la resina de lecho mixto, en comparación con las resinas separadas. Puede advertirse que los picos característicos aparecen en 223 y 250, con relación de intensidades diferentes para cada tipo de resina. En la Figura 2 puede advertirse que la liberación de material al medio va disminuyendo con sucesivos lavados, y deja de ser importante al cabo de unos veinte lavados. Sin embargo, en la Figura 3 puede advertirse que la irradiación de la resina induce la liberación de grandes cantidades de productos al medio. Las resinas irradiadas son las empleadas en la C.N.A., y la irradiación se llevó a cabo en

un irradiador Gamma marca Noratom, con una dosis de $1,0 \times 10^{19}$ eV h/g, durante 60 días. Si bien las condiciones no son comparables a las de una central nuclear en operación, no cabe duda que es importante controlar este fenómeno.

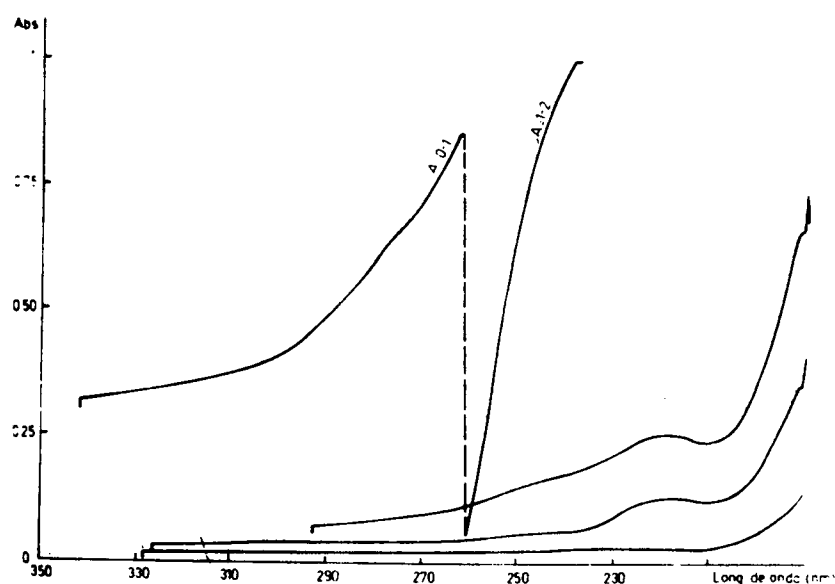


Figura 2.-Espectro de absorción U.V de sucesivas aguas de lavado de resinas.

La filtración de las aguas de lavado, para simular la función de los filtros ubicados a la salida de los lechos de resina. Si bien produce una disminución notable en la intensidad de las bandas, ésta no se hace nula, indicando la liberación de productos de pequeño tamaño, o solubles, capaces de pasar por filtros de 0,45 micrones.

La Figura 4 muestra que por lo menos en una ocasión pasaron al sistema primario vestigios de productos de degradación de las resinas, por la existencia de un pequeño hombro en el espectro. Debe aclararse sin embargo que en general no se observan máximos en otras muestras.

En conclusión, el control periódico del espectro UV de las muestras extraídas en el sistema TV es un procedimiento sencillo y rápido.

do que permite controlar que no se han introducido productos orgánicos al medio.

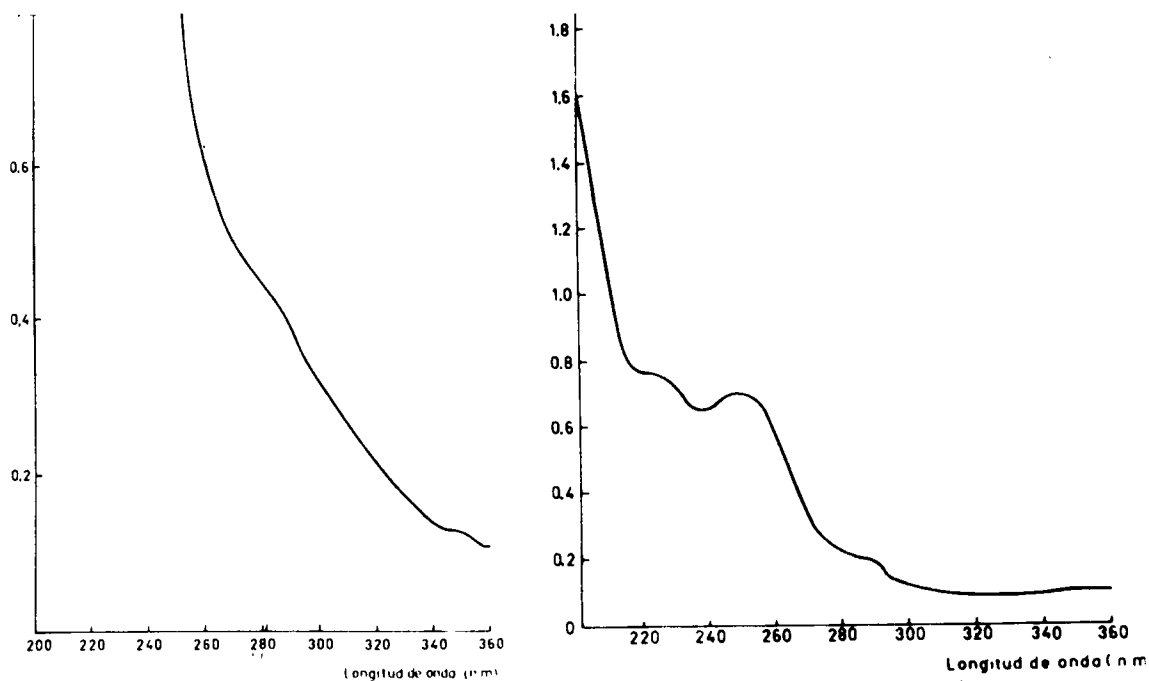


Figura 3.- Espectro de absorción U.V. de: a) resina aniónica irradiada, b) resina catiónica irradiada.

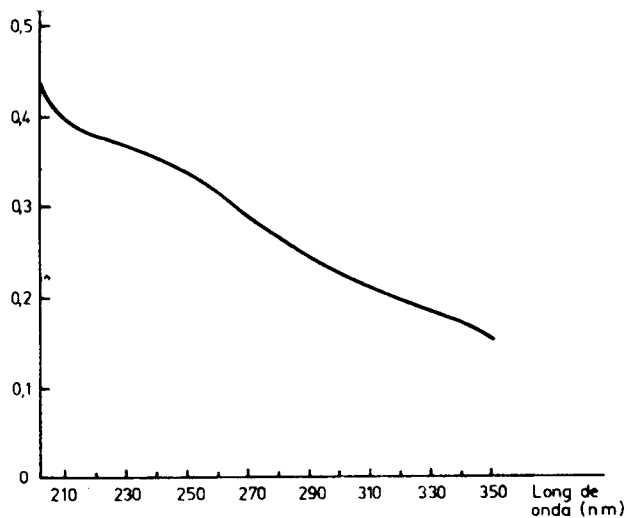


Figura 4.- Espectro de absorción U.V. de D_2O proveniente del sistema primario de la C.N.A.

Los autores agradecen al personal del laboratorio radioquímico de la Central Nuclear Atucha por la colaboración prestada, y al Señor L.J.Helzel García por su valiosa ayuda.

1. M.A. Blesa, R. Fernández Prini, E. Díaz, A.J.G. Maroto, F.M. Roumigiere y A. Sainz, IN.QR/3, 1977: Influencia de los parámetros operacionales en el comportamiento de los filtros mecánicos del Circuito Primario de la Central Nuclear Atucha.

35. DETERMINACIONES DE CONCENTRACION ABSOLUTA DE CRUD EN EL CIRCUITO PRIMARIO DE LA CENTRAL NUCLEAR ATUCHA.

L.J. Helzel García, J.G. Riesgo, J.A. Barbero, M.A. Blesa, R.J. Fernández Prini y A.J.G. Maroto.

Introducción

La concentración de productos de corrosión en suspensión en el refrigerante es uno de los parámetros químicos de más importancia para caracterizar el adecuado funcionamiento del control químico del circuito primario en una central nuclear. El nivel de dichos productos debe ser lo más bajo posible para minimizar los problemas que surgen del transporte de actividad a lo largo del circuito primario, con el consiguiente aumento de los campos de radiación. Un inadecuado control químico puede traducirse en velocidades de corrosión y liberación inaceptablemente altas, y la medición de concentración absoluta es un excelente indicador de control en ese sentido. En otros aspectos, la concentración de crud provee una de las informaciones básicas fundamentales para la previsión de la evolución futura de los campos de radiación (es uno de los parámetros a usar en cualquier modelo de transporte de actividad).

Finalmente, la medición de la concentración de crud en distintas condiciones operacionales permite determinar la influencia de dichos parámetros sobre el desprendimiento brusco de crud (crud burst), que es la base del método de ciclaje fisicoquímico (CQF) de descontaminación de reactores.

La medición cuidadosa y reproducible de concentración de crud presenta dificultades relacionadas con el bajo valor de la misma. Resulta superior con respecto a cualquier otro método, el de pesada directa de los sólidos recogidos en filtros adecuados, pero dichas pesadas requieren

la elaboración sumamente cuidadosa del método. Así por ejemplo, para pesar una cantidad del orden de 1 mg en condiciones normales de operación de la C.N. Atucha, se requeriría filtrar alrededor de 170 litros a través de un filtro de 0,45 μm , y la dosis en contacto recibida por el operador sería del orden de 1,5 rem-hora⁻¹. Por dicho motivo debe pesarse microcantidades, del orden de 0,3 mg o menos, y para poder lograr pesadas significativas en este orden se deben extremar las precauciones en las condiciones de pesada previa y posterior del filtro, a fin de no incorporar o perder peso en el material del filtro. Las pesadas deben realizarse a 80°C, en un horno adecuado, y a tal fin se diseñó el equipo que se describe a continuación.

Descripción del aparato

Se trata de una modificación de una balanza CAHN modelo GRAM de 10⁻⁴ mg de sensibilidad. Básicamente la modificación consiste en sustituir uno de los platillos por un hilo delgado de cuarzo del cual pende el soporte portamuestra. La Figura 1 muestra una fotografía del conjunto.

Las muestras a pesar son filtros de poco peso (~ 60 mg) y gran superficie. (~ 20 cm²), lo cual exige una correcta ubicación del mismo dentro del horno de secado, a fin de evitar fluctuaciones en la lectura debidas a corrientes convectivas. En la Figura 2 se detalla el sistema horno-soporte-muestra.

La carga y descarga de muestras se hace por la parte superior del horno para lo cual se sube y baja éste por medio de un sistema de tornillo sin fin dejando inmóvil al hilo de cuarzo y soporte. Después de cada operación se debe asegurar un buen cierre de la tapa a fin de evitar enfriamientos y corrientes convectivas.

El horno es de tipo tubular a resistencia eléctrica controlada con un sistema de regulación que asegura $\pm 2^\circ\text{C}$ a 100°C. La temperatura se mide con una termocupla de hierro-constantan.

Operación

1. Presecado del filtro virgen en estufa a 95°C durante vein

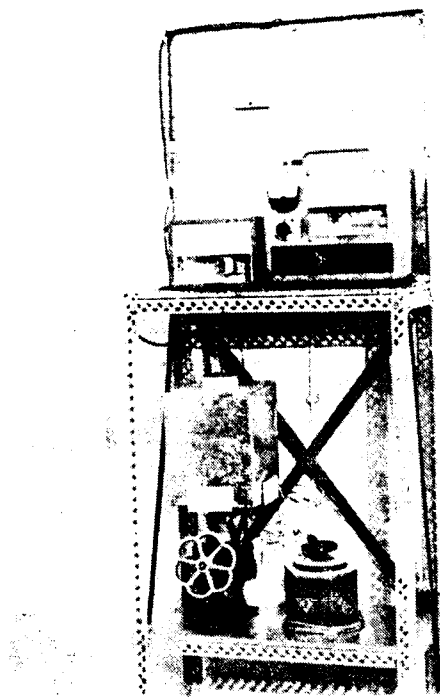


Figura 1.- Equipo empleado.

te minutos.

2. Carga de la termobalanza: se retira el filtro virgen de la estufa y se calza en el portamuestra y éste se cuelga del hilo de cuarzo. Esta operación debe realizarse lo más rápidamente posible para evitar la absorción de humedad del medio. Se sube el horno precalentado a la temperatura de trabajo y se tapa.

3. Estabilización y pesada: se deja estabilizar durante aproximadamente 15 minutos, y se obtiene el peso del filtro virgen.

4. Se retira el filtro y se coloca en un portafiltro de acero inoxidable que se introduce en el sistema TV.

5. Una vez pasado el volumen de D_2O prefijado, se retira el portafiltro, y con el filtro se repiten los pasos 1, 2 y 3.

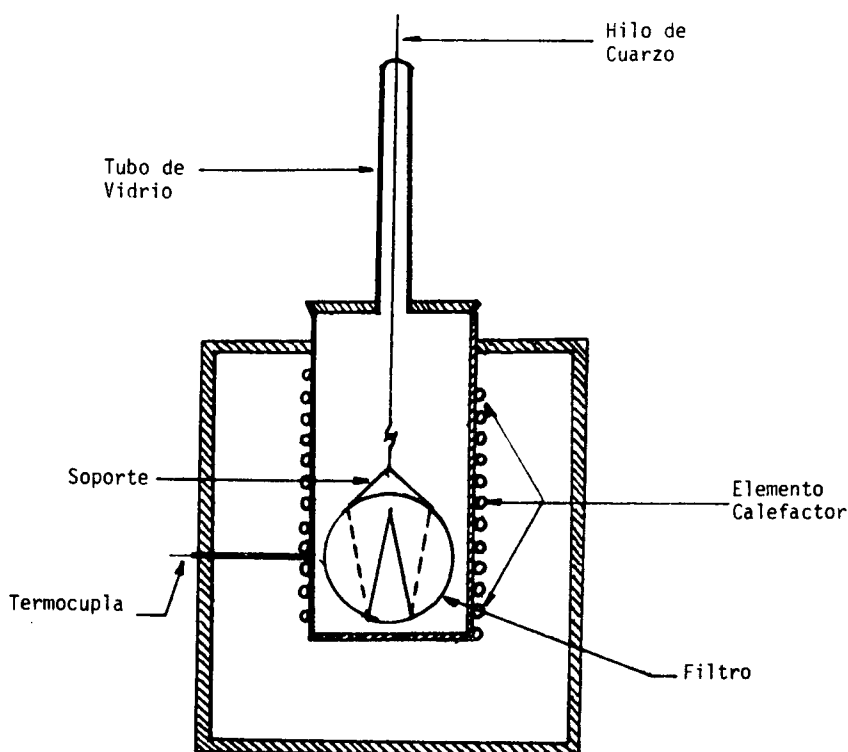


Figura 2.- Horno y soporte de muestras del equipo.

Resultados y discusión

En la Tabla se resumen algunos resultados obtenidos con un filtro Sartorius de nitrato de celulosa, de $0,45 \mu m$ y 50 mm de diámetro. Las diferencias entre pesada y pesada para una misma lectura en general no superan el error $\pm 0,005$ mg. Existen otras fuentes de errores, el más serio de ellos originado en las fluctuaciones de peso del propio filtro; se estima que el resultado final obtenido es confiable dentro de un 10%.

El presente método permite pues obtener una de las informa-

ciones básicas para un adecuado control del medio refrigerante, con un mínimo de exposición para el personal encargado de las mediciones.

Tabla 1.- Concentración absoluta de crud en la Central Nuclear Atucha.

MEDICION DE LA CONCENTRACION ABSOLUTA DE CRUD EN LA CENTRAL

NUCLEAR ATUCHA

MUESTRA N°	FECHA	ORIGEN	CONCENTRACION µg/kg
1	25-7-78	TV01S01	7,7
2	26-7-78	TV01S04	4,6
3	4-8-78	TV01S01	5,8
4	7-8-78	TV01S01	5,5
5	16-9-78	TV01S01	5,0
6	25-8-78	TV01S03	6,6
7	31-8-78	TV01S03	6,2
8	5-9-78	TV01S03	10,3
9	15-9-78	TV01S03	12,4
10	22-9-78	TV01S01	9,0
11	29-9-78	TV01S01	1,4
12	5-10-78	TV01S01	7,4
13	13-10-78	TV01S01	4,8
14	17-10-78	TV01S01	2,4
15	25-10-78	TV01S03	4,4

Es de interés comparar estos resultados con los obtenidos en otras centrales nucleares. En particular, para los reactores del tipo CANDU se recomienda un muestreo semanal, tal como estamos llevando a cabo en la actualidad en la C.N.Atucha, y se especifica que la concentración de crud no debe exceder 1 mg/kg, con un valor deseable del orden de 0,1 mg/kg o menor. Puede advertirse por lo tanto que el nivel encontrado en la C.N.Atucha es comparativamente bajo.

36. DETERMINACION DE TRAZAS DE CIRCONIO.

H. Isaurralde y A.J.G. Maroto.

Se puso a punto un método espectrofotométrico muy selectivo y de alta sensibilidad para determinar trazas de circonio en agua pesada. Se basa en la medición de la absorbancia a 535 nm del complejo circonio-naranja de xylenol en medio ácido.

Se prepararon soluciones patrón de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ en mezclas de H_2SO_4 / HClO_4 0,2 y 0,8 M respectivamente y se agregó 0,016% de naranja de xylenol a cada una de ellas.

Se determinó la absorbancia de cada una de las soluciones a 535 nm utilizando celdas de cuarzo de 5 cm de camino óptico con un espectrofotómetro Cary 14 contra un blanco conteniendo los mismos reactivos con excepción del ZrOCl_2 .

Se trabajó en los rangos de concentración de circonio 0,01-0,1 ppm y 0,1-1 ppm. La Figura 1 muestra los resultados obtenidos

Se puede observar que con este procedimiento es posible determinar concentraciones de circonio en el rango 0,01-1 ppm.

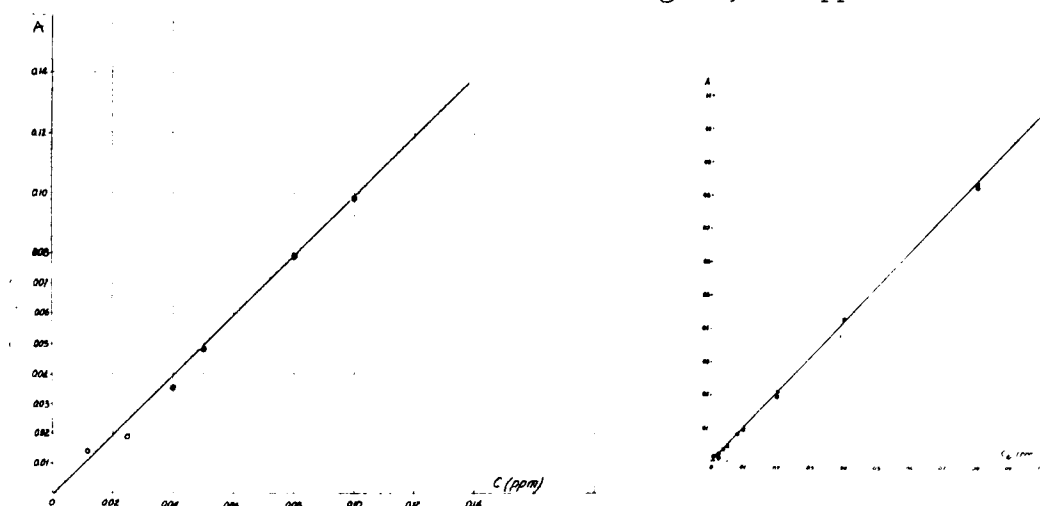


Figura 1.- Absorbancia del complejo circonio-naranja de xylenol en medio ácido en función de la concentración a 535 nm.

37. COMPORTAMIENTO DEL PLASTICO UTILIZADO COMO AGLUTINANTE EN EL ALMACENAMIENTO DE LOS DESECHOS RADIATIVOS DE LA CENTRAL NUCLEAR ATUCHA.

M. Herscovich de Pahissa, J. Pahissa Campá, R. Gabarrain, C. Tramontini y F. Roumigiere*.

El objeto de este trabajo fue estudiar el comportamiento del plástico utilizado como ligante para el almacenamiento de los desechos radiactivos provenientes del sistema TR de la Central Nuclear Atucha, frente a diferentes dosis de irradiación.

El sistema TR efectúa el tratamiento y control de todos los efluentes líquidos que pueden producirse dentro de la zona controlada (procedentes del lavado de indumentaria, decontaminación de laboratorios, lavado de pisos, etc.), de manera que su incorporación al río Paraná de las Palmas, no supere los valores máximos fijados para la licencia de operación de la Central.

Este sistema trabaja de la siguiente manera: una vez analizadas las muestras tomadas de los tanques de recolección (análisis de concentración de tritio, actividad gamma y sólidos en suspensión), las aguas se tratan en un evaporador (TR-3). Las aguas decontaminadas del destilado son enviadas a los tanques de control y emisión, y de allí evacuadas al río (Figura 1).

El concentrado de la calota del evaporador, con un contenido en sólidos del 10% y una alta actividad específica, es bombeado con la bomba TT 16 D01 al tanque intermedio TT 21 B01, que está provisto de un agitador para evitar la formación de sedimentos en su interior. En este depósito se realiza el acondicionamiento de la acidez del concentrado, (pH entre 5 y 6) para evitar la formación de espuma, ya que arrastraría mezcla de residuos semitra

* Central Nuclear Atucha, C.N.E.A.

tados por la salida de vapor de agua hacia el intercambiador, produciendo incrustaciones en el mismo y en la cañería de descarga.

La dosificación del concentrado al tornillo extrusor TT 21 N01, se realiza a través de la bomba centrífuga TT 21 D02, que recircula parte de su caudal al depósito TT 21 B01 y la bomba de tornillo TT 21 D04, desde la cual se ajusta el caudal en un rango de 9 a 32 litros/hora siendo su operación normal de 20 litros/hora.

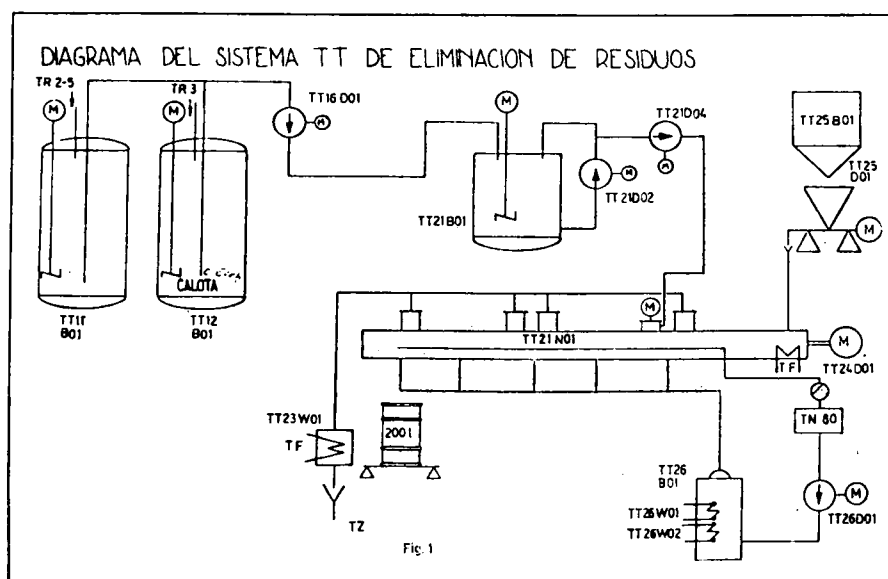


Figura 1

La dosificación de aglutinante se realiza desde el depósito TT 25 B01.

La relación de residuo sólido a aglutinante debe ser aproximadamente 1:1. La mezcla así obtenida se amasa y se seca en la instalación de secadora de husillo, que es calentada por vapor a una presión de 18 kg/cm².

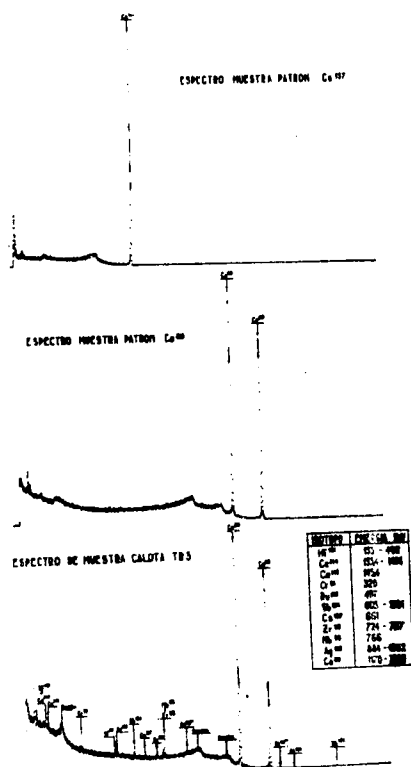
Finalmente el extrudado es incluido en tambores de 200 litros y enviados al cementerio de desechos.

