

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1982

00.82.03
(03.82.00)

PQ/Q/2

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION DE INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA DE PROCESOS QUIMICOS

Departamento de Química

INFORME ANUAL EJERCICIO 1981

FEBRERO 1982

DIRECCION INVESTIGACION Y DESARROLLO
GERENCIA PROCESOS QUIMICOS
DEPARTAMENTO QUIMICA

INFORME ANUAL EJERCICIO 1981

Febrero 1982

I N D I C E

Pág.

INTRODUCCION	1
JEFATURA DEPARTAMENTO QUIMICA	3
1. PERSONAL	3
2. ORGANIZACION FUNCIONAL DEL DEPARTAMENTO	4
3. MOVIMIENTO DEL PERSONAL	6
4. SERVICIOS Y DESARROLLOS	6
5. COMISION DE AVANCE	8
6. COMISION EDIFICIO PARA SEDE GERENCIAL Y DEPARTAMENTO QUIMICA	10
TALLER DEL VIDRIO	12
1. PERSONAL	12
2. SERVICIOS REALIZADOS	13
DIVISION QUIMICA ANALITICA	15
1. PERSONAL	16
2. SERVICIOS Y DESARROLLO	16
SECCION ESPECTROMETRIA DE MASAS	23
1. PERSONAL	23
2. ESPECTROMETRIA DE MASAS POR TERMOIONIZACION	24
3. ESPECTROMETRIA DE MASAS POR CHISPA DE RADIO- FRECUENCIA PULSADA	27
4. REPARACION, MANTENIMIENTO Y DESARROLLO DE EQUIPOS	29
5. PUBLICACIONES, PRESENTACIONES A CONGRESOS E INFORMES	32
SECCION ANALISIS GENERALES "A"	34
1. PERSONAL	34
2. DETERMINACION DE URANIO EN MUESTRAS ORGANICAS	35
3. DETERMINACION DE URANIO EN ALUMINIUROS	36
4. ANALISIS DE SILICIURO DE URANIO	36
5. DETERMINACION DE URANIO EN PRESENCIA DE SULFATO	37

6. DETERMINACION DE ACIDEZ LIBRE EN MUESTRAS CONTENIENDO SALES HIDROLIZABLES	38
7. SERVICIOS	38
8. OTRAS ACTIVIDADES	39
SECCION ANALISIS GENERALES "B"	41
1. PERSONAL	41
2. INSTALACION Y PUESTA A PUNTO DEL EQUIPO LECO PARA LA DETERMINACION SIMULTANEA DE CARBONO Y AZUFRE	42
3. INSTALACION Y PUESTA A PUNTO DEL EQUIPO ORION PARA LA DETERMINACION DE SULFURO DE HIDROGENO DISUELTO EN CORRIENTES LIQUIDAS EN LINEA DE PLANTA	42
4. ESTUDIO SOBRE LA ELIMINACION DE LA INTERFEREN- CIA QUE INTRODUCE LA PRESENCIA DE SULFURO DE HIDROGENO EN EL ANALISIS ISOTOPICO (RELACION D/H) EN FASE LIQUIDA	42
5. DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE DEUTERIO EN FASE LIQUIDA EN CONCENTRACIONES INFERIORES A 1000 ppm	43
6. ADAPTACION DE UNA MARCHA SISTEMATICA PARA EL ANALISIS DE SULFHIDRATO DE SODIO COMERCIAL PARA SER USADA EN LA PLANTA GENERADORA DE SULFURO DE HIDROGENO	43
7. ESTUDIO DE LA SEPARACION ANALITICA DE CIRCONIO Y HAFNIO POR COLUMNA CROMATOGRAFICA	44
8. PUESTA A PUNTO DE UN METODO DE DETERMINACION DE SULFURO EN EFLUENTES DE PLANTAS INDUSTRIALES	45
9. DESARROLLO DE UN METODO PARA DETERMINAR BORO EN CIRCONIO Y ZIRCALOY EN TENORES MENORES DE 0,5 ppm	46
10. SERVICIO ANALITICO	46
11. OTRAS ACTIVIDADES	47

SECCION ESPECTROMETRIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X	49
1. PERSONAL	49
2. ADAPTACION DEL PROGRAMA DE COMPUTACION NRL-XRF	50
3. ESTUDIO Y APLICACION DEL PROGRAMA DE PARAMETROS FUNDAMENTALES	51
3.1. Mezclas binarias de óxidos de uranio y hierro	51
3.2. Mezclas binarias de óxidos de hafnio y circonio	52
3.3. Mezclas ternarias y multielementos	53
3.4. Determinación de óxidos en productos de corrosión	55
4. APLICACION DE DIFERENTES METODOS DE DETERMINACION DEL "TIEMPO MUERTO" EN SISTEMAS DETECTORES DE RADIACIONES	57
5. ESTUDIO DE LA DETERMINACION DE CIRCONIO EN MEDIOS ACIDO-ACUOSO Y ORGANICO (TRIOCTILAMINA)	58
5.1. Medios líquidos acuosos	58
5.2. Medios líquidos orgánicos	60
6. EVALUACION COMPARATIVA DE DIVERSOS METODOS DE DETERMINACION DE NIOBIO EN ALEACIONES CIRCONIO-NIOBIO	61
8. OTRAS ACTIVIDADES	64
SECCION ESPECTROSCOPIA OPTICA	66
1. PERSONAL	66
2. ESPECTROGRAFIA	67
2.1. Estudio de un método espectrográfico utilizando atmósfera controlada para la determinación de lantánidos, itrio y escandio en minerales	67
2.2. Determinación de impurezas en magnesio	68
3. ABSORCION ATOMICA	70
3.1. Aplicaciones de la técnica de nebulización pulsada	70
3.2. Determinación de microcantidades de mercurio por absorción atómica en vapor frío	72

3.3. Determinación de componentes menores en aceros	73
4. SERVICIO ANALITICO	75
5. OTRAS ACTIVIDADES	75
5.1. Instalación del nuevo laboratorio de absorción atómica	75
5.2. Asesoramiento al Proyecto PPFECN-A	76
5.3. Convenio con la Universidad de Carleton	76
6. INFORMES	77
SECCION ELECTROQUIMICA	79
1. PERSONAL	79
2. DESARROLLO DE UN METODO COULOMBIMETRICO A POTENCIAL CONTROLADO PARA LA DETERMINACION PRECISA DE URANIO	80
3. DESARROLLO DE UNA TECNICA PARA DETERMINAR AZUFRE ELEMENTAL UTILIZANDO SU PODER CATALITICO	83
4. DESARROLLO DE UN METODO ELECTROQUIMICO PARA LA SEPARACION Y RECUPERACION DE ELEMENTOS RADIOACTIVOS (U, Pu, PF) DE SOLUCIONES RESIDUALES DE PLANTA	85
5. ESTUDIO DEL MECANISMO DE REACCION DE UN COMPLEJO MEDIANTE SIMULACION DIGITAL	85
6. ESTUDIO DE LA REDUCCION DEL COMPLEJO $K[Fe(CN)_4(NH_2)_2C_6H_4]$ (tetracianoortofenilendiamina) SOBRE ELECTRODO DE PLATINO	86
7. DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE DISOCIACION DE UN COMPLEJO POR LA TECNICA DE POLAROGRAFIA DE PULSO DIFERENCIAL	87
8. SERVICIOS	87
9. PUBLICACIONES	88
SECCION QUIMICA ANALITICA EN MEDIOS ACTIVOS	89
1. PERSONAL	89
2. DETERMINACION ESPECTROFOROMETRICA DE NIQUEL EN PRESENCIA DE ALTAS CONCENTRACIONES DE URANIO Y HIERRO	90
3. DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE MICROCANTIDADES DE URANIO	90

4. DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA (MODIFICADA) DE URANIO CON DIBENZOILMETANO (DBM)	91
5. DETERMINACION DE FOSFATO DE TRI-N-BUTILO EN BAJAS CONCENTRACIONES POR ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA CON ATOMIZACION ELECTROTERMICA Y LAMPARA DE DESCARGA DE FOSFORO SIN ELECTRODOS	91
6. DETERMINACION COULOMBIMETRICA DE URANIO	92
7. DETERMINACION SIMULTANEA Y RAPIDA DE HIERRO Y COBRE POR COULOMBIMETRIA A POTENCIAL CONTROLADO	92
8. COULOMBIMETRIA PREDICTIVA DE HIERRO	93
9. DETERMINACION SIMULTANEA DE ALUMINIO Y ACIDEZ LIBRE POR POTENCIOMETRIA ACIDO-BASE	93
10. DETERMINACION SIMULTANEA DE URANIO Y ACIDEZ LIBRE POR POTENCIOMETRIA ACIDO-BASE	94
11. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE UNA PIPETA TELECOMANDADA	95
12. CONFECCION DE PROGRAMAS DE CALCULO EN IDIOMA BASIC	95
13. PUESTA EN MARCHA Y OPERACION DE INSTRUMENTACION ANALITICA	96
14. SEPARACION DE MICROCANTIDADES DE URANIO POR CROMATOGRAFIA DE EXTRACCION EN COLUMNAS CAPILARES	96
15. DETERMINACION DIRECTA DE FLUORURO EN SOLUCIONES DE NITRATO DE URANILO	97
16. SEPARACION Y DETERMINACION DE ppG DE URANIO	97
17. SISTEMA DE BUSQUEDA BIBLIOGRAFICA COMPUTARIZADO	98
18. CURSOS DE CAPACITACION Y CONFERENCIAS	98
19. SERVICIO ANALITICO	100
20. PUBLICACIONES E INFORMES	100
METODOS ESTADISTICOS	101
1. PERSONAL	101
2. ENCUESTA GENERAL PARA REALIZAR EVALUACION DE METODOS ESTADISTICOS	102

3. ESTUDIO DE LA PRECISION Y EXACTITUD PARA ENSAYOS ENTRE LABORATORIOS	102
4. REPRESENTACIONES GRAFICAS PARA LA PRESENTACION DE RESULTADOS	103
5. OTRAS ACTIVIDADES	103
6. PUBLICACIONES	103
DIVISION FISICOQUIMICA	104
1. PERSONAL	105
2. SECCION FISICOQUIMICA DE INTERFASES	106
2.1. Reubicación del LECS en la cabina metálica trans- portable	106
2.2. Tratamientos mecánicos y térmicos en el circuito de gas del LECS	106
2.3. Soplador tipo "Roots"	108
2.3.1. Sellos blandos	108
2.3.2. Sellos mecánicos	110
2.3.3. Caja de seguridad	110
2.4. Recirculación de agua en el recipiente de opera- ción	111
2.5. Cálculo del torque aplicado para apretar espárra- gos de acero inoxidable	111
2.6. Equipos de filtros de aire	111
3. SECCION DESARROLLOS EXPERIMENTALES .	112
3.1. Oxidación de sulfuro de hidrógeno	112
3.2. Retención de radioiodo en efluentes gaseosos por sorbentes sólidos	113
3.2.1. Retención de iodo molecular	113
3.2.2. Retención de iodo orgánico	114
3.3. Estudio de distribución de TBP entre solución de ácido nítrico y solvente	114
3.4. Eliminación de sulfuro de hidrógeno en efluentes líquidos	114

3.5. Retención de sulfuro de hidrógeno en efluentes gaseosos por sorbentes sólidos	115
3.6. Estudio de métodos para la determinación de tensión superficial como parte de un estudio general sobre formación de espumas en el sistema H_2S/H_2O	116
3.7. Conductividad de soluciones de sulfuro de hidrógeno	117
3.8. Análisis de hexafluoruro de azufre	117
4. SECCION FISICOQUIMICA DE SUPERFICIES	118
4.1. Determinación de procedimientos adecuados de pasivación del acero al carbono	118
4.2. Medición del flujo de hidrógeno permeado a través de aceros expuestos a H_2S/H_2O y determinación de la relación existente entre este parámetro y la velocidad instantánea de corrosión	120
4.3. Medición del coeficiente de difusión de hidrógeno en aceros	121
4.4. Relleno para una columna de destilación de D_2O	124
4.5. Servicios prestados a otros sectores de la casa	125
5. OTRAS ACTIVIDADES DE LA DIVISION FISICOQUIMICA	126
5.1. Apoyo a Proyectos Agua pesada	126
5.1.1. Determinación de concentración de agua pesada por espectrometría infrarroja	126
5.1.2. Determinación de concentración de agua pesada por densidad	127
5.1.3. Determinación de impurezas en sulfuro de hidrógeno por cromatografía gaseosa	128
5.1.4. Determinación de sulfuro de hidrógeno en efluentes de la PEAP	128
5.1.5. Muestreadores de la PEAP	129
5.1.6. Gestiones de compra de un soplador centrífugo	130

5.2. Retención de Kriptón 85	130
5.3. Estudio de patentes	130
5.4. Apoyo técnico	131
6. PUBLICACIONES	132
DIVISION QUIMICA INORGANICA	134
1. PERSONAL	135
2. OBTENCION DE MAGNESIO POR VIA ELECTROLITICA	136
3. OBTENCION DE CIRCONIO POR ELECTROLISIS DE SALES FUNDIDAS	144
4. ESTUDIOS DE INTERCAMBIO IONICO	148
5. TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE TUBOS DE ZIRCALOY PARA LA PLANTA PILOTO FABRICA DE ALEACIONES ESPECIALES	152
6. ACTIVIDADES EN LA PLANTA PILOTO ESPONJA DE CIRCONIO	153
6.1. Tareas de laboratorio	153
6.2. Operación de la Planta Piloto	156
6.3. Desarrollos en la Planta Piloto	156
6.3.1. Cristalizadores	157
6.3.2. Reacción de cloración en lecho fluido	157
6.3.3. Reducción por magnesiotermia	158
6.4. Ampliación de la capacidad instalada de Planta Piloto	159
7. PURIFICACION DE CIRCONIO	160

INTRODUCCION

Esta somera descripción de las tareas desarrolladas por el personal de los distintos grupos de trabajo del Departamento Química tiene por finalidad dar una indicación de los diversos campos que abarca y con los ejemplos concretos de las actividades ya ejecutadas, facilitar que los distintos sectores de la CNEA lleguen a optimizar la utilización de los recursos disponibles en este Departamento y posibiliten al mismo tiempo nuestra adecuación a las siempre crecientes necesidades futuras.

Otro fin importante es pasar revista a todo lo ya hecho, evaluando sus méritos y falencias y procurando alcanzar el mejor desempeño del complejo conjunto de este Departamento.

Aún cuando la enunciación detallada de los trabajos no se encuentra en este informe, sino en los trabajos y publicaciones que se citan en el texto, la información que se incluye tiene la intención de ser suficiente para que aquellos interesados en los temas tratados adquieran una idea general de sus contenidos y de sus grados de avance y puedan requerir a los autores mayores datos o colaboración en tareas afines.

Estos propósitos están en clara concordancia con la meta de servicio y apoyo, sustentada en una sólida base de desarrollo e investigación, que es la fundamentación de las actividades de este Departamento, concretadas desde hace muchos años en un intenso trabajo de análisis químico, y en numerosos desarrollos y estudios especiales en el campo de la química analítica, fisicoquímica y química inorgánica de los procesos químicos que se aplican en la CNEA.

La descripción de actividades se ha dividido en 4 partes:

1) tareas de interés común que se han centralizado en la oficina de la Jefatura del Departamento, 2) División Química Analítica, cuyas tareas se han separado en las 7 secciones que la forman, 3) División Fisicoquímica, formada por 3 secciones y 4) División Química Inorgánica.

En cada caso se da primero una nómina de profesionales, técnicos y auxiliares que actuaron en este período, luego la información de cada tarea por separado con la indicación de sus autores (entendiéndose que es tarea conjunta de toda la sección cuando no se los cita) y luego la lista de informes o publicaciones efectuadas.

Finalmente, cabe señalar que nuestra labor, como la mayoría de las acciones orgánicas, se ha visto favorecida también por el apoyo y colaboración de otros grupos de trabajo y en especial por aquellos que fueron los principales destinatarios de sus resultados. Es por ello una satisfacción agradecer la cooperación de todos los que han contribuido a los logros obtenidos por el Departamento Química

Marcelo A. Molinari

JEFATURA DEPARTAMENTO QUIMICA

1. PERSONAL

A-3 Dra. Raquel H. ZUCAL Jefe Departamento hasta 4-III-81,

Adscripta a la Gerencia Procesos Químicos

A-4 Dr. Marcelo A. MOLINARI Jefe Departamento desde 4-III-81

A-5 Dr. Moisés BOTBOL, Asesor

A-5 Dr. Rubén F. CRETELLA, Asesor .

A-5 Dra. Milena GONZALEZ, Asesora

A-5 Dr. Osvaldo O. GUIDO, Asesor

Adm-14 Graciela S. MARSANS

MP-10 María A. DAL FAVERO

TJ-10 Cristina H. VILLALBA

2. ORGANIZACION FUNCIONAL DEL DEPARTAMENTO

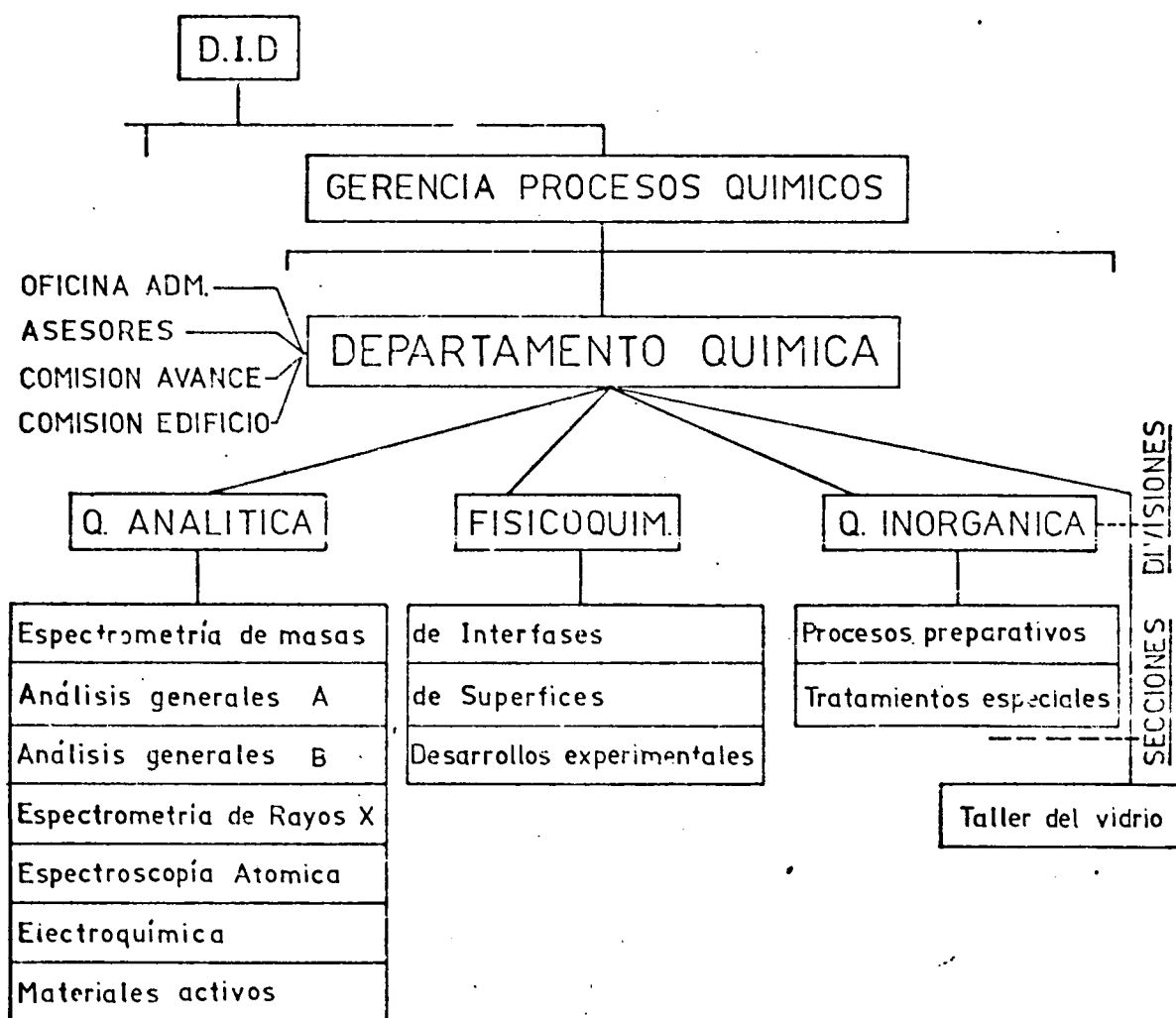
En la Jefatura del Departamento se coordinan todas las tareas que tienen lugar en los distintos laboratorios y dependencias de su jurisdicción. Allí se centraliza el control del presupuesto del Departamento y las comunicaciones con otros organismos, en particular con los Proyectos que utilizan nuestros servicios.

Adjuntos a la Jefatura se desempeñan Asesores, que además ejercen otras funciones profesionales, dentro o fuera de las Divisiones específicas.

El Departamento posee una oficina que tramita todas las actuaciones que se generan en las distintas Divisiones, confecciona informes técnicos y originales de las publicaciones y provee apoyo administrativo.

Las tres divisiones que comprende el Departamento comenzaron a aplicar desde el mes de abril una organización tentativa basada en secciones con un responsable, con funciones equivalentes a Jefe de Sección, como se ve en la Fig. 1.

También funcionaron, con dependencia directa del Departamento, la Comisión de Avance, la Comisión de Edificio y el Taller del Vidrio, cuyas tareas se detallan por separado.



ORGANIGRAMA DTQ QUIMICA

Fig. 1

3. MOVIMIENTO DEL PERSONAL

El personal total del Departamento, habiéndose producido 2 bajas y el ingreso de 2 técnicos en vacantes nuevas es el siguiente:

- Profesionales:	38
- Técnicos:	32
- Becarios:	4
- Administrativos:	3
- Auxiliares:	<u>14</u>
- Total.....	91

Se cuenta además con 5 profesionales, 5 técnicos, 1 becario y 1 auxiliar provenientes, en comisión, de los Proyectos PPFAE, FAE, AGUA PESADA, CNE y CIIN, para cumplir períodos de capacitación o tareas específicas encargadas por ellos.

Se encuentran en trámite nombramientos para cubrir 3 vacantes originadas en reubicaciones de personal.

4. SERVICIOS Y DESARROLLOS

Dentro de las actividades que se han planificado y coordinado en este Departamento, es de destacar la continuación de los servicios que se cumplen en particular para los siguientes organismos:

- Dirección de Suministros Nucleares
- Dirección de Centrales Nucleares
- Dirección de Logística
- Proyecto LPR
- Proyecto FAE
- Proyecto PPFAE
- Proyectos AGUA PESADA
- Proyecto TECCA
- Proyecto PPFECN-A
- Planta Piloto Esponja de Circonio
- Proyecto ECBE,

así como en distinto grado para muchas otras dependencias de la CNEA, incluyendo la cooperación con otros Departamentos de esta misma Gerencia y de otras de la Dirección de INVESTIGACION Y DESARROLLO.

En este campo son de especial importancia el servicio de análisis químico para toda la CNEA y las tareas de desarrollo y servicio para Proyectos AGUA PESADA, Planta Piloto Esponja de Circonio y Proyecto LPR.

