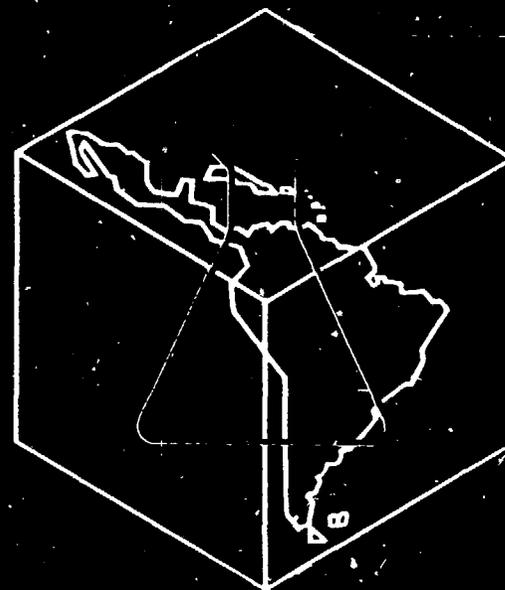


# XIX CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUIMICA

INIS-AR-03A

ORGANIZA:  
ASOCIACION  
QUIMICA  
ARGENTINA



5 al 9 de noviembre de 1990  
Buenos Aires - Argentina

## LIBRO DE RESUMENES

QUIMICA INORGANICA DE SUSPENSIONES ACUOSAS  
DE OXIDOS METALICOS

Miguel A' Blesa

Departamento Quimica de Reactores - Comisión Nacional de  
Energia Atómica - Avda. del Libertador 8250 - (1429)  
Buenos Aires - Argentina.

Los cationes de la superficie de partículas de óxidos metálicos inmersos en agua participan en una serie de reacciones químicas con el solvente y con solutos adecuados. Dichas reacciones son:

1°. Reacciones protolíticas de moléculas de agua coordinadas. Estas reacciones son responsables por la adquisición de carga eléctrica neta por las partículas en agua o en soluciones de electrolitos indiferentes.

2°. Reacciones de intercambio de ligandos coordinados. La quimisorción de aniones puede describirse como una reacción de complejación del ion metálico superficial, modificada por la dimensionalidad y por la influencia de las cargas superficiales.

3°. Reacciones redox. Los iones metálicos superficiales pueden constituir cuplas redox con solutos adecuados y ello lleva a reacciones de transferencia carga y de electrones (de esfera externa o interna). La inyección de carga en las partículas está fuertemente condicionada por la estructura electrónica del óxido, y por la reactividad química de los centros creados.

En la actualidad, se disponen de herramientas espectroscópicas para caracterizar a los complejos superficiales que participan en dichas reacciones y es posible describir su estabilidad termodinámica y su reactividad química en base a conceptos similares a los empleados en soluciones homogéneas.

111) No 212 149

777 11-031

CR2

IONIZACION Y FORMACION DE ESPECIES MOLECULARES  
DE CESIO EN LLAMA DE AIRE-ACETILENO

D.A. Batistoni, P.N. Smichowski y H. Taboada\*

CNEA, Gerencia Desarrollo, Departamento Quimica  
Analitica . Av. del Libertador 8250, (1429)  
Buenos Aires

(\*) CNEA , Departamento Centro de Cálculo Científico,  
Centro Atómico Constituyentes.

Se desarrolló un modelo, basado en condiciones de equilibrio, que permite estimar la concentración de las principales especies involucradas en la atomización de un elemento alcalino en llama de aire-acetileno, en presencia de un exceso de otro metal fácilmente ionizable, agregado en forma de haluro. El sistema es aplicable al caso de nebulizadores-quemadores utilizados en espectrometría de absorción atómica. Los procesos que se tienen en cuenta en el programa de cálculo incluyen la ionización térmica de ambos metales en presencia de la concentración de electrones propia de la llama, la formación de especies moleculares halogenadas e hidroxiladas y la formación de iones Cl<sup>-</sup>. La aplicación del modelo al caso del cesio, utilizando potasio como supresor de ionización, predice una disminución de la densidad de átomos libres de cesio al aumentar la concentración de cloruro de potasio en la solución nebulizada, en concordancia con observaciones experimentales.

71.11. A. 19. 2. 82  
(NIS) 0.1

OR4

IONES POLIATOMICOS Y MULTICARGADOS EN ESPECTROMETRIA DE MASAS POR CHISPA

E. A. Gautier, J. G. Marrero, R. E. Servant  
C.N.E.A., Gcia. Desarrollo, Dto. Qca. Analitica  
Av. Libertador 8250 - (1429) Buenos Aires

La presencia de iones poliatomicos en los espectros de masas de solidos inorganicos es una caracteristica de la fuente de chispa. Su estudio es de gran interes puesto que puede brindar informacion acerca de las reacciones quimicas en el microplasma de la chispa, adem as de la identificacion de interferencias para el analisis, que pueden provocar estos iones.

El uso o no de diferentes materiales aglomerantes demuestra que la presencia de estos iones complejos, a veces multicargados, es altamente dependiente de la atmosfera del plasma. En este trabajo se estudian sistemas de alta complejidad espectral generados por solidos hasta tetraelementales, como por ejemplo un superconductor del tipo La-Sr-Cu-O.