Para poder calcular la dosis recibida por el plástico aglutinante, durante el período de almacenamiento, se determinó en primer lugar la actividad específica en $\mu\text{Ci/ml}$ de los concentrados y cuales eran los radio-

nucleídos que contribuían a ella.

Se analizaron una serie de muestras provenientes de la calota y el tanque intermedio; dichas muestras fueron medidas en una geometría standard, en un cristal de Germanio-Litio conectado a un multicanal, habiéndose previamente determinado los rendimientos de medición para cada energía utilizando muestras patrones.

Se determinó el espectro para cada una de las muestras. Puede verse en la Figura 2, en primer lugar, un espectro de un patrón de Cs 137, en segundo lugar el espectro de un patrón de Co 60 y en tercer lugar el espectro de una de las muestras. Como puede observarse, a grandes rasgos el espectro de la muestra coincide prácticamente con el espectro de Co 60, puesto que como veremos este radionucleído integra, en promedio, el 70% de la actividad de las muestras.



En la Figura 3 se ve en detalle el espectro de la muestra anterior. En el puede observarse, aparte de la presencia de Co 60, los siguientes radionucleidos: Hf 181, Ce 144, Ce 141, Cr 51, Ru 103, Sb 124, Cs 137, Zr 95, Nb 95 y Ag 110^m.

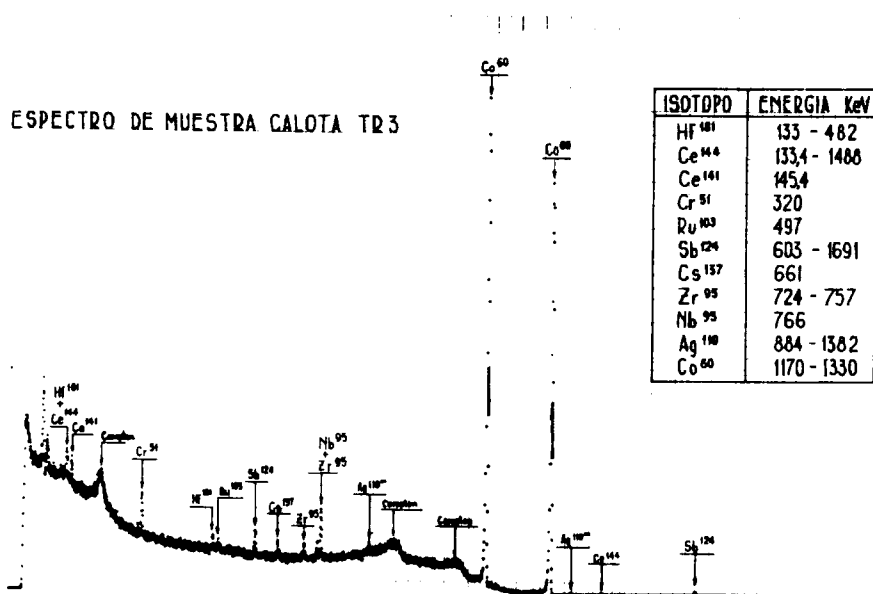


Figura 3.- Espectro ampliado muestra de calota.

Seguidamente se calculó la actividad en $\mu\text{Ci/ml}$ de los principales radionucleidos presentes utilizándose la fórmula:

$$A(\mu\text{Ci}) = \frac{\sum Z_n}{\Delta t \cdot n \cdot H \cdot \gamma \cdot 3,7 \cdot 10^4}$$

$$a(\mu\text{Ci/ml}) = A(\mu\text{Ci}) \cdot \frac{1}{V}$$

$$a(\mu\text{Ci/ml}) = 2,7 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{\sum Z_n}{\Delta t \cdot n \cdot H \cdot \gamma} = K \cdot \sum Z_n$$

$\Sigma Z n : n^{\circ}$ neto de impulsos, t : tiempo de medición, η : eficiencia del radionucléido, $H \gamma$: relación de emisión γ , V : 100 ml.

Los valores obtenidos se consignan en la Tabla 1.

Tabla 1

MUESTRA NUCLEO		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Co ⁶⁰	$\frac{P_{\gamma}}{C_{\gamma}}$ %	$9.2 \cdot 10^{-1}$ 67.5	$3.8 \cdot 10^{-1}$ 65.1	$5.3 \cdot 10^{-1}$ 82.0	$1.3 \cdot 10^{-1}$ 67.7	$7.8 \cdot 10^{-2}$ 63.0	$8.7 \cdot 10^{-2}$ 71.5	$3.3 \cdot 10^{-2}$ 64.6	$3.1 \cdot 10^{-2}$ 86.8	$5.8 \cdot 10^{-2}$ 70.5
Cr ⁵¹	$\frac{P_{\gamma}}{C_{\gamma}}$ %	$2.9 \cdot 10^{-1}$ 21.5	$1.4 \cdot 10^{-1}$ 23	$6.8 \cdot 10^{-2}$ 10.7	$4.2 \cdot 10^{-2}$ 22.5	$2.2 \cdot 10^{-2}$ 19.7	$2.1 \cdot 10^{-2}$ 17.6	$1.0 \cdot 10^{-2}$ 20	$3.2 \cdot 10^{-2}$ 5.5	$1.6 \cdot 10^{-2}$ 16.6
Nb ⁹⁵	$\frac{P_{\gamma}}{C_{\gamma}}$ %	$7.0 \cdot 10^{-2}$ 3.2	$2.4 \cdot 10^{-2}$ 4.0	$2.0 \cdot 10^{-2}$ 3.2	$8.3 \cdot 10^{-3}$ 5.0	$2.2 \cdot 10^{-2}$ 1.8	$6.2 \cdot 10^{-3}$ 5.1	$2.2 \cdot 10^{-2}$ 4.1	$2.2 \cdot 10^{-2}$ 3.9	$4.5 \cdot 10^{-3}$ 5.1
Zr ⁹⁵	$\frac{P_{\gamma}}{C_{\gamma}}$ %	$3.9 \cdot 10^{-2}$ 2.9	$1.3 \cdot 10^{-2}$ 2.1	$1.0 \cdot 10^{-2}$ 1.6	$5.4 \cdot 10^{-3}$ 2.9	$3.9 \cdot 10^{-3}$ 3.0	$3.3 \cdot 10^{-3}$ 2.7	$1.0 \cdot 10^{-2}$ 2.0	$8.1 \cdot 10^{-3}$ 14	$2.3 \cdot 10^{-2}$ 2.8
Cs ¹³⁷	$\frac{P_{\gamma}}{C_{\gamma}}$ %	$2.1 \cdot 10^{-2}$ 1.5	$8.8 \cdot 10^{-3}$ 1.5	$1.2 \cdot 10^{-2}$ 1.9	$2.0 \cdot 10^{-2}$ 1.1	$2.4 \cdot 10^{-2}$ 1.9	$2.1 \cdot 10^{-2}$ 1.7	$9.5 \cdot 10^{-3}$ 1.8	$1.0 \cdot 10^{-2}$ 1.7	$1.4 \cdot 10^{-2}$ 1.7
Sb ¹²⁴	$\frac{P_{\gamma}}{C_{\gamma}}$ %	$2.2 \cdot 10^{-2}$ 1.6	$8.3 \cdot 10^{-3}$ 1.4	$4.3 \cdot 10^{-3}$ 0.7	$2.2 \cdot 10^{-2}$ 1.2	$3.6 \cdot 10^{-2}$ 2.9	$1.9 \cdot 10^{-2}$ 1.5	$5.7 \cdot 10^{-3}$ 1.1	$3.3 \cdot 10^{-2}$ 0.6	$1.1 \cdot 10^{-2}$ 1.4
Activ Total	$\frac{P_{\gamma}}{C_{\gamma}}$ %	1.4	0.7	0.6	0.2	0.1	1.2	0.5	0.6	0.8

ACTIVIDAD TOTAL PROMEDIO : 0.7 μ C/ml

ACTIVIDAD MAXIMA MEDIDA : 1.4 μ C/ml

ACTIVIDAD MINIMA MEDIDA : 0.1 μ C/ml

De la Tabla se desprende que la actividad total promedio por muestra es de 0,7 μ Ci / ml, con un valor máximo de 1,4 μ Ci / ml y un valor mínimo de 0,1 μ Ci / ml.

Hay que tener en cuenta que dichas muestras no tienen porque ser similares, dado que como se ha dicho, provienen de los sumideros de recolección y la contaminación se debe a pérdidas accidentales. De todas maneras, el valor promedio es bastante representativo. Para verificar los datos obtenidos en el sistema de medición utilizado, tres de las muestras fueron llevadas a sequedad, destruida la materia orgánica con ácidos perclórico y nítrico y calcinadas. En el residuo se determinó actividad beta y gamma total, obteniéndose datos coincidentes.

En la Tabla 2, se ven los principales radionucleídos contaminantes, los promedios de sus actividades en $\mu\text{Ci/ml}$, porcentajes en las muestras y los $\mu\text{Ci/g}$ de extrudado. Esta columna fue calculada teniendo en cuenta que el residuo sólido presente en el concentrado es de un 10%, por lo tanto, una vez que pasa por la estación desecadora, la actividad específica en el residuo sólido es 10 veces mayor. Considerando que el residuo sólido se amasó en relación 1:1 con el aglutinante, la actividad específica final del extrudado será 5 veces mayor que la del concentrado.

Tabla 2

NUCLEIDO	T $\frac{1}{2}$	$\mu\text{C/ml}$ concentrado	% actividad	$\mu\text{C/g}$ extrudado	DOSIS rad	% DOSIS
Co ⁶⁰	5,2 a	0,492	70,25	2,460	426 000	94,0
Cr ⁵¹	27,8 d	0,114	16,95	0,057	17	0,004
Nb ⁹⁵	35,0 d	0,029	4,15	0,145	151	0,033
Zr ⁹⁵	65,0 d	0,017	2,37	0,085	189	0,042
Cs ¹³⁷	30,0 a	0,012	1,80	0,060	25 000	5,5
Sb ¹²⁴	61,0 d	0,010	1,36	0,050	170	0,038

Con estos valores de actividad específica del extrudado, se calcularon las dosis beta y gamma producidas por cada uno de los nucleídos.

En la última columna se presentan los porcentajes de dosis aportados por cada radionucleído. Como se ve, el 94% de la dosis es suministrada

da por el Co 60. El Cr 51, a pesar de estar aproximadamente en un 17%, en promedio, aporta una dosis ínfima y la única dosis significativa, aparte de las de Co 60, es la de Cs 137 (5,5%), lo cual es lógico, dado que estos dos nucleídos (Co 60, Cs 137) son de período largo.

En cuanto a la dosis beta, el Co 60 aporta un 7,6%, mientras que el Cs 137 lo hace en un 44%.

Estas dosis fueron calculadas para una densidad de extrudado de 0,98 g/cm³ y una geometría cilíndrica del tambor de 60 cm de diámetro por 80 cm de alto, utilizando las siguientes fórmulas:

$$D\gamma (\infty) = 33,1 \cdot 10^{-3} \cdot C \cdot K \cdot \bar{g} \cdot T_{1/2} \text{ (rads).}$$

$$D\gamma (t) = 33,1 \cdot 10^{-3} \cdot [1 - \exp(-0,693 \cdot t/T_{1/2})] \cdot C \cdot K \cdot \bar{g} \cdot T_{1/2} \text{ (rads).}$$

$$D\beta (\infty) = 73,8 \text{ C.E. } T_{1/2} \text{ (rads).}$$

Donde: K para emisores gamma es la velocidad de dosis de exposición en roentgen/hora a 1 cm de distancia de una fuente de 1mCi y g es el factor geométrico (tamaño de la región donde se distribuye el radioisótopo).

El plástico utilizado en la CNA es el Alkathene WVG23 que tiene un índice de fluencia de 200, una densidad de 0,915, una viscosidad en la fusión de 300 poise y un punto de ablandamiento de 65°C. Dicho Alkathene se ensayó hasta dosis de 50 Mrads, no evidenciando cambios desfavorables, sobre todo en lo referente a la rotura a la tracción y a la rotura al impacto. En cuanto a la producción de H₂ por radiólisis, se ha comprobado que el G es del orden de 5 (5 moléculas por cada 100 eV, es decir 5 μ Mol/Mrad.gr.) lo cual indica que la producción de H₂ para la dosis calculada a tiempo infinito para 0,5 Mrad, será del orden de 0,06 cm³/gr.

En la Figura 4 puede verse el incremento del porcentaje de entrecruzamiento en función de la dosis, observándose que a 50 Mrads, el grado de entrecruzamiento supera el 60%, lo cual mejora notablemente las pro-

piedades del plástico.

Aumentando la dosis se llega a un valor límite a partir del cual las propiedades del polietileno comienzan a desmejorarse.

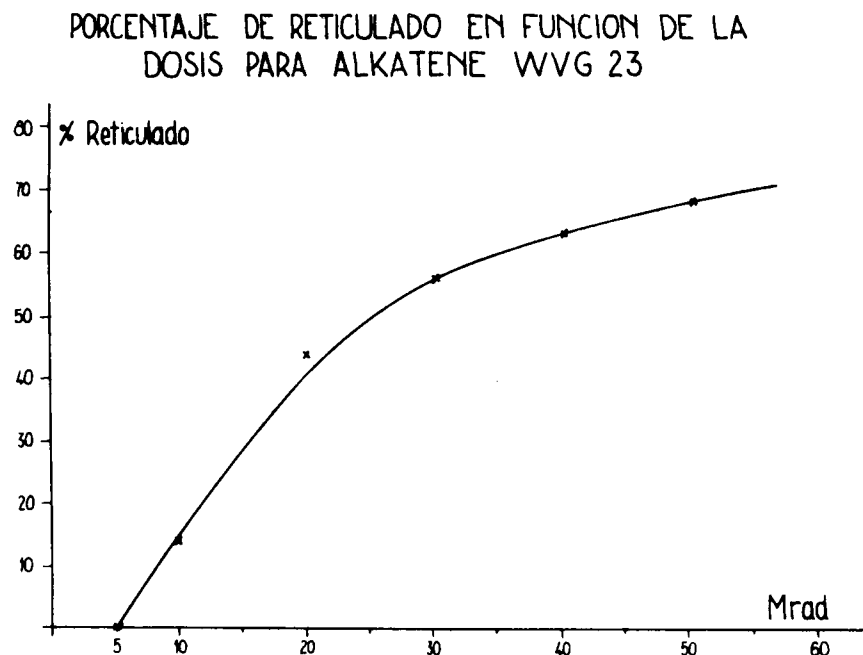


Figura 4

Este límite es de 500 Mrad y por lo tanto las dosis de aproximadamente 0,5 Mrad que reciben los extrudados están en tres órdenes de magnitud por debajo del valor confiable de uso.

De acuerdo a lo antedicho, las actividades específicas a envasar podrían tener por lo menos dos órdenes de magnitud más, pero esto no es factible debido a la alta exposición que se generaría en la superficie de los tambores. Es decir, si con las actividades específicas promedio del concentrado de 0,7 $\mu\text{Ci/ml}$ se obtiene una exposición en la superficie del tambor del orden de 200 mR/h, con dos órdenes de magnitud más, se tendrá una exposición de 20 R/h, lo cual no es aceptable para su manipuleo y almacenamiento.

La dificultad que presenta el Alkathene WVG23 es que si bien responde a todos los requerimientos mecánicos y de radiólisis, es un artículo de importación con todos los problemas que esto acarrea.

Se intentó la utilización de polietileno nacional, pero presenta el problema de tener un índice de fluencia menor y por ende un punto de ablandamiento más elevado que el citado Alkathene, por lo que no se lo puede utilizar, pues se solidifica en las zonas "frías" de las toberas de desgasificación. Una de las posibilidades sería aumentar la temperatura de vapor del tornillo extrusor en unos 20°C, con lo cual se podría utilizar el polietileno de origen nacional Duretileno 2200, pero esta posibilidad no es de fácil realización. Un aumento de temperatura de 20°C requiere aumentar la presión de la caldera a valores fuera de lo permitidos por las normas de seguridad.

Por tal motivo se piensa implementar un sistema de calefacción eléctrica, de forma tal que las temperaturas alcanzadas satisfagan los requerimientos del polietileno nacional y a su vez tendría como ventaja evitar posibles contaminaciones del vapor condensado que calefacciona al extrusor y que se reúne con el condensado de los vapores que se utilizan como calefacción de equipo en zona controlada y que posteriormente se dirigen al tanque de agua de alimentación de los generadores de vapor, contaminando así el sistema secundario.

La otra posibilidad que se está ensayando es la de efectuar cortes de Duretileno 2200 con ceras de descarte de bajo peso molecular provenientes del proceso de fabricación del polietileno. De esta manera se pueden obtener productos con un punto de ablandamiento adecuado para trabajar en el sistema TT.

1. E. Díaz, "Introducción a los sistemas auxiliares del reactor de la Cen-

tral Nuclear en Atucha"-C.N.E.A.-AC 18/75.

2. V.L. Lanza, "Effect of Radiation on Polyethylene"-Modern Plastics, July 129 (1957).

38. DETERMINACION DE O Y N EN HELIO POR CROMATOGRAFIA GASEOSA

A.T.Campelo. C.Tramontini y J.Pahissa Campá

La cromatografía en fase gaseosa es uno de los métodos generales más ampliamente usados para separar los componentes de mezclas. Ella depende fundamentalmente de las diferencias en los coeficientes de distribución de los componentes entre una fase y una móvil.

Los componentes a separarse son llevados a través de la columna por un gas portador o carrier y se reparten entre el gas portador y la fase estacionaria, en nuestro caso un sólido inerte.

La fase estacionaria retarda selectivamente los componentes de la muestra de acuerdo a su coeficiente de distribución formando bandas separadas en el gas portador.

Estas bandas son entonces captadas por los detectores de conductividad térmica. Estos consisten en un filamento calentado eléctricamente que está colocado al final de la columna e interpuesto en la corriente del gas portador.

Los distintos componentes poseen diferente conductividad térmica y al fluir modifican la temperatura del filamento y por ende su resistencia. Estas variaciones son registradas en la Figura 1.

La distancia de cada pico al punto de inyección (tiempo de retención) identifica a cada uno de los componentes y además, el área bajo la curva es proporcional a la cantidad de cada uno de ellos.

En el presente trabajo se ha elaborado un método para una rápida y precisa evaluación de O y N en muestras gaseosas obtenidos por arrastre con He, del circuito primario de la Central Nuclear en Atucha.

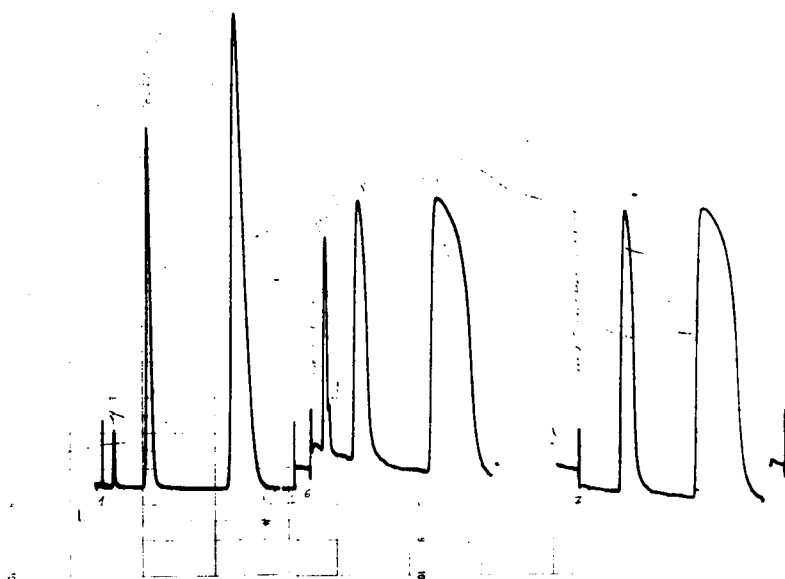


Figura 1.- Cromatograma típico en los que se ve los picos correspondientes a los distintos componentes.

El equipo utilizado es un Varian Mod.GC. 1860/4 dual. A este se encuentran acoplados un registrador doble y un integrador digital. Este último permite obtener automáticamente los tiempos de retención y las áreas bajo las curvas.

La puesta a punto del método presentaba dos dificultades básicas. Una era que había que partir de algo ya implementado, como lo es el sistema de muestra de la Central y la otra, la optimización de la técnica cromatográfica.

Las muestras eran enviadas en las ampollas que utilizaba la Central en forma rutinaria para el muestreo de gases. El problema radicaba en diseñar un sistema que permitiera la extracción de parte de su contenido, sin

incorporar aire del exterior y su posterior inyección al cromatógrafo, en primera instancia se ensayó el empleo de una válvula especial para gases que permite la inyección de volúmenes constantes al sistema, (Figura 3).

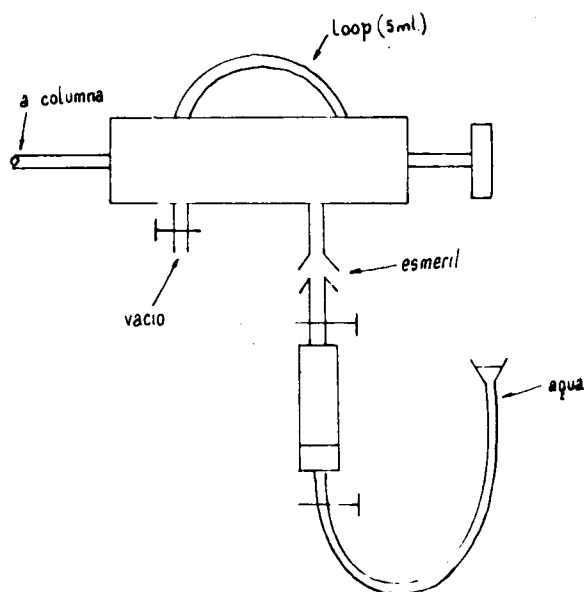


Figura 2.- Válvula automática para inyección de gases.

A tal efecto se montó dicha válvula y se realizaron varias pruebas pero con resultados nada satisfactorios, dado que estas válvulas están diseñadas para ser utilizadas con presión positiva desde el interior, por lo tanto durante la purga del sistema, por depresión, se observó la incorporación de importantes volúmenes de aire. Por esta razón, se diseñó el siguiente sistema (Figura 3).

Este sistema mantiene una ligera sobrepresión constante en el interior de la ampolla, evitando entradas de aire.

La ampolla se sumerge en el recipiente con agua destilada y se elimina el aire de sus extremos al ser desalojado por esta. Luego se conecta a uno de sus extremos un acople esmerilado provisto de un disco de goma

(septum). Se pasa la ampolla a un recipiente vertical y se abre la válvula inferior bajo el agua. Una vez realizada esta operación se abre la válvula superior y se toma la muestra pinchando a través del disco de goma.

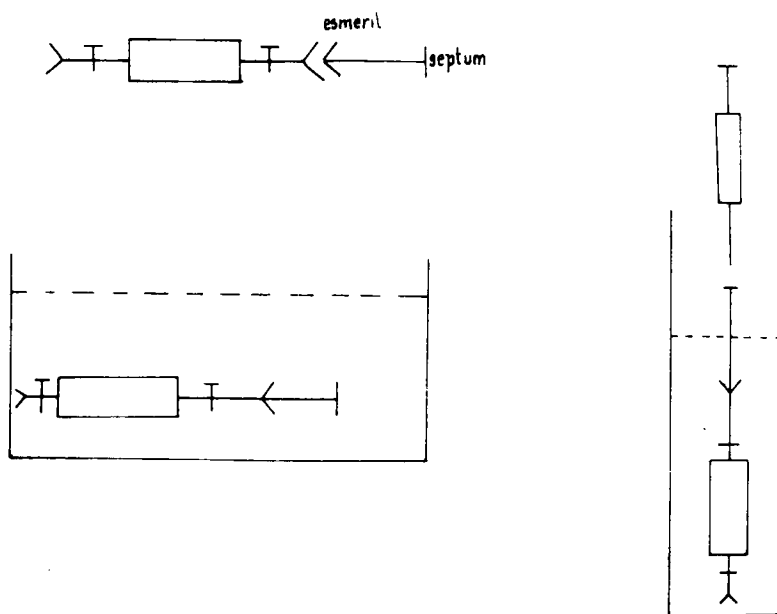


Figura 3.- Diseño del equipo para la extracción de muestras a presión constante.

La muestra se extrae con jeringa para gases de 2,5 ml. Se carga en exceso y se va ajustando hasta alcanzar el volumen a inyectar para evitar la entrada de aire y se inyecta en forma normal, por vía común de acceso a la columna en uso.

Este sistema mantiene una presión constante en el interior de la ampolla lo que permite una toma de muestra a presión constante y evita la entrada de aire.

Para verificar la estanqueidad de las ampollas, se llenó una de ellas con agua desalojándola luego con He. Después de una espera de cinco días se extrajo una muestra con la técnica descrita. Se detectó en la misma aproximadamente un 2% de aire incorporado.