Entre las líneas nuevas encaradas en este período se pueden citar:

- Ampliaciones en la instrumentación en espectroscopía atómica
- Trabajos sobre pasivación de aceros para plantas de agua pesada
- Iniciación de estudios sobre otros métodos de obtención y purificación de esponja de circonio.

Entre las vinculaciones con el exterior es de destacar la designación de dos profesionales como expertos de la OIEA, la visita del Dr. L.BIRKS en ese mismo carácter y la concreción de un convenio con la Universidad de Carleton, Canadá.

5. COMISION DE AVANCE

Se puso en marcha este grupo de trabajo, formado por profesionales de las 3 divisiones del Departamento, con la finalidad de contribuir al desarrollo y evolución de nuestras tareas, procurando su máxima eficiencia y nivel profesional.

Entre las formas concretas de lograrlo, se puso en práctica la organización de conferencias sobre distintos temas químicos y de otras especialidades de particular interés.

La lista de reuniones realizadas es la siguiente:

22 de abril de 1981

Dr. LaVerne BIRKS (Naval Research Laboratories)

"Rayos X: su aplicación en fluorescencia, difracción, física del sólido, física de plasmas y metalurgia"

20 de mayo de 1981

Dra. Alicia POMILLO (F.C.E.y N., UNBA)

"Elucidación de estructuras orgánicas mediante cromatografía gas-líquido combinada con espectrometría de masas"

10 y 13 de junio de 1981

Lic. Horacio ALZABET, Lic. Ricardo CRUBELLATI y Lic. Roberto SERVANT (CNEA)

"Experiencias sobre la química analítica en medios activos"

8 de julio de 1981

Lic. Pablo BRUZZONI (CNEA)

"Pasivación y seguimiento de corrosión en plantas GS de agua pesada"

13, 14 y 15 de julio de 1981

Prof.Dr. Claudio GRETHER (METROHN AG)

Seminario

I Valoraciones potenciométricas y su moderna instrumentación

II Polarografía y voltamperometría

7 de agosto de 1981

Dr. Jaime MORAGUES (CNEA)

"Diversos aprovechamientos de la energía solar"

2 de septiembre de 1981

Dr. Alejandro Jorge ARVIA (INIFTA)

"Complejidad de las reacciones electrolíticas"

22 de septiembre de 1981

Lic. Cristina DELFINO (CNEA)

"Retención de radioiodo en sistemas de ventilación"

7 de octubre de 1981

Dr. José MAYO (CNEA)

"Virus y neoplasias humanas. Evidencias actuales"

26 de noviembre de 1981

Lic. Alejandra LUKASZEW (CNEA)

"Posibilidades analíticas de la espectrometría de masas por chispa de radiofrecuencia pulsada"

6. COMISION EDIFICIO PARA SEDE GERENCIAL Y DEPARTAMENTO QUIMICA

Sin desconocer las restricciones presupuestarias existentes, se consideró indispensable poner en marcha con tiempo suficiente diversas acciones a fin de planificar y definir las necesidades en materia de laboratorios, oficinas y dependencias auxiliares, teniendo en cuenta las crecientes limitaciones en esta materia en la SEDE CENTRAL y la necesidad de adecuar este importante factor a la evolución de nuestras tareas.

Se comenzó a elaborar el proyecto correspondiente, considerando la proximidad con otras dependencias de la Gerencia y con los usuarios de los servicios, y cumpliéndose instancias ante el Comité Regulador del C.A.C.

NOTA: Cuando no se indican autores después del título de cada trabajo, debe entenderse que es tarea conjunta de todo el personal de la respectiva división o sección.

TALLER DEL VIDRIO

1. PERSONAL

B-8 Domingo FERNANDEZ, Responsable de sección

BI-6 Miguel A. JAIME

BI-2 Abelardo E. ROGANI

2. SERVICIOS REALIZADOS

A pesar de su escaso personal, este grupo de trabajo cumple una tarea especializada de particular magnitud que se extiende a toda la CNEA, proveyendo construcciones y reparaciones de aparatos de vidrio según pedido, aprovechando la capacidad y experiencia adquiridas por las necesidades internas de este Departamento.

También se han autorizado trabajos para otros entes oficiales que guardan relación con la CNEA (Hospital Escuela San Martín, Hospital Militar Central, INTI, Ingeis, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, etc.).

La lista de trabajos realizados es la siguiente:

SOLICITANTE	TRABAJO	
	CONSTRUCCION	REPARACION
Gerencia Procesos Químicos	400	148
Depto. Química de Reactores *	120	85
Depto. Radiobiología	352	191
Depto. Física	17	14
Gcia. Protección Ambiental y Seguridad	- -	19
Div. Suministros Nucleares	12	12
Gcia. de Desarrollo (C.A.C.)	9	4

SOLICITANTE	TRABAJOS	
	CONSTRUCCION	REPARACION
Radioisótopos y Radiaciones	352	-
Energía Solar	8	-
Aplicaciones Tecnológicas (C.A.E.)	577	15
Gerencia Aplicaciones (C.A.E.)	35	9
Moléculas Marcadas	21	12
Bioquímica Nuclear y Aplicaciones (C.A.E.)	8	7
TOTALES	1.611	516

* Se cumple además el mantenimiento en su lugar de líneas de vacío

Como ejemplo de los más importantes aparatos construídos pueden citarse: condensadores de alta capacidad, líneas de vacío con bombas difusoras, electrodos con contactos de platino o tungsteno, celdas electrolíticas, celdas con enfriamiento de agua, liofilizador de 100 mm de diámetro, aparatos de cuarzo (hornos de combustión, cápsulas, ampollas, etc.), columnas cromatográficas, aspirador de gases, equipos de destilación fraccionada, aparato para determinación de CO₂, columna para proceso "sol-gel". etc.

DIVISION QUÍMICA ANALÍTICA

1. PERSONAL

A-5 Dr. Emilio A.E. DOUCE Jefe División
MP-15 Sr. Ricardo J. RIVERO
Adm.13 Sra. Alexina G. de SCHUCHARDT
SG-10 Sr. Alfredo ABALLAY

El resto del personal (total 70 agentes) se presenta divididos en secciones, junto con las respectivas actividades a fin de facilitar su mejor apreciación.

2. SERVICIOS Y DESARROLLO

En este período se cumplieron, como en años anteriores, tareas de desarrollo y de servicio analítico, con algunas limitaciones debido a factores presupuestarios.

Con respecto al servicio de análisis se efectuaron 7373 determinaciones sobre un total de 3129 muestras recibidas.

El origen de los pedidos de análisis es muy amplio y se aprecia en el cuadro siguiente que el número de determinaciones es importante, a pesar de su diversidad y en muchos casos, su carácter singular y especializado que obligó a desarrollos o puesta a punto de métodos ad hoc.

Igualmente, el volumen de este servicio analítico debe evaluarse considerando las otras tareas de servicios y desarrollos que debieron cumplirse con similar prioridad.

SOLICITANTES DEL SERVICIO ANALITICO

	NºDeterminaciones
Departamento Desarrollo de Procesos	2510
Central Nuclear Atucha I	20
Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Córdoba	25
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Buenos Aires	100
INVAP-Centro Atómico Bariloche	756
Departamento Física-Centro Atómico Bariloche	50
Proyecto LPR y Departamento Ingeniería de Plantas Químicas	742
Proyecto ECBE, Departamento Combustibles Nucleares	200
Proyecto Agua Pesada	950
Gerencia de Exploración, (Secc. Laboratorio Analítico)	50
Proyecto TECCA	100
División Físicoquímica	50
División Química Inorgánica	150
División Física del Sólido	10
Academia Nacional de Medicina, Instituto de Cardiología	50
P.P.P.F.E.C.N.A.	600
Departamento Instrumentación	20
Departamento de Geología, Universidad Nacional de La Plata	45
Gerencia de Producción de Materias Primas Nucleares	26
P.P.P.F.A.E.	195
Departamento Química de Reactores, División Control Químico	70
Complejo Fabril Córdoba, División Laboratorio Químico	218
División Estudios Especiales	150
Gerencia de Desarrollo	250
INIFTA-Instituto Nacional de Investigaciones Físico-Químicas	
Técnicas Aplicadas	10
Gerencia de Abastecimientos	75
Compañía Lactona S.A.; Compañía Alba S.A., Tal SRL, INGALCO S.A.	60

Una lista resumida de los principales materiales que fueron analizados es la siguiente:

MATERIALES ANALIZADOS	ELEMENTOS DETERMINADOS
Aceros	Cr, Ni, Mo, C
Concentrados de uranio	U, B, halógenos, F, Mo, Si, S, Th, V, etc. ^{235}U
Soluciones uraníferas	U, H^+ , Fe, anál. espectrográfico (*)
Uranio metálico	anál. espectrográfico (*)
Oxidos de uranio	U, impurezas (químico y espectrográficos *), relación O/U
Tetrafluoruro de uranio	U(IV), U(VI), U(total), F, humedad
Polvo de UO_2	U total, U(IV), relación O/U, C, impurezas (anál. espectrográfico *) Fe , PO_4^{3-} , NO_3^- , Ca
Pastillas UO_2	U total, impurezas, relación UO_2
Minerales de uranio	U (químico), impurezas
Aluminuros de uranio	U, Al
Siliciuros de uranio	U, Al, Si
AUTC (uranil tricarbonato de amonio)	U, CO_3^{2-} , NH_4^+ , SO_4^{2-}
Oleato de uranilo	U, acidez, oleico libre, oleico total
Materiales aislantes	F, Cl, Na, SiO_3 , pH
" aglomerantes	" "
" adhesivos	" "
Masillas plásticas	" "
fibras cerámicas	" "
Li, Mg, Ca, Ti, Zr, Re, Cu, Ni	análisis de impurezas (químico y espectrográfico*)
Drogas analíticas	control de calidad
Zr y óxidos	Hf, Hf + Zr
Fluorcirconato de potasio	impurezas y espectrografía *
Al (óxidos-aluminatos)	" "

Aleaciones Pb y Sb-Fe y Ti etc	impurezas (quím. y esp.*)
Tubos de Zircaloy	" "
Aguas(de distinta procedencia)	H ⁺ , HO ⁻ , Ca, Cl ⁻ , color, conduc- tividad, DQO, CO ₂ , dureza, PO ₄ , Fe, Nitrógeno total, NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , D/H, etc.
Extractos opoterápicos	U
Sulfuros alcalinos	S ⁼ , SH ₂ , SO ₃ ⁻ , S ₂ O ₃ ⁼ , etc.
Soluciones de tiocianato (Se- paración de Zr-Hf)	químico, H ⁺ , Zr, Hf
Soluciones de TBP	TBP
Separación Zr/Hf (línea hexona)	Zr, Hf, Fe, SCN ⁻ , H ⁺
Soluciones de ZrOCl	H ⁺ y Zr
etc.	

(*) Incluye numerosos elementos, con carácter cualitativo o con indica-
ción de límites de concentración (semicuantitativo).

Una estadística de la diversidad de elementos o
grupos químicos que se debió analizar, incluyendo algunos de
particular dificultad por sus características o por el nivel
de concentración en que se presentaron, es la siguiente:

DETERMINACIONES	CANTIDAD	DETERMINACIONES	CANTIDAD
uranio	1195	plata	98
carbono	604	calcio	90
acidez	579	sodio	85
molibdeno	468	manganeso	84
hierro	430	aluminio	82
silicio	381	cobalto	76
fluor	319	boro	69
cromo	365	estaño	66
níquel	365	bismuto	63
fosfato de		vanadio	63
tributilo	277	titanio	60
hafnio	212	tierras raras	45
circonio	168	potasio	39
carbonato	140	test de Houey	25
cinc	136	paladio	15
fósforo	133	cadmio	4
cobre	129	antimonio	4
plomo	116	mercurio	3
cloro	103	varios	78
magnesio	103		
amonio	101		

TOTAL

7373

Considerando las distintas técnicas utilizadas se advierte el alto número de determinaciones que aportaron algunas de ellas, como los métodos de espectrometría por absorción molecular y por titrimetría y el carácter especializado que poseen, por ejemplo en el caso de la espectrometría de masas para análisis isotópico.

TECNICA	N° DE DETERMINACIONES
Análisis isotópico por espectrometría de masas de termoionización, por chispa y de D/H	76
Fluorescencia de rayos X	756
Electroquímica (polarografía, voltametría)	45
Absorción atómica	1271
Espectrografía	1235
Titrimetría	1500
Gravimetría	350
Espectrometría de absorción molecular	1500
Fluorescimetría	200
Análisis de gases (equipo LECO)	250

Otra importante forma de servicio se cumplió bajo la forma de asesoramientos a:

- 1) Proyecto Planta Piloto Fábrica de Elementos Combustibles Nucleares ATUCHA (PPFECN-A) y a la Fábrica de Aleaciones Especiales (FAE), para el diseño e instalación de los respectivos laboratorios de control de planta.
- 2) Laboratorios Regionales y Complejo Fabril Córdoba de la Gerencia de Materias Primas Nucleares en relación al control de los procesos de obtención de concentrados de uranio y de UO_2 de pureza nuclear.
- 3) Proyecto LPR, para el desarrollo de métodos , instalación de las facilidades y entrenamiento de personal del laboratorio de control en medios activos
- 4) Proyectos Agua Pesada, para desarrollo de métodos, entrenamiento de personal y diseño de laboratorios de la Planta Experimental de Agua Pesada (PEAP).

Como tareas generales de especial significación también deben destacarse la reinstalación y mejoras de equipamiento del laboratorio de absorción atómica y la iniciación de una beca de perfeccionamiento sobre temas de electroquímica en la Universidad de North-Western, EE.UU.

Dos profesionales de esta División fueron designados en carácter de expertos por la OIEA en la Comisión de Energía Nuclear de CHILE.

También se recibió en este año la visita del experto de la OIEA en Fluorescencia de rayos X, Dr. LaVerne BIRKS, que cumplió actividades de especial significación y se completó la firma de un convenio con la Universidad de Carleton, Canadá, sobre temas de espectroscopía óptica.

Los trabajos de desarrollo han sido importantes en número y aplicación. Comprenden distintos métodos especiales para análisis de corrientes de proceso en la Planta de Agua Pesada y en el Proyecto LPR, métodos de análisis isotópico por espectrometría de masas, aplicación de técnicas de computación en electroquímica y en fluorescencia de rayos X, etc.

En la parte que sigue se detallan separados en secciones, los distintos trabajos realizados en cada una de ellas.

SECCION ESPECTROMETRÍA DE MASAS

1. PERSONAL

A-5 Dr. Rubén F. CRETELLA (Responsable de Sección)
A-5 Ing. Clemente J. NOUTARY (1)
A-12 Lic. Alejandra R. LUKASZEW
A-13 Ing. Rubén E. RODRIGUEZ
B-6 Julio DAL FAVERO
B-9 Osvaldo BALDINI
B-11 Horacio BELLAVIGNA
B-14 Lilian PERAKES
B-15 Martín G. DENARI (2)
Bec. B-1 Néstor FRONTALINI

(1) Licencia (Art. 10 "c") desde 9-IV-81 hasta 26-V-81

(2) En el sector hasta 10-V-81

2. ESPECTROMETRIA DE MASAS POR TERMOIONIZACION

- 2.1. Se incorporó una bomba difusora de mercurio de 100 l. seg^{-1} al sistema de vacío del espectrómetro, habiéndose diseñado y construido en la CNEA el dispositivo de conexión que incluye una válvula de ultra-vacío. A dos meses de su puesta en marcha ya pudo verificarse una reducción sustancial del tiempo requerido para alcanzar el vacío de operación, con un aumento del 30 % en el rendimiento analítico del instrumento.
- 2.2. Se investigaron anomalías detectadas en la etapa previa al análisis isotópico de concentrados de uranio que afectaban la precisión y exactitud de las medidas; ellas fueron atribuidas a interferencias provocadas por efectos de memoria del aparato y a la presencia de ciertas impurezas que acompañan al material de renio con que se fabrican los filamentos. Experiencias posteriores confirmaron esas causas y la eficacia de las medidas correctivas adoptadas.
- 2.3. Se ensayaron distintos procesos de de-ionizado de filamentos aumentando la temperatura y el tiempo de calentamiento, tratando que el material fuera sometido a condiciones más rigurosas que las que existen dentro del espectrómetro, procurando no alterar su durabilidad. Se obtuvo así, un proceso de de-ionizado a 2120°C durante 30 min, que reduce considera-

blemente la concentración de impurezas que acompañan al material de renio, respecto del procedimiento anterior (1950 °C, 20 min).

- 2.4. Se puso a punto un método de trabajo para análisis isotópicos que utiliza como sistema de detección la jaula de Faraday en lugar del multiplicador electrónico, que queda así casi exclusivamente reservado para trabajar con submicromuestras. Se obtuvo una mejora en la varianza externa que afecta a las medidas de las relaciones isotópicas en dos órdenes de magnitud.
- 2.5. Se estimó el factor de discriminación de masas del uranio natural, utilizando patrones isotópicos del NBS al 0,5 y 1 %. El valor hallado se aplicó en el análisis isotópico de concentrados de uranio.
- 2.6. Se diseñó un programa de cálculo para la determinación de las varianzas de hasta 7 abundancias isotópicas, utilizando la microprocesadora HP 9810 existente en el laboratorio, con el objeto de ampliar el campo de aplicabilidad de dicho instrumento al análisis isotópico de neodimio.

2.7. Como tareas de servicio se efectuaron 50 determinaciones de composición isotópica de uranio, solicitadas por los Proyectos ECBE, TECNOLOGIA DEL PLUTONIO y TECCA. La disolución y purificación previa de las muestras analizadas fue llevada a cabo, por primera vez, por personal de la sección entrenado a tal efecto.

3. ESPECTROMETRIA DE MASAS POR CHISPA DE RADIO FRECUENCIA PULSADA

- 3.1. Se halló el límite de detección del gadolinio en el equipo, utilizando patrones de vidrio del NBS y la técnica de electrodos sinterizados desarrollada por el experto del OIEA Dr. J. Luck, que se desempeñó en 1979. Dicho límite resultó ser de $0,05 \mu\text{g.g}^{-1}$ empleando un patrón de vidrio con un nivel de impurezas del orden de $1 \mu\text{g.g}^{-1}$; fue medido en forma directa sin previa concentración del elemento y se estimó para una relación señal/ruido=1. Se estimó que el valor obtenido satisfacía las especificaciones nucleares de este elemento en el dióxido de uranio.
- 3.2. Se realizaron registros de placas correspondientes a los patrones de vidrio mencionados que contienen impurezas a niveles uniformes de 500, 50 y $1 \mu\text{g.g}^{-1}$. Se determinó el coeficiente de sensibilidad del gadolinio en dióxido de uranio como paso previo a su posible determinación cuantitativa. Para no trabajar con el elemento mayoritario, evitando así el pernicioso efecto matriz, se aprovechó que el plomo tiene una concentración mucho menor y certificada en dichos patrones; el coeficiente de sensibilidad del gadolinio con respecto del plomo resultó ser 0,8 en el patrón de $500 \mu\text{g.g}^{-1}$.

Al intentar repetir el procedimiento con el patrón de $50 \mu\text{g.g}^{-1}$, se comprobó que la matriz de grafito interfería severamente en la zona del plomo mediante sus agrupaciones $[\text{C}_{17}^{12}]^+$ (204), $[\text{C}_{15}^{12} . \text{C}_2^{13}]^+$ (206), $[\text{C}_{14}^{12} . \text{C}_3^{13}]^+$ (207) y $[\text{C}_{13}^{12} . \text{C}_4^{13}]^+$ (208). Esta situación se vió agravada al utilizar patrones de $1 \mu\text{g.g}^{-1}$, razón por la cual se desechó esta metodología de trabajo.

Se piensa salvar esta dificultad recurriendo a óxidos de uranio impurificados con microcantidades conocidas de gadolinio, preparados por el Sector Espectroscopía Óptica.

- 3.3. Se está investigando la introducción de una corrección a las lecturas por ancho de pico para exposiciones muy intensas, con el objeto de mejorar la precisión de los resultados.
- 3.4. Se estudia la forma de combinar la fórmula de Hull, modificada por Woolston, con el método de la doble línea de Churchill, para el cálculo de placas provenientes de espectrografía de masa por chispa de radio-frecuencia pulsada.
- 3.5. Como tareas de servicio se efectuaron determinaciones del contenido de hafnio en muestras de Zircaloy -4 remitidas por los proyectos TECCA y P.P.F.A.E. y se controló la isotopía de muestras de hidróxido de litio 7 para la CENTRAL NUCLEAR ATUCHA.

4. REPARACION, MANTENIMIENTO Y DESARROLLO DE EQUIPOS

- 4.1. Se procedió a la calibración de la totalidad de las escalas de medida disponibles en el amplificador electrométrico del espectrómetro de masas por termoionización.
- 4.2. Se midió por primera vez, el ancho de la ranura de salida de la fuente de iones del mencionado instrumento (0,07mm), utilizando un conjunto de calibres de espesor, determinándose, además, la relación existente entre dicho parámetro y la rotación del tornillo micrométrico de ajuste del ancho de dicha ranura.
- 4.3. Se diseñó, construyó e instaló un sistema automático para el expansor de escala del espectrómetro, que simplifica su operación.
- 4.4. Se diseñó un circuito de disparo controlado para la salida de datos en forma digital del microdensitómetro Grant, aprovechando un voltímetro HP 3640 B existente en el laboratorio. Se intenta de esta manera, medir automáticamente anchos de líneas.

- 4.5. Se reparó y recalibró el amplificador electrométrico Keythley modelo 640, pero debido al ruido existente y por lo tanto, a la falta de confiabilidad de las lecturas obtenidas en los análisis isotópicos de uranio con bajo contenido de ^{235}U , se decidió su reemplazo por otro equipo de la misma marca, más avanzado, con menor ruido y con posibilidades de salida digital.
- 4.6. Se instaló y calibró el nuevo amplificador electrométrico Keythley modelo 642. Se estudiaron sus características operacionales para adaptarlas a la metodología de trabajo que se emplea y para obtener una mayor velocidad en la obtención de datos. Junto con el dispositivo precitado se adquirió una plaqueta con salida digital en código BCD para permitir su integración con un sistema automatizado de toma de datos.
- 4.7. Se desarrolló una interfase que permitirá conectar el voltímetro digital HP 3460 B con la calculadora HP 9810 para obtener un sistema integrado, programable, que pueda medir tensiones con alta precisión, en forma digital y procesar esos datos.

Este proyecto constituye la base de un intento de programar la toma y el procesamiento de datos en un espectrómetro de masas o un microdensitómetro, para poder abordar luego la operación automática de ellos.

4.8. Se efectuó la reparación, mantenimiento y asesoramiento a otros sectores del Departamento Química, en relación a problemas electrónicos en equipos como cromatógrafo de gases, sistema detector de sulfuro de hidrógeno, espectrómetro de masas para análisis de deuterio, espectrómetro de absorción atómica, así como el desarrollo, diseño y construcción de galvanostatos de alta y baja corriente.