La utilizacion de una mezcla no superconductora de oxidos (La, Sr, Cu) permite inferir vias de formacion de iones poliatomicos en el microplasma, a traves de la comparacion de espectros.

RELACION ENTRE LAS PROPIEDADES QUÍMICAS Y LA BIODISTRIBUCIÓN EN RATAS DE LOS COMPUESTOS DE  $99m\text{Tc}$ -DMSA, EN FUNCIÓN DEL pH.

Ida De Gregori, Hugo Pinochet C., Gina Véliz y José Antonio Muñoz\*.

Instituto de Química, Universidad Católica de Valparaíso, Avenida Brasil 2950, Casilla 4059, Valparaíso-Chile.

\*Unidad de Medicina Nuclear, Hospital Dr. Gustavo Frutke, Alvarez 1532, Viña del Mar-Chile.

Actualmente el uso de radiofármacos de  $99m\text{Tc}$  en medicina nuclear es de gran utilidad para el diagnóstico clínico. Así el  $99m\text{Tc}$ -DMSA, radiofármaco obtenido por reducción del  $99m\text{TcO}_4^-$  mediante  $\text{Sn(II)}$  en presencia de DMSA, en medio ácido, es utilizado como agente cintigráfico renal. Sin embargo, recientemente se ha demostrado que los compuestos obtenidos en medio básico presentan un comportamiento biológico diferente y permite la visualización de tumores y/o sus metástasis. De ahí nuestro interés por correlacionar las propiedades químicas con el comportamiento biológico de los compuestos de  $99m\text{Tc}$ -DMSA.

Mediante estudios de reducción química con  $\text{Sn(II)}$  y electroquímicos del ión  $99\text{TcO}_4^-$  y  $99m\text{TcO}_4^-$  en presencia de DMSA e identificación espectroscópica y cromatográfica de los compuestos obtenidos a diversos pH se pudo concluir que a pH 2 se obtiene un compuesto de  $\text{Tc(III)}$ -DMSA, a pH 12 un complejo de  $\text{Tc(V)}$ -DMSA y mezcla de estos a pH intermedios.

Luego se efectuó un estudio de la biodistribución de los compuestos obtenidos a los diversos pH, en ratas mediante una gama cámara. Al finalizar las experiencias las ratas se sacrificaron, se efectuó una nefrectomía y se midió la actividad en cada uno de los riñones encontrándose una relación inversa entre el % actividad renal y el pH de la solución.

Por otra parte se comprobó que los compuestos de  $99m\text{Tc}$ -DMSA no son degradados en el organismo, ya que los compuestos presentes en muestras de orina de las ratas mostraron un comportamiento cromatográfico similar al de los radiofármacos originales, a cada uno de los pH.

7111: A1930-142  
11/11/AR -- 0-1

CR 51

## REACTIVIDAD DE OXIDOS DE HIERRO EN SOLUCIONES ACUOSAS

E.B. Borghi, P.J. Morando, V.I.E. Bruyere, A.E.  
Regazzoni, E.C. Baumgartner, M.A. Blesa y M.F. Litter

Departamento Químico de Reactores, C.N.E.A.  
Av. del Libertador 3250 (1429), Buenos Aires, Argentina.

Los óxidos de hierro pueden disolverse a través de distintos mecanismos:

a- disolución ácida, que involucra la transferencia de fase del hierro sin alteración de su estado de oxidación, y que puede o no ser asistida por aniones complejantes.

b- disolución reductiva, que involucra la transferencia de fase posterior a la reducción del hierro, la que puede ser causada por ligandos o iones complejos. Un caso particular de estos son los complejos de Fe(II) que pueden originar un proceso autocatalítico. En la mayoría de los casos la acción de la luz opera acelerando la disolución.

En este trabajo se examinan los diversos caminos a través del estudio de sistemas que involucran varios óxidos (magnetita, maghemita, hematita) y distintos medios disolventes (ácidos minerales, carboxílicos y tiocarboxílicos; complejos de Fe(II); agentes complejantes, etc.), variándose pH, temperatura, y analizándose también el efecto de la radiación visible y ultravioleta.

Por otra parte, la utilización de distintos óxidos pone en evidencia la influencia de las características del sólido en la reactividad.

## UTILIZACION DE LA VIA ELECTROLITICA PARA LA SINTESIS DE COMPUESTOS DE COORDINACION DE Tc.

C. Kremer, D. Gambino, F. Cerdá, E. Savio, A. León, E. Kremer.

Cátedra de Química Inorgánica. \*Cátedra de Radioquímica. Facultad de Química, Gral. Flores 2124. Montevideo, URUGUAY.

En los últimos años se ha desarrollado un creciente interés en la química de coordinación del Tc. La mayoría de los radiofármacos utilizados actualmente en Medicina Nuclear son complejos de Tc-99m obtenidos por reducción de  $TcO_4^-$ . Una vía de síntesis aún no investigada en profundidad es la reducción electrolítica en presencia de ligandos. Esta técnica permite sintetizar complejos con diferentes ligandos y estados de oxidación del Tc, sin la presencia de iones extraños. La concentración de los radiofármacos de Tc-99m es del orden de  $10^{-9}$  o menor. Para superar esta dificultad se utiliza Tc-99 en concentraciones tales que permiten caracterizar los complejos obtenidos en solución.