Técnica cromatográfica

El método pretende cumplimentar con los siguientes puntos. Un tiempo de análisis corto, elevada sensibilidad y una buena reproducibilidad. Además es condición necesaria para toda técnica cromatográfica obtener una buena separación entre los picos (alta resolución).

Para poder cumplir con estas premisas dentro de la cromatografía podemos variar los siguientes parámetros. Tipo de columna (fase de relleno), longitud, etc.); temperatura de la columna; tipo y flujo de gas portador; corriente de filamento y temperatura de los detectores y condiciones de operación del integrador.

Debido a sus características generales y de acuerdo a experiencias anteriores se seleccionó como relleno de la columna, el tamiz molecular 5 A. Esta elección se vió corroborada por la bibliografía consultada.

Se tuvo la precaución de secar previamente la fase por calentamiento sobre cápsulas de porcelana durante 20 minutos.

Se recomienda una periódica deshidratación de la fase llevando la temperatura del horno a 200°C por algunas horas con pasaje de gas portador seco. Además, es importante tener en cuenta que el tamiz molecular absorbe irreversiblemente el CO_2 , lo que disminuye su poder separador.

En cuanto a la longitud de la columna se optó por una de dos metros, dado que esta longitud era suficiente para obtener buena separación.

Se realizaron inyecciones de la muestra a distintas temperaturas de columna, a fin de poder establecer las condiciones de trabajo más adecuadas. La temperatura de la columna influye fundamentalmente en los tiempos de

retención. Por cada 30°C de aumento,, los tiempos de retención disminuyen a la mitad.

Se decidió trabajar a temperatura ambiente dado que se obtuvo con la misma una buena resolución y un tiempo de análisis razonablemente corto (aproximadamente 10 minutos). Variaciones de temperatura en un entorno reducido no afectan las características del método.

Como gas portador se usó H_2 (99,9% pureza) producido por un generador de hidrógeno interconectado al sistema. En este caso la elección se debió a que el hidrógeno es el gas portador que brinda mayor sensibilidad a los detectores de conductividad térmica, siendo además en nuestro caso, el más económico y de provisión permanente.

El caudal de gas portador influye sobre la sensibilidad del detector y la eficiencia de la columna. Una medida de la eficiencia está dada por la relación entre el tiempo de retención sobre el ancho del pico en la base. Cuanto mayor es este cociente mayor poder separador tiene la columna.

Esto permite hallar experimentalmente las mejores condiciones de trabajo.

Según se ve en la Figura 4 las condiciones óptimas para este caso se encuentran en el entorno de los 30 ml/min.

Para este valor de flujo, se observa que la respuesta del detector es aceptable. Si bien esta respuesta podría mejorarse disminuyendo el caudal, esto sería en detrimento de la eficiencia de la columna, Figura 5.

Los detectores utilizados son los de conductividad térmica provistos normalmente con el equipo. La sensibilidad de los mismos depende como ya se vió del caudal de gas portador, de la corriente de filamento y la temperatura del bloque donde se encuentran alojados.

La temperatura se fijó en 50°C dado que si bien podría haberse trabajado a temperatura ambiente, las propias variaciones ambientales afectarían la estabilidad del detector.

Además se fijó la corriente de filamento en 100 mA ya que aplican-

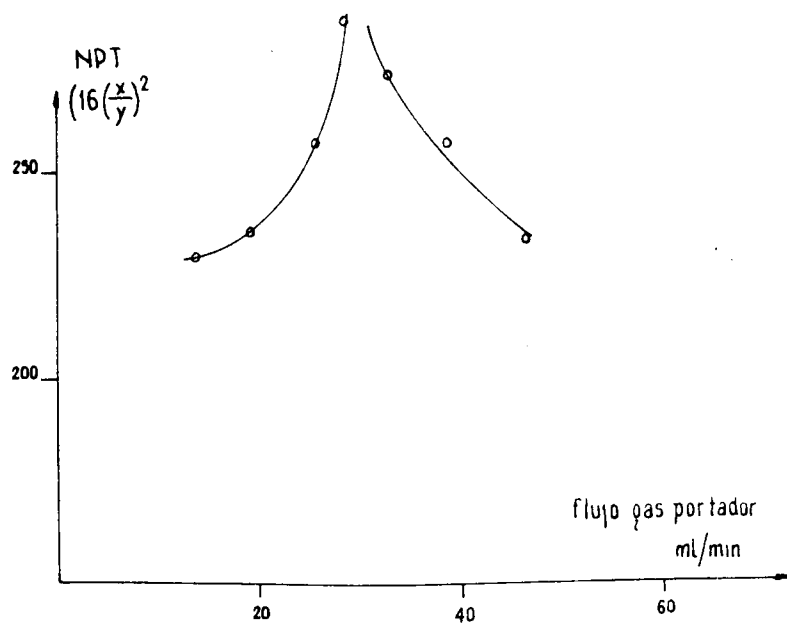


Figura 4.- Relación de número de platos teóricos en función del flujo de gas portador.

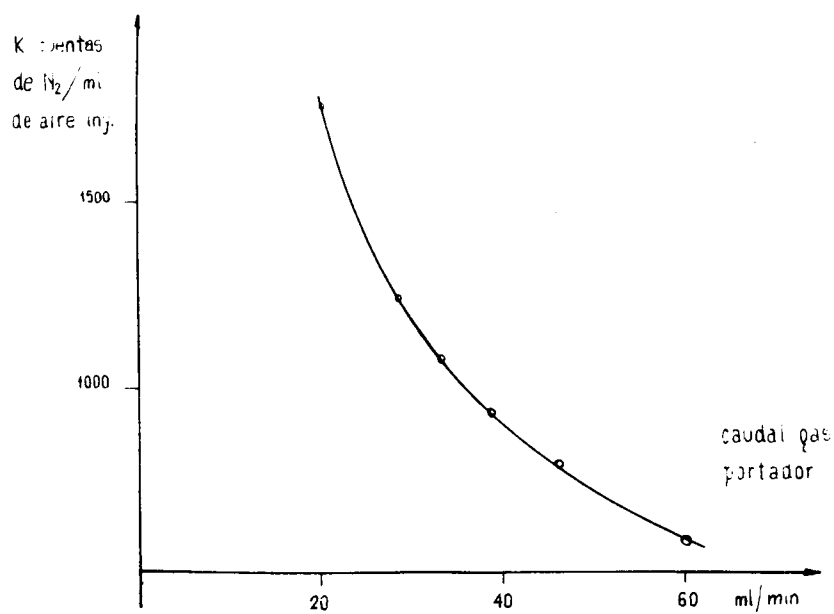


Figura 5.- Relación entre el número de cuentas y el flujo de gas portador.

do un mayor amperaje los corrimientos de la línea de base y el ruido de fondo comenzaban a hacerse importantes.

El estudio de rango de linealidad, muestra buenos resultados entre 0.5 y 2.5 ml de aire inyectado.

Conclusiones

Utilizando las condiciones de trabajo precitadas se tiene un buen método para determinar la presencia de O y N en una muestra de gases, arrastrada por He. Dicho método permite detectar los gases mencionados en concentraciones de hasta 0.5% en la muestra, con una repetibilidad mejor que el 1%.

Ghalamsiah, Abolghassam: "Contribution a la chromatographie de gaz de l' air"
Rapport C.E.A. N°2361 (1963).

39. DOSIMETRIA QUIMICA DE NEUTRONES TERMICOS.

J. Pahissa Campá, M.H.de Pahissa, A. Goldschmidt y
R. Gabarain.

La dosimetría de campos de irradiación empleando dosímetros químicos es el método más exacto después de la calorimetría.

Dichos dosímetros se basan en reacciones radioinducidas, tales como óxido-reducciones, cambios de pH, formación de gases, etc.

Sin embargo, cuando se desea utilizar estos dosímetros para neutrones térmicos, resulta imposible dado que la energía de los mismos (0.025 eV), es insuficiente para producir las reacciones citadas.

En el siguiente trabajo se propone y estudia el efecto de agregados de Boro a un dosímetro químico convencional. La presencia de Boro permite la detección de neutrones térmicos mediante la radiación alfa proveniente de la reacción $B^{10} (n, \alpha) Li^7$, (σ :4017 barns). Las partículas alfa producen ionizaciones y formación de radicales libres en el seno del dosímetro, los que provocarán los cambios químicos mencionados.

El dosímetro utilizado es el de Fricke y consiste en una solución ferrosa 10^{-3} M, en solución de ácido sulfúrico 0,4 M, con el agregado de ClNa para evitar la acción de compuestos orgánicos presentes. Este dosímetro, por su reproducibilidad, es utilizado generalmente como patrón secundario.

El mecanismo de funcionamiento se basa en la oxidación del ión ferroso a férrico y la posterior determinación de este último mediante lectura espectrofotométrica a 305 nm. Tiene un G para radiación gamma y X de 15,6 en tanto que para neutrones rápidos el G es de 9. La respuesta es lineal entre 4.000 y 40.000 rad.

En primer lugar se determinó la no influencia de agregados de

Boro en el comportamiento del dosímetro de Fricke cuando el mismo se expone a la radiación gamma. Para ello se irradiaron soluciones de Fricke con agregados de ácido bórico, en concentraciones que variaron entre 0.1 y 5000 ppm de Boro durante tiempos que oscilaron entre 2 y 8 minutos. De los resultados obtenidos (Tabla 1), se infiere que el agregado de Boro no produce interferencias, dado que la máxima variación porcentual es del 3,9%, promediada a través de todas las concentraciones y los tiempos. Como fuente gamma se utilizó un irradiador de laboratorio provisto de una fuente de Co 60 que suministra dosis de hasta 200.000 rads/hora.

Seguidamente se determinó el grado de variación de la respuesta del dosímetro, en función de distintos agregados de Boro como ácido bórico, estando expuesto el sistema a un flujo de neutrones térmicos.

Tabla 1.- Influencia del agregado de Boro en el dosímetro de Fricke.

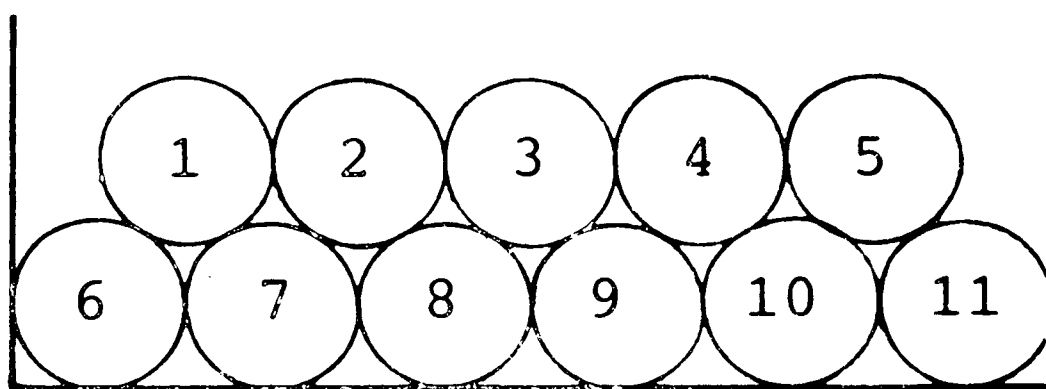
Fuente de Irradiación gamma: Co-60

Variación porcentual promedio: 3.9%

T(min) Conc(ppm)	2	4	6	8
0	0.25	0.48	0.72	0.92
0,1	0.25	0.47	0.70	0.90
100	0.25	0.46	0.74	0.91
1500	0.25	0.47	0.72	0.92
5000	0.26	0.48	0.71	0.91
% MAX	3.8	4.2	5.4	2.2

Las concentraciones de Boro empleadas oscilaron entre 500 y 3000 ppm. Dada la acidez sulfúrica del medio, los agregados de ácido bórico no modificaron el pH de la solución dosimétrica; no obstante se verificó la constancia de las propiedades del dosímetro, para variaciones de la concentración de ácido sulfúrico entre 0.3 u 0.5 M. Como fuente de neutrones se utilizó la columna térmica del reactor de experimentación RA-1 de la C.N.E.A.

La solución dosimétrica se colocó en ampollas de vidrio de 5 cc con bajo contenido de Boro. Dada la geometría de la columna térmica del RA-1, las ampollas se dispusieron en una caja de aluminio, horizontalmente, con su eje perpendicular al núcleo del reactor. En cada tanda se irradiaron once ampollas según la disposición que se muestra en la Figura 1.



DISTRIBUCION DE LAS AMPOLLAS EN LA CAJA DE IRRADIACION

Figura 1.

Las ampollas fueron llenadas con iguales volúmenes de solución dosimétrica y cerradas con un equipo automático diseñado para este fin, de manera tal que la sección de líquido expuesta al flujo de radiación fuese constante.

Como el flujo de radiación está compuesto por radiación gamma, neutrones rápidos y neutrones térmicos, en primer lugar se determinó la componente de radiación gamma y neutrones rápidos, irradiando el dosímetro sin agregado de Boro.

Se irradiaron treinta tandas de once ampollas cada una, promediándose los valores de cada una de las posiciones, cuyos resultados se muestran en la Tabla 2.

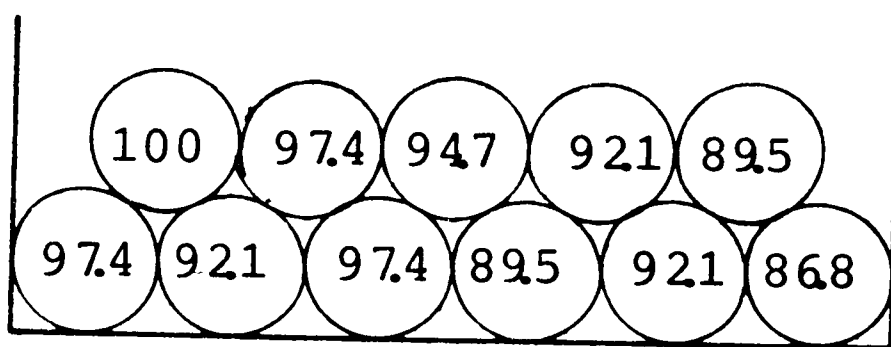
Tabla 2.

POSICION	ABSORBANCIA PROMEDIO	DESVIACION STANDARD	ERROR RELATIVO (%)
1	0.38	0.04	10.5
2	0.37	0.05	13.5
3	0.36	0.05	13.9
4	0.35	0.04	11.4
5	0.34	0.03	8.8
6	0.37	0.04	10.8
7	0.35	0.04	11.4
8	0.37	0.03	8.1
9	0.34	0.03	8.8
10	0.35	0.04	11.4
11	0.33	0.03	9.1

DISTRIBUCION DEL FLUJO GAMMA Y NEUTRONES RAPIDOS

Como puede observarse aparece claramente una discreta inhomogeneidad en la distribución del campo de irradiación. En la Figura 2 se indi-

can las relaciones porcentuales normalizadas de las distintas posiciones de la caja con respecto a la posición número uno de la misma, para el flujo de neutrones rápidos-radiación gamma.



RELACION PORCENTUAL ENTRE LAS DISTINTAS POSICIONES DE LA CAJA DE IRRADIACION

Figura 2.

Dado que el promedio general, considerando las once posiciones de la caja, tiene una dispersión de sólo el 10.7%, se decidió trabajar con el valor promedio de la misma.

En la segunda parte de la experiencia se adicionaron cantidades de ácido bórico de manera tal de obtener concentraciones de 500, 1500, 2000 y 3000 ppm de Boro, las que se irradiaron con tiempos que oscilaron entre

30 y 180 minutos en la misma geometría anterior. Para cada concentración de Boro se efectuaron entre 10 y 15 tandas de irradiación, dependiendo de las diferencias de absorbancia observadas. Utilizando el mismo criterio anterior se promediaron los valores de todas las posiciones de la caja de irradiación para cada concentración y cada tiempo de irradiación. Los resultados se consignan en la Tabla 3.

Tabla 3.- Valores absolutos de absorbancia en función de la concentración de Boro y el tiempo de irradiación para el sistema Fricke-Acido Bórico.

T(min) Conc(ppm)	30	60	90	120	150	180	FC(*)
0	0.16	0.28	0.44	0.60	0.79	0.96	0.998
500	0.16	0.32	0.50	0.71	0.93	1.11	0.999
1500	0.22	0.40	0.63	0.84	1.03	1.30	0.999
2000	0.24	0.43	0.72	0.88	1.19	1.50	0.996
3000	0.26	0.49	0.76	1.04	1.27	1.57	0.999
FC(*)	0.973	0.997	0.980	0.994	0.980	0.978	

Asimismo se calcularon las diferencias entre los valores promedio de las absorbancias para el sistema Fricke-Boro y los valores promedio de Fricke. Estas diferencias son debidas a la acción de los neutrones térmicos sobre el Boro. Los valores se consignan en la Tabla 4.

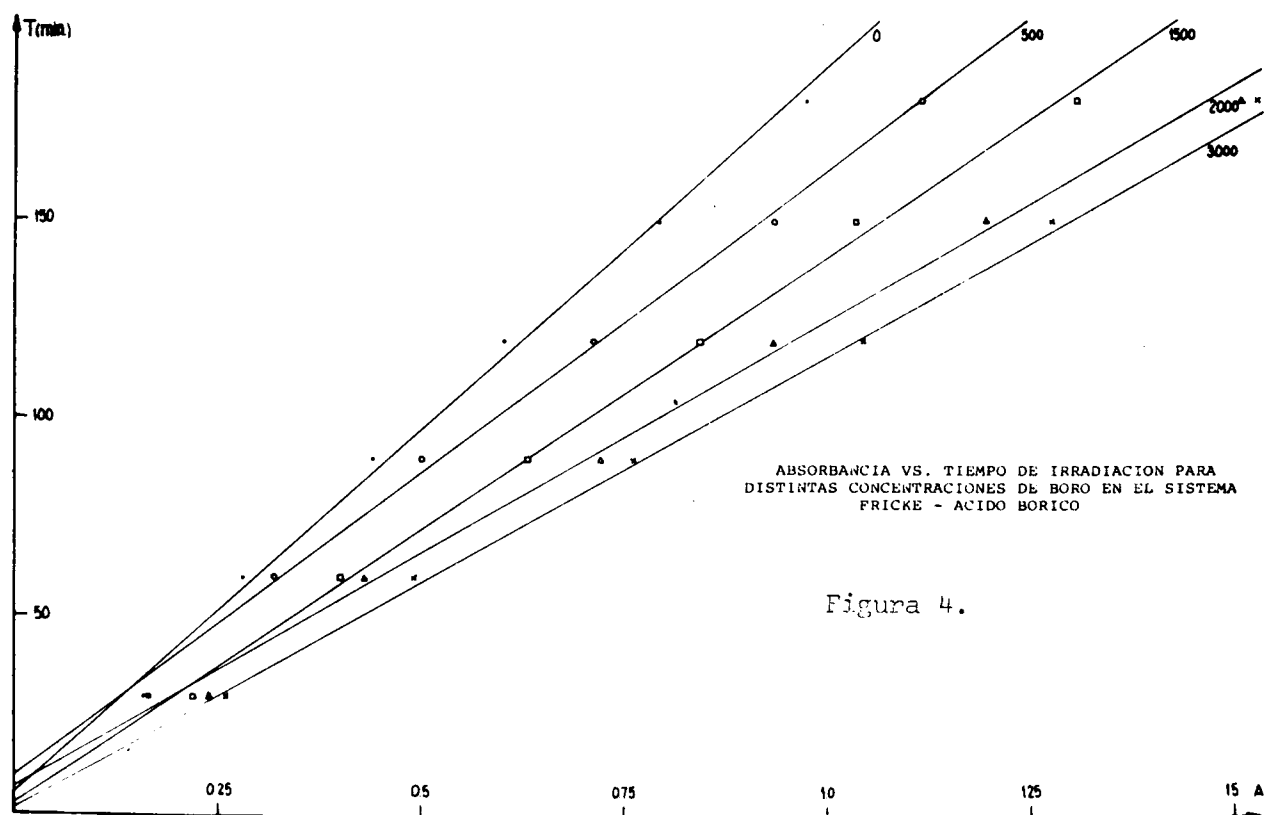
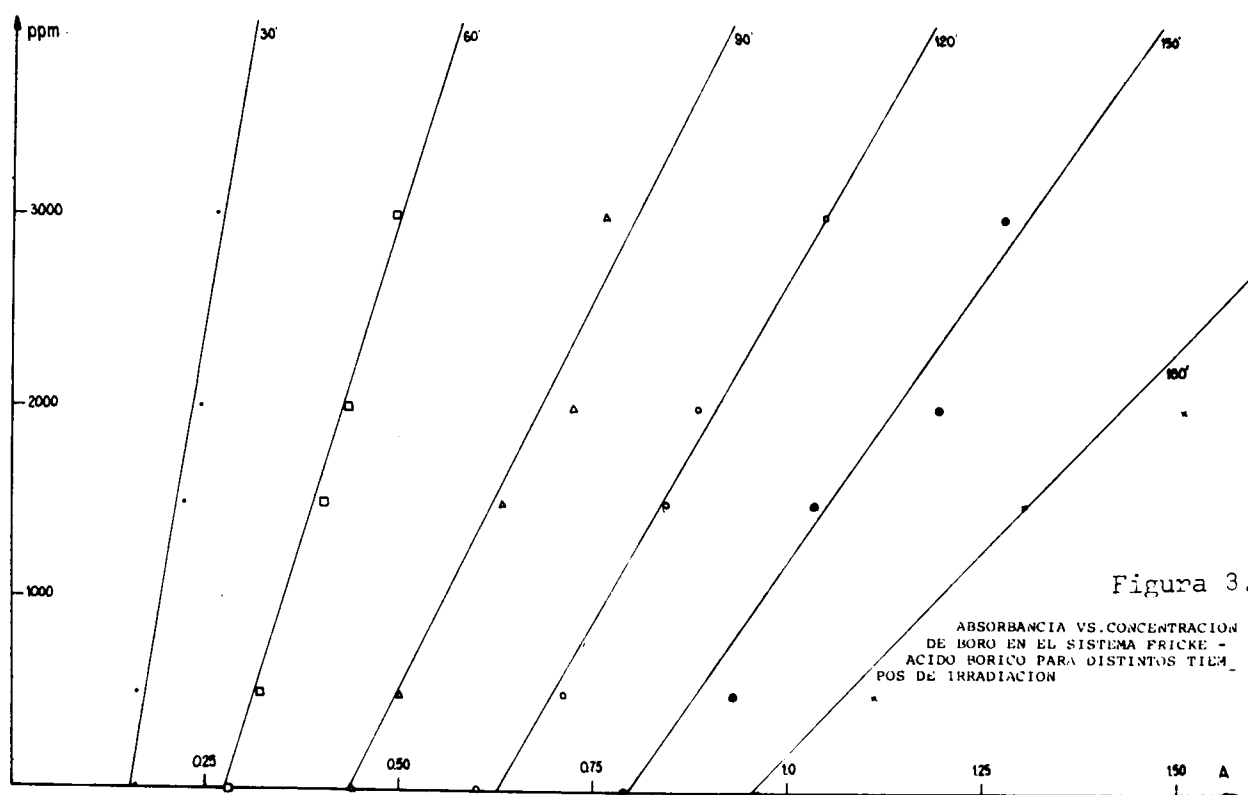
Tabla 4.- Aumento de la absorbancia debido a la reacción $B^{10}(n,\alpha) Li^7$, para distintas concentraciones de Boro.-FC(*)= factor de correlación.

Conc (ppm) \ T (min)	30	60	90	120	150	180	FC (*)
500	0.01	0.04	0.07	0.09	0.12	0.14	0.998
1500	0.06	0.11	0.17	0.25	0.28	0.36	0.996
2000	0.08	0.14	0.27	0.29	0.44	0.56	0.985
3000	0.10	0.20	0.30	0.45	0.52	0.63	0.997
FC (*)	0.974	0.999	0.959	0.996	0.975	0.963	

Los resultados de la Tabla 3 se representaron en la Figura 3 (absorbancia en función de la concentración para distintos tiempos de irradiación) y en la Figura 4 (absorbancia en función del tiempo de irradiación para distintas concentraciones de Boro).

En la Figura 5 se representó el aumento de absorbancia en función de la concentración para distintos tiempos de irradiación, en tanto que en la Figura 6 se representaron los aumentos de absorbancia en función del tiempo de irradiación para distintas concentraciones de Boro.

Analizados los resultados obtenidos, se puede inferir a través de los factores de correlación, que el dosímetro utilizado se comporta linealmente tanto con la variación de concentración como con la del tiempo de irradiación (dosis).