5. PUBLICACIONES, PRESENTACIONES A CONGRESOS E INFORMES

- "Determinación de uranio total utilizando la técnica de dilución isotópica por espectrometría de masas"; R. Cretella, C. Noutary y R. Servant. Artículo presentado para su publicación en la revista "Energía nuclear".
- "Discusión de una técnica empleada para determinar vestigios de Hf en vainas de Zircaloy"; R. Cretella, R. Lukaszew y C. Noutary. Artículo en preparación para su publicación en la revista "Anales de la Asociación Química Argentina".
- "Análisis de semi-conductores por espectrometría de masas por chispa de radio-frecuencia pulsada. I. Generalidades y tratamiento de muestras"; R. Cretella, R. Lukaszew y C. Noutary. Informe interno en preparación.
- "Computación en Espectrometría de Masas. Aplicación de una calculadora programable al cálculo de las abundancias isotópicas en átomos % y sus correspondientes indeterminaciones"; R. Cretella, M. Denari y R. Lukaszew. Informe interno PQ/Q/QA-50, 1981.

- "Ensayo, ajuste y calibración del sistema electrométrico del espectrómetro de Masas de termo-ionización Nuclide 12-90-SU, incluyendo el electrómetro Keythley modelo 640"; N. Frontalini, C. Noutary y R. Rodriguez. Informe interno en preparación.

- "Método de cálculo en espectrografía de masas por chispa, que combina la fórmula de Hull con el método de Churchill"; C. Noutary. Informe interno en preparación.

SECCION ANÁLISIS GENERALES A

1. PERSONAL

A-7 Lic. Leopoldo HERNANDEZ, Responsable de Sección

A-13 Lic. Julieta G. MARRERO

B-7 Jorge GALLIANI

BI-12 Marta HERNANDEZ

B-13 María N. OJEDA

B-15 Ariel LEDESMA

BC-17 Claudio REYES (1)

MP-10 Cleotilde CASTILLO de POMI

MP-10 Manuela GARCIA (Compartida con el grupo Análisis Generales B)

MP-10 Beatriz PASARIN de del VALLE

(1) Desde el 1-V-81, proveniente de la Gerencia de Producción Materias Primas Nucleares (Planta Los Adobes).

2. DETERMINACION DE UFRANIO EN MUESTRAS ORGANICAS

Se perfeccionó un procedimiento para la determinación de uranio en muestras orgánicas (amina "Adogen 364, isodecanol, kerosene) agotadas provenientes de la División Separación y Purificación, que permite realizar la medición fluorescimétrica y espectrométrica con DBM^{*} en forma directa en el medio extractante (Solución de EDTA + nitrato de aluminio), evitando el lento proceso de la destrucción de materia orgánica, o los inconvenientes de la elevada concentración de sales si se recurre a la extracción con solución de carbonato de sodio.

La efectividad del procedimiento de extracción del uranio se verificó partiendo de una solución orgánica cargada, analizada por el método de Davies y Gray, con tratamiento previo de destrucción de materia orgánica y por extracción con solución de carbonato de sodio.

Empleando este procedimiento con el método espectrométrico que utiliza DBM, se encontraron resultados satisfactorios. Respecto a su aplicación para determinaciones fluorescimétricas, se ha realizado gran número de ensayos comprobándose su conveniencia (ausencia de espuma, menor dilución de la muestra). En este momento se están realizando comparaciones y ensayos sobre muestras diversas, con el fin de comprobar su exactitud.

* dibenzoilmetano

3. DETERMINACION DE URANIO EN ALUMINIUROS

Se adaptó el procedimiento de Davies y Gray para la determinación de uranio, al estudio de muestras de aluminuros procedentes del Laboratorio del Proyecto ECBE (Elementos Combustibles de Bajo Enriquecimiento), realizándose un estudio sobre la presencia del aluminio, comprobándose que este elemento no interfiere en la determinación.

Este procedimiento permite la realización del análisis en un tiempo muy breve, si se lo compara con el de separación cromatográfica.

4. ANALISIS DE SILICIURO DE URANIO

Se estudió un procedimiento para el análisis de muestras de siliciuro de uranio, provenientes del Laboratorio del Proyecto ECBE, en las cuales deben determinarse uranio y silicio. La muestra requiere un tratamiento previo de calcinación a 500 °C, necesario para evitar resultados bajos en la determinación de SiO_2 .

El detalle fundamental del procedimiento consiste en este tratamiento térmico al que debe someterse la aleación, llamado epsilonizado. Las pérdidas de SiO_2 en la solución de la

muestra sin tratamiento térmico se deben a la volatilización de silanos.

5. DETERMINACION DE URANIO EN PRESENCIA DE SULFATO

Se encuentra en estudio un método para la determinación espectrométrica de uranio en soluciones acuosas conteniendo anión sulfato en concentraciones elevadas, superiores a los 500 mg en la alícuota considerada.

La solución extractante está constituida por una solución de amina "Adogen 364" en kerosene-isodecanol, trioc-tilamina y tetracloruro de carbono y el reactivo cromogénico es DBM en solución alcohólica conteniendo trioc-tilamina.

Bajo las condiciones ensayadas utilizando los reactivos indicados, se obtiene una curva de calibración lineal hasta una concentración próxima a los $80 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$.

6. DETERMINACION DE ACIDEZ LIBRE EN MUESTRAS CONTENIENDO SALES HIDROLIZABLES

Debido al elevado número de muestras (superior a 200) se adquirió un potenciómetro automático (potenciógrafo) y se comenzó a desarrollar una técnica adecuada, efectuándose un estudio comparativo con los valores obtenidos por el método del iodato de potasio. Este desarrollo podría ser un método alternativo para el control químico del Proyecto LPR.

7. SERVICIOS

Esta Sección ha realizado entre otros el control analítico de uranio en: minerales, residuos de tratamiento (agotados), líquidos de procesamiento, concentrados, óxidos y productos metalúrgicos, manteniendo contacto permanente con las Divisiones Control de Concentrados y Laboratorio Analítico Planta Córdoba dependiente de la Gerencia de Producción de Materias Primas Nucleares, en lo referente al análisis de uranio y sus impurezas involucrado en los Contratos Internacionales.

Paralelamente se prestó colaboración y asesoramiento a los Laboratorios Regionales dependientes de la mencionada Gerencia y de la Gerencia de Exploración, realizándose periódicamente.

dicamente reuniones con el objeto de normalizar los procedimientos analíticos y actualizarlos con vista a la confección de un futuro "Manual de Métodos Analíticos".

Se efectuaron también controles de calidad de drogas y materiales adquiridos por la División Adquisiciones de la Gerencia de Abastecimientos.

Es de destacar el considerable número de determinaciones realizadas (2375 en 970 muestras).

8. OTRAS ACTIVIDADES

Como apoyo a los Laboratorios Regionales de la Gerencia de Producción de Materias Primas Nucleares, se participó en dos reuniones con los responsables de los laboratorios de los Complejos: San Rafael, Pichinian, Malargue, Los Adobes, Tonco y Córdoba, en las que se revisaron los métodos analíticos actualmente en uso, con el objeto de elaborar un "Manual de Métodos Generales" de la mencionada Gerencia de Producción.

En colaboración con el Dr. Fernando Azcoaga se realizó la evaluación estadística de los resultados obtenidos, consistente en:

- 1) Determinación del número de muestras que deberían tomarse para cada uno de los métodos analíticos utilizados.
- 2) Criterio para la eliminación de datos aberrantes.
- 3) Evaluación de la precisión y exactitud de los métodos.

Se establecieron decisiones estadísticas de utilidad, las cuales se detallarán en el informe interno correspondiente.

SECCION ANALISIS GENERALES B

1. PERSONAL

A-5 Dr. Moisés BOTBOL, Responsable de Sección

A-7 Dra. Gladi BIANCO de SALAS

A-7 Dra. Isabel CORNELL de CASAS

A-7 Lic. Ricardo CORREIA

B-8 Hugo GRAHMANN (1)

B-9 Hugo CHIACCHIO

B-10 Norberto BANDIN

B-10 Héctor LASPINA

BI-14 Rafael ROMERO

Tec-10 Nilda FERRARI de NICOLAO - Auxiliar

MP-10 Aurora CARRIZO de CARO - Auxiliar compartida con Análisis
Generales A

MP-10 Manuela GARCIA - Auxiliar compartida con Análisis Generales
A.

AC-11 Lic. Daniel BUSCEMI (2)

AC-12 Lic. Eduardo GAUTIER "

BC-10 Isabel VAZQUEZ "

BC-13 Alberto TISEYRA "

BC-13 Alberto TORRES "

BC-14 Augusto ZONIS "

(1) Hasta el 31-VII-81

(2) En comisión del Proyecto Agua Pesada, en tiempo parcial

2. INSTALACION Y PUESTA A PUNTO DEL EQUIPO LECO PARA LA DETERMINACION SIMULTANEA DE CARBONO Y AZUFRE.- R. Correia

Con el instrumento mencionado ya se efectúan análisis de materiales estructurales y componentes de elementos combustibles.

3. INSTALACION Y PUESTA A PUNTO DEL EQUIPO ORION PARA LA DETERMINACION DE SULFURO DE HIDROGENO DISUELTO EN CORRIENTES LIQUIDAS EN LINEA DE PLANTA.-E. Gautier

Luego de solucionar problemas derivados de las deficiencias de la bomba del sistema inyector del calibrador, se prosiguieron los ensayos sobre líquidos de simulación de efluentes de plantas de agua pesada (Proceso GS). Existen inconvenientes en la estabilidad de respuesta del instrumento.

4. ESTUDIO SOBRE LA ELIMINACION DE LA INTERFERENCIA QUE INTRODUCE LA PRESENCIA DE SULFURO DE HIDROGENO EN EL ANALISIS ISOTOPICO (RELACION D/H) EN FASE LIQUIDA.- A. Zonis y E.Gautier

Se ensayaron diferentes métodos, optándose por la adsorción de impurezas en carbón activado. Este trabajo se realizó en cooperación con la División Fisicoquímica.

5. DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE DEUTERIO EN FASE LIQUIDA EN CONCENTRACIONES INFERIORES A 1000 ppM.- A. Zonis y M. Botbol

Se introdujeron mejoras en el espectrómetro de masas SEMCO que condujo a mayor estabilidad en su funcionamiento y en consecuencia se obtuvo mayor precisión en el resultado analítico de macromuestras. Se modificó el sistema de introducción de micromuestras con el objeto de poder intercalar patrones sin pérdida de vacío. Hasta el presente, por este método se obtiene una precisión ligeramente inferior a la lograda para macromuestras ($\pm 0,2-0,3$ ppM contra $\pm 0,6-0,8$ ppM). Respecto a la determinación de deuterio en concentraciones desde 1000 ppM hasta llegar a D₂O grado reactor, se han iniciado los trabajos de instalación y prueba del espectrómetro infrarojo "Beckman" modelo 4230 del Proyecto Agua Pesada. (Ver Div. Fisicoquímica, 5.1.1.)

6. ADAPTACION DE UNA MARCHA SISTEMATICA PARA EL ANALISIS DE SULFHIDRATO DE SODIO COMERCIAL PARA SER USADA EN LA PLANTA GENERADORA DE SULFURO DE HIDROGENO.- Gladi B. de Salas, María I. C. de Casas y M. Botbol

Se estudió detalladamente el método de análisis químico para la determinación del contenido de sulfhidrato, sulfuro, sulfito, tiosulfato, sulfuro de hidrógeno libre y carbonato.

Se hizo un análisis de la secuencia y tiempos empleados para su realización, lográndose reducir el tiempo total a aproximadamente 6 horas empleando dos operadores. Actualmente está en redacción definitiva.

Se estableció que para reducir el tiempo de análisis será conveniente la adquisición de un cromatógrafo iónico.

7. ESTUDIO DE LA SEPARACION ANALITICA DE CIRCONIO Y HAFNIO
POR COLUMNA CROMATOGRAFICA. Gladi B. de Salas, María I. C.
de Casas y M. Botbol

El objeto de este trabajo es disponer de un método alternativo a los actualmente utilizados por fluorescencia de rayos X, espectrometría de masas etc.

Se basa en una cromatografía de extracción. Como soporte inerte se utiliza el KF-6069 y la fase estacionaria es metil-isobutil-cetona equilibrada con solución de ácido tiociánico. El circonio es eluido de la columna con solución acuosa de tiocianato de amonio-sulfato de amonio, quedando retenido el hafnio que luego es eluido con solución de ácido sulfúrico 1 molar.

En los primeros ensayos realizados se utilizó ^{181}Hf como trazador, con relación de Zr a Hf de 500 a 1.

Las curvas de elución de Hf y Zr aparecen bien distanciadas, pero un 10 % del Hf activo eluyó con el circonio.

8. PUESTA A PUNTO DE UN METODO DE DETERMINACION DE SULFURO EN EFLUENTES DE PLANTAS INDUSTRIALES .-Gladi B.de Salas y M.Botbol

Se optó por un método espectrofotométrico basado en la formación de azul de metileno a partir de N, N dimetil-p-fenilendiamina y cloruro férrico, en presencia del ión sulfuro. Se midió la absorbancia del compuesto formado en función de la concentración del ión $\text{S}^{=}$ y se comparó con la obtenida a partir del reactivo azul de metileno a diferentes concentraciones con el fin de utilizar éste como patrón primario.

Como el color y la intensidad que se obtiene con vestigios de ión $\text{S}^{=}$ son distinguidos visualmente , se ensayó hacer mediciones por medio de una colorimetría visual con el objeto de simplificar los controles previstos para la Planta Experimental de Agua Pesada.

Se ha podido alcanzar el límite de detección requerido, del orden de 5 ppG ($5 \mu\text{g.l}^{-1}$).

9. DESARROLLO DE UN METODO PARA DETERMINAR BORO EN CIRCONIO Y ZIRCALOY EN TENORES MENORES DE 0,5 ppm.- Gladi B. de Salas y H. Chiacchio

Se basa en la disolución de la muestra con ácido fluorhídrico y formación del ión fluorborato que se determina usando un electrodo específico. Se está ensayando la determinación a diferentes valores de pH, con el fin de encontrar mayor sensibilidad en las mediciones y mejor reproducibilidad.

10. SERVICIO ANALITICO

Por tratarse de laboratorios de análisis generales, la colaboración con los diferentes Proyectos de la CNEA es múltiple y variada como se desprende del resumen de análisis efectuados. Se puede destacar el aporte al control de calidad de los materiales estructurales de elementos combustibles (Zircaloy), pastillas de UO_2 sinterizado, concentrados de uranio, aceros, productos finales, intermedios y materias primas de diferentes plantas tales como la de Esponja de Circonio, Agua Pesada, Aleaciones Especiales, Elementos Combustibles, etc., así como determinación de calidad de aguas y productos de limpieza química para la Central Nuclear Atucha I. y de materiales aislantes para la Central Nuclear Embalse.

11. OTRAS ACTIVIDADES

11.1. Apoyo a Proyectos Agua Pesada en diferentes tareas:

- a) Fiscalización en la recepción de agua pesada de uso nuclear.
- b) Asesoramiento sobre problemas de la especialidad Química Analítica (instalación del Laboratorio de Química Analítica de la PEAP, compra de instrumental, etc.).
- c) Entrenamiento del personal asignado al Laboratorio de Química Analítica de la PEAP.
- d) Estudio de los métodos de análisis y redacción del manual de métodos a aplicar en la PEAP.

11.2. Viaje del Dr. Moisés BOTBOL como experto a la Rep. de Chile, según Decreto 196/81, desde el 2/3 al 6/4/81 para dar cumplimiento al apoyo ofrecido por la CNEA al proyecto de asistencia técnica del OIEA a los países en desarrollo, sobre el tema "Laboratorio de análisis químico" (proyecto CHI/2/006).

La actividad se desarrolló en el Departamento Laboratorio Químico de la División Geología y Minería, en el Área Jurisdiccional "Lo Aguirre".

Durante el período mencionado se asesoró en la resolución de problemas de índole analítica y se instruyó al personal profesional sobre técnicas no aplicadas hasta ese momento en la Comisión Chilena. Además de suministrar técnicas de análisis de minerales, concentrados y óxidos de uranio, se cooperó en la organización de tareas del Departamento Laboratorio Químico.

SECCIÓN ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X

1. PERSONAL

A-6 Dra. Dora VIGODA de LEYT, Responsable de Sección

A-9 Dra. Fanny OLA (1)

A-12 Lic. Cristina VAZQUEZ (2)

B-7 Téc.Qco. Jorge DEIBE

B-13 Lic. Graciela CUSTO de HERNANDEZ

B-14 Téc.Qco. Carlos COLANGELO

MP-10 Marta ORTIZ de WAPNES

(1) Desde 1-VII-81, proveniente de comisión en Dirección Nacional de Pesca. Cumple horario de 4 h diarias.

(2) Desde 14-X-81, licencia Art. 10 inc. G.

2. ADAPTACION DEL PROGRAMA DE COMPUTACION NRL-XRF.- G. Custo,
J. Magallanes y D. V. de Leyt

Este programa es aplicable al tratamiento de datos analíticos por fluorescencia de rayos X; se basa en el método de parámetros fundamentales y en coeficientes empíricos, efectuando correcciones por efecto de matriz, efectos interelementos y heterogeneidad de partículas, con procedimientos de regresión inversa, no lineales, de variables múltiples, por el método iterativo de Newton-Raphson.

Su principal ventaja reside en ser aplicable a un amplio ámbito de concentraciones eliminando la necesidad de contar con un gran número de patrones de calibración. Esto es particularmente interesante cuando se analizan sistemas complejos de multielementos, como minerales y aceros.

El programa, que debió previamente adaptarse a la computadora IBM 370, consta de 4.856 sentencias y está organizado en 65 subprogramas. Fue diseñado para operar en dos formas: "batch" o interactivo (conversacional). Para este último modo, que provee mayor agilidad de simulación, se requirió efectuar una ampliación de memoria debido a la extensión del mismo.

3. ESTUDIO Y APLICACION DEL PROGRAMA DE PARAMETROS FUNDAMENTALES

Se estudiaron las posibilidades del sistema para predicción de intensidades de fluorescencia, análisis de datos y obtención de concentraciones de elementos en compuestos.

El programa se aplicó a la resolución de diferentes problemas analíticos considerando mezclas binarias, ternarias, sistemas multielementos y, en cada caso, sistemas homogéneos y heterogéneos.

3.1. Mezclas binarias de óxidos de uranio y hierro

Se simuló una mezcla de octóxido de triuranio (U_3O_8) en bajas concentraciones y óxido de hierro III (Fe_2O_3); se hizo la predicción de las intensidades relativas para diferentes condiciones operativas considerando el sistema:

a) Homogéneo y "bulk specimen"

Para las concentraciones ensayadas: (U_3O_8 entre 0,03 y 0,3 %, Fe_2O_3 entre 99,97 y 99,7 %) se obtuvieron valores teóricos de intensidades relativas para el uranio, proporcionales a su concentración.

b) Heterogéneo

Suponiendo igual tamaño de partículas (50 μm) en cada uno de los componentes, la intensidad relativa teórica obtenida para el uranio no es lineal con el espesor de muestra hasta las cantidades supuestas. Para una variación de cien veces en el peso de muestra por superficie expuesta ($1\text{-}100\text{ mg.cm}^{-2}$) la intensidad relativa disminuye aproximadamente diez veces. Se deduce entonces que para analizar muestras de polvos heterogéneos semejantes al simulado es necesario colocar en el portamuestra, cuya superficie es aproximadamente 8 cm^2 , más de un gramo de muestra, lo que equivaldría a considerarlas como de espesor infinito.

3.2. Mezclas binarias de óxidos de hafnio y circonio

Se buscaron las condiciones óptimas para disminuir la interferencia del circonio, para mejorar el límite inferior de determinación del hafnio.

Considerando "bulk specimen" (espesor infinito) y un sistema homogéneo, la variación de la intensidad relativa del $\text{HfL}\alpha$ es lineal desde 0,1 % hasta 10 % de Hf, según se comprobó con patrones sintéticos en polvo.

Si se aplica un potencial de excitación de 17 kv, se excita el hafnio pero no el circonio. Se mejora así el límite

inferior de determinación (LID); para tener un error estadístico menor de 1 %, es necesario aumentar el tiempo de conteo a aproximadamente 4 min. La desviación estándar relativa para menos de 100 ppM es de aproximadamente 35 %.

Con "bulk specimen" en sistema heterogéneo, se realizó el cálculo del espesor mínimo de muestra necesario para obtener intensidades constantes en la emisión $HfL\alpha$

Considerando el sistema como film delgado, se calculó el espesor necesario para optimizar la relación de intensidades del hafnio respecto del circonio. En depósitos menores de 1 mg.cm^{-2} , la variación de la intensidad de la línea $HfL\alpha$ es lineal con el espesor de muestra.

3.3. Sistemas ternarios y multielementos

Determinación de componentes en aceros

- a) Sistema homogéneo en medio sólido .- G. Custo, D.V. de Leyt y J. Deibe

Se trabajó empíricamente con discos de aceros patrones del National Bureau of Standards, midiéndose las intensidades de fluorescencia del hierro, níquel, cromo, man-

ganeso, molibdeno, cobalto y niobio. Se suministraron al programa como datos, el voltaje de operación, el elemento constitutivo del anticátodo del tubo de rayos X, parámetros geométricos del espectrómetro, composición química de los patrones e intensidades medidas de los elementos en los patrones y en los aceros supuestos como muestras desconocidas.

En la determinación de manganeso fue necesario aplicar coeficientes de corrección de intensidades por superposición de las emisiones del Cr $K\beta$ y del Mn $K\alpha$.

Los valores hallados comparados con los valores certificados para cuatro aceros, muestran buena coincidencia, siendo los resultados más dispersos los correspondientes al hierro, ya que se obtienen por diferencia de los demás elementos integrantes de la aleación.

b) Sistemas homogéneos en medio líquido. - G. Custo, C. Vázquez y D.V. de Leyt

Cuando las muestras están en forma de virutas, limaduras, trozos pequeños irregulares, etc., se aplica la técnica de soluciones reduciéndose así el efecto matriz.

Se estudiaron las condiciones operacionales para la determinación del hierro, cromo y níquel, así como los niveles de dilución para tener sensibilidades de detección satisfactorias. Las curvas analíticas obtenidas con una concentración de 3 mg de acero por ml de solución, son lineales para los tres elementos mencionados, utilizando soluciones de aceros del N.B.S. En la dilución utilizada no es posible la detección de manganeso en concentraciones inferiores a 1,20 %.

Se prosiguen los ensayos trabajando con soluciones sintéticas.

3.4. Determinación de Óxidos en productos de corrosión

Este tema es de relevante interés en el campo nuclear pues estos productos de corrosión activos se depositan en los filtros del circuito primario de la Central Nuclear Atucha I e influyen en su operación y mantenimiento.

El estudio consta de una parte teórica, comenzada durante este año con una serie de "simulación" de experimentos, basada en la composición aproximada de los depósitos, la que se obtuvo por un análisis cualitativo previo.

Se hizo la predicción de intensidades de fluorescencia considerando depósitos de partículas homogéneas o heterogéneas. En ambos casos se tuvo en cuenta el efecto interelemento por absorción y refuerzo de intensidades del hierro, cromo y níquel (elementos componentes en mayor concentración) y la variación de intensidades en función del tamaño de partículas.