Las electrolisis se llevan a cabo en una celda de vidrio tipo H con compartimientos anódico y catódico separados por un puente salino. Se emplean electrodos de Pt pulido. La solución anódica consiste de 15 ml de  $NaClO_4$  0.7 M. La solución catódica consiste de 15 ml de una solución 0.7 M en NaCl, 0.2 M en el ligando correspondiente y  $2.5 \times 10^{-4}$  M en  $^{99}TcO_4^-$ . La electrolisis se realiza con agitación continua a intensidad constante. Una vez optimizadas las condiciones de reacción, esta técnica produce una solución del complejo correspondiente, libre de pertecneciato sin reducir, y un depósito catódico de  $TcO_2$ .

La estructura de los compuestos obtenidos en solución se estudia por cromatografía ascendente sobre papel, espectrofotometría UV-vis, conteo por centelleo líquido, cerimetría y electroforesis.

Esta técnica ha sido utilizada para la síntesis de complejos aminados y cianurados.

Cuando se usan aminas (etilenodiamina, dietilentriamina, trietilentetramina y 1,3 diaminopropano) como ligandos, se obtienen complejos catiónicos de fórmula

$[Tc^V O_2 (amina)_2]^+$ . La composición de la solución final está fuertemente influenciada por el valor de pH y la concentración de ligando. Debajo de pH 5-6 los complejos no son obtenidos debido a que la protonación del ligando tiene un efecto negativo sobre su poder quelatizante. La concentración de ligando no tiene efecto sobre el proceso de reducción. El porcentaje de pertecneciato sin reducir permanece constante pero la relación complejo/óxido aumenta al aumentar la concentración de ligando. Utilizando otros ligandos puede obtenerse complejos con Tc en otros estados de oxidación. En efecto en presencia de cianuros se obtiene una mezcla de  $[Tc^V O_2 (CN)_4]^{3-}$  y  $[Tc^I (CN)_6]^{3-}$ . Dependiendo del medio de reacción puede favorecerse la obtención de uno de estos complejos frente al otro.

El método desarrollado también puede emplearse para la síntesis de compuestos de coordinación de Tc en medio hidroalcohólico. Esto permitiría favorecer los complejos sin grupos oxo en la esfera de coordinación.

Este trabajo es parcialmente financiado por PNUD-UNESCO (Programa para el Desarrollo de las Ciencias Básicas).

TEN: H. S. - 51  
1111 1111 1111

OR 64

DETERMINACION DE FOSFORO EN URANIO Y COMPUESTOS  
URANIFEROS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORCION  
MOLECULAR

R.O. Crubellati, N.R. Di Santo, G.G. González

CNEA - Gcia Desarrollo - Dto. Qca. Analítica.  
Avda. Libertador 8250 - (1429)-Capital Federal

El fósforo es uno de los elementos cuyo control analítico es indispensable en combustibles nucleares. Al no poder determinarse por técnicas convencionales con buena precisión, se hace necesario recurrir a técnicas espectrométricas. En el presente trabajo se describe un estudio para la caracterización química de fósforo, determinándose por espectrometría de absorción molecular con molibdato como reactivo cromogénico.

Este método presenta severas interferencias de silicio, germanio y arsenico, ya que forman también heteropoliácidos. La separación química de estos suele ser el aspecto crítico en la determinación de fósforo. En este caso se logró eliminar esas interferencias empleando la extracción líquido-líquido. Los parámetros estudiados son: composición de la fase orgánica, acidez óptima para la extracción, cinética de formación del complejo, relación de fases para aumentar la sensibilidad, influencia de ácidos minerales en la extracción y efecto de la concentración de molibdato. Asimismo se describe un estudio detallado de las interferencias ya citadas y las de otros elementos que forman también heteropoliácidos. El método ha sido ensayado empleando patrones con la concentración de fósforo certificada. La exactitud es del 2 % y la precisión es menor del 1 %. El límite de detección del método es de 3 µg/g U. El método es rápido y requiere pocas manipulaciones, lo que constituye una ventaja especialmente cuando se trabaja con muestras de uranio enriquecido.

1111: 1111-001  
1111: 1111-001

ANALISIS DE LAS CONDICIONES TERMICAS DURANTE  
LA EXTRACCION DE HEXAFLUORURO DE URANIO

Boero, N-Mattiuzzi, D-Sassone, A-Novara, O-Pertos-  
ssi, F-Yamamoto, D-Celora, J.

CNEA-CAC-Planta de Producción de Polvos de  
Uranio-Gcia.de Procesos Químicos-Avda Li-  
bertador 8250 (Bs.As.)

El hexafluoruro de uranio es utilizado como  
materia prima para la elaboración de elementos  
combustibles de bajo enriquecimiento para  
reactores de investigación.

En CNEA Argentina funciona una planta de  
producción de dichos elementos.

El UF6 (sólido a temperatura ambiente )debe  
ser calentado para ser extraído, en estado ga-  
seoso, de su envase original realizándose las  
extracciones por encima del punto triple.