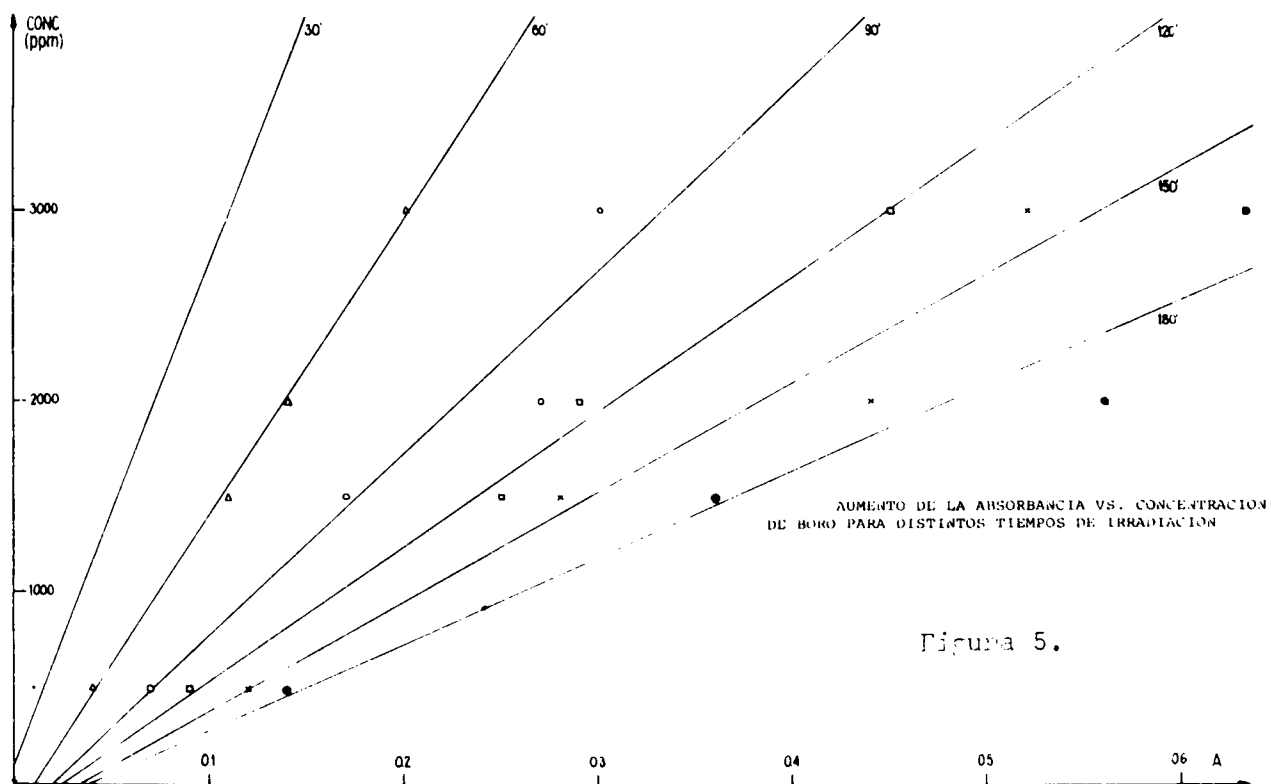


Figura 5.

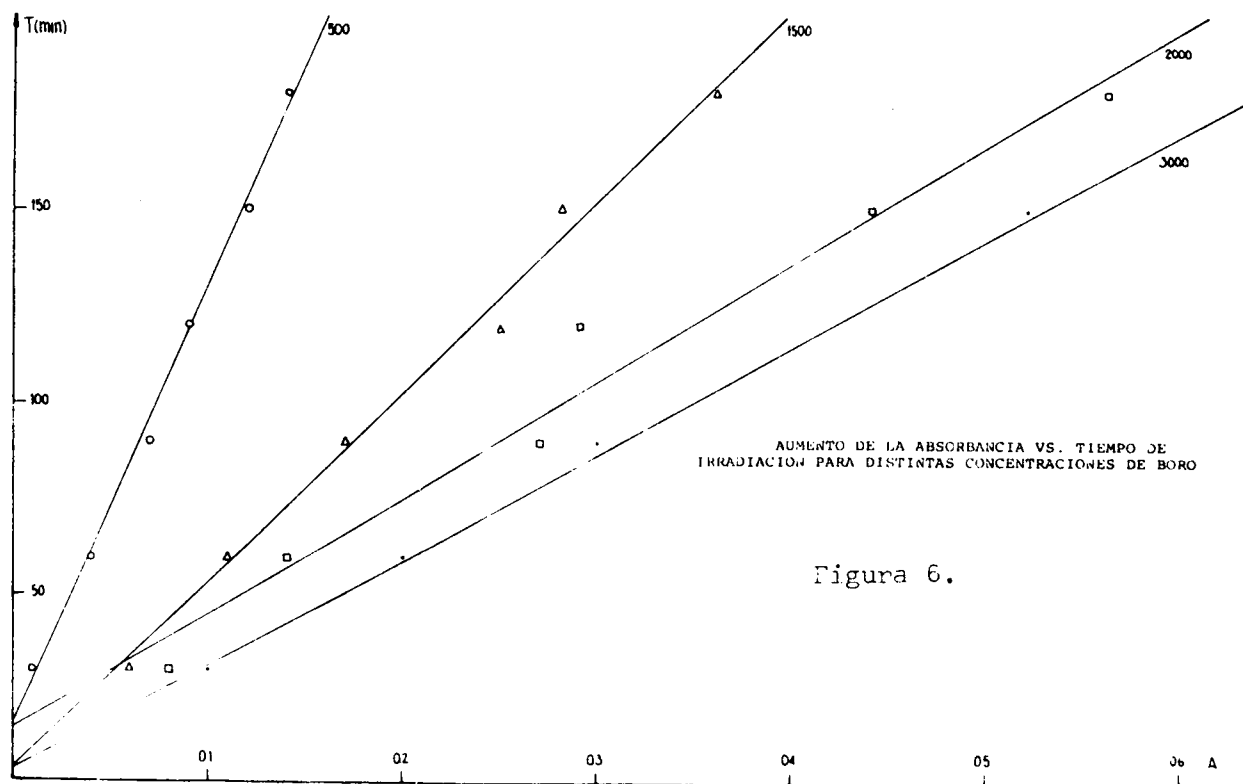


Figura 6.

Los aumentos de absorbancia también mostraron ser muy lineales con las variaciones antes mencionadas.

De igual forma se verificó la linealidad de todo el sistema en el rango de concentraciones y tiempos utilizados. En la Tabla 5 se indican los factores de correlación para las pendientes de los gráficos 1, 2, 3 y 4.

Tabla 5.

T(min)	PENDIENTES	
	FIGURA 3	FIGURA 5
30	3.75×10^{-5}	3.62×10^{-5}
60	7.05×10^{-5}	6.38×10^{-5}
90	11.32×10^{-5}	9.62×10^{-5}
120	13.98×10^{-5}	14.15×10^{-5}
150	15.89×10^{-5}	16.62×10^{-5}
180	21.03×10^{-5}	20.38×10^{-5}
FC	0.993	0.998

Conc(ppm)	PENDIENTES	
	FIGURA 4	FIGURA 6
0	5.42×10^{-3}	
500	6.47×10^{-3}	8.67×10^{-4}
1500	7.14×10^{-3}	19.90×10^{-4}
2000	3.18×10^{-3}	31.62×10^{-4}
3000	8.73×10^{-3}	35.81×10^{-4}
FC	0.978	0.964

Por último se calibró el dosímetro teniendo en cuenta dos factores:

- El flujo promedio de neutrones térmicos en la zona media de las ampollas.
- La relación flujo de neutrones térmicos-dosis.

Para un flujo promedio de 4×10^9 neutrones/cm².seg. y una relación de $4,68 \times 10^{-10}$ rad. cm²/neutrones(factor obtenido de Weapon Radiation Shielding Handbook), la dosis de neutrones térmicos en la zona indicada de las ampollas es de 6140 rad/hora. Con este valor se construyó la Figura 7 de aumento de absorbancia en función de la dosis de neutrones térmicos para las distintas concentraciones de boro utilizadas.

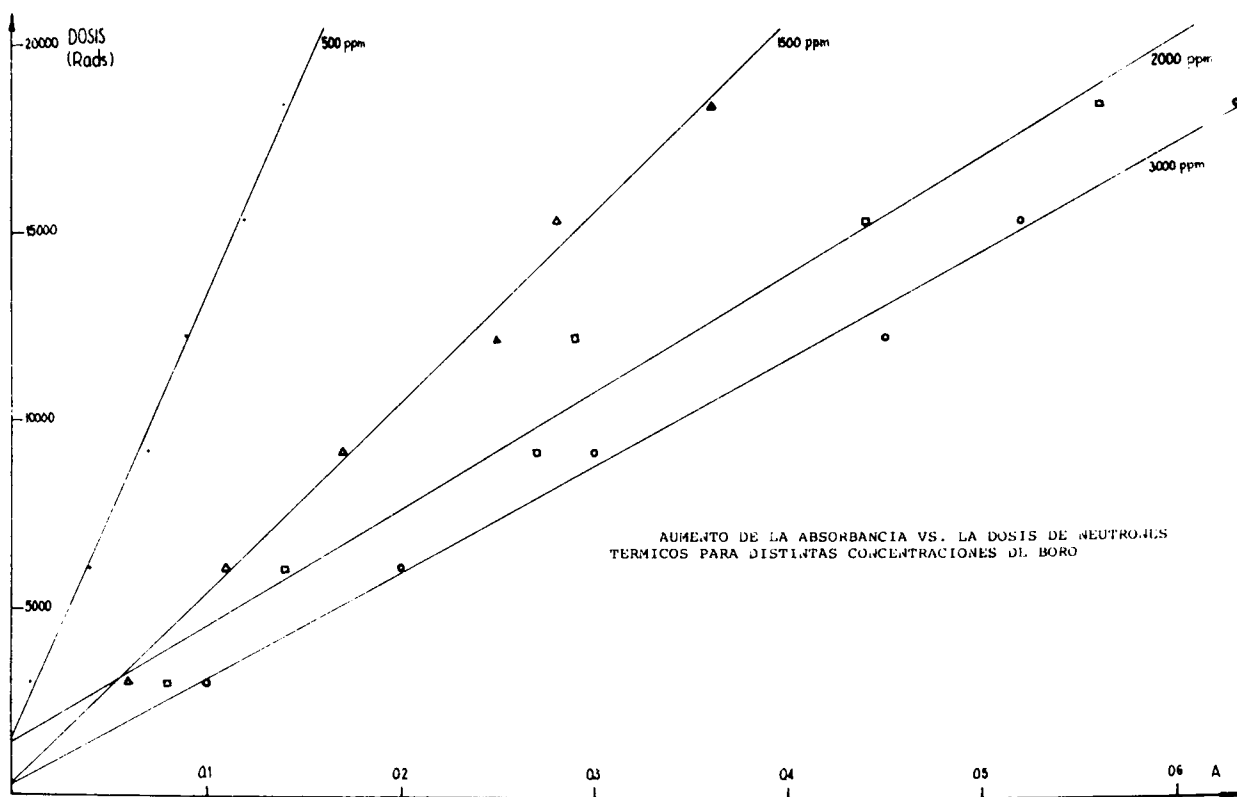


Figura 7.

En la práctica, para determinar dosis de irradiación de campos mixtos de neutrones térmicos, rápidos y gammas, se utilizan dos ampollas por punto a medir: una con solución de Fricke y la otra con solución de Fricke conteniendo Boro. La primera detectará neutrones rápidos y gamma, mientras

que la segunda detectará neutrones rápidos, gamma y neutrones térmicos. Por diferencia entre ambos valores se tendrá la dosis correspondiente a neutrones térmicos.

De todo lo expuesto puede concluirse que el sistema dosimétrico propuesto cumple satisfactoriamente con el objetivo del presente trabajo, dado que el mismo permite determinaciones de dosis de neutrones térmicos con errores relativamente bajos (del orden del 10%).

Este dosímetro químico se utiliza actualmente para determinar campos mixtos de irradiación en la Central Nuclear de Atucha, en zonas inaccesibles durante la operación.

40. DETERMINACION DEL PERFIL DE QUEMADO DE LOS ELEMENTOS
COMBUSTIBLES DE LA CENTRAL NUCLEAR EN ATUCHA.

J. Pahissa Campá, R. Gabarain, LC. Tramontini, A.E.
Goldschmidt y N. Pieroni*.

Con el propósito de poder determinar el perfil relativo de quemado de los elementos combustibles de la Central Nuclear de Atucha, se elaboró un método basado en la determinación de la dosis de radiación a lo largo del elemento combustible, dado que la dosis en cada punto del elemento, será proporcional al grado de quemado en dicho punto.

La determinación de las dosis se efectuó por medio de dosímetros químicos.

Los dosímetros utilizados pueden ser según los casos, el sistema ferroso-férrico, el sistema ferroso-cúprico o el sistema ditizona-tetracloruro de carbono. Dichos sistemas se colocan en ampollas de vidrio de 5 cm³ de capacidad. Los tiempos de exposición pueden variar entre 2 y 30 minutos, dependiendo del dosímetro empleado, de su ubicación a lo largo del elemento combustible, del grado de quemado del mismo y de su tiempo de residencia de pileta.

Para efectuar las mediciones se diseñó y construyó un dispositivo (Figura 1), compuesto por un blindaje de plomo cilíndrico de 12 cm de diámetro por 20 cm de altura, en cuyo centro se coloca el dosímetro, que se introduce en el mismo por la parte superior.

Dicho blindaje tiene una ventana que actúa de colimador, de 1 cm de ancho, 3 cm de alto y 5 cm de profundidad, a través de la cual el dosímetro enfrenta al elemento combustible. Todo el blindaje está recubierto (incluyendo la ventana) en acero inoxidable y está unido a un terminal de elemento combustible.

* Central Nuclear Atucha, C.N.E.A.

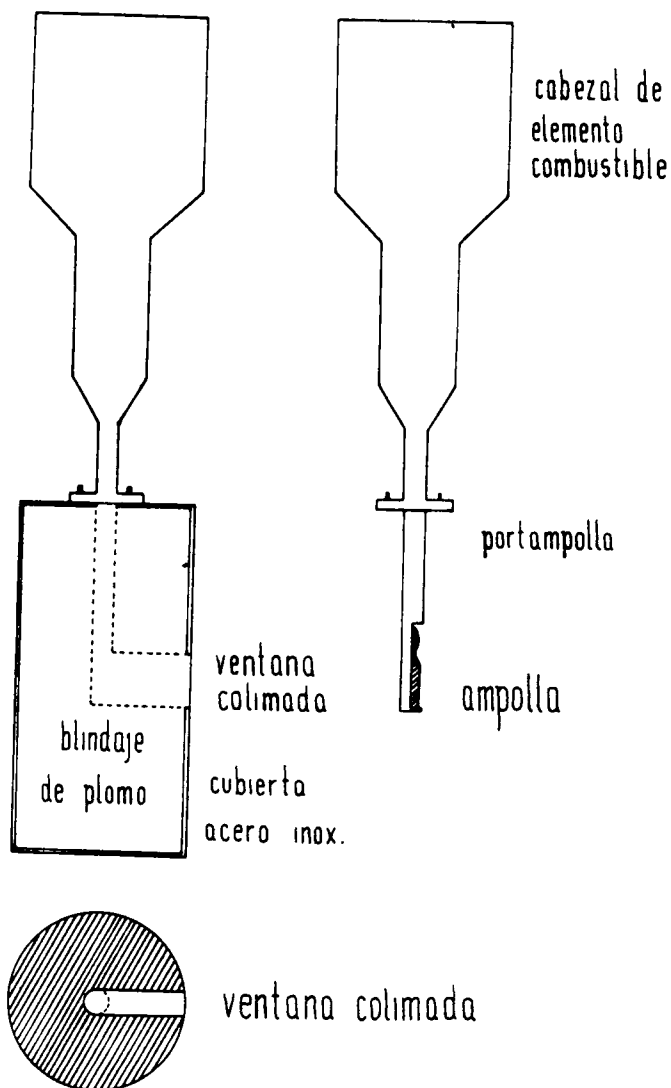


Figura 1.- Dispositivo para el posicionamiento e irradiación del dosímetro.

Una vez armado el dispositivo, el dosímetro queda en un recinto estanco de manera tal que en caso de rotura de la ampolla, no pasa la solución dosimétrica al agua de las piletas.

El elemento combustible a evaluar se coloca, empleando el más-til de maniobras de la casa de piletas, en el puerto utilizado para el armado de las columnas, de forma que las mediciones no estén influenciadas por la proximidad de otros elementos combustibles.

El dispositivo con el dosímetro se enfrenta al elemento combustible utilizando el mástil de maniobras.

Dado que el ángulo de colimación máximo es de aproximadamente 45° se había previsto ubicar el dosímetro a 20 cm de distancia del eje del elemento combustible, de manera de "ver" a través del colimador un tramo de 13 cm. del elemento combustible. En la práctica el mástil de maniobras no permite acercar el dosímetro al elemento combustible a menos de 25 cm. Por lo tanto, por razones de seguridad, las mediciones se efectuaron a una distancia de 30 cm del centro del dosímetro al eje del elemento, con lo cual la porción "vista" del mismo es de 22 cm.

Este cálculo teórico se confirmó prácticamente efectuando un barrido en una de las zapatas elásticas de la parte superior de un elemento combustible, dado que estas zapatas tienen una actividad mayor que el resto del elemento, por su contenido en cobalto. Dicho barrido demostró que la porción vista a través del colimador es de aproximadamente 20 cm en el sentido longitudinal (Figura 2).

Para posicionar el dosímetro se baja el dispositivo mediante el mástil de maniobras hasta la altura del punto que se desea determinar y a una distancia de 3 metros del mismo con la ventana de la colimación opuesta en 180° . Seguidamente se acerca el dispositivo y al llegar a la distancia de 30 cm se gira el mismo en 180° , de manera que la ventana de colimación enfrenta el elemento combustible. Se expone durante el tiempo prefijado, terminado el cual, se vuelve a girar en 180° , se aleja a una distancia de 3 metros y se lo eleva hasta la superficie.

Efectuando operaciones combinadas del mástil de maniobras y el puente grúa de la casa de piletas, se recupera el dispositivo, se retira el dosímetro para su medición y se coloca otro para la determinación de un nuevo punto.

Esta operación se repite para cada uno de los puntos a determinar a lo largo del elemento combustible y demora según los tiempos de irradiación, entre 40 y 60 minutos.

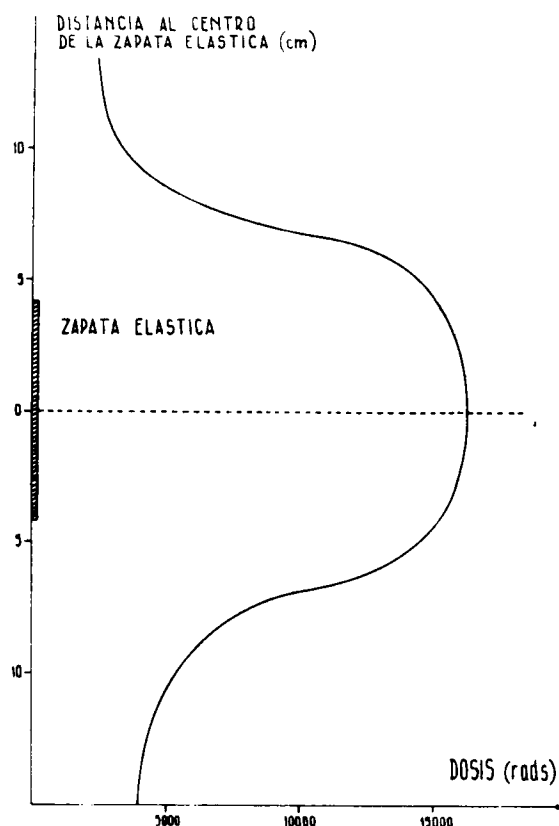


Figura 2.- Curva de barrido de una zapata eléctrica.

En la Figura 3 se ven las curvas de perfil de quemado relativo de 3 elementos combustibles. En la misma se graficaron directamente las lecturas en absorbancia de los dosímetros, en función de la distancia a la parte superior del elemento combustible. La depresión en la parte superior de las mismas es debida a la acción de las barras de control.

Los puntos fueron determinados cada 60 cm, con lo cual el relevamiento de un elemento combustible lleva entre 9 y 10 horas de trabajo efectivo.

Los elementos combustibles determinados tenían 6 días de extraídos del reactor. Se eligió este tiempo ya que de esta manera tienen una actividad adecuada y su decaimiento a través de la determinación, está por debajo del error del método que es del orden del 6%.

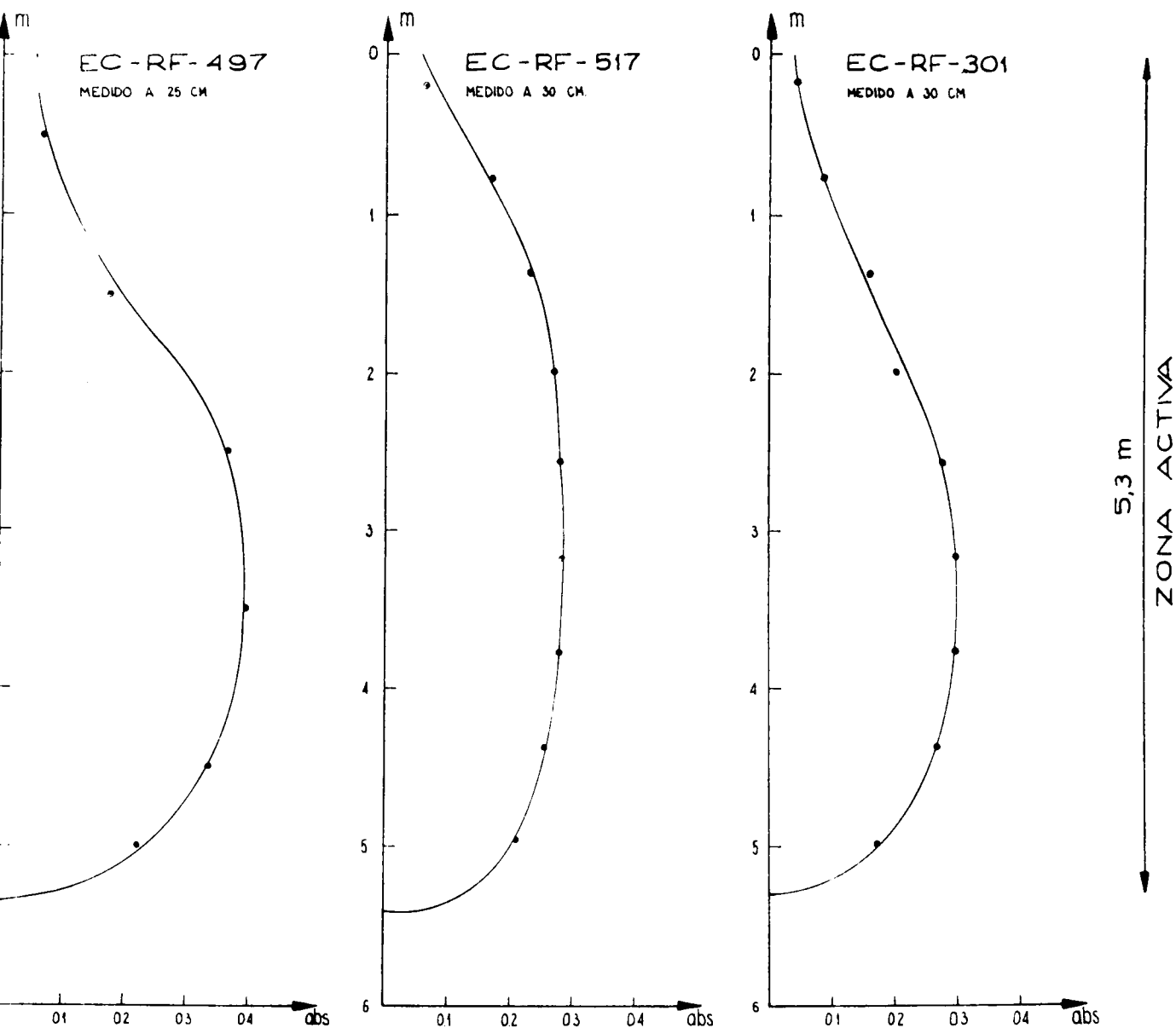


Figura 3.- Curva de perfil de quemado de elementos combustibles de la C.N.A.

Demostrada la viabilidad del procedimiento, se propone diseñar y construir un nuevo dispositivo que tenga el largo de un elemento combustible y en el cual puedan ubicarse simultáneamente el número de dosímetros necesarios, de manera tal, que en una sola operación de carga, posicionamiento, irradiación y extracción, cuya duración total sería de aproximadamente 90 minutos, pueda determinarse el perfil relativo de quemado de un elemento combustible de la C.N.A.