Tanto para un sistema de partículas homogéneas como heterogéneas la variación de intensidad para cada uno de los elementos es de aproximadamente 20 %, para partículas de tamaño inferior a 50 μm .

Comparando las intensidades en sistemas homogéneos y heterogéneos, la diferencia mayor se observa en el níquel, cuya intensidad aumenta en un factor 3 en el sistema heterogéneo.

En la continuación del trabajo, deberá comprobarse empíricamente el tamaño aproximado de las partículas depositadas y la homogeneidad o heterogeneidad del medio.

Esta simulación del comportamiento de los elementos de acuerdo a su inclusión en el sistema, permite preparar patrones sintéticos por mezcla mecánica y depósito en membranas soporte, o bien depositar los óxidos de los elementos puros individualmente.

4. APLICACION DE DIFERENTES METODOS DE DETERMINACION DEL "TIEMPO MUERTO" EN SISTEMAS DETECTORES DE RADIACIONES.- G. Cus-
to y D. V. de Leyt

El tiempo muerto (TM) depende del tiempo de recuperación de un detector y de la respuesta del circuito electrónico asociado. Varía de un detector a otro. La corrección por TM es de suma importancia cuando las intensidades medidas exceden 10^4 cuentas. seg^{-1} . La mejor estimación se obtiene midiendo las pérdidas de intensidad a altos conteos y aplicando las correspondientes relaciones matemáticas.

Se compararon los siguientes métodos: 1) de Birks, que utiliza la relación de intensidades de las emisiones $K\beta/K\alpha$ de un elemento a valores incrementados de corriente del tubo de rayos X; 2) de Jenkins, que se basa en las mismas relaciones pero con un diferente tratamiento matemático; 3) de hoja única ("single foil") que mide la absorción de radiación a través de una delgada hoja metálica, a distintos valores de corriente; 4) de Hutchinson, que establece la relación de intensidades para un elemento en dos concentraciones diferentes a niveles incrementados de corriente.

Se obtuvieron variaciones del orden de ± 20 a 30% en los distintos métodos para el detector de centelleo, lo que

está aproximadamente acorde con la bibliografía consultada.

Los métodos de "hoja única" y el de Hutchinson arrojaron mayor coincidencia de valores. En el último se aplicó el criterio de mínima varianza entre varias series de datos para discernir el mejor valor de TM, utilizándose para los cálculos un programa de computación.

5. ESTUDIO DE LA DETERMINACION DE CIRCONIO EN MEDIOS ACIDO- ACUOSO Y ORGANICO (TRIOCTILAMINA)

Estos métodos fueron estudiados y desarrollados a solicitud del Departamento Desarrollo de Procesos, con el objeto de ser aplicados al control químico de soluciones provenientes del estudio de separación de circonio y hafnio por extracción con aminas.

5.1. Medios líquidos acuosos .- J. Deibe y D.V. de Leyt

Basándose en los fundamentos teóricos estudiados en un trabajo anterior (Inf. PQ/Q/QA-56: Aplicación de la fluorescencia de Rayos X a la determinación de circonio en medios líquidos en control de plantas), se encaró la determinación

diluyendo la solución original para evitar efectos de absorción y refuerzo de intensidades de otros componentes y uniformando los coeficientes másicos de absorción de patrones de comparación y muestras.

Se obtuvo una desviación estándar relativa de 2 % para $100 \mu\text{g Zr} \cdot \text{ml}^{-1}$ en los ensayos, con una concentración de ácido sulfúrico comprendida entre 0 y 3 M.

Un problema de particular importancia es la polimerización del circonio que tiene lugar en soluciones patrones preparadas con cierta anticipación.

Las diferencias entre soluciones despolimerizadas en el mismo día del ensayo y sin despolimerizar son de $+ 1,0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ para concentraciones del orden de $90 \text{ g Zr} \cdot \text{l}^{-1}$ y $+ 0,01$ para $1,0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ (desv. estándar relativa 1 %).

Se están analizando actualmente los resultados obtenidos para un gran número de muestras con el objeto de evaluar la precisión del método y su límite inferior de determinación.

5.2. Medios líquidos orgánicos .- Carlos Colángelo y D. V. de Leyt

El compuesto orgánico empleado en la separación del circonio y hafnio es una solución de trioctilamina (TOA) en kerosene, con agregado de isodecanol.

La principal dificultad en la determinación por FRX estriba en la preparación de patrones de comparación. Siguiendo los lineamientos generales para medios orgánicos del trabajo citado en 5.1. (Inf. PQ/Q/QA-56) se ensayó la compatibilidad de los componentes del medio con un mismo solvente.

Después de numerosos ensayos se halló que el etanol con agregado de ácido sulfúrico es el óptimo pues evita la precipitación del circonio y contribuye a la miscibilidad de la TOA en kerosene con el etanol.

Se obtuvo una desviación estándar de 0,06 para concentraciones de $2,00 \text{ gZr} \cdot \text{l}^{-1}$, que corresponde a una desviación estándar relativa de 3,0 %.

6. EVALUACION COMPARATIVA DE DIVERSOS METODOS DE DETERMINACION DE NIOBIO EN ALEACIONES CIRCONIO - NIOBIO.- J. Deibe y D. V. de Leyt

Las aleaciones circonio-niobio con un contenido de 1,0 y 2,5 g%g de niobio fueron desarrolladas para ser usadas en la construcción de elementos combustibles y componentes estructurales, por su alta resistencia a la corrosión.

Para efectuar su análisis químico por FRX y no contando con patrones de composición certificada fue necesario desarrollar en 1979 un método de determinación de niobio por ataque químico de las virutas en medio de ácidos fluorhídrico-sulfúrico, y comparación con patrones sintéticos en solución (a).

Los inconvenientes de trabajar en medio líquido fluorhídrico y la dificultad de mantener el niobio en solución durante un cierto tiempo condujo a poner a punto un método de determinación por precipitación de los hidróxidos con agregado de celulosa, secado en estufa a 105 °C y pastillado (b).

Actualmente se modificó el método de precipitación eliminando el agregado inicial de celulosa y calcinando directamente los hidróxidos precipitados (c).

Un procedimiento más simplificado consiste en calcinar directamente las virutas en horno de mufla a 950 °C (d).

El método (a) en solución líquida exige la renovación de patrones con frecuencia con el inconveniente de manipular un medio fuertemente fluorhídrico. Los métodos de precipitación (b) y (c) requieren un control del pH de la solución, para que la precipitación del niobio y del circonio sea total, debiendo evitarse la presencia de fluoruro.

Si el tipo de muestra lo permite (virutas finas) puede adoptarse la calcinación directa (d). En este caso, y en (c), los patrones sintéticos fueron preparados siguiendo la técnica similar a (c). En la Tabla I figura la precisión obtenida con cada uno de los métodos ensayados

Tabla I

	M E T O D O S			
	a (*)	b (*)	c (**)	d (**)
s	0,06	0,01 y 0,0098	0,01	0,009
s %	2,4	1,01 ; 0,997	1,01	0,88
(*) $\bar{x}$ =	2,50 %			
(**) $\bar{x}$ =	1 %			

Se observa una buena reproducibilidad para los métodos (b), (c) y (d).

7. SERVICIOS

La sección Fluorescencia de Rayos X presta apoyo a diferentes proyectos cumpliendo con un servicio de análisis químico cuali y cuantitativo. Los métodos desarrollados tienen la precisión y rapidez necesaria para un control de planta a escala piloto.

Los requerimientos provienen en su mayor parte: de Planta Piloto Fabricación de Esponja de Circonio; de PPFAE y TECCA para el análisis de aleaciones de circonio y del Departamento Desarrollo de Procesos de la Gerencia Procesos Químicos, para el control de sólidos y soluciones de distintas etapas de procesos de dehafniado.

Se ha alcanzado de esta manera un total de 756 determinaciones en 500 muestras.

8. OTRAS ACTIVIDADES

8.1. En el período 21 de marzo al 30 de abril se recibió el asesoramiento del Dr. LaVerne BIRKS, quien llegó al país en calidad de experto del O.I.E.A. por el proyecto ARG/4/59 C. Durante su estadía se estudió y aplicó el programa de parámetros fundamentales del cual es coautor (ver apartados 2 al 3.4. inclusive). Se discutieron diversos temas de fluorescencia de rayos X de especial interés en la CNEA y otros centros de actividad en el tema.

Se considera particularmente exitosa la visita del Dr. BIRKS avalada por su jerarquía profesional de renombre internacional.

8.2. Se prestó asesoramiento técnico para la compra de equipos e instalación de un laboratorio de análisis por fluorescencia de rayos X, al Dr. Yamil SALUM, perteneciente a la firma COPETRO, cuya actividad será la fabricación de electrodos de coke.

8.3. En el período 17 de agosto al 19 de septiembre se llevó a cabo la misión de asesoramiento encomendada por el O.I.E.A.

para el Proyecto CHI/8/011, titulado: Técnicas Nucleares en Metalurgia (Decreto del Poder Ejecutivo N° 806).

La Dra. Dora VIGODA de LEYT viajó a Santiago de Chile en calidad de experto, desarrollando sus actividades en el Centro de Energía Nuclear de La Reina, División Aplicaciones Nucleares, Proyecto de Aplicaciones instrumentales de los isótopos radioactivos.

En ese lapso se desarrollaron métodos de determinación de uranio e impurezas en uranio, en diversos materiales: soluciones acuosas y orgánicas, concentrados y minerales, por la técnica de fluorescencia de rayos X.

Se adiestró además al personal en diferentes técnicas de laboratorio para preparación de muestras. Se encaró una línea de trabajo para el futuro mediano con aplicación de correcciones empíricas y matemáticas.

Se dictó una conferencia en el Centro Nuclear La Reina, titulada: "Aspectos generales de la fluorescencia con rayos X y su aplicación en diferentes campos".

SECCION ESPECTROSCOPÍA OPTICA

1. PERSONAL

A-7 Dr. Daniel A. BATISTONI, Responsable de Sección

A-7 Dr. Fernando AZCOAGA

A-8 Dra. Ligia ERLIJMAN (1)

AC-12 Lic. Silvia FARIAS

BC-12 Téc. Alejandro M. GRANDE (2)

B-13 María I. FUERTES

B-13 Téc. Alberto L. PAZOS (3)

MP-14 Julia B. de PEDEVILLA

MP-12 Hortensia MARTINEZ

BC-11 Téc. Juan J. ZOZULA (4)

B-15 Lic. Mabel C. TOMAS (5)

- (1) Hasta el 1-VI-81; desde el 29-VI-81 contratada con dedicación parcial
- (2) Ingresó el 30-IV-81
- (3) Ingresó el 15-VI-81
- (4) En comisión proveniente de PPPFECN-A
- (5) En comisión proveniente de PPPFAE

2. ESPECTROGRAFIA

2.1. ESTUDIO DE UN METODO ESPECTROGRAFICO UTILIZANDO ATMOSFERA CONTROLADA PARA LA DETERMINACION DE LANTANIDOS, ITRIO y ESCANDIO EN MINERALES.- S. Farías, F. Azcoaga, A.M. Grande y G. Methol (*)

La determinación de estos elementos es dificultosa debido a que se encuentran a nivel de vestigios, a la interferencia de la matriz del mineral y a la semejanza existente entre ellos.

La espectrografía ofrece una adecuada solución debido a su gran sensibilidad, aunque requiere una buena dispersión en los equipos utilizados.

El método desarrollado incluye eliminación de sílice, separación por cromatografía de intercambio iónico, precipitación como oxalatos y calcinación a óxidos.

Para la determinación espectrográfica se utilizó la instalación "Stallwood Jet" con un domo de cuarzo que confina

(*) Laboratorio Químico, Secretaría de Estado de Minería

la atmósfera Ar/O₂, y la red de difracción de 1180 líneas por mm que tiene su mayor eficiencia ("blaze") a 400 nm.

Se lograron así buenos límites de detección, una adecuada relación línea-fondo y espectros libres de interferencias.

Se comprobó la existencia de una correlación lineal entre las intensidades relativas y las concentraciones. Los coeficientes de variación indicaron que la precisión del método es adecuada y que salvo excepciones, el uso del patrón interno de lantano no la mejora notablemente. Por este método se analizaron minerales (pegmatitas, migmatitas, andesitas y granitos) provenientes de la provincia de Salta, para responder a una solicitud conjunta de la Dirección de Minería de la provincia y el Laboratorio Químico de la Secretaría de Estado de Minería.

2.2. DETERMINACION DE IMPUREZAS EN MAGNESIO.- F. Azcoaga, Silvia Farías y A. M. Grande

El control de pureza del magnesio que se emplea como agente reductor en diferentes procesos para obtener otros metales (magnesiatermia) y que además puede utilizarse como constituyente de vainas para combustibles nucleares requiere el empleo de técnicas analíticas de alta sensibilidad.

La espectroscopía de emisión resulta muy satisfactoria y en algunos casos insustituible para la determinación de vestigios en magnesio elemental.

Una revisión bibliográfica permitió establecer que el método de análisis debe incluir una etapa preliminar y otra determinativa. En la primera se realizará la disolución de la muestra y su conversión a óxido de magnesio. La etapa determinativa (espectrográfica) permitirá determinar vestigios de los siguientes elementos: aluminio, boro, cadmio, cobalto, cromo, cobre, hierro, litio, manganeso, molibdeno, níquel y silicio, empleando la técnica de destilación con portador en arco de corriente continua. Para ello se estudiará la eficiencia como portadores de los siguientes agentes halogenantes: cloruro de plata, fluoruro de plata, fluoruro de estroncio, fluoruro de cobre y cloruro de cesio.

Se estima que con este procedimiento resultará posible alcanzar límites de detección comprendidos entre 0,1 y 30 $\mu\text{g.g}^{-1}$, según el elemento.

3. ABSORCION ATOMICA

3.1. APLICACIONES DE LA TECNICA DE NEBULIZACION PULSADA.- María

I. Fuertes, L.H. Erlijman y D.A. Batistoni

La técnica de nebulización pulsada (o de inyección) permite el análisis de volúmenes pequeños de muestras líquidas por espectrometría de absorción atómica en llama con sensibilidad y precisión comparables a la obtenida con nebulización continua.

Otras ventajas son las siguientes:

- a) Permite mejorar los límites de detección por introducción en la llama de soluciones con elevado contenido de sólidos disueltos o altamente ácidas, sin inconvenientes por obstrucción del conducto del nebulizador o corrosión de sus partes metálicas.
- b) Es posible efectuar microdiluciones y microagregados "in situ", lo que conduce a una disminución del tiempo de análisis.
- c) Utilizando microvolúmenes puede extenderse el intervalo dinámico, lo que posibilita la determinación en la misma solución de elementos con sensibilidades diferentes.

Las aplicaciones consideradas incluyeron entre otras la determinación de vestigios de elementos metálicos en tetracloruro de circonio, de paladio en titanio elemental y de plata en un medio de ácido clorhídrico concentrado.

Se ensayaron tres tipos de dispositivos para inyección (microconos) evaluándose en cada caso la influencia del volumen nebulizado, de la velocidad del flujo del líquido y de la constante de tiempo del sistema amplificador-registrador.

Algunos de los resultados obtenidos en el análisis de tetracloruro de circonio se muestran en la Tabla I. Los efectos de supresión de la señal originados en la elevada concentración salina de las soluciones (8-10 %) se compensaron por el método del agregado patrón, lo que se vio simplificado por el uso de un tipo particular de microcono. También se estudió en esas condiciones, la distribución de la absorción no específica en función de la longitud de onda mediante una lámpara de cátodo hueco de hidrógeno, efectuándose las correcciones necesarias.

En general la precisión para las alturas de pico, expresada como desviación estándar relativa, depende del elemento, de su concentración y del volumen nebulizado, y varía entre 0,7 y 6 %. Los límites de detección absolutos son de 5 a 10

veces inferiores a los obtenidos por nebulización continua, pero superiores a los correspondientes a atomización electro-térmica.

Tabla I

DETERMINACION DE MICROCOMPONENTES EN TETRACLORURO DE CIRCONIO

Elemento	Supresión en presencia de circonio (%)	Concentración mínima determinable ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
Mn	10	1
Cu	---	3
Ni	10	25
Fe	29	5
Pb	---	30
Al	20	50
Cr	---	5

3.2. DETERMINACION DE MICROCANTIDADES DE MERCURIO POR ABSORCION ATOMICA EN VAPOR FRIO.- A.L. Pazos, L.H. Erlijman y D.A. Batistoni

Se instaló y puso en funcionamiento un dispositivo para ese fin, acoplado al espectrómetro "Jarrel-Ash".

Con este sistema, el mercurio gaseoso es generado por reducción con cloruro de estaño (II) y transportado por una corriente de aire a una celda con ventanas de cuarzo, en la que se registra la absorción de la radiación proveniente de una lámpara de cátodo hueco de mercurio.

El sistema está siendo ensayado con el objeto de optimizar diferentes parámetros tales como volumen de muestra, concentración de reactivo, tiempo de reacción, flujo de gas y condiciones de detección y registro. Al presente la masa mínima de mercurio determinable en solución acuosa es de 5 ng, lo que corresponde a una concentración de 1 ng.ml^{-1} .

3.3. DETERMINACION DE COMPONENTES MENORES EN ACEROS.- A.L.Pazos, M.I. Fuertes, L.H. Erlijman y D.A. Batistoni

El control analítico de la composición de aceros es indispensable para cumplir con los requerimientos de garantía de calidad establecidos por diferentes Proyectos.

Dado que la determinación de macrocomponentes (cromo y níquel) en aceros inoxidables se realiza habitualmente por absorción atómica, se desarrollaron procedimientos analíticos para algunos componentes menores (manganeso, silicio) con el

propósito de determinar el mayor número de elementos a partir de una única disolución de muestra.

El manganeso se determinó con llama de aire-acetileno en el ámbito de concentraciones de 0,5 a 2 %.

La determinación de silicio se efectuó utilizando llama de óxido nitroso-acetileno, estableciéndose las condiciones óptimas para obtener una sensibilidad adecuada. Para la calibración analítica se usaron soluciones sintéticas o bien preparadas a partir de muestras de referencia de composición certificada, con resultados comparables. La exactitud del procedimiento se comprobó utilizando varias muestras por absorción atómica y por dos técnicas independientes (gravimetría y espectrometría de absorción molecular).

4. SERVICIO ANALITICO

Durante 1981 se analizaron por espectrometría de absorción atómica 617 muestras, determinándose 22 elementos, de los cuales cromo, níquel, calcio, sodio, cobre, plomo, hierro y cinc alcanzaron el mayor número de determinaciones.

El número de muestras analizadas por espectrografía fue de 227 y se determinaron hasta 34 elementos.

Los organismos solicitantes fueron el Proyecto LPR, los Departamentos Química de Reactores, Combustibles Nucleares y Desarrollo de Procesos, el Proyecto Agua Pesada y la Gerencia Producción de Materias Primas Nucleares.

5. OTRAS ACTIVIDADES

5.1. Instalación del nuevo laboratorio de absorción atómica

Se completó la instalación y puesta en funcionamiento del nuevo laboratorio de absorción atómica. La existencia de un local más amplio, con aire acondicionado, permitió concentrar la mayor parte del instrumental dedicado a esta técnica en un mismo laboratorio.

Actualmente se encuentran en operación dos espectrómetros de llama y uno con atomizador electrotérmico. Respecto de este último se reemplazó la celda de atomización por un modelo más reciente, y se destinará a la determinación de ultravestigios.

5.2. Asesoramiento al Proyecto PPFECN-A

Se continuó con el asesoramiento al Proyecto PPFECN-A sobre la instalación del laboratorio de control químico para la Fábrica de Elementos Combustibles Nucleares. Al respecto se elaboraron varios informes con recomendaciones sobre la distribución de instrumental y operaciones a realizar en los diferentes sectores del laboratorio. Personal de la División tuvo a cargo la inspección y verificación de un espectrómetro de emisión atómica adquirido por el Proyecto en los Estados Unidos de Norte América, que se dedicará al control analítico de polvos y pastillas de UO_2 y otros materiales componentes de los elementos combustibles.

5.3. Convenio con la Universidad de CAPLETON

Se completó la concertación de un convenio de cooperación científica entre la citada Universidad canadiense y la CNEA, para estudios de aplicabilidad analítica de la técnica de atomización electrotérmica mediante descarga capacitiva.

6. INFORMES

- Informe sobre instalación del laboratorio de control químico para la Fábrica de Elementos Combustibles Nucleares. D.A. Batistoni y E.A.E. Douce. PQ/Q/QA/EO-1 (mayo 1981).
- Informe sobre condiciones de pre-instalación del espectrómetro de emisión atómica. D.A. Batistoni y J.J. Zozula. PQ/Q/QA/EO-2 (julio 1981).
- Informe técnico de la misión al exterior. D.A. Batistoni y J.J. Zozula. PQ/Q/QA-45 (agosto 1981).
- Instalación del laboratorio de control químico para la Fábrica de Elementos Combustibles Nucleares. D.A. Batistoni y E.A.E. Douce. PQ/Q/QA-51 (octubre 1981).
- Mecanismo de la volatilización de diferentes elementos en el arco eléctrico. F. Azcoaga y J.H. Capaccioli. PQ/Q/QA-48 (agosto 1981).
- Estudio de un método espectrográfico utilizando atmósfera controlada para la determinación de lantánidos, itrio y escandio en minerales. S. Farías, A. Grande, F. Azcoaga y G. Methol. PQ/Q/QA-46 (agosto 1981).

- Determinación espectrográfica cuantitativa de vestigios metálicos en cloruro de sodio. F. Alvarez Alduán^{*}, F. Azcoaga y M. Martín Muñoz^{*}. PQ/Q/QA-47 (agosto 1981).

* Junta de Energía Nuclear, Madrid, España.

SECCIÓN ELECTROQUÍMICA

1. PERSONAL

A-9 Lic. Jorge F. MAGALLANES. Responsable de Sección (1)

A-8 Dra. Aurora F. CARIDI

B-16 Daniel F. MINGORANCE

Bec. A-1 Lic. Raquel T. GUETTAR (2)

(1) En Estados Unidos de Norte América (Northwestern University) con beca de perfeccionamiento profesional desde el 10 de agosto de 1981

(2) Pasó de beca A-2 a A-1 el 4-III-81

2. DESARROLLO DE UN METODO COULOMBIMETRICO A POTENCIAL CONTROLADO PARA LA DETERMINACION PRECISA DE URANIO.

Tomando como base los trabajos de DAVIES y GRAY se desarrolló un método coulombimétrico para la determinación precisa de uranio (IV) y uranio total en óxidos de uranio (IV y VI) utilizados en la fabricación de elementos combustibles.

Las determinaciones se llevan a cabo sobre una misma alícuota de muestra utilizando como electrodo de trabajo una malla de Pt.

Las intensidades de corriente registradas durante la experiencia enviadas desde la celda química al potencióstato, se acumulan en una memoria digital que muestrea 2048 puntos por determinación. Finalizada la experiencia se puede:

- a) observar visualmente cómo fue su curso en un osciloscopio,
- b) obtener el registro gráfico
- c) imprimir los resultados por una impresora digital a través de una interfase construída especialmente para ese fin.

La Fig. 1 muestra los equipos utilizados y su interconexión.

Los datos muestreados son posteriormente elaborados en una computadora IBM 370 mediante el uso de un programa en lenguaje FORTRAN IV confeccionado para tal fin.