El objeto de este trabajo es el análisis  
termodinámico de este sistema realizado sobre  
datos obtenidos en 200 experiencias y datos  
bibliográficos de propiedades fisico-químicas  
del material.

El análisis fue adecuándose a los resultados  
obtenidos en la producción teniendo en cuenta  
la diversificación de datos bibliográficos. De  
la correlación de las variables temperatura,  
presión y tiempo de calentamiento y temperatu-  
ra presión y masa extraída y luego del estudio  
realizado se obtuvieron datos concretos del  
comportamiento del UF6 en el sistema sol-liq-  
gas., que permitió establecer tiempos de ca-  
lentamiento y extracción del material compati-  
bles con las necesidades de seguridad de ope-  
ración y eficiencia de tiempos de producción.  
Se llegó así a la formulación de un modelo  
para el calentamiento y extracción que rela-  
cione masa remanente del UF6 en el cilindro,  
presión, temperatura y potencia suministrada  
por el sistema calefactor.

SINTESIS DE PARTICULAS DE OXIDOS METALICOS POR  
HIDROLISIS DE SOLUCIONES ACUOSAS

D. Domingo Pascual<sup>1,3</sup>, R. Rodriguez Clemente<sup>1</sup>, A.E. Regazzoni<sup>2</sup>, H. Ceretti<sup>3</sup>, R. Candal<sup>3</sup> y M.A. Blesa<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Ciencias de Materiales de Barcelona (CSIC), <sup>2</sup>Departamento Química de Reactores (CNEA) y <sup>3</sup>Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física (FCEN, UBA).

Los óxidos de metales de transición constituyen un grupo de sustancias de mucho interés en ciencia de materiales, y últimamente se está poniendo mucho énfasis en el desarrollo de procedimientos de síntesis por vía húmeda. Ello tiene dos ventajas principales: es posible mejorar el control de la composición, la estructura y la morfología de los polvos obtenidos, y es posible evitar el uso de temperaturas muy elevadas en el proceso de síntesis. Cuando los polvos obtenidos son precursores de materiales cerámicos, la etapa de sinterizado puede muchas veces hacerse en forma más controlada y a temperaturas más bajas.

La síntesis a partir de soluciones acuosas requiere una comprensión detallada de la química inorgánica en solución de los iones metálicos involucrados, y de los mecanismos de nucleación y crecimiento de las partículas. En el presente trabajo se describe la síntesis de óxidos y sales básicas de cobre (incluyendo óxidos mixtos con otros cationes metálicos) y de óxidos de hierro (incluyendo también óxidos mixtos), con control de la estructura, la morfología y el tamaño de las partículas. El desarrollo de dichos procedimientos implicó un estudio detallado de los equilibrios de complejación y de hidrólisis de los iones metálicos, y de la cinética de las reacciones que conducen a la aparición de fases sólidas.

REACTIVIDAD QUÍMICA DE ÓXIDOS DE CROMO EN SOLUCIONES ACUOSAS

G.B. Reartes<sup>1</sup>, P.J. Morando<sup>1</sup>, L.A. García Ródenas<sup>1</sup>, M.A. Blesa<sup>1</sup>, P. Hewlett<sup>2</sup> y E. Matijevic<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Departamento Química de Reactores, C.N.E.A., Avda. del Libertador 8250, (1429) Buenos Aires, <sup>2</sup> Clarkson University (USA).

Se estudia la reactividad de óxidos de cromo(III) a partir de ensayos de disolución en los que se modifican alternativamente las características del óxido y de la solución. Se utilizaron óxidos comerciales e hidróxidos sintetizados en nuestros laboratorios, analizándose también los efectos del envejecimiento en la solución madre y al aire y la calcinación a temperaturas moderadas. Los agentes disolventes fueron ácidos minerales (clorhídrico, nítrico, sulfúrico), oxidantes en medio ácido (permanganato, bromato, persulfato catalizado por plata(I), cerio(IV)) y se exploró además la disolución oxidativa inducida por radiación utilizando bromato como secuestrante de los electrones acuosos producidos en la radiólisis.

Los hidróxidos de cromo(III) son disueltos por los ácidos minerales con una velocidad dependiente de la concentración del ácido, alcanzándose para el caso de clorhídrico y nítrico la saturación (cuando la concentración es ~ 1 M), mientras que no ocurre para el caso del ácido sulfúrico. Esto se interpreta a partir de la formación de complejos superficiales entre el anión sulfato y el cromo.

La disolución oxidativa (alcanza disolución total en todos los casos) muestra la necesidad de protonación de los sitios y presenta saturación para todos los oxidantes. El orden de reactividad es  $Ce(IV) = \text{permanganato} > \text{bromato} > \text{persulfato}$ .

Los ensayos de radiólisis en condiciones en que la disolución térmica no se produce muestran disolución del orden del 10% y presentan una fuerte dependencia con la concentración de secuestrante.

REACTIVIDAD QUÍMICA DEL DIOXIDO DE TITANIO EN SOLUCIONES ACUOSAS

R. Rodríguez<sup>1</sup>, M.A. Blesa<sup>1</sup> y M. Grätzel<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Departamento Química de Reactores (CNEA) y <sup>2</sup> Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL).