1. G.L. Clark y J. Bierdstedt. "X" Rad dosimetry by radiolysis of some organic solutions 1-Dithizone and methyl yellow solutions. Radiation Research, 2- (1955).
2. J. Wilkinson y H.J.M. Fitches. "Effects of gamma rays on dithizone in some organic solvents". Nature 179, (1957).
3. J. Pahissa Campá, R.V.A. Gabarain, M.H. de Pahissa y A. Suñer. "Estudio de la acción de radiación electromagnética sobre el sistema tetracloruro de carbono-ditizona y su empleo como dosímetro. C.N.E.A., 242 (1969).
4. A.R. Anderson y J.K. Linacre. "Selected Topics in Radiation Dosimetry" IAEA, Vienna (1961).
5. H. Fricke y E.J. Hart. "Radiation dosimetry II" Academic Press, N.Y. (1966).
6. E.J. Hart y P.D. Walsh, "Ferrous-cupric dosimeter" Radiation Research 1, 342 (1954).
7. A. Brynjolfsson, N.W. Holm, K. Sehested y G. Thaarup "Proc. Ind. Uses of Large Radiation Sources Vol II, IAEA (1963).
8. R.V.A. Gabarain, J. Pahissa Campá y M.H. de Pahissa, "Método de dosimetría química para plantas de irradiación" "Actas del Primer Seminario Latinoamericano de Fuentes Intensas de Radiación" (1973).
9. E. Bjergtakke y K. Sehested. "The ferrous-cupric dosimeter" Argonne International Conference on Radiation Chemistry, (1968).
10. R.V.A. Gabarain, J. Pahissa Campá, M.H. de Pahissa y C.A. Tramontini. Modificación del sistema dosimétrico ferroso-cúprico para su empleo en plantas de irradiación. Actas de la 1º Reunión Científica de la A.A.T.N. (1972).
11. R.V.A. Gabarain, J. Pahissa Campá, M.H. de Pahissa y C.A. Tramontini. "Nueva modificación del sistema dosimétrico ferroso-cúprico para la extensión de su rango" "Actas de la 2º Reunión Científica de la A.A.T.N. (1974)

41. ESTUDIO QUIMICO Y TERMODINAMICO DEL SISTEMA SECUNDARIO DEL REACTOR RA-3.

R. Fernández Prini, A. Lapadula*, S.J. Liberman, A.J. G. Maroto, J.A. Moure y D. Parkansky*.

Introducción

Este estudio se realizó para evaluar el comportamiento del sistema secundario del reactor RA-3 luego de las modificaciones introducidas a fines de 1976, así como para optimizar su operatividad en lo concerniente al mantenimiento de agua en el mismo.

La Figura 1 muestra un esquema de los circuitos del agua del reactor, donde la línea gruesa representa el sistema secundario y la más fina el primario.

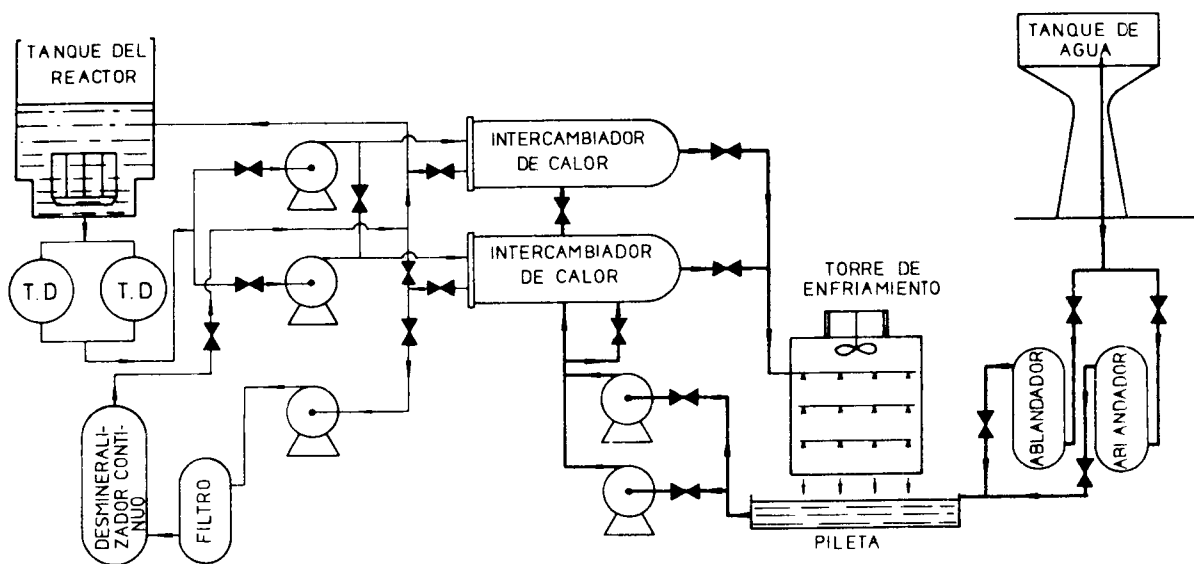


Figura 1.- Esquema de circulación de agua en los sistemas primario y secundario del reactor RA-3.

* Departamento de Reactores Nucleares, C.N.E.A.

El sistema opera como un verdadero concentrador de especies, consecuencia de la evaporación que ocurre en las torres de enfriamiento, incrementando el contenido de cloruros y de otros iones agresivos al acero inoxidable de los intercambiadores de calor.

Por otra parte, las piletas presentan condiciones favorables para la proliferación de algas, las que, sin embargo, pueden ser controladas por adición de una dosis conveniente de algicida ¹.

Para evitar que estos efectos lleguen a niveles perjudiciales para el funcionamiento del reactor, éste opera durante 5 días de la semana y antes de comenzar con un nuevo ciclo se desgotan y limpian las piletas.

Este proceso resulta costoso porque reduce la capacidad de funcionamiento del reactor, implica el gasto de un volumen apreciable de agua y de mano de obra.

En este trabajo se propone un método para reducir estos factores por análisis de los resultados de diversas variables fisicoquímicas de interés durante varios períodos de funcionamiento del reactor.

Experimental

Se hicieron determinaciones de conductividad específica, concentración de cloruros y pH de muestras extraídas en forma periódica de las piletas y del agua de aporte, durante diversos ciclos de operación del reactor.

Se implementó una purga en las piletas y se midieron caudales de aporte y purga en el secundario.

Para el cálculo de la potencia térmica media de operación del reactor se hicieron determinaciones de saltos de temperatura y caudales en los sistemas primario y secundario. El valor de la potencia nominal en todos los casos fue de 3Mw.

Para el cálculo de la fracción de potencia disipada en la

evaporación del agua en las torres, se dispuso de información de temperatura ambiente y % humedad.

Resultados y discusión

En la Figura 2 están representados los valores de conductividad específica, pH y concentración de cloruros para el agua de las piletas y de aporte en función del tiempo de operación del reactor, para el período del 22 al 27/12/77, desde el arranque hasta la parada.

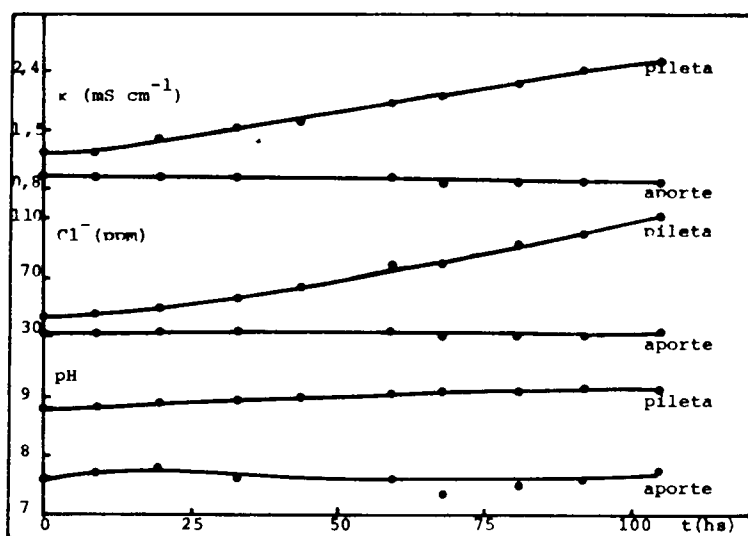


Figura 2.- Conductividad específica, concentración de cloruros y pH para el agua de aporte y piletas. Período 22 al 27/12/77.

Se puede observar que mientras el agua de aporte estas tres variables permanecen constantes, en el agua de las piletas aumenta en forma continua. El factor de concentración de cloruros correspondiente a esos 5 días de muestreo es de 2,6 valor que coincide dentro del error experimental con el encontrado para sulfatos².

Para operar el reactor en forma continua, deberá encontrarse

un procedimiento que evite que la concentración de estas especies disueltas llegue a niveles peligrosos para la integridad del acero inoxidable de los intercambiadores de calor. En las condiciones de operación del sistema, se puede adoptar el orden de 100 ppm como límite máximo de concentración de cloruros sin serio riesgo de corrosión².

Si c es la concentración de una especie no volátil en el sistema al tiempo t , c_o y c_A los valores iniciales y de aporte respectivamente, V el volumen del secundario (220 m^3) y Q_{AP} y Q_P los caudales de aporte y pérdida respectivamente, se puede deducir que:

$$c/c_o = (c_A/c_o) (Q_{AP}/Q_P) - [(c_A/c_o) (Q_{AP}/Q_P) - 1] \exp(-(t Q_P/V)) \quad (1)$$

siendo: $Q_P = Q_{Ar} + Q_{pu}$ y $Q_{AP} = Q_P + Q_{ev}$, donde Q_{Ar} , Q_{pu} y Q_{ev} son los caudales de arrastre en las torres, de purga en la pileta y de agua evaporada que se escapa en las torres, respectivamente.

Q_{AP} y Q_{pu} son determinaciones experimentales, mientras que Q_{Ar} se calcula para el correspondiente Q_{ev} utilizando las relaciones anteriores.

De la relación c/c_o se puede deducir que para evitar que la concentración llegue a valores elevados a tiempos prolongados, deberá introducirse una purga en el sistema, pudiendo de ese modo en principio operar el secundario en forma indefinida.

En la Figura 3 se ejemplifican algunos de los resultados experimentales de fracción de concentración de cloruros en función del tiempo para diferentes ciclos de operación del reactor, con y sin purga. Las curvas fueron calculadas con la ec.(1) y ajustando el Q_{ev} de modo de lograr la mejor coincidencia con los datos experimentales. En las curvas también se indica $(c/c_o)_{lim}$ en cada caso.

En cada período se consideran valores medios de Q_{AP} y Q_P , lo que permite explicar la dispersión de algunos de los puntos experimentales respecto de las curvas trazadas: cuando el arranque se realiza en condiciones térmicas cercanas al estado estacionario (gráfico 3c) hay

una buena coincidencia entre la curva y los puntos experimentales al comienzo del período, mientras que para un arranque frío (gráfico 3b), es es tos últimos dan por debajo de la curva promedio.

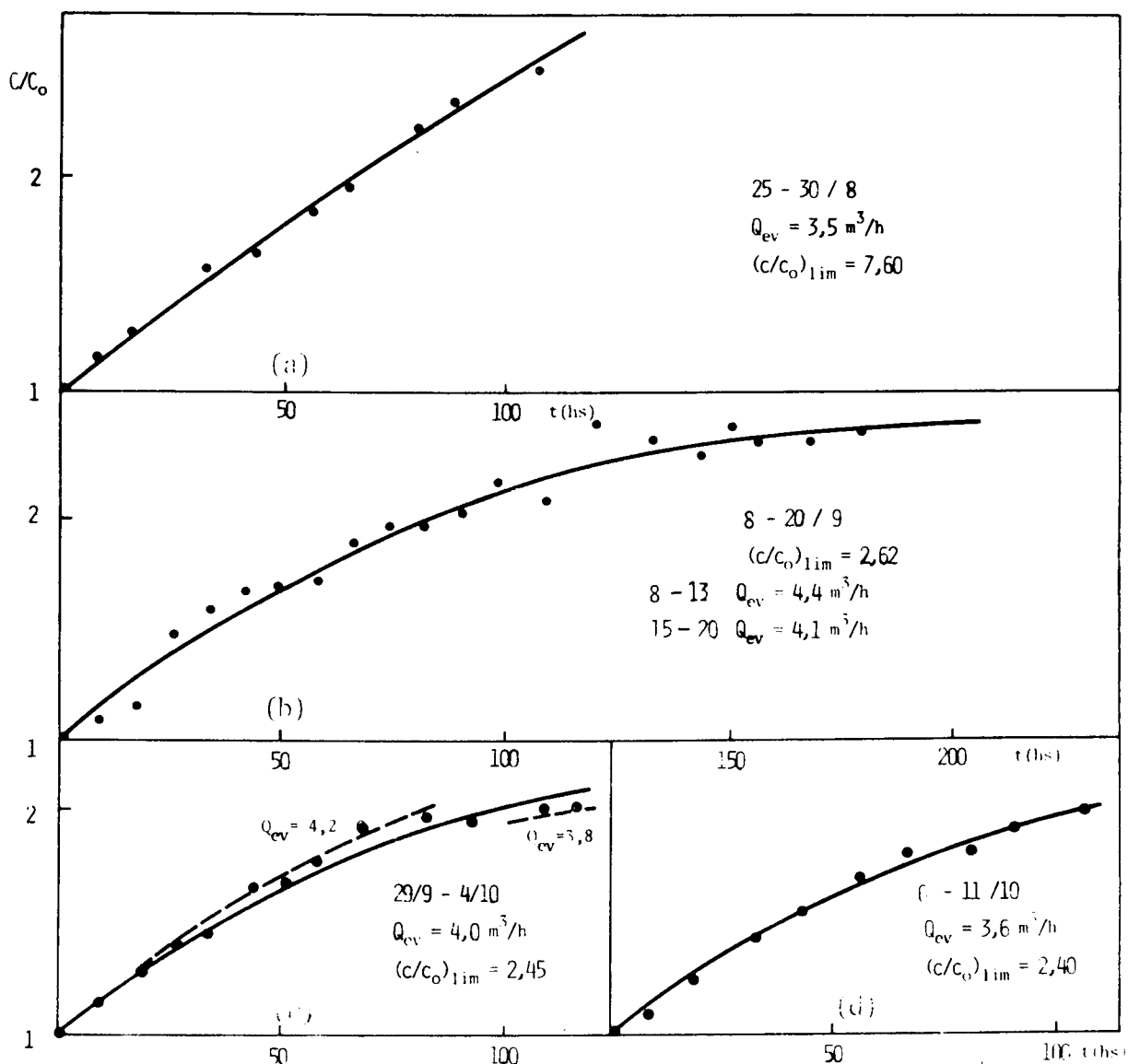


Figura 3.- Factor de concentración de cloruros para diversos ciclos de operación.

Los factores ambientales tienen también una marcada influencia en los valores experimentales: el descenso de la temperatura y aumento de humedad como ocurre por ejemplo durante una tormenta, disminuye Q_{ev} , efecto que se evidencia en las curvas punteadas del gráfico 3c, las cuales fueron calculadas utilizando los valores parciales de Q_{Ap} .

El gráfico 3b muestra la operación del reactor durante dos ciclos consecutivos sin desagotar las piletas, con una purga de $1,6\text{m}^3/\text{h}$. El Q_{ev} fue ajustado para cada período. El valor límite de c/c_o indica una concentración de cloruro de 114 ppm a tiempo infinito.

La Tabla 1 sintetiza los resultados obtenidos durante 8 ciclos de operación.

Tabla 1.- Evaluación del sistema secundario durante diversos ciclos de operación en el año 1978.

CICLO	12-17/5	19-24/5	25-30/8	8-13/9	15-20/10	29/9-4/10	6-11/10
f	$0,72 \pm 0,02$	$0,72 \pm 0,02$	$0,70 \pm 0,03$	$0,75 \pm 0,02$	$0,76 \pm 0,05$	$0,76 \pm 0,03$	$0,80 \pm 0,02$
Q_{Ap} (m^3/h)	3,80	3,80	3,80	6,30	6,20	6,75	6,17
Q_{Ar} " "	0,2	0,5	0,3	0,3	0,5	0,8	0,7
Q_{pu} " "	-	-	-	1,6	1,6	1,95	1,82
Q_{ev} " "	3,6	3,3	3,5	4,4	4,1	4,1	3,6
Q_{evp} " "	$3,4 \pm 0,3$	-	-	-	-	-	$4,0 \pm 0,3$
Q_{evs} " "	$3,5 \pm 0,2$	-	-	-	$3,5 \pm 0,5$	$3,9 \pm 0,4$	$3,9 \pm 0,2$
Q_{evn} " "	3,2	3,2	3,1	3,3	3,4	3,4	3,5
$(c/c_o)_{lim}$	19	7,6	11,9	2,95	2,63	2,45	1,82

Los valores de f corresponden a la fracción de energía promedio evaporada durante un período respecto de la total disipada en las torres y fue calculada de acuerdo a: $f=1/(1+R)$, donde R es la relación de Bowen³: $R = 0,47 (p/760) (t_{ag} - t_{am}) / (p_{vag} - p_{vam})$, P es la presión

del día en mm de Hg, t_{ag} y t_{am} temperaturas y p_{vag} y p_{vam} presiones de vapor, ambas a la entrada de la torre y ambiente respectivamente. Los límites para cada período corresponden a la máxima dispersión obtenida. En el ciclo del 29/9 al 4/10 se produjo una reducción en f hacia el final del período y corresponde a la disminución de Q_{ev} que muestra la curva 3c.

Los caudales de arrastre son relativamente bajos, oscilando en general entre 0,2 y 0,5 m³/h. Los valores superiores corresponden a días de mucho viento.

En la Tabla 1 se indican 4 valores de caudales de evaporación: Q_{ev} es el calculado por ajuste con los valores experimentales de concentración (Fig.3). Q_{evp} y Q_{evs} se obtuvieron a partir de caudales y saltos térmicos en los sistemas primario y secundario respectivamente, mientras que Q_{evn} corresponde al valor nominal considerando 3 Mw a la potencia disipada durante el período.

Se puede observar una excelente concordancia entre Q_{evp} y Q_{evs} en los casos en que ambos fueron determinados. Estos valores coinciden en forma bastante precisa con los Q_{ev} . Por otra parte, los Q_{evn} resultaron en todos los casos inferiores a los experimentales.

El Q_{pu} calculado cuando $(c/c_o)_{lim}=3$, en condiciones similares a las de promedio de operación del reactor: $Q_{ev}=4,0$ m³/h y $Q_{Ar}=0,3$ m³/h, da un valor de 1,70 m³/h. Esta purga equivale a un gasto de 184 m³ de agua durante un período, volumen que implica un ahorro del 20% respecto de los 220 m³ correspondientes al vaciado y llenado de la pileta y que no requiere ninguna tarea de mantenimiento adicional.

Conclusiones

- I Se puede lograr el funcionamiento ininterrumpido del reactor en lo concerniente a mantenimiento del agua del sistema secundario, si se implementa una purga de 1,7 m³/h, con una dosis conveniente de algicida para evitar la proliferación de las algas.

- II Este estudio revela la importancia de llevar a cabo controles químicos sistemáticos en el agua, teniendo en cuenta que el acero inoxidable de los intercambiadores de calor es un componente crítico, para optimizar la operación del reactor e incrementar la disponibilidad de personal, sin llevar a cabo diseños más elaborados en los sistemas de tratamiento.
- III Es importante que se tengan en cuenta las variables discutidas en este trabajo para adecuar las características de diseño del sistema secundario y de operación de los reactores tipo pileta.

Los autores agradecen al personal del reactor RA-3 la colaboración prestada durante la realización de este trabajo.

1. W.J.Weber, Jr. Physicochemical Processes for Water Quality Control. Pag. 452. Wiley-Interscience. New York, (1972).
2. R. Fernández Prini, S.J. Liberman y J.A. Moure. Sistema primario y secundario del reactor RA-3. Control y tratamiento del agua. Informe Nº1. Departamento Química de Reactores, C.N.E.A. 27/12/77.
3. H.W. Sverdrup. Compendium Met.Amer. Met. Soc. P. 1073 (1951).

42. DETERMINACION DEL AISLANTE ADECUADO PARA LAS CAMARAS
DE IONIZACION DEL REACTOR PERUANO DE POTENCIA CERO
(R.P.-0).

J.Pahissa Campá. M.Herscovich de Pahissa, C. Tramontini y G.Salas*

En el reactor R.P.-0 (Reactor Peruano de Potencia Cero) con destino al Proyecto Perú se planteó el problema de tener que aislar eléctricamente las cámaras de ionización y los tubos de F_3B destinados al control de dicho reactor.

Las cámaras, cuyo detalle se ve en la Figura 1 y los tubos de F_3B estan ubicados en el reflector de grafito dispuestos como muestra dicha figura. Las cámaras y los tubos de F_3B van colocados dentro de tubos de aluminio con ambos extremos cerrados .

Los diámetros externos de dichos tubos son respectivamente 8,9 cm y 2,5 cm, mientras que los agujeros practicados en el reflector de grafito son de 9,4 cm y 2,9 cm, quedando en un caso 2,5, mm y 2mm de espacio para ubicar el aislador.

Dado que algunos de los materiales aislantes utilizados en la actualidad son afectados por los campos de radiación (particularmente el Teflón) fué necesario determinar cual era la dosis que podrían recibir los mismos.

Para ello se efectuaron mediciones en el reactor R.A.-2 dada su similitud con el R.P.-0, para determinar la dosis de radiación que recibían en su superficie las cámaras de ionización y los tubos de F_3B con el reactor parado y en operación.

Para estas determinaciones se utilizaron dosímetros químicos tales como el sistema ferroso-férrico en medio sulfurico 0,8 N y el sistema ditizona-tetracloruro de carbono. Este segundo dosimetro se adoptó

* Instituto Peruano de Energía Nuclear.

El Duretileno 2200, de acuerdo a experiencias anteriores fue considerado el más adecuado, no sólo por resistencia a la radiación y capacidad de aislación eléctrica sino también por su trabajabilidad. De todos modos se verificó su comportamiento frente a un campo mixto de neutrones térmicos, rápidos y radiación gamma.

Se sometieron muestras a dosis de hasta 50 Mrad, no observándose daños apreciables en dicho polietileno. Con el aumento de la dosis el color blanco traslúcido inicial se transforma en un amarillo que se intensifica con la dosis. Este cambio es consecuencia del aumento de la no saturación y la aparición de dobles ligaduras conjugadas.

Se determinó el comportamiento de la elongación a la rotura, la cual presenta un aumento entre 5 y 10 Mrad. (Figura 2) que corresponde a un aumento efectivo en el peso molecular promedio. A partir de esa dosis comienza la formación de la red tridimensional y la elongación a la rotura del material así transformado, disminuye progresivamente. Por el contrario para la tracción a la rotura, dada en Kg/cm^2 , hay un aumento progresivo, aunque no marcado, en el valor de la misma (Figura 3).

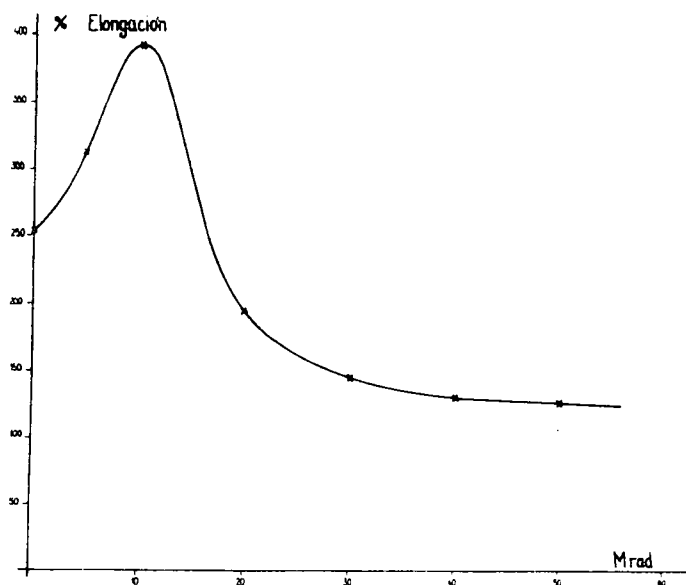


Figura 2. Variación del % de elongación en función de la dosis.

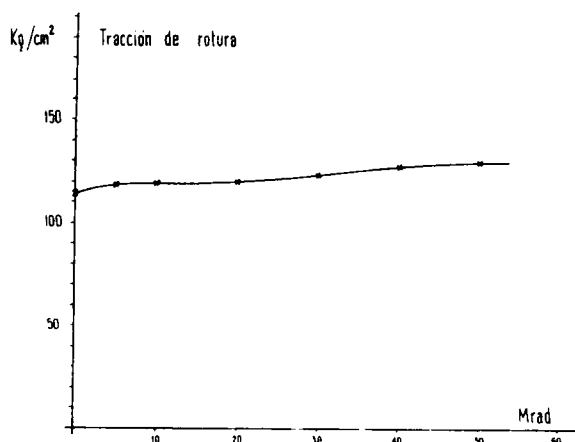


Figura 3. Variación de la tracción de rotura en función de la dosis.

Cabe consignar además que la resistencia a la aislación aumenta con la dosis.

Estos resultados son atribuibles al grado de entrecruzamiento del polímero por lo que se determinó dicho valor por el método de extracción de la fracción no entrecruzada, con xileno durante 12 Hs. a 148 °C, según normas ASTM D-2765, obteniéndose valores del 68% de reticulado para 50 Mrad. Estas determinaciones fueron luego corroboradas por la determinación del espectro infrarrojo de cada una de las muestras.