En la curva de calibración para la oxidación de U(IV), pudo observarse una correlación muy buena entre la carga integrada (milicoulombios) y la concentración de U (IV) (mg). La precisión de los resultados fue del orden de 0,5 % para una concentración de uranio de $2,64 \times 10^{-4} \text{M}$.

La Fig. 2 muestra una salida de los datos elaborados por computadora. En ella se pueden observar dos curvas correspondientes al decaimiento exponencial de la concentración y al aumento de la carga integrada a través de la experiencia.

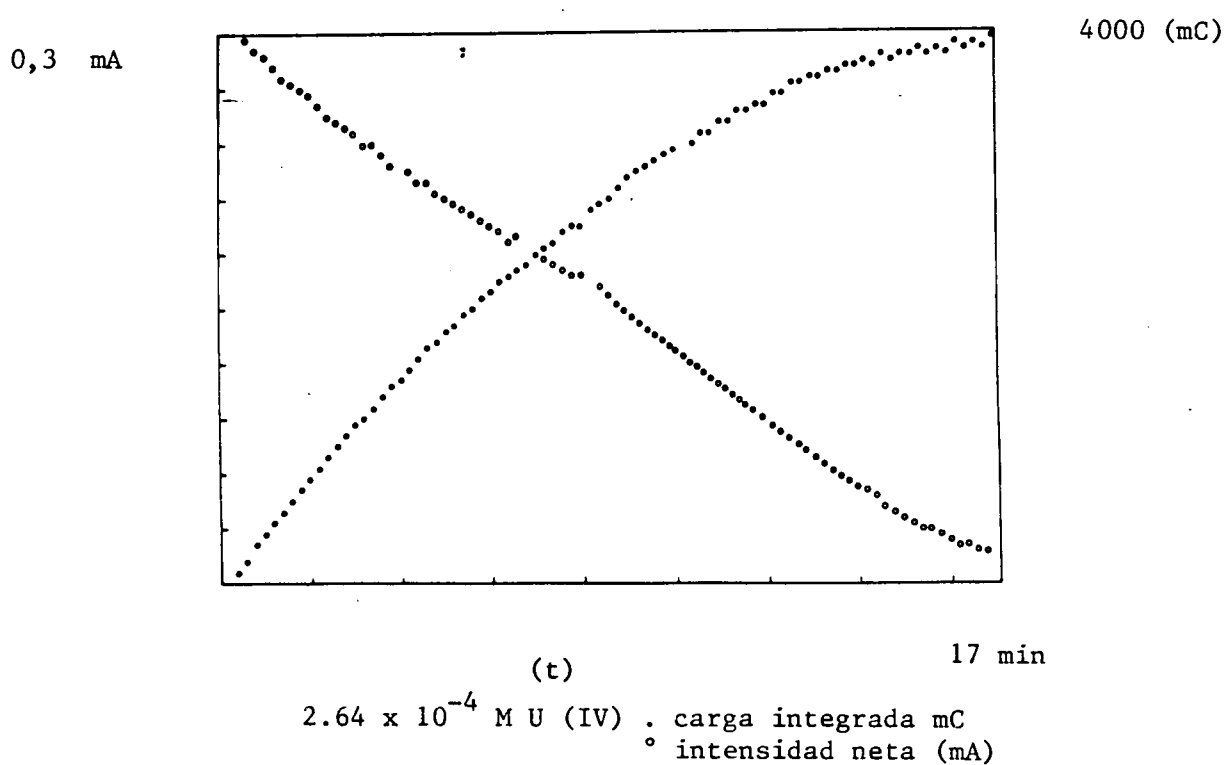
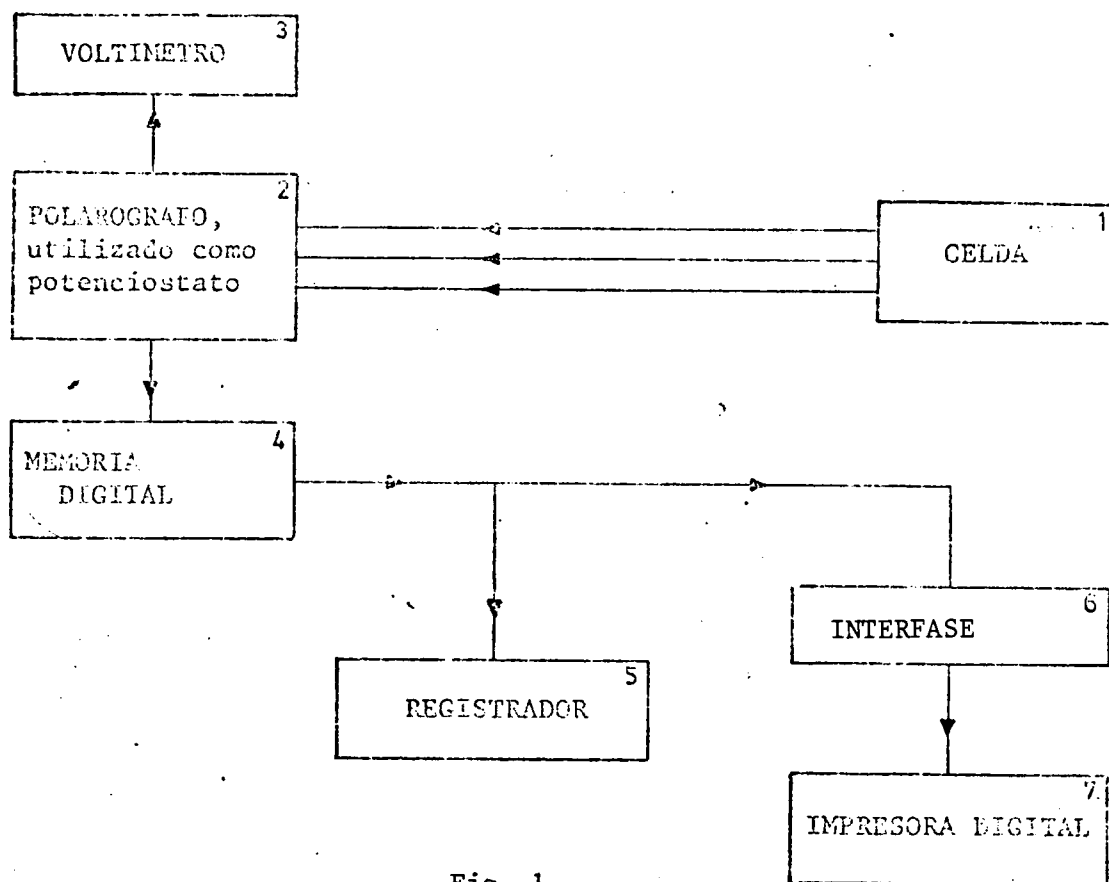
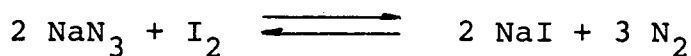


Fig. 2

3. DESARROLLO DE UNA TECNICA PARA DETERMINAR AZUFRE ELEMENTAL UTILIZANDO SU PODER CATALITICO

El azufre elemental se determina habitualmente por conversión previa a sulfuro de hidrógeno u óxido de azufre (IV), con posterior detección de uno de estos compuestos. Esto indica la necesidad de pretratamiento de las muestras y un aumento, en consecuencia, de la posibilidad de errores en las determinaciones.

La técnica en desarrollo aprovecha el poder catalítico que el azufre elemental ejerce sobre la reacción:



El azufre se comporta como catalizador según un probable mecanismo complejo. Su concentración se deduce a partir de una determinada ley de variación en función de los reactivos desaparecidos o productos formados. PUACZ y KURZAWA determinaron la concentración de iodo consumido en la reacción, titulando la cantidad remanente con arsenito de sodio luego de 2 h de transcurso de la reacción.

Ellos han determinado la siguiente ley de variación:

$$m_s = \frac{m_{I_2}}{3,96 K}$$

donde:

m_s = masa de azufre elemental

m_{I_2} = masa de yodo que reacciona

K = asume diferentes valores según el solvente donde se suspenda el azufre

En este trabajo se intenta obtener el valor de las relación entre masa de azufre presente y masa de yoduro producido y disminuir el tiempo de la experiencia. El yoduro será determinado por polarografía de pulso diferencial, con la cual será posible medir valores de concentración para niveles de yoduro inferiores a 10^{-7} M.

Los autores citados mencionan la aplicación de la técnica a una amplia variedad de metales. Sin embargo, debe comprobarse si el método de extracción del S (por reflujo con un solvente orgánico sobre la muestra pulverizada) puede ser convenientemente aplicado en todos los casos.

Este trabajo continúa desarrollándose.

4. DESARROLLO DE UN METODO ELECTROQUIMICO PARA LA SEPARACION Y RECUPERACION DE ELEMENTOS RADIOACTIVOS (U, Pu, PF) DE SOLUCIONES RESIDUALES DE PLANTA

(Solicitado por el PROYECTO L.P.R.)

Como continuación del desarrollo comenzado el último año (cuyos datos fueron oportunamente enviados al Departamento Ingeniería de Plantas Químicas), se recibió la unidad de electrodiálisis/electrólisis. Los trabajos de puesta en marcha por nuestra parte se iniciarán cuando el grupo solicitante complete la instalación del equipo.

5. ESTUDIO DEL MECANISMO DE REACCION DE UN COMPLEJO MEDIANTE SIMULACION DIGITAL

(Para la Universidad de Río IV, Córdoba, Cátedra de Fisicoquímica)

Este trabajo es una derivación de otro anterior sobre simulación digital aplicada a mecanismos de reacción. Fue concertado con el Laboratorio de Electroquímica de la Universidad Nacional de Río IV.

Consistió en el desarrollo de un programa para la simulación digital de una experiencia en voltametría cíclica para el estudio de la cinética de reacción de un complejo orgánico.

El programa, si bien es capaz de simular este tipo de reacción, no ha podido hasta ahora dar respuesta a las particulares condiciones experimentales utilizadas.

6. ESTUDIO DE LA REDUCCION DEL COMPLEJO $K[Fe(CN)_4(NH_2)_2C_6H_4]$
(tetracianoortofenilendiamina) SOBRE ELECTRODO DE PLATINO
(En colaboración con la Cátedra de Química Inorgánica de la
Universidad Nacional de La Plata)

Los estudios se realizaron aplicando la técnica de cronamperometría con barrido lineal de potencial y coulombimetría.

Se contó con la colaboración de la Lic. Silvia ALONSO, de la institución aludida, quien además proporcionó el complejo estudiado y los materiales para la construcción del electrodo rotatorio de platino.

7. DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE DISOCIACION DE UN COMPLEJO POR LA TECNICA DE POLAROGRAFIA DE PULSO DIFERENCIAL

(En colaboración con el Departamento Química de Reactores,
de la CNEA)

Se aplicó una técnica de polarografía de pulso diferencial
y se colaboró en la obtención de resultados.

Los resultados de este trabajo, junto con otras experien-
cias realizadas por los autores (N. PIACQUADIO y M.A.BLESA) fueron
remitidos a una revista extranjera para su publicación.

8. SERVICIOS

Cabe destacar que la importancia de las técnicas electro-
analíticas radican en su alta especificidad. Debido a ello son
particularmente recomendables para algunos análisis no con-
vencionales. Así se satisfacen con esta técnica los requerimientos
en casos en que los niveles de concentración del elemento a anali-
zar (vestigios), las características de la matriz de la muestra o
el tipo de análisis requerido hacen que no sea factible la aplica-
ción de otra técnica analítica, como por ejemplo determinación de
 Cu^{2+} en D_2O del reactor de la CENTRAL NUCLEAR ATUCHA y relación O/U
en elementos combustibles.

9. PUBLICACIONES

- "A modified Gran Method for Determination of Equivalence Points in Potentiometric Precipitation Titrations"; J.F. Magallanes y A.F. Caridi. Anal. Chim. Acta, 133 (1981) 202. Computer Techniques and Optimization.
- "Coulombimetría a potencial constante. Aplicación a la determinación precisa de uranio (IV) y uranio total en materiales nucleares". R.T. Gettar, A.F. Caridi y J.F. Magallanes. X Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear (AATN).

SECCIÓN QUÍMICA ANALÍTICA EN MEDIOS ACTIVOS

1. PERSONAL

A-10 Lic. Horacio ALZABET, Resp. de Sección
A-10 Lic. Roberto SERVANT (1)
A-11 Lic. Ricardo CRUBELLATI
A-12 Lic. Alfredo PIERRI
B-11 Tec. Norberto DI SANTO
B-14 Tec. Guillermo GONZALEZ (2)
Adm-10 Felicita LOPEZ de DI PIANO (3)
Contratado Tec. Claudio DEVIDA (4)
Contratado Tec. Marcelo FERNANDEZ (5)
Contratado Tec. Gustavo GIL

- (1) En comisión de servicio parcial en la sección Espectrometría de Masas.
- (2) En comisión de servicio procedente del Proyecto Agua Pesada.
- (3) Licencia por maternidad desde el 7-VI-81 al 7-XI-81.
- (4) Ingresó el 1-VI-81, habiendo estado desde 1980 comisionado por el Comando en Jefe del Ejército.
- (5) Ingresó al servicio militar obligatorio en febrero de 1981.

2. DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE NIQUEL EN PRESENCIA DE ALTAS CONCENTRACIONES DE URANIO Y HIERRO

C. Devida, A. Pierri, R. Crubellati

Tuvo por objeto desarrollar un método analítico que permita la determinación selectiva de níquel en soluciones de procesos con un alto nivel de radioactividad, para evaluar los fenómenos de corrosión en los equipos del proyecto LPR.

El método elegido se basa en la extracción selectiva del complejo quelato entre Ni(II) y dimetilglioxima en cloroformo, desde un medio amoniacal con nitrato de amonio como agente complejante, midiendo la absorbancia de la fase orgánica a 375 nm.

Se llegó a determinar entre $0,8$ y $40 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ de Ni en presencia de 60 g U.l^{-1} y 20 g Fe.l^{-1} .

3. DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE MICROCANTIDADES DE URANIO

R. Crubellati, A. Pierri.

Tuvo por finalidad optimizar la determinación espectrofotométrica de uranio con 2-(2-tiazolilazo -5-dietilaminofenol) por extracción del quelato coloreado, con Aliquat 336, con lo cual se incrementó la sensibilidad del método original en un factor 5.

4. DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA(MODIFICADA) DE URANIO CON DIBENZOILMETANO (DBM)

G. Gonzalez , H. Alzabet

Se reemplazó la piridina por la trietanolamina como regulador de pH, evitándose así problemas de toxicidad.

Si bien la sensibilidad disminuyó en un 12 %, el método mantuvo todas las demás características favorables demostradas por la experiencia.

5. DETERMINACION DE FOSFATO DE TRI-N-BUTILO EN BAJAS CONCENTRACIONES POR ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA CON ATOMIZACION ELECTROTERMICA Y LAMPARA DE DESCARGA DE FOSFORO SIN ELECTRODOS

R. Crubellati, N. Di Santo, A. Pierri

Se basa en la medición de la absorción de la población atómica de fósforo producida cuando se atomiza electrotérmicamente una solución que contiene TBP, a 214,1 nm, en presencia de lantano (III) como agente de fijación.

El método permite determinar entre 2 y 25 $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ de TBP con una precisión del 6% (n=8) para 15 $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$, en forma cómoda, directa y rápida.

6. DETERMINACION COULOMBIMETRICA DE URANIO

H. Alzabet, G. Gil

Se midió la cantidad de carga que circuló durante la reducción de U (VI) a U (IV). Se trabajó con cátodo de mercurio a un potencial aplicado de -0,325 V vs. ECS, en un medio de ácido sulfúrico 1 M que es 0,1 M en ácido sulfámico, con un coulombímetro PAR-179.

Con el método ensayado se puede determinar entre 1 g y 150 mg de uranio, con una precisión del 0,2 % (n=4) para 100 mg.

7. DETERMINACION SIMULTANEA Y RAPIDA DE HIERRO Y COBRE POR COULOMBIMETRIA A POTENCIAL CONTROLADO

H. Alzabet, G. Gil

Por medición de la carga circulada en tres potenciales diferentes y extrapolando matemáticamente por un sistema de ecuaciones se pudo encontrar la cantidad de carga total que se relacionó con la concentración.

Se concluyó que se pueden determinar entre 10 y 100 mg de ambos elementos en un medio de ácido sulfúrico diluido.

8. CULOMBIMETRIA PREDICTIVA DE HIERRO

H. Alzabet, G. Gil

Este estudio tuvo por objetivo disminuir el tiempo del análisis culombimétrico y se aplicará a la determinación de Pu, el que se simuló con Fe por su semejanza electroquímica.

El método usado utiliza los datos sucesivos recogidos por un contador de pulsos con tiempo de muestreo fijo y controlado. Se encuentra el tiempo y por ende la carga final que debió circular mediante un algoritmo matemático que se procesa con computadora.

Se determinaron entre 10 y 100 mg de hierro, obteniéndose precisiones del 0,5 %, inferiores a la técnica clásica, pero con un 50 % de ahorro de tiempo. Se prevé automatizar en el futuro, con interfase a una microcomputadora.

9. DETERMINACION SIMULTANEA DE ALUMINIO Y ACIDEZ LIBRE POR POTENCIOMETRIA ACIDO-BASE

M. Fernandez, R. Crubellati

Se utilizará para estudios de la composición de líquidos provenientes de disolución de un combustible nuclear tipo RA3.

El método se basa en la titulación de la mezcla con una base valorada. Se encuentran dos puntos finales, correspondiendo el primero a la acidez libre y el segundo a la precipitación del hidróxido de aluminio. La determinación se realiza en un medio que contiene 10 % v/v de glicerina y $1,6 \text{ g U.l}^{-1}$.

La reproducibilidad para muestras conteniendo aluminio en concentración 1,8 M y una acidez libre de 0,5 N fue adecuada.

10. DETERMINACION SIMULTANEA DE URANIO Y ACIDEZ LIBRE POR POTENCIOMETRIA ACIDO-BASE

G. Gonzalez, M. Fernandez, R. Crubellati

Fue necesario encontrar un método rápido y sencillo para conocer con bastante aproximación la concentración de soluciones provenientes de la disolución de un combustible nuclear tipo Atucha en el proyecto LRP.

El método propuesto se basa en que por agregado de agentes complejantes del uranio (oxalato de sodio ó fluoruro de potasio) se puede titular la acidez libre sin precipitación del actínido. Así se encuentra un primer punto final. Se continúa hasta un segundo punto final que corresponde a la precipitación del uranio. Se introducen factores de corrección según las cantidades de analitos presentes.

Se pueden determinar así entre 6 y 150 mg de U y entre 0,1 y 4,5 milimoles de ácido libre.

11. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE UNA PIPETA TELECOMANDADA

H. Alzabet, C. Devida

Se usó como elemento volumétrico una pipeta de volumen fijo Eppendorf, soportada en un dispositivo construido a tal efecto. Este posee un plato con perforaciones para la muestra y otro para la determinación. La operación se realiza por rotación de una leva especialmente graduada.

Se ensayó el sistema para pipetear líquidos acuosos, orgánicos y para separación de fases, obteniéndose una reproducibilidad del 0,3 % (n=10) para los primeros y del 0,7 % (n=10) para los segundos, con 1 ml de agua y ciclohexano respectivamente.

12. CONFECCION DE PROGRAMAS DE CALCULO EN IDIOMA BASIC

Se trasladaron a idioma BASIC ecuaciones matemáticas para la expresión de resultados y ajuste de rectas y curvas por el método de las mínimas diferencias cuadráticas, en una y dos direcciones.

13. PUESTA EN MARCHA Y OPERACION DE INSTRUMENTACION ANALITICA
H. Alzabet, R. Crubellati, C. Devida, N. Di Santo, G. Gil,
G. Gonzalez, A. Pierri, R. Servant

En cumplimiento de la misión de recomendar y adquirir la instrumentación analítica del Proyecto LPR se han puesto en marcha y operado los siguientes equipos:

- Titroprocessor Metrohn E-636
- Espectrómetro de absorción atómica Perkin-Elmer 2380
- Coulumbímetro PAR modelo 179
- Espectrómetros de absorción molecular Perkin-Elmer modelos 559 y Bausch y Lomb modelo 2100
- Balanzas analíticas electrónicas
- Peachímetro e ionímetro con microprocesador Fisher, modelo Accumet 720

14. SEPARACION DE MICROCANTIDADES DE URANIO POR CROMATOGRAFIA DE EXTRACCION EN COLUMNAS CAPILARES
A. Pierri

Se está estudiando la posibilidad de fijar el uranio en columnas capilares plásticas cuya pared interior está embebida en TBP, y eluir directamente con el reactivo cromogénico. Esto permitirá eluir con pequeños volúmenes, trabajar con ciclos de fijación-elución en forma continua y separando cada ciclo por una burbuja de aire.

15. DETERMINACION DIRECTA DE FLUORURO EN SOLUCIONES DE NITRATO DE URANILO

R. Crubellati, C. Devida

Se usó un electrodo sensitivo a fluoruro, debiéndose complejar previamente el uranio con acetato de amonio, que a la vez cumple la función de regulador de pH.

Se empleó la técnica del agregado estándar; la estabilidad y el tiempo de respuesta del electrodo dependen de la concentración del analito.

Hasta el momento se han podido determinar fluoruro hasta una concentración de $0,2 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$.

16. SEPARACION Y DETERMINACION DE ppG DE URANIO

R. Crubellati, A. Pierri

En el método en estudio el uranio se separa de los concomitantes por cromatografía de extracción en columna con Kel-F 300 como soporte y óxido de tri-n-octilfosfina como fase estacionaria. Se eluyó con un reactivo cromagénico (2-(2-tiazolilazo-5-dietilaminofenol)) en un pequeño volumen y se midió la absorbancia a 573 nm. Se intentan determinar cantidades de uranio de hasta 10 ppG ($\text{ng}.\text{ml}^{-1}$).

17. SISTEMA DE BUSQUEDA BIBLIOGRAFICA COMPUTARIZADO (conjuntamente con el sector Computación del Departamento Ingeniería de Plantas Químicas)

Debido a la gran cantidad de material bibliográfico acumulado, se llevó a cabo su clasificación por medio de un archivo computarizado.

Se confeccionó un programa (PROQUIM) de acceso a dicho archivo que permite localizar determinado material por tema (palabras clave), título, autor, referencia ó número de referencia.

Se utilizó el sistema IBM 370 del Centro de Cómputos habiéndose almacenado 1300 citas, cuyas fotocopias se encuentran en el laboratorio analítico.

18. CURSOS DE CAPACITACION Y CONFERENCIAS

Dictados:

- Curso de capacitación sobre química analítica en medios activos para el personal profesional ingresado al proyecto LPR. Consta de clases teóricas y prácticas. Comenzó el 12-X-81 y se extenderá hasta el 10-VI-82. Comprende los siguientes temas: rol de la química analítica en el proceso LPR, tratamiento y expresión de resultados analíticos, operaciones en

recintos estancos, métodos separativos, química del uranio y plutonio, métodos analíticos para uranio y plutonio, análisis de fase orgánica, análisis de impurezas, análisis de productos de fisión y para salvaguardias. Incluye además once temas de trabajos prácticos.