El dióxido de titanio es un material muy estable en contacto con soluciones acuosas, siendo atacado apreciablemente sólo por soluciones fuertemente ácidas o alcalinas. Ello, sumado a sus propiedades semiconductoras, lo hacen un material potencialmente útil para la conversión de energía solar en energía química o eléctrica. El alto valor del "band gap" hace necesario recurrir a sensibilizadores que generen absorción de luz en la zona de la luz solar. En el presente trabajo se estudia la interacción entre partículas de  $TiO_2$  y dos complejantes adecuados para producir la sensibilización: el catecol y la morina. Ambos compuestos son hidroxiaromáticos que forman complejos superficiales con el  $Ti(IV)$  del sólido, y dichos complejos están caracterizados por bandas de transferencia de carga en la zona del visible. Se presentan valores de las constante de tipo Langmuir para la formación de los complejos superficiales y se comparan a los mismos con sus análogos en solución.

PROPIEDADES QUÍMICAS DEL COMPLEJO  $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]^+$ :  
RELACION CON SU ACTIVIDAD BIOLÓGICA

C. KREMER, A. LEON\*, E. KREMER

Cátedra de Química Inorgánica, \*Cátedra de Radioquímica.  
Facultad de Química, Gral. Flores 2124  
Montevideo, URUGUAY.

La química de los compuestos de coordinación del Re, ha tomado gran importancia durante los últimos años. Esto se debe al desarrollo de generadores de Re-186 y Re-188. Ambos nucleidos, en alguna forma química apropiada (en general un complejo) son utilizados con fines de radioterapia. Es entonces necesario conocer las propiedades químicas de estos complejos de manera de establecer relaciones entre la estructura química y su actividad biológica. Reacciones como la sustitución por otro ligando, los procesos redox del átomo central y la unión a proteínas, pueden afectar el comportamiento in vivo de los complejos.

En el presente trabajo se estudian algunas propiedades químicas importantes del complejo  $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]^+$ . El  $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]^+$ , fue sintetizado por oxidación de  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  en presencia de etilendiamina, de acuerdo a la técnica reportada en la literatura, con algunas modificaciones. El sólido obtenido fue caracterizado por espectrofotometría UV-Vis (picos en 255 y 280 nm) y por difracción de Rayos X. Su espectro IR presenta bandas en las zonas de  $3100 \text{ cm}^{-1}$  (grupo amino),  $1600 \text{ cm}^{-1}$  (grupo  $-\text{CH}_2-$ ) y  $800 \text{ cm}^{-1}$  (enlaces  $\text{Re}=\text{O}$ ). Soluciones acuosas del complejo, de concentración  $10^{-4} \text{ M}$  permanecen inalteradas durante más de 10 días. Asimismo, no son afectadas por variaciones del pH en el rango 4-11. Por debajo de pH 3.5, ocurre un cambio reversible en su espectro UV, debido a la protonación de sus grupos oxo.

La labilidad del complejo fue estudiada frente a los aniones citrato y glicinato, a distintos valores de pH, siguiendo la reacción de sustitución por espectrofotometría UV. El complejo es inerte frente a la sustitución

cuando el pH del medio supera el valor 3.5. A valores de pH inferiores, la protonación del grupo oxo permite la sustitución en el caso del anión citrato como grupo entrante. Sin embargo, este comportamiento no se verifica con el anión glicinato. La velocidad de sustitución se incrementa al aumentar la concentración del grupo entrante. Una vez sustituido, el complejo tiende a descomponerse dando  $\text{ReO}_2^-$ .

La lipofilidad del complejo fue estudiada por agitación y posterior centrifugado de volúmenes iguales de solución acuosa y n-octanol. Dosificaciones de Re en la fase acuosa, no mostraron incorporación del complejo a la fase orgánica.

El complejo  $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]^+$  muestra, entonces, una gran estabilidad in vitro a valores de pH superiores a 3.5, tanto frente a la oxidación y a la hidrólisis, como a la sustitución. Esto permite prever una buena estabilidad in vivo.

TORO: 12 1990-1988  
JOLLA: 12 1990-1988

## Uso de Potenciales Reducidos en el Espectro de Vibraciones Torsionales

Alejandro Toro-Labbé<sup>1</sup>, Constantino A. Utreras-Díaz<sup>2</sup> and Ricardo Letelier<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química, Facultad de Ciencias.

<sup>2</sup>Departamento de Física, <sup>3</sup>Departamento de Química, Fac. Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile. Casilla 2777, Santiago, Chile

El potencial molecular para la rotación interna en moléculas puede en general ser bien descrito en una única variable, el ángulo de torsión  $\alpha$ , mediante la siguiente expresión:

$$V(\alpha) = \frac{1}{2} \Delta V^{\circ} (1 - \cos \alpha) + \frac{1}{8} (k_t + k_c) (1 - \cos 2\alpha) + \frac{1}{4} (k_t - k_c - \Delta V^{\circ}) \cos \alpha (1 - \cos^2 \alpha) \quad (1)$$

donde los parámetros  $k_t$ ,  $k_c$  y  $\Delta V^{\circ}$  son constantes características de cada molécula. Estudios previos muestran que potenciales torsionales de este tipo, determinados en forma teórica mediante diversas aproximaciones [1] originan potenciales superimponibles (que a lo mas difieren en un factor de escala) al escoger variables "reducidas" adecuadas. Al resolver mediante un método numérico [2] la ecuación de onda para la vibración torsional con el potencial  $V(\alpha)$  se encuentra que es posible generar el patrón de niveles de energía para una molécula partiendo de su "potencial reducido"  $V^*(\alpha^*)$  y su correspondiente factor de escala. En el presente trabajo, se analiza el uso de potenciales reducidos y la generación de patrones de niveles de energía y las condiciones límites para la aparición y desaparición de autovalores. El método es usado para la determinación del espectro de vibración torsional en familias de moléculas que contienen azufre como tioderivados del glyoxal.