El reactor R.P.-0 operando con un flujo de aproximadamente 10^7 neutrones/cm² seg. podrá funcionar por más de 100.000 horas antes de que los aislantes de las cámaras y los tubos de F₃B alcancen una dosis de 50 Mrad.

Para preparar los aisladores se utilizaron plancha de Duretile-
no 2200 de 1,2 mm de espesor las cuales fueron soldadas térmicamente con
costura sobrepuesta, empleando como molde los tubos de protección de alu-
minio de cámaras y tubos de F.₃B. La tapa inferior se adosó de la misma
forma y se comprobó la estanqueidad del sistema con agua.

1. Boron Trifluoride Proportional Counters: W. Abson, P.G. Salmon, S.
Pyrad Proc. I.E.E. 105B, 357 (1958).
2. J.A. Dennins The Measurement of Intermediate Energy Neutron Dose Rate
with Cadmium Covered BF₃ Counters A.E.R.E. Report M. 1050.
3. V.L. Lanza Effect of radiation on Polyethylene, Modern Plastics July
129 (1957).
4. P.Morgan Polythene A. Renfrew.
5. P.R. Tully Heat Aging Characteristics of Cross-Linked Polyethylene
6. R.A. Raff Crystalline Olefin Polymers. Doak, Vol. XX, Part. I.
7. J.Pahissa y Col Estudio de la radiación electromagnética sobre el siste-
ma tetracloruro de carbono-ditizona y su empleo como dosómetro, Publica-
ciones CNEA N°242 (1969).
8. Herscovich de Pahissa y Col Posibilidades Industriales del polietileno
Irradiado, Actas de II Reunión Científica de la Asociación Argentina
de tecnología Nuclear - Mar del Plata - Diciembre (1974).

43. INFORME PROGRESIVO DEL ESTUDIO SOBRE HORMIGON-POLIMERO OBTENIDO POR IRRADIACION.

R.V.A. Gabarain, J. Pahissa Campá y R. Sanguinetti*.

La necesidad creciente de obtener nuevos materiales que satisfagan la demanda de la tecnología actual, ha llevado a la Comisión Nacional de Energía Atómica a desarrollar una serie de procesos mediante los cuales es posible incluir vía polimerización por irradiación, un polímero dentro de un material poroso. De tal manera se logran materiales de características notablemente superiores a las del soporte utilizado.

Dada la importancia actual del hormigón y por tratarse de materiales con cierto grado de porosidad, la C.N.E.A. y el Instituto del Cemento Portland Argentino, decidieron realizar un proyecto conjunto para estudiar las características de los hormigones-polímero incluido y sus posibilidades de aplicación. Los trabajos preliminares fueron dados a conocer en el VII Congreso Argentino de Vialidad y Tránsito.

De acuerdo a lo expresado en dicho informe, se continuó la investigación, sobre la base de impregnar piezas premoldeadas con el sistema monomérico para luego obtener su polimerización por irradiación.

Modificación del sistema monomérico

Según se ha expresado en anteriores trabajos, el sistema monomérico empleado para todos los tratamientos fue el metacrilato de metilo.

Al estudiar los diversos factores que actúan en el proceso, se resolvió introducir una modificación, empleando un sistema monomérico que consiste en la disolución de un polímero (poliestireno) en un monómero (me-

* Instituto del Cemento Portland Argentino.

tacrilato de metilo) (Patente de C.N.E.A. en trámite).

Debido a que los monómeros son en general volátiles y la reacción de polimerización exotérmica, pueden producirse apreciables pérdidas de los mismos por evaporación durante la polimerización. Estas pérdidas tienen un significado económico de importancia, puesto que los monómeros son marcadamente más caros que el material soporte, incidiendo además desfavorablemente en sus propiedades finales.

A fin de atenuar estas pérdidas, que en otros centros de investigación requieren diversos procedimientos (moldes de vidrio, polimerización bajo agua, envolturas plásticas, etc.), se decidió disolver un polímero en el monómero, para disminuir así la tensión de vapor de éste. Además, al evaporarse la solución en la superficie del objeto en tratamiento, el polímero producirá un sellado superficial, minimizando la evaporación del monómero absorbido en las capas interiores.

Los ensayos exploratorios efectuados en maderas, aglomerados, morteros y hormigones confirmaron una menor pérdida por evaporación una vez finalizado el tratamiento, cuando se utilizaba metacrilato de metilo con poliestireno.

Por otra parte del estudio teórico se extraen conclusiones que justifican y apoyan el uso de este sistema monómero-polímero.

Al irradiar un monómero comienza la formación de radicales libres, a partir de los cuales se inician las reacciones de polimerización. El polímero formado puede ser insoluble en el correspondiente monómero, caso del acrilonitrilo, o ser soluble, caso del estireno y metacrilato de metilo.

En esta segunda posibilidad, la irradiación actúa sobre el sistema monómero-polímero, con producción de radicales libres a partir de ambos. En ciertos casos, para monómeros como butadieno y estireno en los cuales la valencia está conjugada con otras en la molécula, la producción de radicales a partir del polímero con estructura menos conjugada es mayor que a partir del monómero.

En tales sistemas, cual es el nuestro, la velocidad de conversión se incrementará firmemente con la conversión y este efecto puede hacerse importante al llegar a elevadas conversiones cuando la mayoría de las cadenas serán iniciadas por radicales generados en el polímero. Esto conduce a la formación de cadenas de mayor peso molecular que si se hubiese originado a partir de radicales libres provenientes del monómero. Además, si se forman radicales libres por escisión de un grupo lateral de polímero la macromolécula resultante tendrá una estructura ramificada; si este proceso se desarrolla con alta probabilidad, puede llegarse a entrecruzamientos en las etapas finales.

Debido pues a estas cadenas de Pesos Moleculares más elevados, la viscosidad del medio aumenta más rápidamente que cuando se usan medios convencionales de iniciación, en condiciones experimentales equivalentes, favoreciéndose la aparición prematura del efecto gel.

Sobre la base de estos conocimientos, la idea ya mencionada de incorporar polímero disuelto al monómero significa que la velocidad de iniciación al irradiar esta solución, será mayor que en presencia de monómero puro, el efecto gel se producirá con anticipación y por lo tanto, la dosis necesaria para la total polimerización se habrá reducido.

Las primeras pruebas con este sistema monomérico se efectuaron con probetas de cemento-aserrín-arena. Se compararon dos sistemas monoméricos. Uno el metacrilato de metilo puro, y el otro, dicho monómero con 10% de poliestireno, la viscosidad de esta solución es casi 50 veces superior a la del monómero puro, por lo cual debe prestarse atención al tiempo de embebido.

Se obtuvieron resultados interesantes. En general, para iguales porcentajes de incorporación de polímero, se obtuvieron mejores resultados en la resistencia a la compresión, cuando el sistema monomérico contenía el 10% de poliestireno (Tabla 1).

El mejor valor, 1380 Kg/cm² para la relación 1:3 corresponde

Tabla 1.

Relación Aserrín Arena (%)	Relación Cemento Agregado	Sistema Monomérico	% Polímero Incluido	Resistencia a la Compresión Kg/cm ²		
				Testigo	Muestra	Relación
100 0	1 : 3	MMA	21,6	223	694	3,1
		MMA+10% PS	21,8	223	791	3,5
	1 : 5	MMA	34,0	110	518	4,7
		MMA+10% PS	30,9	110	430	3,9
75 25	1 : 3	MMA	12,1	377	982	2,6
		MMA+10% PS	7,9	377	454	1,2
	1 : 5	MMA	14,9	195	538	2,7
		MMA+10% PS	13,2	195	505	2,6
50 50	1 : 3	MMA	7,0	420	840	2,0
		MMA+10% PS	5,7	420	464	1,1
	1 : 5	MMA	8,7	255	592	2,3
		MMA+10% PS	9,4	255	738	2,9
25 75	1 : 3	MMA	5,9	425	1022	2,4
		MMA+10% PS	7,3	425	1380	3,2
	1 : 5	MMA	8,9	261	837	3,2
		MMA+10% PS	8,4	261	814	3,1

a un material que presentó un peso unitario final de 2250 Kg/ m³. La dosificación en peso de la muestra fue: cemento portland 580 Kg/ m³, aserrín 20 Kg/ m³, arena 1367 Kg/ m³ y una relación agua-cemento de 0,30.

Seguidamente se realizaron ensayos similares con hormigón de cemento-arcilla-arena, utilizando los dos sistemas monoméricos mencionados

Se prepararon probetas con relaciones cemento-agregado 1:3 a 1:5, variando las relaciones arcilla-arena como en los casos anteriores. Se observa en todos los casos que la presencia de poliestireno disminuye la pérdida de monómero entre embebido y polimerizado y también aumenta la resistencia a la compresión (Tabla 2).

Tabla 2.

Relación Arcilla Arena (%)	Relación Cemento Agregado	Sistema Monomérico	% Polímero Incluido	Resistencia a la compresión Kg/cm ²		
				Testigo	Muestra	Relación
100 0	1:3	MMA	21,0	183	363	1,98
		MMA+10% PS	23,6	183	740	4,04
	1:5	MMA	18,0	153	210	1,37
		MMA+10% PS	31,3	153	601	3,92
75 25	1:3	MMA	14,6	380	950	2,50
		MMA+10% PS	14,5	380	1110	2,92
	1:5	MMA	17,9	202	457	2,26
		MMA+10% PS	21,2	202	885	4,38
50 50	1:3	MMA	10,4	463	1380	2,98
		MMA+10% PS	10,5	463	1463	3,16
	1:5	MMA	14,4	250	796	3,18
		MMA+10% PS	15,7	250	1107	4,42
25 75	1:3	MMA	7,8	519	1418	2,73
		MMA+10% PS	7,9	519	1675	3,22
	1:5	MMA	10,7	261	892	3,41
		MMA+10% PS	11,7	261	892	3,46

En esta resistencia el mejor valor se encontró para la relación cemento-agregado de 1:5 y fue de 1107 Kg/cm², con un factor de mejoramiento de 4,4, correspondiendo a la mezcla con 50% de arcilla y una absorción de polímero de 15,7% (2770 Kg/cm² por Kg de peso).

Para la relación 1:3 el valor más elevado fue de 1675 Kg/cm² con una ganancia de 3,3 con respecto al testigo, correspondiendo al dosaje con 25% de arcilla y un 7,5% de polímero (3760 Kg/cm² por Kg de peso).

Tabla 3.

Relación Arcilla Arena (%)	Sistema Monomérico	% Polímero Incluido	Resistencia a la compresión			Resistencia a la tracción		
			Testigo	Muestra	Relación	Testigo	Muestra	Relación
75	MMA	15,2	449	1769	3,94	32,3	100,6	3,11
		16,8	269	1140	4,23	44,3	148,0	3,34
	MMA+5% PS	-	449	-	-	32,3	-	-
		17,4	269	687	2,55	44,3	143,0	3,20
	MMA+10% PS	15,0	449	1111	2,47	32,3	115,5	3,57
		17,8	269	812	3,01	44,3	128,0	2,88
	MMA+15% PS	14,3	449	916	2,04	32,3	98,5	3,04
		17,7	269	713	2,65	44,3	97,0	2,19
50	MMA	-	449	-	-	32,3	-	-
		17,3	269	822	3,05	44,3	127,0	2,86
	MMA+5% PS	10,5	478	1058	2,63	48,7	167,5	3,44
		10,1	492	1394	2,83	59,0	148,0	2,50
	MMA+10% PS	9,9	478	1747	3,65	48,7	139,5	2,86
		10,6	492	1745	3,54	59,0	170,0	2,88
	MMA+15% PS	8,8	478	1323	2,76	48,7	108,3	2,22
		9,7	492	1424	2,89	59,0	145,0	2,45
	MMA+20% PS	7,3	478	995	2,08	48,7	114,2	2,34
		10,7	492	1431	2,95	59,0	150,0	2,54
	MMA+20% PS	7,1	478	972	2,03	48,7	86,6	1,78
		7,9	492	1120	2,27	59,0	115,0	1,99
25	MMA	8,4	461	1206	2,61	43,4	156,2	3,60
		8,5	510	1335	2,61	52,0	162,0	3,11
	MMA+5% PS	8,7	461	1151	2,49	43,4	163,5	3,76
		8,5	510	1487	2,91	52,0	198,0	3,80
	MMA+10% PS	9,3	461	1496	3,24	43,4	140,8	3,24
		9,0	510	1460	2,86	52,0	152,0	2,92
	MMA+15% PS	8,2	461	1186	2,57	43,4	117,0	2,70
		8,4	510	1347	2,64	52,0	165,0	3,17
	MMA+20% PS	8,8	461	1264	2,74	43,4	110,0	2,30
		9,1	510	1608	3,15	52,0	191,0	3,67

Con monómero puro, los valores máximos fueron 892 Kg/cm² para la relación 1:5 y 1418 Kg/cm² para la relación 1:3.

Sobre esta base y para definir la influencia del polímero sobre las distintas propiedades de los materiales obtenidos se resolvió preparar cinco sistemas monoméricos con las siguientes concentraciones en peso de polímero con respecto al monómero: 0; 5; 10; 15 y 20%. El límite está determinado por la solubilidad del polímero en el monómero y por la viscosidad que adquiere la solución.

Se trataron probetas de arcilla-arena-cemento y para cada rela-

ción arcilla-arena, se ensayaron los cinco sistemas monoméricos, o sea, el monómero puro (metacrilato de metilo) y el mismo con 5; 10; 15 y 20 % en peso de poliestireno disuelto.

Tabla 4.

Relación Arcilla Arena (%)	Sistema Monomérico	%Polímero Incluido	Absorción de Agua %		
			Testigo	Muestra	Relación
100 0	MMA	22,0	17,8	6,10	2,9
	MMA+5% PS	26,7	"	3,48	5,1
	MMA+10% PS	24,0	"	3,53	5,0
	MMA+15% PS	26,3	"	2,90	6,1
	MMA+20% PS	19,0	"	2,16	8,2
75 25	MMA	13,4	8,80	2,36	3,7
	MMA+5% PS	16,1	"	1,81	4,8
	MMA+10% PS	16,9	"	1,56	5,6
	MMA+15% PS	12,0	"	1,35	6,5
	MMA+20% PS	9,3	"	1,11	7,9
50 50	MMA	10,1	7,87	2,19	3,6
	MMA+5% PS	11,5	"	1,69	4,6
	MMA+10% PS	12,3	"	1,44	5,4
	MMA+15% PS	9,9	"	0,73	10,7
	MMA+20% PS	8,1	"	0,99	7,9
25 75	MMA	7,7	7,30	2,30	3,1
	MMA+5% PS	8,9	"	2,03	3,5
	MMA+10% PS	9,2	"	1,58	4,6
	MMA+15% PS	8,1	"	1,14	5,4
	MMA+20% PS	6,3	"	0,69	10,5

Se trataron para cada posibilidad tres probetas para ser ensayadas a la compresión y otras tantas para tracción por compresión diametral. Los resultados confirmaron las consideraciones mencionadas (Tabla 3).

Se observa una reducción en la pérdida de monómero entre el embebido y la cantidad final de polímero incluido. El efecto es proporcional a la concentración de poliestireno disuelto.

En resistencia a la compresión se observa una marcada mejoría al agregarse el poliestireno, con relación a las probetas tratadas con monómero puro. Los valores llegaron a 1750 Kg/cm², que correspondieron a la dosificación 50% arcilla 50% arena, con 5% de poliestireno y que representa un 260% de aumento con respecto al testigo.

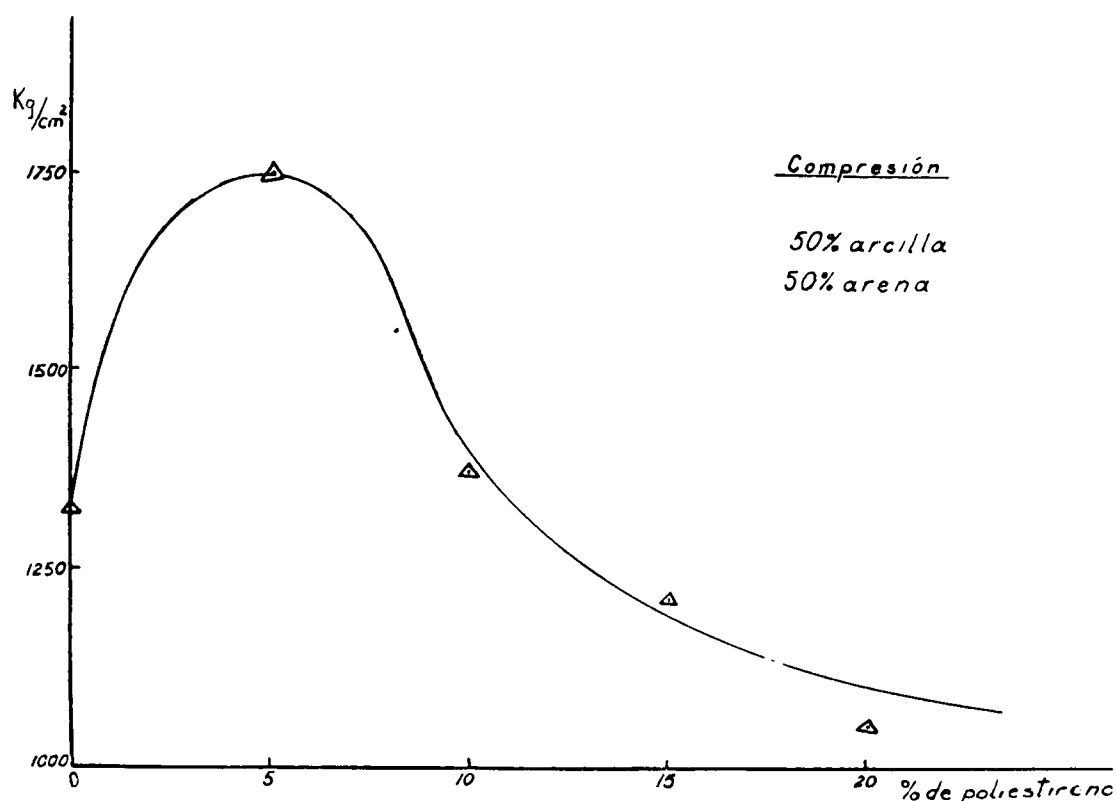


Figura 1.

En cuanto a la resistencia a la tracción, punto débil del hormigón, la influencia del poliestireno disuelto también se manifiesta, aunque en forma algo menos marcada que para compresión. Los mejores valores están en el orden de 200 Kg/cm², correspondientes a la dosificación 25% de arcilla, 75% de arena, con 5% de poliestireno disuelto en el monómero. El incremento con respecto a los testigos supera el 280% (Figura 2).

Finalmente se efectuaron los ensayos de absorción de agua, pro-

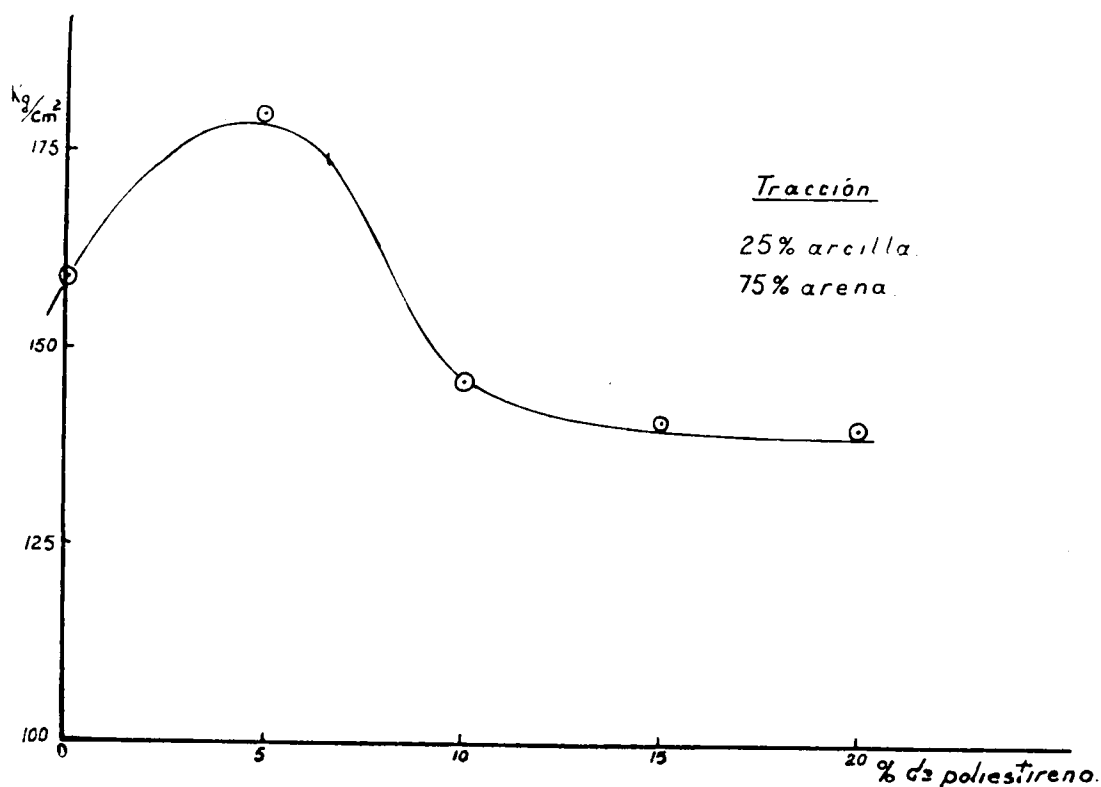


Figura 2.

propiedad muy importante porque da una medida fehaciente de la resistencia que ofrecerá el hormigón frente a sustancias agresivas.

Se determinó el peso a saturación para cada probeta, calculando por diferencia el peso de agua absorbida y expresándola como porcentaje del peso inicial (Tabla 4).

La absorción de agua es inversamente proporcional al porcentaje de poliestireno disuelto, para todas las dosificaciones. O sea que, a medida que se utilizan sistemas monoméricos con mayor proporción de poliestireno disuelto, menor es la absorción de agua (Figura 3).

Las soluciones con 15 y 20% de poliestireno dan absorciones marcadamente inferiores a 1%, es decir que se logra un material prácticamente impermeable.

Debe hacerse notar que el porcentaje de polímero finalmente in-

cluído en el hormigón varía según los casos entre el 8 y el 14% en peso.

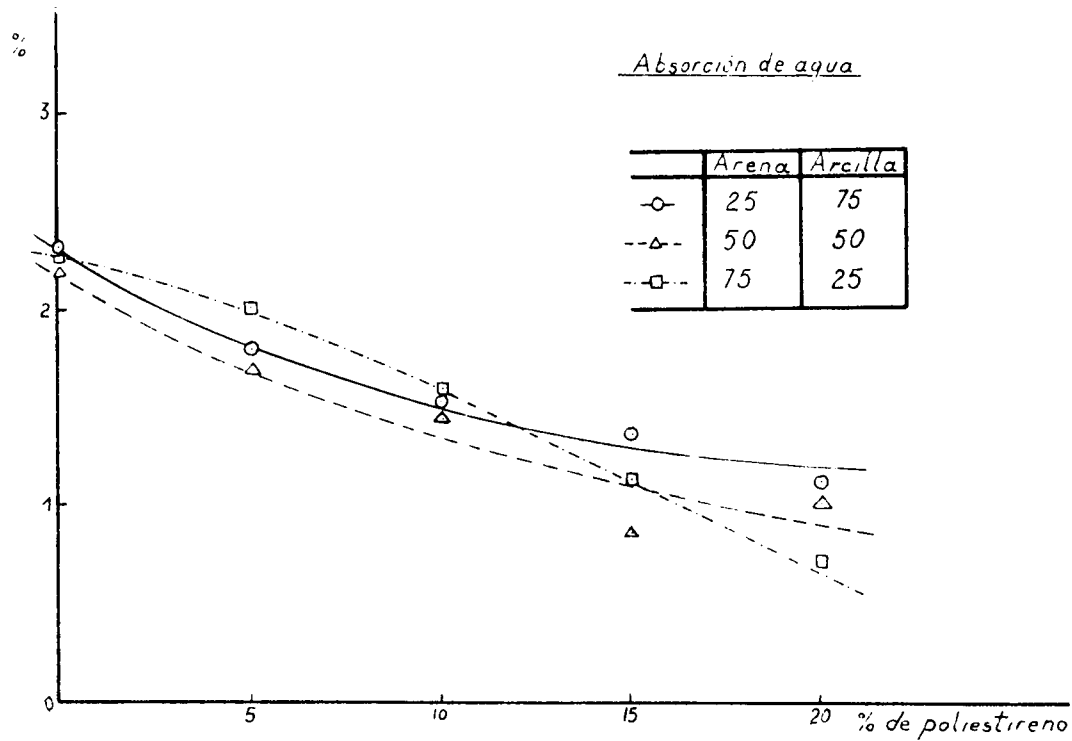


Figura 3.

De lo expuesto se deduce que los materiales hormigón-polímero incluido en sus diferentes variedades, cubren un amplio rango de posibilidades de aplicación, en muchas de las cuales no son sustituíbles por materiales tradicionales.