- "La química analítica en medios activos. Experiencias en el proyecto LPR y en el KfK, RFA". Conferencia por H. Alza-
bet, R. Crubellati, R. Servant.

Asistidos:

Lic. A. Pierri

- Curso de "Espectrometría infrarroja y aplicación de las microcomputadoras" dictado por el Dr. Richard Spragg (Perkin-Elmer) en INTI, Mayo 1981.
- Curso de "Cromatografía líquida de alta presión" dictado por el Dr. Gilberto Lorci (Varian) en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Octubre 1981.
- Curso de Cromatografía Iónica, dictado por el Dr. William Morris (Dionex) en la Facultad de Farmacia y Bioquímica, Noviembre 1980.

Tec. Norberto Di Santo

- "Programación BASIC para sistema 45", Hewlett-Packard Argentina, Asociación Química Argentina, Noviembre 1981.

19. SERVICIO ANALITICO

Se realizaron análisis de aleaciones, ensayos de corrosión (test de Huey), análisis de soluciones de uranio y sus compuestos por distintos métodos, determinaciones de TBP, hierro, peróxido de hidrógeno, etc. sobre un total de más de 800 muestras, fundamentalmente para el Proyecto LPR.

20. PUBLICACIONES E INFORMES

- "La Química Analítica en el Control del Laboratorio de Procesos Radioquímicos" Horacio Alzabet, Ricardo Crubellati, Alfredo Pierri y Roberto Servant. PQ/Q/QA-49.
- "Incremento de la rapidez y precisión en la coulombimetría de potencial controlado. Aplicación a sistemas reversibles" Horacio Alzabet, O. Cristallini y R. Servant. IX Reunión Científica AATN, Bariloche, 1980.
- "Análisis isotópico de plutonio por espectrometría de masas de termoionización" R. Cretella, (Sección Espectrometría de Masas), O. Cristallini (Div. Tecno-Pu), R. Servant. PQ/Q/QA-46 b. CONFIDENTIAL.
- "Informe técnico de la misión al exterior" Roberto Servant, PQ/Q/QA-43.
- "Determinación de volframio en soluciones provenientes de la separación de elementos α -activos" M. Botbol (Sección Química Analítica B), R. Servant y C. Vazquez (Sección Fluorescencia Rayos X).

MÉTODOS ESTADÍSTICOS

1. PERSONAL

A-7 Dr. Fernando AZCOAGA (Dedicación parcial a este tema)

B-15 Martín G. DENARI (1)

Se iniciaron las actividades para prestar asesoramiento a través de métodos estadísticos aplicados, con criterio eminentemente químico, para establecer normas de decisión con respecto a los resultados experimentales.

(1) Desde el 11-V-81

2. ENCUESTA GENERAL PARA REALIZAR EVALUACION DE METODOS ESTADISTICOS

Se realizó una encuesta general en los distintos laboratorios de la División Química Analítica, entregando un cuestionario para estudiar las aplicaciones estadísticas que se realizan y poder colaborar en los distintos problemas que puedan presentarse.

3. ESTUDIO DE LA PRECISION Y EXACTITUD PARA ENSAYOS ENTRE LABORATORIOS

Se realiza actualmente un estudio para "ensayos interlaboratorios" que permita establecer a través de análisis de la variancia aplicado a diseño de experimentos y otros parámetros estadísticos, la evaluación de resultados correspondiente para distintos analistas, días, métodos y otros factores de variación que puedan presentarse.

El estudio citado permitirá establecer decisiones y extraer conclusiones rápidas y de gran utilidad para los distintos laboratorios.

4. REPRESENTACIONES GRAFICAS PARA LA PRESENTACION DE RESULTADOS

Se realiza el estudio que permita la presentación de valores experimentales por medio de gráficos, estableciendo normas sencillas que permitan visualizar y evaluar en forma rápida los resultados obtenidos en diferentes métodos o procesos. En el presente estudio se incluye también la aplicación de técnicas de computación para la obtención de esas representaciones gráficas.

5. OTRAS ACTIVIDADES

Se realizó un seminario interno de computación para poder aplicarla a distintos cálculos estadísticos en distintos laboratorios de la División.

Se participó en un estudio estadístico para la Gerencia de Producción de Materias Primas Nucleares. (Ver más detalles en la Sección Análisis Generales A, tema 8.)

6. PUBLICACIONES

Artículo: "Error y desviación en las actividades humanas" "Ciencia Divulgada" 1, 68 (1981). F. Azcoaga y A.H. Guerrero- Instituto de Investigaciones Biofísicas.

DIVISIÓN FÍSICOQUÍMICA

1. PERSONAL

A-4 Dr. Marcelo A. MOLINARI, Jefe Div. (hasta 27-IV-81)
A-6 Dr. Enrique A. ROJO, Jefe Div. (desde 27-IV-81)
A-8 Dr. Alberto H. LAMMIRATO
A-9 Ing. Norberto R. STREHAR, Resp. Secc. FQ de Interfases
A-10 Lic. Pablo BRUZZONI, Resp. Secc. FQ de Superficies
A-12 Lic. Cristina A. DELFINO
B-6 Osvaldo A. LIRES, Resp. Secc. Desarrollos Experiment.
B-10 Roberto APRILE
B-12 Ricardo GARAVAGLIA
BI-13 Zunilda SCHMIDT
MP-10 Anacleto FERNANDEZ
TJ-10 Juan N. CAMPOS
AC-11 Lic. Daniel BUSCEMI (2)
AC-12 Lic. Arturo L. BURKART (1)
AC-12 Lic. Eduardo GAUTIER (2)
AC-12 Lic. Juan R. COLLET (1)
AC-13 Ing. Eduardo COGOZZO (1)
AC-13 Lic. Juan J. MORAS (1)
BC-10 Isabel VAZQUEZ (2)
BC-13 Alberto TORRES (2)
BC-14 Augusto ZONIS (2)
BC-16 Osvaldo N. CANCELA (1)
Bec. A-2 Gustavo DUFFO (1)

-
- (1) En comisión permanente provenientes del Proyecto Agua Pesada
(2) En comisión provenientes de Proyectos Agua Pesada, con dedicación parcial

2. SECCIÓN FÍSICOQUÍMICA DE INTERFASES

2.1. Reubicación del LECS en la cabina metálica transportable

Se continuó con el montaje del Lazo Experimental de Circulación de sulfuro de hidrógeno (LECS), que permite operar en condiciones semejantes a las de plantas de agua pesada (proceso GS).

Se diseñó, armó y montó una consola para comando a distancia de los equipos (principales y auxiliares) de puesta en marcha y operación del LECS.

Se realizó el tendido de la red eléctrica (mono y trifásica) en los distintos recintos de la cabina, así como el de las líneas de aguas para consumo y proceso.

Se montó el recipiente de operación y los depósitos de aguas, con sus correspondientes circuitos de gas y líquido.

Se diseñó y construyó un reactor tipo tanque agitado para tratar los efluentes gaseosos (H_2S) que son eliminados en forma controlada; el mismo opera con soluciones alcalinas.

2.2. Tratamientos mecánicos y térmicos en el circuito de gas del LECS

Se analizaron distintas alternativas a aplicar en el

circuito de gas del LECS ante la posibilidad de que se produzcan daños por tensiones en presencia de H_2S-H_2O .

Este hecho podría producirse, sobre todo, en la zona de roscas que vinculan tramos de cañería y accesorios.

Se confeccionó un informe donde se mencionan tratamientos, proveedores y costos, así como las medidas que se adoptaron en el circuito de 2" de diámetro del LECS.

Los tratamientos realizados fueron los siguientes:

- Soldaduras

Se realizaron soldaduras de filete en los extremos de los accesorios una vez roscados, empleándose el proceso TIG (electrodo no consumible con protección de gas inerte).

En aquellos accesorios que lo permitían, se realizaron también, soldaduras internas para no dejar roscas expuestas al H_2S .

- Tratamiento térmico

Posteriormente a las soldaduras se realizó un tratamiento térmico a 400 °C con horno eléctrico de inducción para eliminar tensiones.

- Electropulido

Como último paso en la serie de tratamientos, se realizó el electropulido de las piezas componentes del circuito de gas. Esta operación se llevó a cabo en una firma comercial de la provincia de Santa Fe.

Paralelamente con las tareas descriptas se diseñó e hizo construir un dispositivo en el que se pueden incorporar H_2S y agua a 2 MPa y 32 °C y al cabo de un determinado período de tiempo, realizar distintos ensayos metalográficos por medio de los cuales se pueda anticipar el efecto que producirá el mismo fluido en el circuito de gas del lazo.

2.3. Soplador tipo "Roots"

2.3.1. Sellos blandos

El soplador instalado en el circuito de gas, utiliza sellos blandos (anillos en V) contruidos en PTFE, para impedir el pasaje de H_2S al exterior a través de los ejes rotativos.

El comportamiento observado de los sellos, provistos por el fabricante del soplador, se puede resumir de la siguiente forma:

- Falta de reproducibilidad en cuanto a la duración de los distintos juegos ensayados (desde 1 hora a 60 horas sin pérdidas).

- Variación en los caudales de fluido fugados a través de los sellos (desde aproximadamente 2 ml.min^{-1} a 10 l.min^{-1}).
- Elevación de la temperatura (aproximadamente $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$) sobre los ejes de los lóbulos al cabo de media hora de funcionamiento del soplador.

Sobre la base de estos hechos se abrieron distintas líneas de acción para tratar de aumentar la vida útil de estos sellos, dado que resulta inconveniente realizar un recambio después de períodos cortos de uso.

- Incorporación de distintas cargas (fibra de vidrio, sulfuro de molibdeno) al material base de los sellos, así como distintos grados de densidad y "envejecimiento" del PTFE a utilizar.
- Otros diseños, distintos del original, suministrados por esta sección e incluso por empresas dedicadas, entre otras cosas, a la construcción de sellos blandos.
- Refrigeración de los ejes y lavado de los sellos. Para este fin se diseñó un dispositivo que actúa como prensasellos y al mismo tiempo permite la circulación de agua, la que se realiza por medio de una bomba centrífuga.

2.3.2. Sellos mecánicos

Dado que no se obtuvieron resultados totalmente satisfactorios con sellos blandos, se consultó a fabricantes y representantes de sellos mecánicos sobre la posibilidad de incorporar algún sello de este tipo en el alojamiento disponible en el soplador.

A pesar de haberse alcanzado importantes avances en las tratativas con dos de los potenciales proveedores, no se logró una propuesta concreta.

Sobre la base de lo expuesto, se decidió buscar una solución intermedia aprovechando características de los sellos mecánicos y de los blandos.

Se diseñó un elemento que, si bien actúa comprimiendo a los sellos blandos en su alejamiento, pueden presurizarse de tal manera de reducir la diferencia de presión a la que están sometidos los anillos en V. Además, puede hacerse circular un líquido a presión que actúa como refrigerante y fluido de lavado.

2.3.3. Caja de seguridad

Se diseñó e instaló una caja metálica hermética que cubre al soplador y permite circular por su interior gas inerte con el objeto de arrastrar pérdidas de fluido del soplador.

2.4. Recirculación de agua en el recipiente de operación

Ante la necesidad de circular en contracorriente sulfuro de hidrógeno y agua se adquirió una bomba dosificadora de líquidos con una capacidad de hasta 800 l.h^{-1} .

Por otra parte, se encuentra en ejecución el diseño básico de una bandeja perforada con rebosadero para reemplazar a la existente en el momento en que se recircule el líquido.

2.5. Cálculo del torque aplicado para apretar espárragos de acero inoxidable

Partiendo de las especificaciones de Ingeniería Básica del INTEC para la PEAP, se estudió la relación existente entre el torque de apriete y el estiramiento real del bulón.

NOTA: Las tareas mencionadas en los puntos 2.1. al 2.5. fueron realizadas por N.R. Strehar, E.O. Cogozzo, J.J. Moras y N.O. Cancela.

2.6. Equipos de filtros de aire- Alberto H. Lammirato

Se realizaron ensayos del equipo de filtro de aire, a ser empleado en el caso de pérdidas de H_2S al ambiente. Se comprobó su rendimiento conforme a diseño y se modificó después el sistema de filtros para emplear carbones de origen nacional, sin riesgo de ignición, con altas concentraciones de H_2S .

3. SECCIÓN DESARROLLOS EXPERIMENTALES

3.1. Oxidación de sulfuro de hidrógeno. E.A. Rojo y O.A. Lires.-

Se han continuado experiencias comenzadas en períodos anteriores para transformar el H_2S en H_2O y posibilitar la determinación del contenido de deuterio en H_2S , por densimetría, espectrometría de masas o infrarroja.

Como oxidante se han ensayado hasta el momento CuO , KMnO_4 , Ag_2O , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y un catalizador comercial marca BTS de la compañía BASF.

La técnica consiste en pasar una corriente de H_2S , en línea de vacío, sobre un lecho oxidante, recoger el H_2O formada y separarla para determinar el rendimiento de la reacción y análisis. Con $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y con el catalizador BTS, a la mayor temperatura que puede operarse, no se obtuvieron los resultados esperados. Con Ag_2O la reacción es violenta a temperatura ambiente; es difícil obtener el reactivo completamente seco, por lo cual su empleo fue descartado. Con CuO entre 150° y 250° y con KMnO_4 a temperatura ambiente se logra una total conversión del H_2S , con formación de agua según la estequiometría en el primer caso, y con rendimiento del 75 % en el segundo. Se ha iniciado la construcción de un equipo de acero inoxidable que permitirá trabajar a presión y aumentar la cantidad de reactivos, para obtener una mayor cantidad de H_2O que haga posible el análisis isotópico, a fin de determinar si existe fraccionamiento.

3.2. Retención de radioiodo en efluentes gaseosos por sorbentes sólidos . C. Delfino y Z. Schmidt.-

Es de interés para el Proyecto LPR el desarrollo de filtros para la retención de iodo activo.

Los distintos materiales aplicables en estos filtros son silica gel, tamiz molecular o zeolitas, en los tres casos impregnados con AgNO_3 ó conteniendo Ag y carbón activado con distintos impregnantes.

El radioiodo a ser retenido puede estar presente bajo las formas de iodo molecular o iodo orgánico, principalmente como CH_2I .

3.2.1. Retención de iodo molecular

En el presente período se probaron distintos carbones de producción nacional impregnados con KI. Se ensayaron distintas concentraciones para lograr mayores valores en la eficiencia de retención. Se realizaron también impregnaciones con tri-etilen-diamina (TEDA) y mezclas de KI/TEDA y comenzaron a realizarse los ensayos correspondientes.

A solicitud del Departamento Seguridad y Radioprotección de la Central Nuclear Atucha, se comenzó la realización de con-

troles semestrales de eficiencia del carbón de los filtros de dicha central, que eran realizados con anterioridad en el exterior.

3.2.2. Retención de iodo orgánico

Se comenzó el ensayo de las eficiencias de retención de $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ con silica gel y tamiz molecular impregnados. Asimismo se comenzó a estudiar alguna forma de liberación de CH_3I dentro del equipo para disminuir el manipuleo de material activo volátil.

3.3. Estudio de distribución de TBP entre solución de ácido nítrico y solvente. C. Delfino y Z. Schmidt.-

A solicitud del Departamento Ingeniería de Plantas Químicas, División Diseño Básico, se comenzaron estos ensayos con HNO_3 2 ó 3 molar y n-dodecano o base de insecticida como solvente.

Se ejecutó parte de la curva de equilibrio, lo que se continuará una vez solucionados detalles del método de análisis.

3.4. Eliminación de sulfuro de hidrógeno en efluentes líquidos

E.A. Rojo, O.A. Lires y J. Collet.-

Como continuación de trabajos anteriores sobre tratamiento de efluentes líquidos, para la eliminación de H_2S con soluciones de $NaClO$ (PQ/Q/FQ-32), se realizaron experiencias en condiciones más aproximadas a las de planta. Los ensayos se realizaron inyectando soluciones de $NaClO$ comercial en un flujo de solución caliente de H_2S . Las concentraciones iniciales y residuales de H_2S se detectaron con el equipo descrito en el informe PQ/Q/FQ-62.

Se comprobó la estabilidad de la solución de $NaClO$ a la temperatura de trabajo y se fijaron las relaciones de flujo-efluente- $NaClO$, la concentración óptima de la solución oxidante y otros parámetros experimentales.

3.5. Retención de sulfuro de hidrógeno en efluentes gaseosos por sorbentes sólidos. M.A. Molinari y J. Collet.-

Se completó el trabajo iniciado en períodos anteriores sobre absorción de H_2S en aire en concentraciones entre 20 y 350 $\mu l.l^{-1}$.

Se realizaron experiencias complementarias sobre utilización de carbón activado impregnado con $NaOH$ para la retención de H_2S en aire en concentraciones de hasta el 4 % (informes PQ/Q/FQ 54 y 56). Se determinó el grado de humectación neces-

ria para evitar la ignición del carbón en las condiciones de operación de los filtros del LECS.

3.6. Estudios de métodos para la determinación de tensión superficial como parte de un estudio general sobre formación de espumas en el sistema H_2S/H_2O . J. Collet y G. Duffo.-

Se estudiaron métodos para determinación de tensión superficial como parte de un estudio general sobre formación de espumas en el sistema H_2S/H_2O .

De los distintos métodos que cita la bibliografía se seleccionó el método de ascenso capilar, teniendo en cuenta la posibilidad de operación a presiones elevadas, comenzándose a construir el equipo correspondiente.

Se desarrolló como método rápido, pero menos preciso, un sistema de determinación de tensión superficial por presión de burbuja a través de una placa porosa. También se instaló una balanza Du Noüy y se estudió la exactitud y reproducibilidad de los datos obtenidos.

Para tratar de lograr una caracterización de la espuma formada de un sistema dado, se realizaron estudios estadísticos

sobre forma, tamaño y duración de burbujas superficiales, y densidad de espuma en función de su altura.

3.7. Conductividad de soluciones de sulfuro de hidrógeno. O.A.

Lires y A. Zonis.-

Ante la necesidad de contar con un método rápido y continuo para determinar H_2S en la fase líquida de los saturadores de la PEAP, se comenzaron pruebas de medición de conductividad de soluciones acuosas de H_2S , en las condiciones de trabajo de la planta. Empleando como celda de conductividad un reactor de acero inoxidable, se obtuvo la curva de conductividad en función del H_2S disuelto a 36 °C y presión de hasta 16 atmósferas. Se ha iniciado la construcción de una celda de conductividad con electrodos de tamaño y forma convencional, que se adaptarán al reactor ya utilizado, para ampliar el ámbito de medición hasta 20 atmósferas y mejorar la precisión de los datos.

3.8. Análisis de hexafluoruro de azufre. O. Lires.-

Por solicitud del Proyecto TANDAR, se comenzó el estudio de métodos de análisis para la verificación de especificaciones y control de impurezas en hexafluoruro de azufre por cromatografía gaseosa.

4. SECCIÓN FÍSICOQUÍMICA DE SUPERFICIES

4.1. Determinación de procedimientos adecuados de pasivación del acero al carbono - P. Bruzzoni, A. Burkart y P. Garavaglia.

Se hizo una revisión bibliográfica acerca de los distintos métodos de protección de aceros de la acción del sulfuro de hidrógeno, tanto en plantas petroleras como en plantas GS de producción de agua pesada.

Posteriormente, y sobre la base de los datos obtenidos, se ensayaron procedimientos de protección en probetas de acero al carbono ASTM A 516 Grado 60, que es el material de construcción de las torres de intercambio isotópico de la PEAP.

Estos ensayos se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable, apto para soportar las condiciones de presión y temperatura que deben alcanzarse durante el transcurso de los mismos.

Los ensayos consistieron en la exposición de las probetas a: 1) solución saturada de H_2S en agua, con agregados variables de NaOH de manera de modificar el pH final del sistema; 2) gas H_2S húmedo.

Se estudiaron variables tales como:

- medio líquido ó gaseoso,
- pH (entre aproximadamente 3,5 y 6,5),
- temperatura (entre 40 y 130°C),
- presión (entre 1,5 y 3,5 MPa),
- tiempo de exposición (entre 2 y 20 días).

Se determinó la influencia de estas variables sobre:

- estructura cristalina de los sulfuros de hierro obtenidos y depositados sobre la probeta, mediante difracción de rayos X,
- morfología y tamaño de los cristales, así como el grado de compactación de la capa de sulfuros de hierro formada, por observación con el microscopio electrónico de barrido,
- pérdida de hierro, velocidad media de corrosión y peso de la capa de sulfuros formada, a partir de datos gravimétricos,
- adherencia y resistencia a la erosión mecánica de la capa mencionada.

4.2. Medición del flujo de hidrógeno permeado a través de aceros expuestos a H_2S/H_2O y determinación de la relación existente entre este parámetro y la velocidad instantánea de corrosión - R. Garavaglia, P. Bruzzoni

La finalidad principal de este trabajo es poner a punto un método de seguimiento de la corrosión en la PEAP, que ya ha sido empleado en plantas GS comerciales.

Una finalidad complementaria es la de proveer información acerca de la evolución del flujo de hidrógeno permeado durante la exposición inicial del material a H_2S/H_2O , para poder estudiar mejor el mecanismo de pasivación-protección (punto 4.1.) y evaluar la capacidad de la capa de sulfuros formada como barrera efectiva para el hidrógeno.

Para la concreción de este trabajo se realizó la correspondiente revisión bibliográfica, y se continuó con experiencias a alta presión la línea de trabajo experimental emprendida en años anteriores. Fue preciso diseñar, construir y poner en marcha un reactor de acero inoxidable, adaptado para contener un sistema electroquímico de medición de la velocidad de permeación de hidrógeno a través de una probeta de acero al carbono, una de cuyas caras está expuesta a la solución corrosiva H_2S/H_2O , a presión.

Este dispositivo tiene el mismo principio de funcionamiento que la celda de hidrógeno, usada para el seguimiento de la corrosión y del daño por hidrógeno en plantas comerciales de producción de agua pesada por el método GS.

En una primera etapa se verificó el funcionamiento de la celda en diversas condiciones, obteniendo resultados satisfactorios en cuanto a sensibilidad y forma de las curvas corriente-tiempo obtenidas.

Actualmente se realiza una serie de ensayos de 12 días de duración cada uno, destinados a comparar entre sí curvas de flujo instantáneo de hidrógeno en función del tiempo, para distintas condiciones de exposición. Paralelamente se obtienen datos de velocidad media de corrosión a partir de pérdida de peso de probetas colocadas dentro del mismo reactor. Estos últimos datos se registran para establecer más adelante una relación entre velocidad de corrosión y flujo de hidrógeno permeado.

4.3. Medición del coeficiente de difusión de hidrógeno en aceros

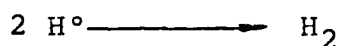
A. Burkart y P. Bruzzoni.

Para obtener una correlación entre el flujo de hidrógeno no permeado y la velocidad de corrosión, extrapolable a lo

equipos de planta, es necesario conocer la difusividad del hidrógeno en el material estudiado.

Dicho parámetro es función tanto de la temperatura como de la composición y de las variables metalúrgicas del material, por lo cual se juzgó conveniente efectuar la medición directa de la difusividad sobre los materiales a emplearse en la construcción de la PEAP.