## References

- [1] A. Toro-Labbé, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **180**, 209 (1988); C. Cárdenas and A. Toro-Labbé, *Theoret. Chim. Acta* **76**, 411 (1990)
- [2] J.R. Letelier, A. Toro-Labbé and C. Utreras-Díaz, *Spectrochim. Acta (sometida)* (1990)

TR1); At 1300-52

1985

P 103

SELECCION DE CONDICIONES DE OPERACION PARA EL ANALISIS DE ALEACIONES POR ESPECTROMETRIA DE EMISION CON PLASMA INDUCTIVO

Silvia S. Fariás de Funes y Daniel A. Batistoni  
CNEA, Gerencia Desarrollo, Departamento Química Analítica, Av. del Libertador 8250, (1429) Buenos Aires, Argentina.

La espectrometría de emisión atómica (o iónica) con plasma inductivo de radiofrecuencia presenta, respecto de las técnicas espectroscópicas convencionales, ventajas inherentes que permiten la caracterización y en algunos casos la certificación de distintos tipos de aleaciones. En este trabajo se describe la selección de condiciones de operación para la determinación individual de metales, presentes en diferentes niveles de concentración. Utilizando como parametro de optimización la relación de intensidad de las líneas analíticas respecto del fondo espectral continuo, se estudió el efecto de variables relacionadas con la fuente de excitación (flujos de argón, potencia incidente), con el sistema monocromador programable (resolución, medición / registro de intensidades, corrección por fondo) y con el sistema de adquisición y procesamiento de datos (detección e integración de la señal). La metodología se aplicó a la determinación de Mo, Cr y Mn en una matriz metálica base Cu-Ni, similar a la de algunas aleaciones que presentan alta resistencia a la temperatura y corrosión.

IFAN: AF9300 453

1/10/80 0-1

P 205

DETERMINACION DE BORO EN ALEACIONES FERROSAS  
POR POTENCIOMETRIA CON ELECTRODO SELECTIVO A  
IONES

G.N.Bianco, R.O.Crubellati, H.A.Chiacchio

CNEA - Gcia Desarrollo - Dto Gca Analitica  
Av. Libertador 8250 - (1429)-Buenos Aires

En las aleaciones ferrosas utilizadas en la industria nuclear es importante el control analítico del boro. Los métodos instrumentales usados corrientemente para control de impurezas en aceros, no son adecuados para determinarlo con alta sensibilidad y precisión; en general se utiliza un reactivo cromogénico después de largas etapas de disolución y separaciones previas.

El método propuesto consiste en disolver la muestra en medio ácido (  $\text{HCl} + \text{HF}$  ) en una cámara de Teflon cerrada a  $130^{\circ}\text{C}$ . La fijación del complejo fluorborato se efectúa en una resina de intercambio selectiva para este ion. Finalmente se determina el analito por potenciometría con electrodo selectivo al ion fluorborato.

Los aspectos estudiados en este trabajo son : capacidad de la resina para la fijación del ion en medio ácido, elución, comportamiento de los restantes elementos de la matriz en la resina, acondicionamiento del eluido para la determinación final (pH y fuerza iónica). En lo concerniente a la evaluación potenciométrica se ensayaron dos procedimientos : curva de calibración con muestras de referencia sintéticas y método del agregado patrón. Se comparan ambos procedimientos con un detalle del cálculo numérico empleado. Se ensayaron aceros de composición certificada, obteniéndose una exactitud del 2 %. El ámbito de trabajo es entre 5 y 500  $\mu\text{g/g}$ , para una masa máxima de muestra de 1 g, con respuesta nernstiana del electrodo.

ANALISIS COMPARATIVO DE  $Zr^{+4}$  EN PRESENCIA DE  $Ti^{+4}$  POR COMPLEXOMETRIA, DRX Y FRX

A. Ayerbe (1,2), L. Cosin (2), E. Muñoz (1) y C. Blanco(1)

(1)Departamento de Química. Universidad de Cantabria .Av. Los Castros s/n .39005 Santander España

(2)Componentes Piezoelectricos. Galizano Cantabria . España.

En la determinación de  $Zr^{+4}$  clásica por complexometría con EDTA usando como indicadores rojo de alizarina o eriocromo cianina, por retroceso con  $Zr(NO_3)_4$ , en medio ácido -pH entre 1,3 y 1,5 -, no es válida en presencia de  $Ti^{+4}$ , debido a que esta determinación requiere temperaturas próximas a la ebullición y valores de pH menores que la unidad, para disminuir al máximo el error causado por el acomplejamiento del  $Ti^{+4}$ . Como en estas condiciones de trabajo, el viraje de los indicadores cae fuera de su campo de mayor sensibilidad, se introduce un error en la valoración.