Por otra parte la utilización de los sistemas monoméricos mixtos propuestos, presentan notables mejoras en los materiales obtenidos que justifican ampliamente su empleo .

1. M. Steinberg, J.T. Dikeon y col. "Concrete-Polymer Materials. Third Topical Report, Brookhaven National Laboratory, Upton, New York. and Bureau of

- Reclamation, Denver, Colorado, (1971).
2. J. Pahissa Campá, R.V.A. Gabarain, C.A. Tramontini y E. Melia. "Obtención de Materiales madera-polímero por irradiación" C.N.E.A. (1972).
 3. M. Reich, J.M. Hendrie. "Report of Polymer-concrete applications". Development for the Bureau of Public Roads.(1970) Brookhaven National Laboratory, Upton, New York.
 4. R.V.A. Gabarain, J. Pahissa Campá y R.H. Sanguinetti; "Estudios preliminares sobre materiales hormigón-polímero incluído. VIII Congreso Argentino de Vialidad y Tránsito. IV. (1972).
 5. M. Steinberg, J. Dikeon y col. .Concrete polymer materials" Fourth Topical Report. Brookhaven National Laboratory, Upton, New York and Bureau of Reclamation, Denver, Colorado (1972).
 6. R.V.A Gabarain, J. Pahissa Campá y R.H. Sanguinetti. Posibilidades del hormigón-polímero incluído", Segunda Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear-Mar del Plata-Nov.(1974).
 7. M. Steinberg; "Concrete Polymer Materials and its Worldwide Development" A.C.I. Publication SP-40-1973 "Polymers in concrete".
 8. E. Tazawa y S. Kobayashi, "Properties and applications of polymer impregnated Cement it ores Materials" A.C.I.-Publications SP.-40-1973. "Polymers in concrete".
 9. Polymer impregnated concretes-Rev.Precast Concrete-November (1975).

44. POSIBILIDADES DE LOS MATERIALES MADERA-POLIMERO OBTENIDOS POR IRRADIACION.

J. Pahissa Campá, R.V.A. Gabaraín y C. Tramontini.

En este trabajo se estudió la impregnación de madera con un monómero y su posterior polimerización por radiación gamma.

La polimerización radio-inducida es un fenómeno sumamente estudiado y que ofrece todas las posibilidades de ser llevada a nivel industrial. Se logran de este modo, polimerizaciones comunes de diversos monómeros, entrecruzamiento de polímeros y el injerto de material polimerizable en sustancias que actúan como soporte.

La radiación produce el encadenamiento de las moléculas simples de monómero, conduciendo a la formación del polímero, admitiéndose que el mecanismo de polimerización se vincula a la presencia de radicales libres. Hay varias evidencias que tomadas en conjunto, son concluyentes en apoyo de esta afirmación, particularmente el efecto de la velocidad de dosis sobre la reacción.

El mecanismo de polimerización por radicales libres comprende tres etapas clásicas de una reacción en cadena:

a) Iniciación: Por radicales, generalmente formados por disociación homolítica de un enlace débil. La radiación gamma produce radicales libres, por interacción directa con las moléculas del monómero.

b) Propagación: El radical propagante formado, continúa la reacción con una reactividad que no se modifica, cualquiera sea el número de moléculas que han sido agregadas.

c) Terminación: Los radicales libres que se han ido produciendo y creciendo completan el ciclo reaccionando entre sí, por combinación o por desproporción.

En la formación de productos madera-polímero, los radicales iniciales pueden provenir de la acción de los fotones gamma sobre el pro-

pío monómero, sobre la celulosa, o sobre las impurezas de la misma. Otra posibilidad es la formación de radicales libres en las cadenas poliméricas por acción directa de la radiación. Estos radicales podrán reaccionar con otras moléculas de monómero o polímeros para dar material de entrecruzamiento.

Por lo tanto, en este sistema madera-monómero incluido, pueden formarse tres clases de polímeros: homopolímeros, celulosa-polímeros y polímeros de entrecruzamiento.

Las polimerizaciones mencionadas producirán ciertos cambios químicos en la estructura de la madera, que imparten al producto final, mejoras marcadas en sus propiedades.

Las dosis generalmente usadas para obtener estos materiales madera-polímero no tienen efectos perjudiciales sobre la estructura de los diversos componentes de la madera.

El metacrilato de metilo es uno de los monómeros más empleados debido a las excelentes propiedades mecánicas del polímero, el control que puede ejercerse sobre su polimerización por radiación, así como por la excelente terminación que se logra en las maderas. El peso molecular del polimetacrilato de metilo formado en la madera es de 1,5 a 2 veces mayor que el de un polímero formado en bloque.

El estireno presenta como inconveniente la elevada dosis que se requiere para su polimerización, que puede ser perjudicial para las propiedades mecánicas de la madera, en especial las resistencias a la tensión y al impacto.

El acrilonitrilo polimeriza rápidamente, pero el polímero al ser insoluble en el monómero, precipita como un polvo blanco, dando un producto discontinuo.

El acetato de vinilo es fácilmente polimerizable por radiación, aunque sensible a la presencia de sustancias que, como las resinas naturales, pueden inhibir su polimerización. Además imparte buenas pro-

piedades físicas a las maderas en que se lo incorpora.

Pueden realizarse también copolimerizaciones, siendo una de las mejores la del estireno y acrilonitrilo. El primero rompe la fuerte estructura de unión hidrógeno que posee el poliacrilonitrilo, y lo hace más elástico y fácil de trabajar. Por su parte, el acrilonitrilo hace al poliestireno más tenaz, le confiere mayor resistencia a los solventes, incrementando su resistencia a la flexión y su estabilidad térmica. El copolímero estireno-acrilonitrilo no precipita en la solución monomérica. Los mejores resultados se obtienen con mezclas molares en relación 60 a 40 entre estireno y acrilonitrilo, siendo la dosis necesaria para la polimerización ligeramente superior a la requerida por el metacrilato de metilo.

Materiales y equipos de operación

Para lograr los materiales madera-polímero el proceso se realiza en tres etapas. La primera es la desgasificación y consiste en evacuar la madera en un recipiente, hasta una presión de 1 a 2 mm. de mercurio, a fin de eliminar el aire de los poros para dejar espacio a ocupar con monómero.

La segunda etapa es la impregnación, que se efectúa agregando monómero suficiente para que la madera quede sumergida en él, adecuando las condiciones para obtener la incorporación óptima del mismo.

Terminada esta segunda fase, se escurre el exceso de monómero, se determina la cantidad absorbida y se procede a la irradiación.

En la primera parte de la investigación, las operaciones mencionadas se llevaron a cabo en un equipo de laboratorio construido para ese fin. Las muestras se irradiaron en un Gamma-Cell 220 de origen canadiense, provisto originariamente de 13.000 Ci de Cobalto 60, que suministraba en el momento de la experiencia una dosis de aproximadamente 500.000 rad/hora, con una cámara de irradiación cilíndrica de 20 cm de altura y 15 cm de diámetro.

Concluídos los primeros ensayos a nivel de laboratorio se decidió experimentar en mayor escala, para lo cual se diseñó y construyó una planta piloto para la desgasificación e impregnación, que está compuesta de las siguientes partes

a) Dos tanques para alojar las piezas a impregnar de forma cilíndrica, provistos de tapa removible con dos ojos de buey, uno para iluminación y otro para observación del interior. Además los tanques llevan un indicador de nivel, manómetros de Bourdon para medir presiones hasta 5 atmósferas y Mac Leod para presiones de 1 a 50 torr. Las dimensiones de los recipientes son: Tanque menor: 60 cm. de sección interna y 70 cm. de altura útil, calculado para una presión máxima de 2 atmósferas; Tanque mayor: 80 cm. de sección y 120 cm. de altura útil y calculado para una presión máxima de 3 atmósferas.

b) Un recipiente para almacenar el material de impregnación, de aproximadamente 60 cm de sección por 80 cm de largo, con dos bridas en la parte superior, una para carga y descarga, y otra sobre la que va montado un sistema de refrigeración por expansión directa (compresor de Freón con termostato, con la serpentina de expansión sumergida en el líquido impregnante), para mantener la temperatura interior alrededor de 4°C. El recipiente está provisto de un indicador de nivel y una aislación de lana de vidrio de aproximadamente 10 cm de espesor.

c) Una bomba de vacío Leybolt con bomba de prevacío, con un caudal de evacuación de 2.000 litros por minuto y una presión mínima de 2×10^{-3} torr.

d) Un sistema de válvulas para alto vacío que permiten evacuar los recipientes de impregnación y almacenamiento, juntos o independientemente; efectuar el pasaje de líquidos entre los mismos, drenar el impregnante de cualquiera de ellos y permitir la entrada de aire y/o, nitrógeno a una presión preestablecida.

Esta planta permite procesar un volumen de madera de 600 dm³ (aproximadamente 20 pies cúbicos) por operación unitaria.

El material procesado en esta planta piloto fue irradiado en la Planta de Irradiación Semi-Industrial del Centro Atómico Ezeiza.

Dicha planta de irradiación Semi-Industrial fue diseñada y construída para satisfacer una necesidad imperiosa de los laboratorios de investigación de la C.N.E.A., que están trabajando sobre procesos de irradiación y de las industrias que de uno u otro modo utilizan tecnología de irradiación.

Determinación de los porcentajes de impregnación

Los porcentajes de polimerización para el metacrilato de metilo en los distintos materiales son:

Alamo: En esta madera los porcentajes de polímero incluído son variables. Los valores más frecuentes oscilan entre el 60 y 90%. La variabilidad se debe a la irregularidad del material y en parte a la adecuación del mismo antes de ser procesado.

Pino: Por sus características naturales esta madera responde perfectamente al tratamiento. Los porcentajes de polímero incluído son muy homogéneos oscilando alrededor del 90%.

Sauce: Esta madera se comporta frente al tratamiento de manera similar al pino, obteniéndose porcentajes del 70 al 80% de polímero incluído.

Aglomerado: Se utilizó para los ensayos aglomerado marca Panelco. Es importante puntualizar la marca del aglomerado, porque las diferencias de resinas y colas entre las distintas clases de estos materiales, pueden influir en el resultado final del proceso.

Para la marca Panelco, los resultados de inclusión de polímero son muy concordantes entre sí, alcanzando valores entre 50 y 70%.

Determinación de las propiedades finales de los materiales obtenidos:

a) Densidad (gr/cm³)

Material	Testigo	Tratado
Alamo	0,48	0,90
Pino	0,52	0,98
Sauce	0,50	0,92
Aglomerado	0,65	1,04

b) Absorción de agua (%)

Material	Testigo		Tratado	
	<u>24 hs.</u>	<u>48 hs.</u>	<u>24 hs.</u>	<u>48 hs.</u>
Alamo	86,66	102,66	8,64	12,05
Pino	32,52	43,15	2,25	3,41
Sauce	59,51	82,18	8,53	11,29
Aglomerado	<u>1 h.</u>	<u>24 hs.</u>	<u>1 h.</u>	<u>24 hs.</u>
	69,70	86,97	1,46	3,83

c) Pérdida por abrasión (%)

Material	Testigo	Tratado
Alamo	50,98	6,38
Pino	23,93	6,06
Sauce	44,44	6,46
Aglomerado	34,95	8,62

d) Penetración al disparo (mm) Cal.22, LR.HV, disparada a 5 metros sobre probetas de 25 mm. de espesor.

Material	Testigo	Tratado
Alamo	25	3,5
Pino	25	1,0
Sauce	25	3,0
Aglomerado	25	5,0

e) Dureza Janka (Kg/cm²)

Material	Testigo	Tratado
Alamo	50	1.020
Pino	179	1.537
Sauce	100	1.121
Aglomerado	314	1.304

f) Compresión paralela a la fibra (Kg/cm²)

Material	Testigo	Tratado
Alamo	366,0	852,0
Pino	680,0	1.493,0
Sauce	411,5	975,6

g) Compresión perpendicular a la fibra (Kg/cm²)

Material	Testigo	Tratado
Alamo	Aplastamiento total	407
Pino	158	895
Sauce	Aplastamiento total	241

Los resultados demuestran que los materiales polímero-incluidos preparados a partir de maderas de álamo, pino, sauce y aglomerado como soporte y con metacrilato de metilo como monómero, poseen propiedades tecnológicas notablemente incrementadas con respecto a los materiales originales.

Estas características, obtenidas con maderas de baja calidad, sumadas a la excelente terminación que realza la natural calidez de las maderas, abre amplias posibilidades para la aplicación de este tipo de materiales.

1. J. Pahissa Campá, R.V.A. Gabarain y C. Tramontini, "Injerto de polímeros en diferentes tipos de maderas", Actas del Séptimo Congreso Forestal Mundial, Buenos Aires, octubre (1972).
2. W.E. Loos, R.E. Walters, J.A. Kent, "Impregnation of wood with vinyl Monomers" West, Virginia University, Morgantown, W. Va. 1965.
3. N.W. Desrosier y H.M. Rosenstock. Radiation technology. AVI Publishing Co., Inc. Westport, Conn. (1960).
4. H.D. Erickson y J.J. Balatinecz. (1960). Liquid flow paths into wood using Polymerization techniques-Douglas-fir and styrene. For. Prod. Jour. 14 (7): 293-99 (1964).
5. J.D. Roberts y M.C. Caserio. Basic principles of organic chemistry. W.A. Benjamin, Inc. New York, N.Y. (1964).

45.

ESTUDIO DE LA FACTIBILIDAD TECNICA - ECONOMICA DEL
ENDURECIMIENTO ARTIFICIAL DE MADERAS Y AGLOMERADOS.

J. Pahissa Campá, R. Gabarain, A. Narcy* y A. Alvarez**.

Es un fenómeno mundialmente conocido, la progresiva disminución de los recursos forestales de que dispone la humanidad.

Nuestro país está involucrado en este problema. El déficit de maderas ha obligado a la importación anual de más de 200 millones de dólares, cifra de por sí elocuente.

Es por ello que en los últimos años varios países, entre ellos el nuestro, han intensificado sus trabajos de investigación sobre materiales madera-polímero, para mejorar las resistencias mecánicas y las propiedades físicas de maderas blandas y aglomerados.

Para lograr los materiales madera-polímero, el proceso comprende de tres etapas. La primera es la desgasificación y consiste en evacuar la madera en un recipiente estanco hasta una presión de 5 mm de mercurio, a fin de eliminar el aire de los poros, para dejar espacio a ocupar con monómero. La segunda etapa es la impregnación, que se efectúa agregando monómero en cantidad suficiente para que la madera quede sumergida en él, adecuando las condiciones para obtener la incorporación óptima del mismo. La tercera etapa consiste en la irradiación con fotones gamma de una fuente de Co 60, con lo cual se produce la polimerización del monómero.

Una vez efectuados, en forma exhaustiva y satisfactoria los ensayos, con el objeto de determinar las características del material más apropiado, se decidió efectuar un estudio de factibilidad técnico-económico-

* Ducilo.

** Celulosa Argentina

ca para la obtención de estos materiales a nivel industrial, con el objeto de suplir en parte la importación de maderas.

El primer paso consistió en una investigación de mercado para definir cual era el rubro más importante de consumo. Dicho rubro resultó ser la madera para encofrado, de la cual en épocas normales de construcción se emplean más de 10 millones de metros cuadrados por año, lo cual representa más de un 40% del consumo total de maderas del país.

Seguidamente se estudió cual era el elemento más práctico para tal finalidad. Se llegó a la conclusión de que un tablero modular cumpliría satisfactoriamente con una parte importante de las necesidades de encofrado, por lo que se diseñó un tablero adecuado a tal fin.

Para dicho tablero se adaptó un producto de plaza que está constituido por un núcleo aglomerado obtenido por extrusión, aligerado por canalizaciones longitudinales (56 a 57 por metro) y enchapado en ambas caras, con un espesor total de 25 milímetros. En esta estructura "sandwich", la resistencia del producto final está confiada fundamentalmente a las chapas. El elemento aglomerado que vincula o hace de puente entre las dos chapas está destinado a la acción de transmitir por corte o resquebrajamiento los efectos de compresión en la cara superior y de tracción a la cara inferior.

El citado tablero fué ensayado con porcentajes variables de diversos sistemas monoméricos incluidos por irradiación, hasta lograr los requerimientos mecánicos y de reuso, como para tener un producto competitivo en el mercado nacional.

El diseño de aglomerado elegido permite asegurar impregnaciones homogéneas, dada la facilidad de impregnación del material. La impregnación de las chapas se realiza en el sentido transversal y aunque la permeabilidad en este sentido es mucho menor que en el longitudinal, dado el pequeño espesor de las chapas utilizadas, se obtuvo pleno éxito en la impregnación.

Para los ensayos de flexión se utilizaron probetas de 40 cm

de longitud con una luz entre apoyos que diera una relación adecuada con el espesor de la probeta, tendiente a reducir los efectos de deformación adicional por corte, que siempre vician los ensayos de flexión, sobre todo en tableros "sandwich".

En cada ensayo se determinó el límite de proporcionalidad, es decir, el momento en que el material deja de comportarse como un verdadero elástico. La carga máxima nos define en flexión el llamado módulo de rotura. En base a los resultados obtenidos en los ensayos sobre más de 300 probetas procesadas estadísticamente, con vistas inclusive a obtener tensiones admisibles para el cálculo de proyecto, se llega a las siguientes conclusiones:

- a) Si se compara este tablero con tablas comunes de Pino Brasil o Pino Paraná de una pulgada de espesor, posee aproximadamente la misma rigidez en flexión.
- b) Si lo comparamos con un tablero compensado fenólico de 19 mm de espesor de Abeto Douglas, elaborado según normas de las Asociaciones de Fabricantes Norteamericanos (consideramos para ello las tensiones de rotura, módulo de elasticidad y tensión admisible que ellos estipulan), el material aglomerado-polímero presenta ventajas del 35% con respecto a rigidez, carga de rotura y carga de servicio.

La repetibilidad de los resultados obtenidos a lo largo de la totalidad de los ensayos, permite trabajar con coeficientes de seguridad propios de otro tipo de materiales. Esto significa economía de material, reducción de sección o espesor y finalmente, reducción de costo de materia prima.

Además debe señalarse una condición muy importante, que es su resistencia a la acción del agua. El tablero aglomerado con resina ureica, como es el producto original, no resiste el contacto con el agua, puesto que, aunque no se desintegre inmediatamente, ensayado en condiciones de saturación de humedad, pierde todas las posibilidades de transmitir esfuerzos.

El tablero de aglomerado-polímero, después de inmersión continua durante 48 horas en el agua y ensayado tal como sale de la misma,

PLANTA DE 100000 m ³ /AÑO							
	TABLERO SIMIL OKAL + MMA + + PESTIRENO + IRRADIACION		MADERAS MISIONERAS + + MMA + PESTIRENO + IRRADIACION	LAUREL NEGRO	TIMBO COLORADO	MADEIRA LERJ	SOTA CABALLO
PRODUCTO BASE							
COSTO PROPORCIONAL							
LAMINAS	2mm x 2 m ² x 200 U\$S/m ²	0.80					
MADERA	21.4 mm x 1 m ² x 0.45 t/m ² x 10 U\$S/t	0.40	150 160 130 150 (108 p/m ²) x	0.72	0.68	1.00	0.82
RESINA UREICA	0.1 t/t x 0.45 t/m ² x 0.025 m ³ /t x 300 U\$S/t	0.337					
SERVICIOS Y VARIOS	ENERGIA, VAPOR, CERA, ETC.	0.18		0.10	0.10	0.10	0.10
FLETE A BS. AS.	0.014 t x 6 U\$S/t (DELTA-BS AS)	0.07	0.025 m ³ /t (0.60-0.42) (0.75-0.10) x 30 U\$S/t	0.45	0.31	0.56	0.52
TOTAL COSTO PROP. MADERA		11.787					
GASTOS FIJOS	PLANTA DE 800000 m ³ /AÑO INVERSION 8 MU\$S (ACTIVO FIJO)		ASERRADERO DE 1000 m ³ /8 hrs INVERSION 1000000 U\$S				
MANO DE OBRA	80 PERS X 3000 U\$S/P : 800000 m ³ /AÑO	0.30	30 PERS X 3000 U\$S/P : 250000 m ³ /AÑO	0.36	0.36	0.36	0.36
MANTENIMIENTO	5% DE INVERSION : 800000 m ³ /AÑO	0.375	5% DE INVERSION : 250000 m ³ /AÑO	0.20	0.20	0.20	0.20
GS. GRALES. Y ADMINIST.	50% DE MANO DE OBRA	0.15	50% DE MANO DE OBRA	0.18	0.18	0.18	0.18
AMORTIZACIONES	8% DE INVERSION : 800000 m ³ /AÑO	0.60	8% DE INVERSION : 250000 m ³ /AÑO	0.32	0.32	0.32	0.32
RETORNO S/CAPITAL	15% DE INVERSION : 800000 m ³ /AÑO	1.12	15% DE INVERSION : 250000 m ³ /AÑO	0.60	0.60	0.60	0.60
TOTAL GS. FIJOS MADERA		2.545					
TOTAL COSTO MADERA	APROX. IGUAL AL PR. VTA. OKAL	4.332	APROX. IGUAL AL PR. VTA. MAD. MIS.	2.93	2.75	3.32	3.10
IMPREGNACION							
COSTO PROPORCIONAL							
METIL METACRILATO	0.014 t x 0.6 t/t x 1200 U\$S/t	8.20	(0.015 x 0.04 - 0.011 x 0.67) 0.018 x 0.12 - 0.018 x 0.40 x 1200	7.20	8.84	4.56	10.58
POLIESTIRENO	0.014 t x 0.06 t/t x 1000 U\$S/t	0.68	(0.015 x 0.04 - 0.011 x 0.07) (0.018 x 0.02 - 0.018 x 0.05) x 1000	0.60	0.77	0.38	0.90
SERVICIOS Y VARIOS	ENERGIA, OTROS INSUMOS	0.20	ENERGIA, OTROS INSUMOS	0.20	0.20	0.20	0.20
TOTAL COSTO PROP. IMPREGNAC.		9.08		8.00	9.81	5.14	11.68
GASTOS FIJOS	PLANTA DE 100000 m ³ /AÑO INVERSION 200000 U\$S (ACTIVO FIJO)		PLANTA DE 100000 m ³ /AÑO INVERSION				
MANO DE OBRA	20 PERS X 3000 U\$S/P : 100000 m ³ /AÑO	0.60	IDEM. TABLEROS	0.60	0.60	0.60	0.60
MANTENIMIENTO	5% DE INVERSION : 100000 m ³ /AÑO	0.60		0.60	0.60	0.60	0.60
GS. GRALES. Y ADMINIST.	50% DE MANO DE OBRA	0.30		0.30	0.30	0.30	0.30
AMORTIZACIONES	8% DE INVERSION : 100000 m ³ /AÑO	0.96		0.96	0.96	0.96	0.96
RETORNO S/CAPITAL	15% DE INVERSION : 100000 m ³ /AÑO	1.80		1.80	1.80	1.80	1.80
TOTAL GS. FIJOS IMPREGNAC.		4.26		4.26	4.26	4.26	4.26
TOTAL COSTO IMPREGNAC.		13.34		12.26	14.07	9.40	15.94
TOTAL COSTO MAD. IMPREGNADA		17.672		15.19	16.82	12.72	19.04
IRRADIACION							
COSTO PROPORCIONAL							
SERVICIOS Y VARIOS	ENERGIA Y OTROS INSUMOS	0.10	ENERGIA, OTROS INSUMOS	0.10	0.10	0.10	0.10
TOTAL COSTO PROP. IRRADIAC.							
GASTOS FIJOS	PLANTA DE 100000 m ³ /AÑO INVERSION ACTIVO FIJO 900000 U\$S, C. TRAB. 500000 U\$S		PLANTA DE 100000 m ³ /AÑO INVERSION ACTIVO FIJO Y C. TRAB. IDEM. TABL.				
COBALTO	0.1 MCu/AÑO x 0.20 U\$S/Cu	0.20	IDEM. TABLEROS	0.20	0.20	0.20	0.20
MANO DE OBRA	20 PERS X 3000 U\$S/P : 100000 m ³ /AÑO	0.60		0.60	0.60	0.60	0.60
MANTENIMIENTO	3% S/ACTIVO FIJO : 100000 m ³ /AÑO	0.27		0.27	0.27	0.27	0.27
GS. GRALES. Y ADMINIST.	50% DE MANO DE OBRA	0.30		0.30	0.30	0.30	0.30
AMORTIZACIONES	8% DEL ACTIVO FIJO : 100000 m ³ /AÑO	0.72		0.72	0.72	0.72	0.72
RETORNO S/CAPITAL	15% INVERSION TOTAL : 100000 m ³ /AÑO	2.10		2.10	2.10	2.10	2.10
TOTAL GS. FIJOS IRRADIAC.		4.19		4.19	4.19	4.19	4.19
TOTAL COSTO IRRADIACION		4.29		4.29	4.29	4.29	4.29
TOTAL COSTO MAD. IRRADIADA		21.962		19.48	21.11	17.01	23.33

TABLA 1

mantiene exactamente las mismas propiedades que la pieza seca o con contenido normal de humedad.