A partir de los datos bibliográficos disponibles, se seleccionó un método electroquímico para la determinación de esta propiedad. El mismo consiste en generar, vía electrólisis del agua, hidrógeno naciente sobre la superficie del material estudiado y detectar, en la cara opuesta del espécimen, el flujo de hidrógeno que atraviesa el material. Para que una fracción apreciable del hidrógeno generado penetre en el metal, es necesario añadir sustancias que inhiban la reacción de recombinación:



Estos agentes inhibidores (As^{3+} , CN^- , $\text{S}^{=}$) son objeto de un estudio para evaluar su efectividad.

Es un requisito del método adoptado que la generación de hidrógeno se realice en condiciones controladas, por lo que se construyeron dos galvanostatos con los cuales puede trabajarse en un ámbito muy amplio de corrientes estabilizadas de generación de hidrógeno, como así también en condiciones de diferencia de potencial constante.

Actualmente se procura determinar las condiciones óptimas de trabajo, habiéndose encontrado que el material se comporta irreversiblemente para valores altos de corriente de generación.

Por otra parte se busca perfeccionar la técnica experimental, adoptando procedimientos tales como: paladiado de una de las caras de la probeta; protección catódica de la probeta previa al ensayo; eliminación de hierro del compartimiento de detección; y burbujeo de nitrógeno a fin de lograr atmósfera inerte.

En suma, se dispone de datos provisorios entre 20 y 70°C y se espera mejorar más adelante su exactitud y confiabilidad, sobre la base de una mejor técnica experimental.

4.4. Relleno para una columna de destilación de D_2O .- A. Burkart y P. Bruzzoni

Se ha encarado conjuntamente con INGAR (Santa Fé) un estudio acerca de la aptitud de mallas de bronce fosforoso para construir paquetes cilíndricos de relleno ordenado, con los cuales posteriormente se armaría una columna experimental de destilación de agua pesada.

En esta etapa del trabajo, INGAR realiza los diseños de la columna mencionada y estudia las técnicas de plegado de la malla y armado de paquetes. En tanto la División Fisicoquímica estudia la posible influencia de capas formadas sobre la superficie de la malla metálica.

Se presume que una capa de óxidos adecuada puede actuar como activante superficial del relleno, mejorando la mojabilidad del material y disminuyendo de esta forma la altura equivalente de una etapa teórica.

El trabajo comprende: 1) ensayos de técnicas de deposición de óxidos y 2) análisis de la capa de óxidos formada. Las técnicas de deposición ensayadas son: oxidación al aire a distintas temperaturas, electrodeposición anódica en fase acuosa y deposición por inmersión en soluciones acuosas oxidantes.

Para evaluar las características de las capas de óxidos formadas, se realizan: análisis químico, diagrama de difracción de rayos X y observación en el microscopio electrónico de barrido.

Actualmente se trata de establecer las condiciones adecuadas para la deposición de CuO (tenorita) que es la variedad de óxido que mejores perspectivas presenta.

4.5. Servicios prestados a otros sectores de la casa

- Exposición de probetas de acero inoxidable y acero al carbono a diversas condiciones corrosivas involucrando la presencia de H_2S .
- Ensayo de un método, basado en el oscurecimiento de una emulsión fotográfica, para determinar la cantidad de hidrógeno permeado a través de paredes metálicas.
- Ensayo de corrosión bajo tensiones en acero al carbono ASTM A 516 grado 60, expuesto a una solución acuosa conteniendo H_2S , NaCl y $H_3C-COOH$.

5. OTRAS ACTIVIDADES DE LA DIVISIÓN FÍSICOQUÍMICA

5.1. Apoyo a Proyectos Agua Pesada

Además de otras tareas ya mencionadas en cada una de las secciones anteriores, se realizaron los siguientes trabajos:

5.1.1. Determinación de concentración de agua pesada por espectrometría infrarroja - Enrique A. Rojo, Daniel Buscemi Eduardo Gautier y Alberto Torres

Este es uno de los métodos principales para la determinación de D_2O en la PEAP.

Se realizó la instalación del espectrómetro infrarrojo Beckman 4230 perteneciente al laboratorio de la PEAP. Se inició el estudio de los métodos de determinación, habiéndose completado los correspondientes al ámbito de concentraciones de 0,05 a 20 moles %. Se realizó un cuidadoso análisis estadístico de las curvas de calibración obtenidas a fin de evaluar la precisión y estabilidad del equipo. Resta por realizar el trabajo correspondiente a concentraciones superiores.

5.1.2. Determinación de concentración de agua pesada por densidad. - Enrique A. Rojo y Eduardo Gautier

La determinación de concentración de agua pesada por densidad es uno de los métodos alternativos a ser empleados en la PEAP.

Empleando un densímetro de alta precisión PAAR modelo DMA 60, se determinó en primer término el contenido de D_2O en dos muestras de concentración superior a 99,8 moles %. La determinación del contenido de ^{18}O necesaria para la corrección de densidad fue realizada en el INGEIS.

La diferencia entre las concentraciones halladas y las proporcionadas por la Central Nuclear Atucha por un método independiente fue inferior a 10^{-2} moles %.

A partir de estos patrones se preparó una serie de soluciones de concentraciones entre 0,05% y 20 moles %. La precisión obtenida en todo este ámbito es constante, y depende de la termostatización del equipo. La desviación estándar obtenida es de 5×10^{-3} moles %. Considerando que el único inconveniente que presenta este método es la necesidad de conocer la concentración de ^{18}O , se ha iniciado el estudio de un método de intercambio entre D_2O y una sal que contenga O y que sea muy soluble en agua, lo que permitirá conocer la corrección de densidad necesaria.

5.1.3. Determinación de impurezas en sulfuro de hidrógeno por cromatografía gaseosa - Osvaldo Lires, Augusto Zonis e Isabel Vazquez

En la PEAP, será necesario el control de impurezas en H_2S para verificar la calidad del producto obtenido, así como su eventual contaminación durante el proceso. Los métodos para estos controles están descritos en el informe PQ/Q/FQ-37, sobre la base de un instrumento perteneciente a esta División.

Estos procedimientos de análisis se están repitiendo con el cromatógrafo Varian modelo 3700 del laboratorio de la PEAP, con el objeto de verificar su funcionamiento y poder redactar los manuales de operación definitivos. Hasta este momento se han determinado las condiciones de separación y límites de detección para H_2 , CO_2 y N_2 , con detector de conductividad térmica, y está en ejecución la determinación de materia orgánica con detector de llama.

5.1.4. Determinación de sulfuro de hidrógeno en efluentes de la PEAP.- Enrique Rojo y Augusto Zonis -

En el informe PQ/Q/FQ-45 se describió un aparato para la determinación de H_2S en efluentes, en el cual el H_2S contenido en el líquido se extrae mediante una corriente de aire,

en la que se mide su concentración con un detector para fase gaseosa. El inconveniente encontrado fue la falta de linealidad en la respuesta del detector que limitaba la utilidad del sistema.

El trabajo anterior fue repetido empleando otros dos detectores, un General Monitors modelo 2170 y un Ecolyzer de la serie 2000. Ambos detectores presentaron una respuesta perfectamente lineal, así como una buena estabilidad de calibración a lo largo de varias semanas. De esta manera fue superado el inconveniente antes mencionado.

Se estudiaron asimismo algunas variables de operación del instrumento y características de los detectores.

5.1.5. Muestreadores de la PEAP.- Enrique Rojo y Daniel Buscemi -

En colaboración con personal de la División Química Analítica y de Proyectos Agua Pesada, se realizó un informe sobre el tipo, volumen y cantidad de muestreadores necesarios en el área de proceso de la PEAP.

5.1.6. Gestiones de compra de un soplador centrífugo - Alberto Lammirato

Se realizaron los trámites de compra en el mercado internacional de un soplador centrífugo de características especiales, apto para funcionar con H_2S húmedo.

Esta tarea implica particulares dificultades por las propiedades del sistema fluido y condiciones de operación a alta presión.

5.2. Retención de Kriptón 85 - Alberto Lammirato

Se ha iniciado una revisión bibliográfica sobre métodos de retención de ^{85}Kr , para ser aplicado a gases liberados en instalaciones nucleares, en particular en relación al proyecto LPR.

5.3. Estudio de Patentes - Alberto Lammirato

Se iniciaron estudios procurando alcanzar una mejor preparación para emitir dictamen sobre patentes de procesos químicos. Para ello se asistió a un curso en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y se confeccionó un informe sobre el tema.

5.4. Apoyo Técnico - Roberto Aprile

Se inició la organización de una oficina para apoyo técnico de tramitaciones y gestiones para adquisición de equipos y materiales de laboratorio y servicios de mantenimiento o reparación, incluyendo la formación de un archivo de información de proveedores con catálogos, manuales, fichas técnicas, etc.

Se procura de esta manera mejorar la utilización de los medios de trabajo disponibles y agilizar su renovación y ampliación y se proyecta extender esta experiencia para cubrir las necesidades del resto del Departamento.

6. PUBLICACIONES

- "Lazo experimental de circulación de sulfuro de hidrógeno (LECS) I. Descripción y ensayos preliminares". Revista Energía Nuclear (en prensa); N.R. Strehar, J.J. Moras, E.O. Cogozzo y P. Bruzzoni.
- "Evaluación de distintas alternativas a aplicar en cañerías y accesorios roscados del LECS, ante la posibilidad de producirse daño por tensiones en presencia de H_2S ". N.R. Strehar, Informe interno (julio 1981).
- "Lazo experimental de circulación de sulfuro de hidrógeno. Sellos del soplador de gases". PQ/Q/FQ-65, N.R. Strehar, J.J. Moras, E.O. Cogozzo y N.O. Cancela, (septiembre 1981).
- "Estudio mecánico de uniones de apriete", PQ/Q/FQ-64, J.J. Moras, N.R. Strehar, E.O. Cogozzo, O.N. Cancela, (agosto 1981).
- "Tratamiento de efluentes de la planta experimental de agua pesada. Parte II. PQ/Q/FQ-63; J.R. Collet, O.A. Lires y E.A. Rojo, (agosto 1981).

- "Determinación de sulfuro de hidrógeno en efluentes líquidos de la planta experimental de agua pesada con detector en fase gaseosa. Parte II. PQ/Q/FQ-62, A. D. Zonis y E.A. Rojo, (agosto 1981).
- "Retención de bajas concentraciones de H_2S en aire", PQ/Q/FQ-60, J.R. Collet y M.A. Molinari, (febrero 1981).
- "Pasivación de aceros al carbono y monitoreo instantaneo de la corrosión en plantas de agua pesada. Antecedentes y trabajos preliminares", PQ/Q/FQ-61; P. Bruzzoni, A.L. Burkart y R. Garavaglia, (julio 1981).
- "Protección de aceros al carbono en plantas GS. Condiciones de formación de capas protectoras de sulfuros de hierro", PQ/Q/FQ-66, A.L. Burkart, P. Bruzzoni y R. Garavaglia, (octubre 1981).
- "Pasivación de acero al carbono en el sistema H_2S/H_2O ".
X Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear (AATN), noviembre 1981; P. Bruzzoni, A.L. Burkart y R. Garavaglia.

DIVISIÓN QUÍMICA INORGÁNICA

1. PERSONAL

A-5 Lic. Carlos B. AMAYA (1) Jefe Div. hasta 27-IV-81
A-7 Dr. José BOTBOL Jefe Div. a /c desde 27-IV-81
A-8 Lic. Marta D. de ALBANI (2)
A-10 Lic. Hugo ALBANI (2)
A-9 Lic. Roberto KURTZ
Dra. Meireille PEREC (4)
B-9 Marina C. de RODRIGUEZ
B-13 Ing. Daniel G. MANUELLI (3)
Bec. A-2 Maricel DEL SANTO (7)
Bec. A-2 Dalíel A. GAGLIARDINO (8)
MP-13 José S. MACRI
BC-12 Osvaldo ARES (5)
BC-12 Adriana CASA (6)

- (1) Representante del PFAE ante INVAP desde el 27-IV-81
- (2) Designado en comisión permanente en el CAB (P.P.Esp.Circ.)
- (3) En comisión procedente del Proyecto FAE. Dedicación parcial
- (4) Perteneciente al CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas)
- (5) En comisión permanente del Proyecto Agua Pesada
- (6) En comisión procedente de la CIIN (Comisión Integración Industria Nuclear), desde el 18-V-81
- (7) Desde el 24-VI-81
- (8) Desde el 8-VII-81

2. OBTENCION DE MAGNESIO POR VIA ELECTROLITICA

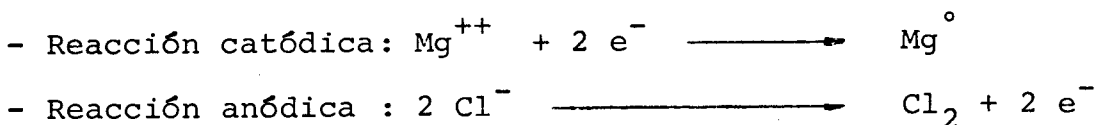
En el proceso Kroll, utilizado para la obtención de circonio metálico, en la Planta Piloto Esponja de Circonio, se obtiene como un subproducto importante cloruro de magnesio.

Este cloruro de magnesio posee ciertas características que lo hacen apto para ser convertido nuevamente en magnesio metálico, pudiendo de esta forma ser reciclado en el proceso.

Con este fin se estudió la electrólisis como método de interés, debido a que la mayor producción de magnesio se obtiene por esta vía.

Este procedimiento se lleva a cabo en celdas con cátodos de acero donde se produce la reducción del magnesio. Barras de grafito, de dimensiones adecuadas, se introducen en la sal fundida actuando como ánodos.

Durante el proceso electrolítico se verifican las siguientes reacciones:



Simultaneamente ocurren reacciones secundarias. Parte del agua se electroliza generando hidrógeno y oxígeno. El hidrógeno al llegar a la superficie origina espuma y se enciende. Además el agua reacciona con el cloruro de magnesio dando como productos finales óxido de magnesio y ácido clorhídrico.

El ánodo paulatinamente sufre un deterioro por la presencia de los gases, así junto con el óxido de magnesio, se forma el barro anódico que decanta al fondo de la celda electrolítica.

La separación del metal del barro anódico, una elevada pureza de los productos de alimentación, la falta de contaminación por ataque químico del magnesio a las diferentes zonas de la celda y finalmente la acción depuradora y de lavado del baño, son factores que se aúnan para dar un magnesio de alta pureza.

El objetivo de los ensayos fue superar los problemas inherentes al diseño y operación de la celda, que tiene requerimientos críticos para lograr un alto rendimiento de corriente, buena facilidad de servicio y adecuada calidad del producto.

Con la celda ya existente se continuaron experiencias de electrólisis de cloruro de magnesio con resultados de in-

terés sobre recolección de magnesio y corrosión del crisol por el electrolito y por el cloro.

Sobre la base de la experiencia acumulada se decidió la construcción de otra celda de mayor capacidad, tal que las dificultades halladas se minimizarán en el cambio de escala.

Las partes principales de esta celda son el contenedor, de acero inoxidable AISI 310, el horno de calefacción, el revestimiento cerámico de la celda, las instalaciones eléctricas, con su panel de control y el sistema de absorción de cloro.

La celda posee capacidad para 20 kg de un electrolito compuesto por 22 % de cloruro de magnesio, 60 % de cloruro de litio, 17,5 de cloruro de potasio y 0,5 de fluoruro de litio; su densidad es menor que la del magnesio metálico.

El área efectiva del cátodo es de 250 cm^2 , pudiéndose emplear densidades de corriente de hasta 2 A.cm^{-2} , con una producción de hasta 200 g.h^{-1} de magnesio y 600 g.h^{-1} de cloro.

El diseño de la celda permite modificar en operación la distancia interelectródica.

El cloro producido es conducido hacia un absorbedor, por el cual circula solución de hidróxido de sodio que al pasar por un tubo venturi en la cabeza del equipo, aspira y dispersa el gas. La solución de hidróxido de sodio es renovada constantemente y el control del caudal y concentración de cloro en la salida permite determinar la eficiencia de corriente.

La celda se calienta mediante un horno eléctrico de 4000 W que posee un revestimiento interior de ladrillos de chamote, unidos con cemento de alta alúmina.

Se operó a 700 °C con una distancia entre electrodos de 4 cm, durante 36 horas a diferentes intensidades. La eficiencia de corriente alcanzó al 85 % para densidades de corriente de 1 y 1,5 A.cm². Valores del 60 % y 75 % se obtuvieron con densidades de corriente de 0,5 y 2 A.cm², respectivamente.

El consumo específico de energía calculado, exceptuando la energía disipada por contactos y conductores, fue de 9,7 y 11,1 kWh.kg⁻¹ de magnesio para 1 y 1,5 A.cm² de densidad de corriente, respectivamente.

En celdas industriales convencionales que operan con electrolitos de menor conductividad, el consumo específico para densidades de corriente del orden de 0.6 A.cm² es de alrededor

de 10 KWh.kg⁻¹ de magnesio, lo que indicaría la posibilidad de obtener magnesio con un consumo de energía y capacidad de producción acordes con el cambio de escala.

El comportamiento de los materiales constituyentes de la celda fue en general satisfactorio.

En la Fig. 2 se esquematiza la celda utilizada. En la Fig. 3 se ve la celda colocada dentro del horno y en la Fig. 4 se muestran el ánodo y el cátodo en la posición en que se encuentran ubicados en la celda.