Por todo ello el objetivo del presente trabajo ha sido estudiar la determinación experimental de dicho error en diferentes condiciones operativas ( pH, concentraciones relativas de  $Ti^{+4}$  y  $Zr^{+4}$ , temperatura ...), con el fin de construir ábacos que nos permitan conocer los factores de corrección de los resultados obtenidos y la fiabilidad de los mismos, para lo que se ha llevado a cabo el trabajo por medio de las técnicas de difracción de Rayos -X (DRX) y fluorescencia de rayos-X (FRX).

TRAB: M 93.0345

INT. AF - 031

P 218

SEPARACION DE NIQUEL POR CROMATOGRAFIA DE  
EXTRACCION Y POSTERIOR DETERMINACION POR  
POTENCIOMETRIA COMPLEJOMETRICA

A.G.Ledesma, R.A.La Rosa, R.O.Crubellati

CNEA - Gcia Desarrollo - Dto Qca Analitica  
Avda Libertador 8250 - (1429)-Buenos Aires

El niquel forma parte de una amplia variedad de aceros y aleaciones industriales. Los metodos de determinacion habitualmente utilizados presentan algunas desventajas, ya sea por el tiempo que demandan o por no ser muy exactos. El presente trabajo tuvo como objetivo disponer de un metodo rápido y preciso que permita la separación y posterior determinación del analito citado por potenciometria complejométrica. Esta valoración, si bien es rápida, requiere una separación química previa.

Se describe un sistema destinado a minimizar las etapas separativas, empleando en primer lugar una columna mixta, cuya parte superior corresponde a una cromatografía de extracción (Kel-F - fosfato de tri-n-butilo (TBP)) y la inferior a una cromatografía de intercambio iónico. A continuación, y debido a que el Cr(III) se eluye en forma conjunta con el Ni(II), se emplea una segunda columna con Kel-F - acetilacetona - cloroformo, lográndose la separación química deseada. La determinación final se lleva a cabo por potenciometria complejométrica con EDTA como titulante. Los parametros estudiados son : condiciones de acidez necesaria, capacidad de las columnas, influencia de ácidos minerales y comportamiento de los elementos concomitantes. Asimismo se detalla un estudio completo de interferencias. El metodo descripto es rápido y fue ensayado con patrones de aceros con composición certificada, con una exactitud del 0,2 %. La precisión lograda fue del 0,1 %.

-LN: A69300256  
NIS-AC... 021

P 219

EVALUACION Y OPTIMIZACION DEL METODO DE ADICION  
ESTANDAR MULTIPLE PARA SOLIDOS POR FLUORESCEN-  
CIA DE RAYOS X

G. S. CUSTO y D. V. de LEYT

CNEA .- Gcia. Desarrollo-Dto. Quimica Analitica  
Avda. del Libertador 8250 - (1429) Buenos Aires:

El método convencional de adición estándar es de aplicación sencilla en el caso de soluciones, pero en determinaciones por fluorescencia de rayos X, utilizado directamente con mezcla de sólidos pulverulentos presenta cierta complejidad.

En general el método es aconsejable en el análisis de componentes menores; no obstante en este trabajo es aplicado a la determinación de Nb en concentraciones del orden del 20% en aleación Zr-Nb, previamente calcinada.

Se estima que las adiciones efectuadas generan una regresión lineal, y supone mediciones de intensidades de fluorescencia de variancia constante.

La adición del analito como óxido, si bien incrementa su concentración, en realidad también reduce la concentración original en proporción al factor de dilución. Prácticamente, con las sucesivas adiciones del compuesto que contiene el analito se tendrán masas finales ligeramente distintas. Teniendo esto en cuenta, se propone el uso de un método iterativo programado, basado en un algoritmo que surge de considerar el verdadero reajuste de masas presentes en el medio. Con la compensación propuesta se produce un cambio en la pendiente de la curva de regresión y en consecuencia se corrige el dato final de concentración.

Se obtuvieron resultados satisfactorios para concentración de Nb con una desviación estándar relativa de 4,5%.

INFLUENCIA DEL IMPACTO ELECTRONICO EN EL SISTEMA  
COBRE/OXIGENO, ESTUDIADO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA  
AUGER.