En otra parte del trabajo se ensayaron maderas del bosque misionero. Tras las pruebas preliminares con doce especies, se seleccionaron para estudiar el timbó blanco, laurel negro, sota caballo y marmelero, de acuerdo a la abundancia relativa, junto con la respuesta al tratamiento.

Se repiten las mejoras de las propiedades mecánicas como módulo de elasticidad y límite elástico, pero además, se aprecia que, mientras las maderas testigo presentaban una gran dispersión de resultados en cualquiera de los tres parámetros, en las probetas tratadas el rango de variación era muy pequeño.

Una vez estudiados un número adecuado de especímenes de distintos lugares de los bosques misioneros, como para tener valores estadísticos, se puede llegar a niveles de tensión admisibles muy adecuados, gracias al tratamiento y por lo tanto reducir escuadrías, con las consiguientes reducciones de materia prima, peso, mano de obra y por ende economía en el costo.

La siguiente etapa fue la determinación del número de reusos, factor de primordial importancia para la evaluación económica.

Las pruebas efectuadas con estos materiales madera-polímero permitieron comprobar que resisten más de 30 reusos, sin perder las propiedades, lo que lo hace más adecuado para su empleo en encofrados, sobre todo teniendo en cuenta que la superficie no se daña en absoluto y que hasta el último reuso puede utilizarse para encofrado de cemento a la vista.

Sobre estas bases se iniciaron los estudios finales de factibilidad.

Se tomó como parámetro de partida para determinar la magnitud de la planta la cifra de 100.000 m² por año.

La primera parte fue el cálculo de una planta de producción

del aglomerado base.

La segunda, la evaluación de la impregnación con el sistema monomérico (metacrilato de metilo con 10% de poliestireno), de acuerdo a los porcentajes de absorción determinados.

Finalmente se consideró la polimerización por irradiación calculando una Planta de Irradiación de 1.000.000 Ci de Cobalto-60, necesaria para suministrar la dosis de polimerización de 2 Mrad al material tratado. (Ver Tabla 1).

Si bien el Pino Brasil de calidad, tiene excelentes propiedades, la especie que comunmente se comercializa en nuestro país no está en este nivel. Además, su escasez en plaza y su elevado costo obligó a los usuarios, a buscar sucedáneos. Uno de ellos fue el Pino insigne de propiedades inferiores a las del Pino Brasil, pero de menor precio.

De todas maneras, las tablas de madera no resisten más de tres o cuatro reusos, por lo que su costo final resulta muy elevado.

Estas circunstancias llevaron a la aparición en el mercado de los tableros fenólicos, que por su costo y número de reusos (8 a 10), serían los competidores más cercanos de los tableros de aglomerado-polímero incluido. (Figura 1).

El costo de 8 U\$S por m² del terciado fenólico es un valor artificial bajo, dada la escasez de ventas en el momento actual. Se considera que el precio lógico sería de 10 U\$S el m².

En la Tabla 2 se compara el precio de ambos materiales.

Tabla 2.

MATERIAL	MADERA-POLIMERO (producción 100.000m ² /año)			TERCIADO FENOLICO					
	22			8			10		
Precio/m ² (U\$S)									
Nº de Reusos	20	25	30	6	8	10	6	8	10
Precio/m ² .Reuso (U\$S)	1.10	0.88	0.73	1.33	1.00	0.80	1.66	1.25	1.00

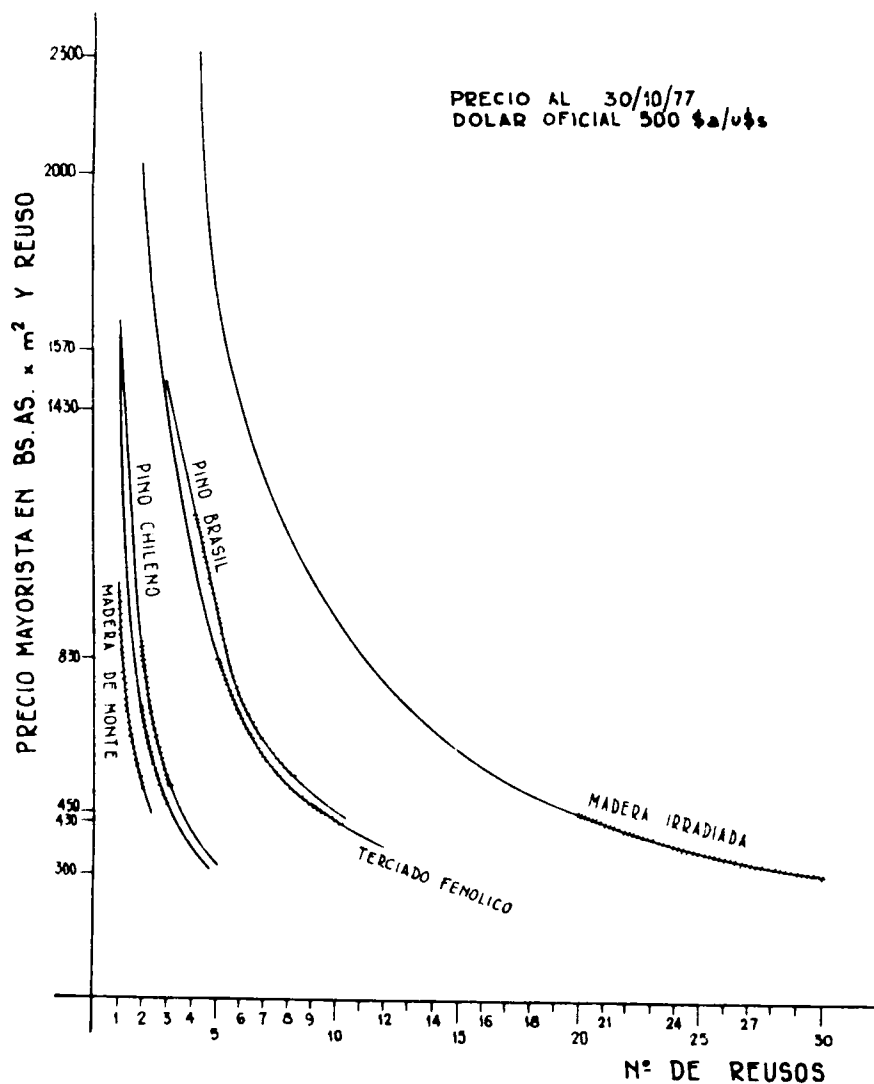


Figura 1.

El costo de 22 U\$S el m^2 puede bajarse a 18 U\$S si la producción se lleva a 100.000 m^2 /año a 300.000 m^2 /año pero dicha producción significaría lograr una penetración del producto del 30% en el mercado local de encofrado o destinar parte de la producción a exportación.

De todos modos teniendo en cuenta el interés de la Secretaría de Desarrollo Urbano y Vivienda, de impulsar la construcción en seco, los paneles de madera-polímero en 1 y 2 pulgadas de espesor podrían tener gran

interés para este tipo de construcción (dada la fina terminación, baja combustibilidad, impermeabilidad y resistencia mecánica) lo cual justificaría una producción mayor que 100.000 m²/año.

Además, pueden reducirse también los costos aumentando la compactación del núcleo original y disminuyendo el espesor del mismo (optimizando el diseño), con lo cual bajaría el consumo de monómero en un 10% lo que significaría un 8,5% de reducción total.

Respecto de las maderas misioneras, de las cuatro especies tratadas se ve en la Tabla 1 que tres de ellas resultan más económicas que el aglomerado.

De todo lo expuesto se concluye que los materiales madera-polímero resultan competitivos con los productos existentes en plaza y que pueden resultar una importante solución al grave problema de la escasez de maderas.

1. J. Pahissa Campá, R.V.A. Gabarain y C. Tramontini, "Fosibilidades de los materiales madera-polímero obtenidos por irradiación", Actas del XII Congreso Latinoamericano de Química, Quito, Ecuador, Septiembre (1976).
2. J.A. Rent, R.W. Winston, W.R. Boyle y L.W. Harmison-USAEC- Report TID-7643 (1962).
3. K.V. Ramanlingam, G.N. Werezak y J.N. Hodgins, Jour. Polymer Sci. Part. C N°2: 153-57 (NSA 17: 31807) (1963).
4. J.F. Siau, J.A. Meyer y C. Skaat-For Prod Jour 15, (4) 162-65 (1965).
5. V.S. Dept of Commerce-Office of Technical Service Rpt AD-601493 (1964).

APENDICE

PERSONAL DEL DEPARTAMENTO "QUIMICA DE REACTORES"

A.- Investigadores

BARBERO, J.A.

BLESA, M.A. (Jefe de División "Control Químico")

CORTI, H.R.

CROVETTO, R.

FERNANDEZ PRINI, P.J. (Jefe de División "Fisicoquímica de Mod-
rador y Refrigerante")

GABARAIN, R.V.

GOLDSCHMIDT, A.E.

GROSSO, R.J.

HERSCOVICH DE PAHISSA, M.

ISAURRALDE, H.S.

KRIKSCIKAS DE BLANCO, E.

LESK, J.H.

LIBERMAN, S.J.

MAROTO, A.J.G. (Jefe de Departamento)

MOURE, J.A.

PAHISSA CAMPA, J. (Jefe de División "Química Bajo Radiación")

PASSAGGIO, S.I.

REGAZZONI, A.E.

ROZENBERG DE PATTIN, C.

SUÑER, A.A. *

B.- Investigadores Asociados

JAPAS, M.L.

* Fallecido

C.- Investigadores Visitantes

BATES, R. University of Florida-EE.UU.
GOEL, R. University of Guelph-Ontario-CANADA
HILLS, G. The University, Southampton-INGLATERRA
MATIJEVIC, E. Clarkson College of Technology-EE.UU.
METZNER, W. Kraftwerk Union-Erlangen-ALEMANIA OCCIDENTAL
SCHWOCHAU, C. Kernforschungsanstalt Juich-ALEMANIA OCCIDENTAL
WALKER, R.C. Johns Hopkins-EE.UU.

D.- Becarios

GENTILI, N.S.

E.- Técnicos

FILLERIN, A.
HELZEL GARCIA, L.J.
RIESGO, J.G.
TRAMONTINI, L.C.

F.- Técnico Asociado

GILARDONI, B.A.

G.- Asistente de Laboratorio

KRUGER, G.M.

H.- Secretaria

STEINER, S.E.

PUBLICACIONES DEL DEPARTAMENTO "QUIMICA DE REACTORES"

A.- Trabajos publicados o aceptados durante el período 1976-1978.

- Epoxi Coal Tar Films: Membrane Properties and Film Deterioration.
R. Fernández Prini y H. Corti.
J. of Coating Technology, 49, 62 (1977).
- Effect of Polyelectrolytes upon the Kinetics of Ionic Reactions.
E. Baumgartner y R. Fernández Prini.
Polyelectrolytes, ed.D. Klempner, K.C. Frisch y A.V. Patris.
Technomic Publ.Co. (1976).
- The Influence of Ligand-Water Interactions on the Aquation of
Pentacyano (satured amine)ferrate (II) Ions.
N.E. Katz, P.J. Aymonino, M.A. Blesa y J.A. Olabe.
Inorg.Chem., 17, 556 (1978).
- Kinetics of Substitution of Pyrazine Mono-N-Oxide and Isoniazid
Aquopentammineruthenium (II).
M.C. Geldstein y M.A. Blesa.
J. Inorg. & Nuclear Chem., 39, 1641 (1977).
- Solute Water Interactions in The Aquation of Isonicotinohydrazide
and Nicotinic Acid Complexes of Pentacyanoferrate (II).
M.A. Blesa, I. Funai, P.J. Morando y J.A. Olabe.
J.Chem.Soc., Dalton Trans., 2092 (1977).
- Solvation Effects on the Kinetics of Diamine Exchange in Pentacyano-
(α - ω diamine)ferrate (II) Complexes.
N.E. Katz, M.A. Blesa, J.A. Olabe y P.J. Aymonino.
J.Chem.Soc., Dalton Trans. (en prensa).
- Permeability of Epoxi Coal Tar Films.
H. Corti, G. Baró, R. Fernández Prini y A.J.G. Maroto.
J.Oil and Colour Chem.Assoc., 61, 75 (1978).
- Effect of Polyelectrolytes on the Kinetics of Ionic Reactions.Part.5.
Decomposition of 2-4 Dinitrophenylphosphate in PolycationSolutions.
R. Fernández Prini, E. Baumgartner y D. Turyn.
J.C.S. Faraday I, 74, 1196 (1978).
- Interacciones entre Macroiones e Iones Móviles en Solución: Efecto
de Polielectrolito.
E. Baumgartner y R. Fernández Prini.
An.Asoc.Quím.Arg., 64, 1 (1976).

- "Preparation and Properties of Trisodium Pentacyano (isonicotino-hidrazide)ferrate (II) Hexahydrate and the Kinetics of its Substitution Reactions".
M.A. Blesa, I. Funai, P.J. Morando, J.A. Olabe, P.J. Aymonino y G. Ellenrieder .
J.Chem.Soc. Dalton Trans., 845 (1977).
- Mossbauer Study of the Behaviour of Synthetic Corrosion Products of Nuclear Power Plants.
M.A. Blesa, A.J.G. Maroto, S.I. Passaggio, F. Labenski y C. Saragovi-Badler.
Radiation Research, 11, 321 (1978).
- Effect of Polyelectrolytes upon the Kinetics of Ionic Reactions. Part 6. Some General Aspects.
R. Fernández Prini.
J.C.S. Faraday I, 74, 2460 (1978).
- Kinetics of Formation and Stability Constants of Aminopentacyano-ferrate (II) Complexes.
N.E. Katz, M.A. Blesa, J.A. Olabe y P.J. Aymonino.
Inorg.,Chim.Acta 27, L65 (1978).
- Química en Reactores Nucleares.
A.J.G. Maroto.
C.I.E.N. y C.N.E.A. (OEA) AC-51/78.
- Critical Curves of Binary Mixtures of Ammonia with Ethylene and Propylene.
R. Crovetto y H. Lentz.
High Temp. High Pressures, 9, 567 (1977).
- Electrochemical Testing of the Protective Power of Zinc Rich Paints.
R. Fernández Prini y S. Kapusta.
J. Oil and Colour Assoc., (en prensa).
- Un Método Colorimétrico Para Valoración de Isoniacida.
P.J. Morando y M.A. Blesa.
Anales Asoc. Quím. Arg. (en prensa).
- The Crystal and Molecular Structure of Strontium Nitroprusside Dihydrate.
P.J. Aymonino, J.H. Lesk y E.L. Varetti.
Acta Crystallographyca B34, 2673 (1978).

B.- Trabajos Presentados a Congresos

Congreso Latinoamericano de Química, Quito, Ecuador, Setiembre 1976.

- Polimerización por Radiación de Diversos Sistemas Monoméricos en Hormigones livianos.
R. Gabarain y J. Pahissa Campá.
- Posibilidades de los Materiales Madera-Polímero Obtenidos por Irradiación.
J. Pahissa Campá, R. Gabarain y L.C. Tramontini.

5º Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Embalse. Río Tercero, Córdoba, Octubre 1976.

- Estudios de Permeabilidad en Membranas y Pinturas Protectivas.
G.B. Baró, A.J.G. Maroto, R. Fernández Prini y H. Corti.
- Control Químico de los Generadores de vapor de la Central Nuclear en Atucha.
A.A. Suñer, H. Isaurralde, R.J. Grosso, J.A. Moure y A.J.G. Maroto.
- Consideraciones sobre la Radiólisis del Agua Pesada en la Central Nuclear en Atucha.
J. Pahissa Campá, M.H. de Pahissa y R.V.A. Gabarain.
- Determinación de Nitrógeno y Oxígeno en Helio por Cromatografía Gaseosa.
A.T. Campello, L.C. Tramontini y J. Pahissa Campá.

Primera Reunión Nacional sobre la Tecnología de la Madera para la Construcción de Viviendas, Corrientes, Abril 1977.

- Posibilidades de los Materiales Madera-Polímero en la Construcción de Viviendas y Urbanismo.
J. Pahissa Campá y R. Gabarain.

Congreso Argentino de Vialidad y Tránsito, Buenos Aires, Mayo 1977.

- Informe Progresivo del Estudio Sobre el Material Hormigón-Polímero Obtenido por Irradiación.
J. Pahissa Campá y R. Gabarain.

XVIII International Conference on Coordination Chemistry, San Pablo, Brasil, Julio 1977.

- Ligand Water Interaction Effects on the Kinetics of Amine Release from

Pentacyanoaminoferrate (II) Complexes.
N.E. Katz, P.J. Aymonino, M.A. Blesa y J.A. Olabe.

III Reunión Latinoamericana de Electroquímica y Corrosión, La Plata
Setiembre 1977.

- Propiedades Electroquímicas de Recubrimientos de Epoxi Bituminoso y su Poder Protector.
H. Corti y R. Fernández Prini.
- Transporte de Electrolito en Membranas de Poliestirensulfonato-policloruro de Vinilo.
H. Corti, A. Pirosky y R. Fernández Prini.
- Ensayo Electroquímico Acelerado del Poder Protector de Pinturas Ricas en Zinc.
R. Fernández Prini y S. Kapusta.
- Influencia del Medio en la Estabilidad de Coloides. Alcances de la Teoría DVLO en Sistemas Monodispersos.
R. Fernández Prini, S. Liberman y A.J.G. Maroto.

Tercera Reunión Sobre Tecnología del Hormigón, (Asoc.Arg.Tecnol.)
Concordia, Entre Ríos, Noviembre 1977.

- Hormigón-Polímero Obtenido por Irradiación.
J. Pahissa Campá, R. Gabarain y M.H. de Pahissa.

Asociación Latinoamericana de Sociedades de Biología y Medicina Nuclear, Buenos Aires, Noviembre 1977.

- Isótopos Estables.
M.H. de Pahissa.

VI Reunión de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Alta Gracia, Córdoba, Noviembre 1977.

- Estudio del Comportamiento de los Filtros Mecánicos del Circuito Primario de la Central Nuclear en Atucha.
M.A. Blesa, E. Díaz, R. Fernández Prini, A.J.G. Maroto, F.M. Roumigiere y R.A. Sainz.
- Estudio sobre los Productos de Corrosión del Circuito Primario de la Central Nuclear en Atucha. Parte I: Caracterización.
M.A. Blesa, R. Fernández Prini, L.J. Helzel García, A.J.G. Maroto, F.M. Roumigiere y R.A. Sainz.

- Estudio sobre los Productos de Corrosión del Circuito Primario de la Central Nuclear en Atucha. Parte II: Comportamiento en Arranque y Parada de la C.N.A.
R. Fernández Prini, S. Liberman, A.J.G. Maroto, F.M. Roumigiére y R.A. Sainz.
- Caracterización de Productos de Corrosión Sintéticos por Espectroscopía Mossbauer.
M.A. Blesa, A.J.G. Maroto, S.I. Passaggio, F. Labenski y C. Saragovi-Badler.
- Estudio de Factibilidad Técnico-Económico para el Endurecimiento Artificial de Maderas y Aglomerados.
J. Pahissa Campá, R. Gabarain, A. Narcy y A. Alvarez.
- Comportamiento del Plástico Utilizado como Aglutinante en el Almacenamiento de los Desechos Radiactivos de la Central Nuclear en Atucha.
M.H. de Pahissa, R. Gabarain, C. Tramontini y F. Roumigiére.
- Determinación del Aislante Adecuado para las Cámaras de Ionización del Reactor Peruano de Potencia Cero (RP-0).
J. Pahissa Campá, M.H. de Pahissa, C. Tramontini y G. Salas.

VI Reunión Sociedad Argentina de Biofísica, La Plata, Diciembre 1977.

- Modificaciones de la Velocidad de Reacción de Sustratos Iónicos por Presencia de Macroiones.
R. Fernández Prini.

XIV Sesiones Químicas Argentinas, Santa Fé, Julio 1978.

- Cinética de Formación y Reacciones del Ión $(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O})^{3-}$ en soluciones acuosas.
E.B. Borghi, P.J. Aymonino, M.A. Blesa y J.A. Olabe.

XIX International Conference on Coordination Chemistry, Praga, Checoslovaquia, Setiembre 1978.

- The Mechanism of the Reactions of Pentacyanonitrosylferrate (II) with Ammonia and Ethylenediamine.
N.E. Katz, M.A. Blesa, J.A. Olabe y P.J. Aymonino.

Primera Reunión Argentina de Fisicoquímica, La Plata, Setiembre 1978.

- Efectos Electrostáticos de Polielectrolitos sobre la Velocidad de Reacciones Iónicas.
E. Baumgartner, A.J.G. Maroto y R. Fernández Prini.
- Estudio Electroquímico de Suspensiones de Oxidos.I. Dióxido de Uranio en Alcoholes.
M. Villegas, A.E. Regazzoni, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto.
- Cinética de Sustitución de Diaminas en Pentacyano (α - ω diamina)fertrato (II).
S. del V. Alonso, M.A. Martínez, N.E. Katz, M.A. Blesa, J.A. Olabe y P.J. Aymonino.
- Equilibrio de Fases en la Zona Crítica de Mezclas Binarias Amoníaco con Etileno y Propileno
R. Crovetto y H. Lentz.
- Equilibrio Líquido Vapor del Sistema Metanol-Agua-Glicerina.
R. Crovetto y E.O. Timmermann.
- Isoterma de sorción de Resinas de Intercambio con mezclas de vapor de Metanol-Agua.
R. Crovetto y E.O. Timmermann.

VII Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, San Rafael, Mendoza, Noviembre 1978.

- Control de Productos de Degradación de Resinas en el Circuito Primario de Centrales Nucleares.
A.A. Suñer, H.S. Isaurralde, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto.
- Estudio de los Depósitos de los Sellos de las Bombas Principales (QF) del Circuito Primario de la Central Nuclear en Atucha.
L.J. Helzel García, A.A. Klekl, M.A. Blesa, J.G. Riesgo, F. Roumigiere y J. Magallanes.
- Deposición de las Partículas de Oxidos Metálicos sobre Superficies. Modelo de Interacciones de Dobles Capas Eléctricas.
S.I. Passaggio, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto.
- Determinación de la Concentración Absoluta de "Crud" en el Circuito Primario de la Central Nuclear en Atucha.
L.J. Helzel García, J.G. Riesgo, J.A. Barbero, M.A. Blesa, R. Fernández Prini y A.J.G. Maroto.
- Disolución de Oxidos de Hierro. Parte I. Disolución de Magnetita con Acido Tioglicólico.
H.S. Isaurralde, M.A. Blesa y A.J.G. Maroto.

- Estudio Comparativo Sobre Polvos de UO_2 .
H. Alzabet, J.A. Barbero, A. Glachstein, M. Villegas y O. Cristallini.
- Determinación del Perfil Relativo de Quemado de los Elementos Combustibles de la Central Nuclear en Atucha.
J. Pahissa Campá, R. Gabarain, L.C. Tramontini, A.E. Goldschmidt y N. Pieroni.
- Dosimetría Química de Neutrones Térmicos.
J. Pahissa Campá, M.H. de Pahissa, A.E. Goldschmidt y R. Gabarain.
- Investigación de los Radicales Libres Inducidos por Radiación en el Polietileno.
M.H. de Pahissa, L.C. Tramontini y L.C. Ferraro.
- Estudio Experimental del Efecto de Amoníaco en el Tratamiento de Bajo Fosfato.
E.K. de Blanco, R. Fernández Prini, A.J.G. Maroto y C.R. de Pattin.
- Estudio Químico y Termodinámico del Sistema Secundario del Reactor RA-3.
R. Fernández Prini, A. Lapadula, S.J. Liberman, A.J.G. Maroto, J.A. Moure y D. Parkansky.

C.- Patentes

- Procedimiento para la Eliminación de Productos de Fisión de Soluciones de Uranio Irradiado.
G. Dupetit, G. Flegenheimer, F. Kaufman, A.J.G. Maroto y C. Peluffo.
Patente Argentina de Invención N°210.195.

D.- Publicaciones Internas

- Método para la Determinación de Circonio en agua pesada del Centro Nuclear en Atucha.
A.J.G. Maroto y H. Isaurralde.
CNEA QRC 1/76.
- Sistema Sodio-Fosfato-Amoníaco.
A.J.G. Maroto, H. Isaurralde, J.A. Moure, A.A. Suñer y R.J. Grosso.
CNEA QRC 2/76.
- Influencia de Parámetros Operacionales en el Comportamiento de los Filtros del Circuito Primario de la Central Nuclear en Atucha.
M.A. Blesa, E. Díaz, R. Fernández Prini, A.J.G. Maroto, F.M. Roumigiére y R.A. Sainz.
CNEA (en prensa).

- Solubilidad de Gases Nobles en Agua.
R. Crovetto y R. Fernández Prini.
CNEA (en prensa).
- Efecto del Amoníaco Sobre el Control del Tratamiento Químico de Bajo Fosfato en Circuitos Secundarios de Generadores de Vapor.
E.K. de Blanco, R. Fernández Prini y C.R. de Pattin.
IN-QR-C4 (Julio 1978).