Celda electrolítica para obtención de magnesio

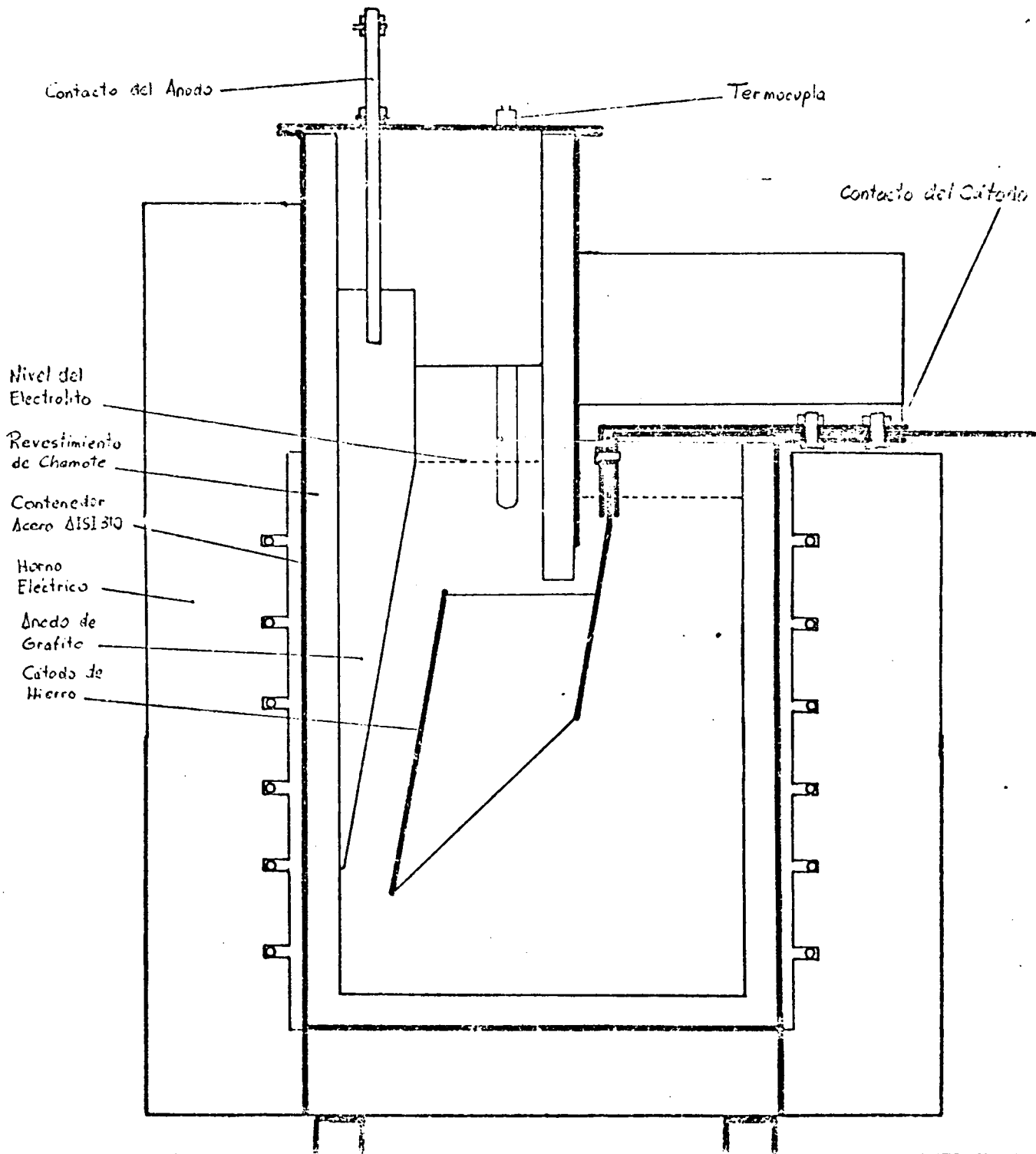


Fig. 2

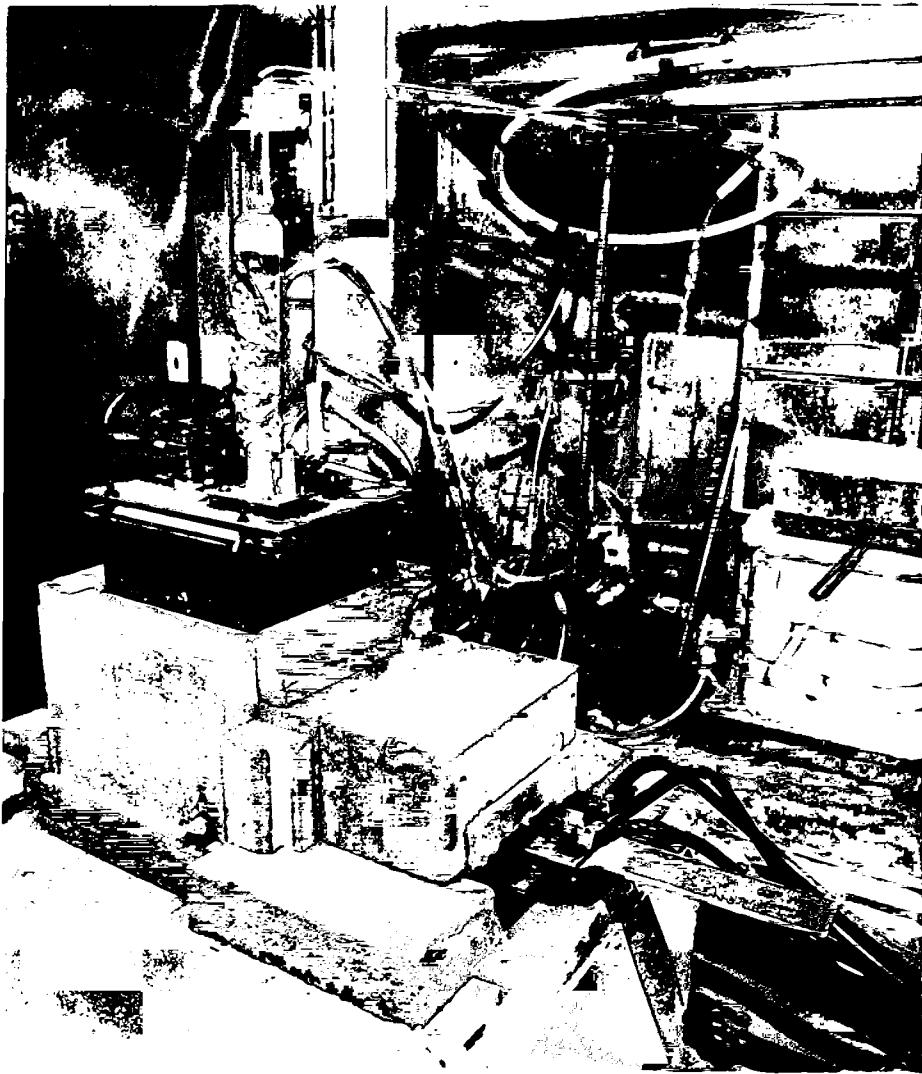


Fig. 3

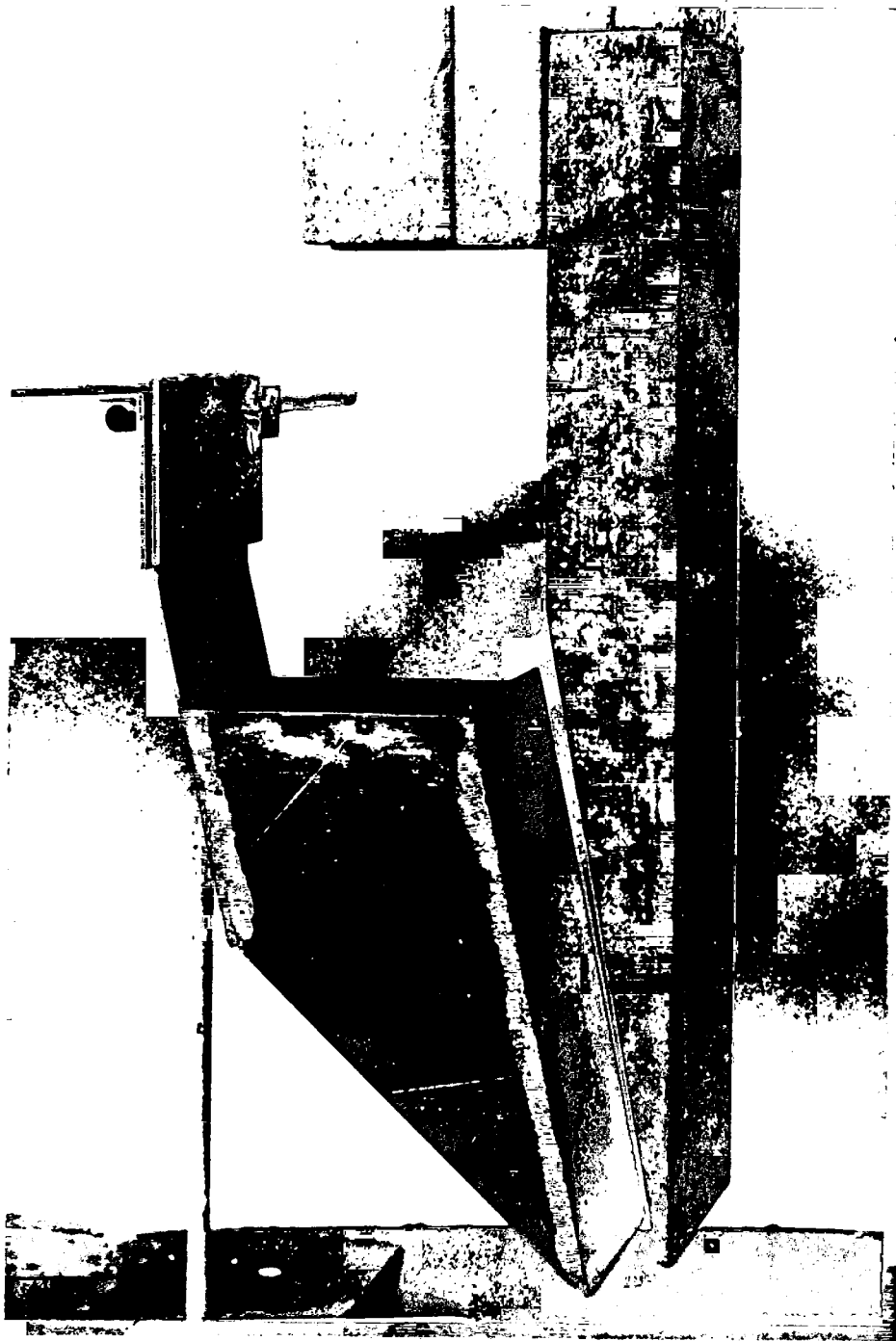


Fig. 4

3. OBTENCION DE CIRCONIO POR ELECTROLISIS DE SALES FUNDIDAS

Dado el interés creciente en mantener actualizados los estudios sobre obtención de circonio por distintas técnicas, se estudió el método electrolítico como una alternativa de interés.

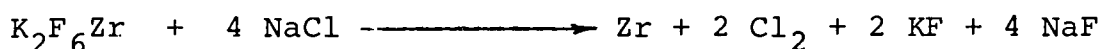
La factibilidad de obtener circonio por vía electrolítica está avalada, como se mencionó en un informe previo (PQ/Q/QI-6), por trabajos existentes en la literatura que muestran el desarrollo desde escala de laboratorio hasta celdas de producción continua.

Es posible de esta manera, obtener circonio en polvo que luego de ser consolidado puede dar un metal de una pureza comparables a la obtenida por el proceso Kroll.

El proceso se basa en la electrólisis de una mezcla fundida de fluorcirconato de potasio y haluros alcalinos (NaCl) bajo atmósfera de argón. No se recomienda operar con el sistema expuesto al aire pues en este caso se obtienen depósitos que son mezclas de óxidos de circonio y metal finamente dividido.

El mecanismo de la reacción electrolítica no ha sido

establecido en forma concluyente, pero la reacción final sería la siguiente:



El circonio se deposita, en atmósfera inerte, como cristales ocluidos en una matriz de sales, lo cual implica un tratamiento posterior de purificación y aglomerado.

En el laboratorio se realizaron experiencias de electrólisis de una mezcla de NaCl y K_2ZrF_6 a 800-850 °C con densidades de corriente del orden de 3,5 A.cm⁻², operándose con una ligera sobrepresión de argón en un horno de boca abierta, o sea con atmósfera parcialmente inerte.

El contenido de hafnio en el depósito electrolítico de circonio obtenido fue un 20 % menor que con respecto de los valores de concentración inicial estudiados (2 y 0,05 % Hf/(Hf+Zr)).

La concentración original de fluor en el depósito fue de 0,75 %. Por el lavado del metal finamente dividido, suspendido en una corriente continua de agua, se obtuvo un valor de 900 ppm de fluor. El tenor de otras impurezas es pequeño.

De los ensayos realizados fue posible obtener una cantidad suficiente de circonio metálico en polvo para que se efectuaran en el CAB ensayos de fusión y pruebas físicas.

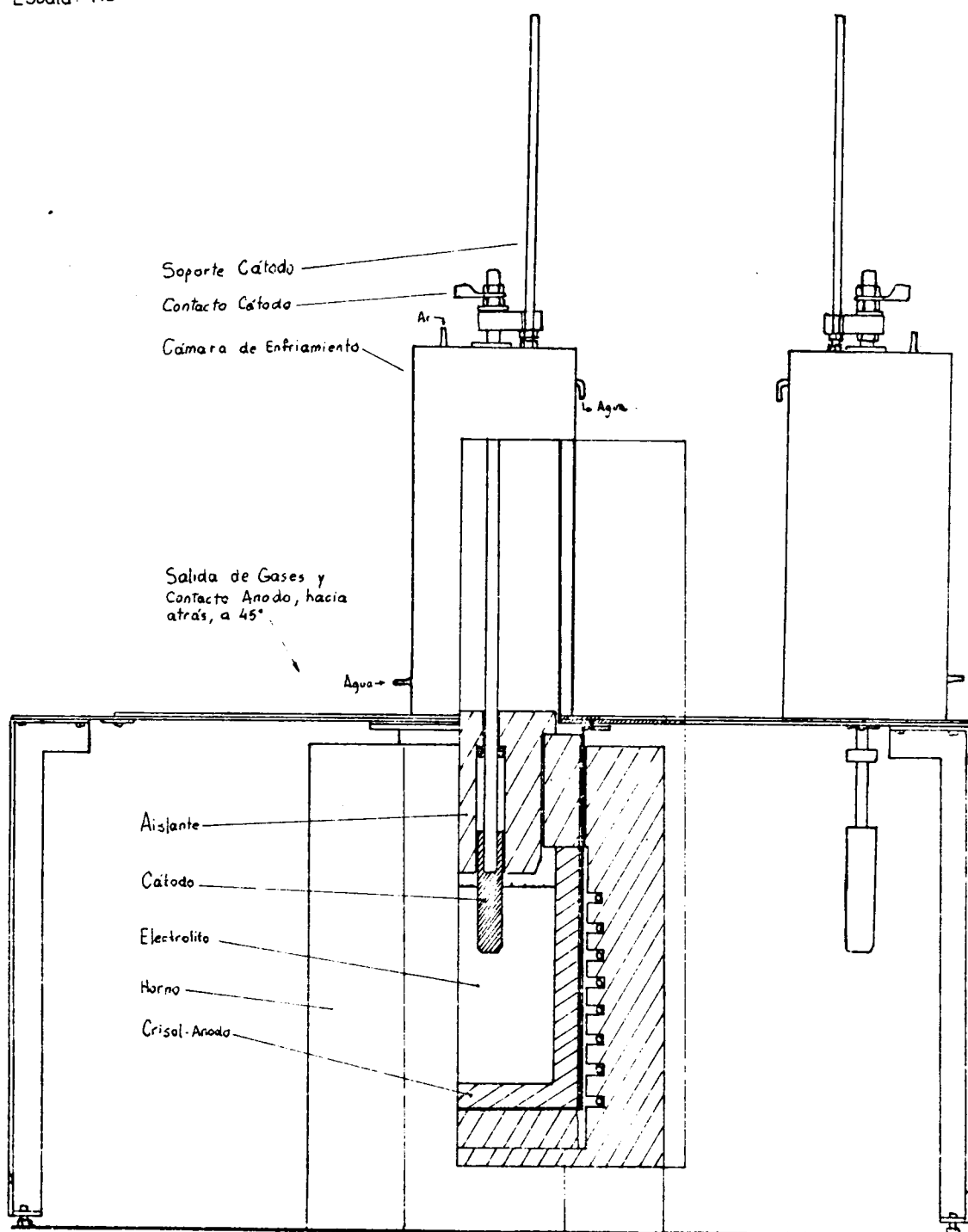
Dichos ensayos, si bien corroboraron la presunción de la existencia de oxígeno adsorbido, permitieron no obstante obtener un régulo de buen aspecto físico con la particularidad de formar aleaciones con facilidad.

Sobre la base de la experiencia acumulada se diseñó una celda electrolítica estanca que permitirá asegurar una atmósfera inerte.

En la Fig. 5 se muestra un esquema de la celda en construcción.

Celda Electrolytica para Obtención de Circonio

Escala: 1:5



4. ESTUDIOS DE INTERCAMBIO IONICO

Se prosiguió con el estudio de las propiedades del fosfato de circonio y del óxido de circonio hidratado como materiales de intercambio iónico en la separación de los cationes ^{60}Co y ^{137}Cs de soluciones acuosas que contienen vestigios de estos radionucleídos, comparándolos con las resinas orgánicas de uso convencional.

Este estudio es de interés para la eliminación de productos de corrosión iónicos en la CENTRAL NUCLEAR ATUCHA.

La eficiencia de estos intercambiadores fue evaluada por comparación de los factores de descontaminación (FD), (relación entre la actividad antes y después de la descontaminación). En solución acuosa, se obtuvieron para el ión ^{60}Co valores de FD de 200, similares al determinado con resinas catiónicas orgánicas tipo ácido fuerte, en iguales condiciones operativas. Como eluyente se usó ácido clorhídrico, habiéndose verificado que el fosfato de circonio es estable en soluciones de HCl 6 N, mientras que las resinas orgánicas se descomponen en medio ácido. Se determinó la variación de los valores de FD del fosfato de circonio para el ión ^{60}Co en función del pH del medio en el intervalo de pH de 1 a 10. Mediciones similares se están completando para el catión ^{137}Cs .

En el caso real de centrales nucleares el ión ^{60}Co es un producto de corrosión activado de vida media larga, que se encuentra en las soluciones resultantes de dos procesos de descontaminación química. Una de esas soluciones es de EDTA 10^{-4} M y la otra contiene EDTA (0,01 M), ácido nítrico (0,26 M) y ácido oxálico (0,32 M).

El fin buscado es concentrar el ^{60}Co en el mínimo volumen posible, para facilitar su desecho.

Estos sistemas son complejos, debido a los numerosos equilibrios químicos existentes entre las especies en solución. El FD del ión cobalto está ligado a las constantes de estabilidad de los varios complejos formados y a las constantes de disociación de los ácidos.

Para la solución en EDTA 10^{-4} M (pH.3) se obtuvo un valor de FD igual a 20, empleando resinas catiónicas tipo ácido fuerte. Este resultado fue igual con el empleo de resinas operando en diferentes formas catiónicas.

Se decidió por lo tanto ensayar otro concepto en la búsqueda de agentes de retención teniendo en cuenta la presencia en la solución de especies estables del tipo AL_x^{n-} (L = ácido

quelante, A, grupo que comprende el metal). Se eligieron resinas aniónicas del tipo base fuerte con grado de entrecruzamiento entre 3 y 8 en varias formas aniónicas (HO^- , Cl^- , F^- , CH_3COO^-) y se obtuvieron valores de FD del orden de 60, lo cual es considerado muy satisfactorio.

El fosfato de circonio y el óxido de circonio resultaron ser químicamente inestables en presencia de EDTA, manifestándose la hidrólisis del intercambiador en un cambio del pH de la solución.

Para el segundo sistema en estudio, (EDTA, ácido oxálico, ácido nítrico) no se consiguió separar al ión cobalto con resinas catiónicas. Las aniónicas en cambio están dando resultados promisorios.

Desde el punto de vista experimental son pocas las variaciones que se pueden introducir en el sistema, dado que se trata de volúmenes grandes de líquidos y cualquier modificación química implica por lo general importantes costos adicionales.

En la CENTRAL NUCLEAR ATUCHA para eliminar el ^{137}Cs se usan dos unidades intercambiadoras, que contienen respectivamente resina DOWEX 500 W-X-2, en forma H^+ y en forma Li^+ .

La solución se mantiene a un pH 10 con LiOH para reducir la corrosión.

Según sus radios iónicos, el H^+ y el Li^+ se podrían comportar en forma similar frente a la reacción de intercambio con el Cs^+ , en cuyo caso sería suficiente emplear únicamente una unidad litiada.

Experimentalmente, los valores de FD para la unidad protonada resultaron ser 3 veces mayores que los de la unidad litiada (206 y 64 respectivamente). Estos datos, si bien no son fácilmente explicables, señalan que no se puede prescindir de la unidad protonada.

5. TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE TUBOS DE ZIRCALOY PARA LA PLANTA PILOTO FABRICA DE ALEACIONES ESPECIALES

Se ha completado el trabajo y se está confeccionando el informe final titulado "TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE TUBOS DE ZIRCALOY. ESTUDIOS BASICOS Y SUS APLICACIONES EN PLANTA PILOTO FAE".

Comprende la totalidad de los trabajos realizados en laboratorio y Planta Piloto.

Su volumen alcanza aproximadamente a 200 páginas e incluye el siguiente temario:

1. Disolución del cobre
2. Decapado
 - 2.1. Contaminación por fluor
 - 2.2. Tratamiento de efluentes
 - 2.3. Experiencias en Planta Piloto
 - 2.3.1. Ensayos en Planta Piloto
3. Condiciones generales
 - 3.1. Preparación de baños
 - 3.2. Control y regeneración de baños
 - 3.3. Especificaciones de la operación
 - 3.4. Control de la operación
 - 3.5. Instalaciones de seguridad
 - 3.6. Indumentaria
4. Desengrase

6. ACTIVIDADES EN LA PLANTA PILOTO ESPONJA DE CIRCONIO.- M. Albani, H. Albani y C.B. Amaya

Estas tareas que se realizaron en el marco del proyecto FAE, incluyen tareas en el laboratorio de la División y en la Planta Piloto en el Centro Atómico Bariloche.

Un profesional de esta División fue jefe de la Planta Piloto Esponja FAE y por lo tanto responsable directo de su operación. También participó en el diseño de nuevos procesos y equipos y en el desarrollo de las Ingenierías Básica y de Detalle de la ampliación de la Planta Piloto.

También estuvo a cargo de otro profesional la coordinación de todas las tareas vinculadas con Esponja de Circonio y por lo tanto la responsabilidad técnica del Proyecto y la representación de la CNEA ante INVAP. Durante el presente año se realizaron las siguientes tareas:

6.1. Tareas de Laboratorio

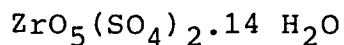
6.1.1. Actualización de la bibliografía sobre la separación de hafnio y circonio

6.1.2. Estudio sobre la eliminación del fluor en óxido de circonio hidratado. Los ensayos se realizaron sobre dos líneas de trabajo:

6.1.2.1. Redisolución del gel en medio sulfúrico y reprecipitación. las variables ensayadas fueron:

- concentración de circonio en la solución
- concentración de ácido sulfúrico en la solución
- tipo de precipitante
- concentración de la solución precipitante
- temperatura de precipitación
- efecto de la digestión sobre el nuevo precipitado
- lavado final

Dentro del mismo tema y para realizar una comparación de las propiedades entre el óxido de circonio hidratado y el sulfato básico de circonio se sintetizó el siguiente compuesto:



Los estudios no se finalizaron aún pero puede estimarse en una primera aproximación que la redisolución del compuesto de circonio en medio sulfúrico y la posterior precipitación alcalina, permiten disminuir el contenido de fluor en la producto final.

6.1.2.2. Purificación por pirohidrólisis

En este caso se cumplió con la etapa de diseño, construcción y ensayos preliminares de un prototipo.

Actualmente se introdujeron modificaciones en el diseño y está en etapa de armado un nuevo equipo.

Los ensayos preliminares indican una disminución del contenido en fluor del óxido de circonio procesado.

6.1.3. Estudio sobre las condiciones operativas para la producción de una mezcla íntima de carbón y óxido de circonio

Las variables ensayadas fueron:

- perfil de temperatura del proceso
- tiempo de operación

La medición de los efectos se realizó por espectro-
técnicas de difracción de rayos X y porosimetría.

Los resultados obtenidos permitieron determinar las condiciones de operación a ser utilizadas en la Planta Piloto.

6.1.4. La experiencia del grupo en el campo del tratamiento superficial de aleaciones de circonio permitió prestar asesoramiento técnico a INVAP S.E. sobre el mismo tema aplicado a diversos tipos de aceros. Los tópicos encarados comprenden:

- selección de baños desengrasantes, decapantes y niquelantes por vía química
- método de control de baños
- métodos de control y espesor de depósitos
- diseño de procesos y equipos

6.2. Operación de la Planta Piloto

La planta piloto se operó únicamente en el sector hidrometalurgia a partir de hexafluocirconato de potasio para obtener como producto final óxido de circonio hidratado.

6.3. Desarrollos en la Planta Piloto

Las actividades de desarrollo se centraron principalmente en los tres aspectos siguientes:

- Cristalizadores
- Reacción de cloración en lecho fluído
- Reducción por magnesiotermia

6.3.1. Cristalizadores

Se diseñó, construyó y ensayó un prototipo de cristalizador por enfriamiento evaporativo.

Los ensayos sobre las condiciones de operación indican que:

- el tiempo de enfriamiento se ajusta a las necesidades de los equipos de planta,
- la redisolución de los cristales se realiza sin dificultad,
- los factores de separación de hafnio y circonio se mantienen dentro de los valores esperados.

6.3.2. Reacción de cloración en lecho fluído

La introducción de la tecnología de lecho fluído en el reactor de cloración implicó un nuevo diseño de reactor de cloración propiamente dicho, la elección de un nuevo sistema de calefacción, la construcción, ensayo y modificaciones sucesivas hasta el logro de un equipo eficaz.

El nuevo reactor se carga en forma continua. Está fluídificado por el cloro y los productos de reacción y está calefaccionado interiormente por efecto Joule sobre la carga.

A igual dimensión que un equipo de lecho fijo permite producir 10 veces más tetracloruro de circonio con un consumo energético tres veces menor.

6.3.3. Reducción por magnesiotermia

De acuerdo con los resultados de las experiencias realizadas en el año anterior se rediseñó el reactor de magnesiotermia.

Las características principales son:

- crisol de reacción más grande,
- eliminación del separador,
- crisol de tetracloruro más grande,
- difusión central del tetracloruro,
- eliminación del intercambiador de calor interno,
- adición de un condensador externo.

Bajo estas condiciones se consigue un reactor que, a igual volumen, tiene 2,5 veces mayor capacidad de producción por operación.

Se inició su construcción.

6.4. Ampliación de la capacidad instalada de Planta Piloto

La tareas realizada ha sido fundamentalmente de ingeniería. La lista de documentos del proyecto ya elaborados es la siguiente:

1. Base de Proyecto
2. Balance de masa
3. Memorias de cálculo
4. Planos
 - 4.1. Balance de masa
 - 4.2. Diagramas de proceso
 - 4.3. Diagramas de Ingeniería (P&I)
5. Lista de líneas
6. Lista de equipos
7. Lista de instrumentos
8. Lista de motores
9. Hojas de datos de equipos
10. Planos de construcción de equipos
11. Especificaciones técnicas
 - 11.1. Construcción especial
 - 11.2. De compra

Los ítems 1 a 9 inclusive se han ejecutado en su totalidad.

Los ítems 10 y 11 se encuentran en ejecución y el grado de avance se estima en el 70%.

7. PURIFICACION DE CIRCONIO

Se continuaron estudios sobre purificación de compuestos de circonio para obtención de circonio metálico, considerándose las diferentes alternativas conocidas.

Comprenden tareas bibliográficas, de cálculo, de diseño y de carácter experimental y se realizan en coordinación con el Proyecto FAE, P.P.Esponja de Circonio y con la colaboración de personal de INVAP.

8. PUBLICACIONES

- "Separación de circonio-hafnio", J. Botbol, R. Kurtz y D.G. Manuelli. PQ/Q/QI-9 (septiembre 1981).
- "Tratamiento superficial de tubos de zircaloy. Estudios básicos y sus aplicaciones en la Planta Piloto FAE", M. Albani, C.B.Amaya, J.Botbol, R. Kurtz y D.G. Manuelli. PQ/O/QI-10 (diciembre 1981).

La tipografía y compaginación de este informe fue efectuada por María Alejandra DAL FAVERO, Hilda Cristina VILLALBA y Graciela Sylvia MARSANS en la Secretaría del Departamento, durante el primer trimestre de 1982.

BUENOS AIRES, marzo de 1982