J. M. Heras<sup>(1)</sup>, G. Andreasen<sup>(2)</sup> y L. Viscido<sup>(1)</sup>

Universidad Nacional de La Plata, INIFTA,  
C.C. 16, Suc. 4, 1900-La Plata, Argentina

Se estudiaron en detalle las modificaciones producidas por la adsorción de oxígeno y el haz de electrones de excitación Auger sobre las transiciones MVV del Cu(100) (doblete 59-61 eV) a 100 y 300 K, utilizando energías entre 150 y 2000 eV. Simultáneamente se midió la corriente inducida sobre la muestra y la función trabajo local a partir del canto de emisión de electrones secundarios. Un perfil de composición tomado alrededor del punto de incidencia del haz, indicó que éste induce la fijación de oxígeno en un entorno de 0,3 mm, saturándose la señal Auger KLL del oxígeno con una exposición de 220 Langmuir (L). El efecto aparece a energías del haz por encima de 200 eV, alcanzando un valor máximo con 1000 eV. Paralelamente, la corriente inducida sobre la muestra se hace más negativa, indicando la presencia de especies electronegativas en la superficie, en concordancia con el aumento de la función trabajo local. Los óxidos de Cu no presentan el mencionado doblete Auger, el que es reemplazado por un pico ancho centrado en 60 eV. Por lo tanto, la fijación de oxígeno inducida por el haz consiste en especies fuertemente quimisorbidas, sin formación de óxidos. Esto corrobora resultados previos obtenidos mediante XPS en Cu policristalino expuesto a 900 L de oxígeno a 573 K, los que no indicaron la formación de óxidos.

<sup>(1)</sup> CONICET, <sup>(2)</sup> CIC.

## INHIBICIÓN DE LA FORMACIÓN DE CARBONATO DE CALCIO POR LA PRESENCIA DE POLIELECTROLITOS.

E. G. Baumgartner y J. Romagnolo

CNEA - Ccia. Investigación - Uto. Uca. de Reactores - Avda. Libertador 3050 - (1427) Buenos Aires.

El estudio de la precipitación de carbonato de calcio tiene gran importancia en una variedad de campos, en particular tiene aplicaciones industriales en la purificación de aguas y la tecnología de producción de energía. En estas aplicaciones se busca prevenir o reducir la formación de carbonato.

Los experimentos realizados permitieron determinar el tiempo de inducción de la reacción de precipitación y su velocidad. Se describen los resultados obtenidos cuando se efectúa la reacción en presencia de cantidades variables de polielectrolitos aniónicos y catiónicos, tanto fuertes como débiles, y no iónicos. Se observa que en algunos casos, especialmente en el del ácido poliacrílico, hay una inhibición total de la precipitación usando cantidades subestequiométricas de macromolécula.

Se observa una dependencia del fenómeno de la prevención de la cristalización con la masa molecular relativa del polión.

Se propone una interpretación de los resultados obtenidos, basada en que las caunas de polielectrolitos actúan como núcleos de cristalización.

1971. 01. 10. 01  
1971. 01. 01

LIMPIEZA QUIMICA DE INTERCAMBIADORES DE CALOR

A. J. G. Maroto, S. Ali, N. Piacquadio, G. Urrutia,  
M. Villegas y M. A. Blesa.

Departamento Química de Reactores, C.N.E.A.,  
Av. del Libertador 8250 (1429), Buenos Aires, Argentina.

Los intercambiadores de calor se deterioran por ensuciamiento asociado a la formación de depósitos y al crecimiento de capas de productos de corrosión. Un caso de gran importancia por el valor económico lo constituyen los generadores de vapor de centrales nucleoelectricas de agua presurizada. En este caso existen fuertes restricciones del tipo de sustancias que pueden usarse para el ataque químico, ya que debe garantizarse su total eliminación y falta de efectos nocivos a largo plazo.

Los materiales a remover en la limpieza química del lado secundario de los generadores de vapor son mezclas de óxidos de hierro con cobre metálico. Pueden existir además óxidos de cromo y fosfatos. Los tubos de los generadores de vapor son habitualmente de Incoloy.

Se ha desarrollado un procedimiento de limpieza que emplea soluciones de ácidos carboxílicos, como el nitrilotriacético y el etilendiaminotetraacético a temperaturas entre 120 y 150°C para remover los óxidos de hierro, y una solución de amoníaco o etilendiamina saturada con aire para remover el cobre residual. Al no emplear reductores energicos se evitan los problemas de repasivación por redeposición de cobre, y se logra una remoción efectiva con sólo dos etapas. La única limitación del proceso lo constituye el tenor de cobre que, si supera un cierto valor crítico, hace disminuir drásticamente la efectividad del ataque.

1001. P. 1200 03  
1112. F6 -- 031

P 803

INFLUENCIA DE LAS OPERACIONES DE LAVADO Y SECADO EN LA OBTENCION DE ADU VIA FLUORURO.

Boero, N. Mattiuzzi, D. Novara, O. Yorio, D. Celora, J. Sassone, A.

CNEA-CAC-Planta de Producción de Polvos de Uranio-Gcia. de Procesos Químicos-Avda Libertador 8250 (Bs.As.)

En CNEA Argentina esta funcionando una planta de producción de polvos de U308 enriquecido al 20% para ser utilizados en los elementos combustibles de reactores de investigación.

Una de las etapas de producción es la precipitación de diuranato de amonio (ADU) a partir de UO2F2 y NH4OH.

El ADU es un compuesto amorfo no estequiométrico en el que influye, en su estructura, el exceso de ácido fluorhídrico en la solución.

Durante la producción se observaron cambios en el comportamiento del polvo durante la etapa de calcinación, atribuyéndose partes de estos cambios a las etapas de lavado y secado.

En el presente trabajo, se realizaron experiencias con distintos tipos de secado (variando el vacío utilizado) y con diferentes aguas de lavado (alcohol, NH4OH Ph10, sin lavar, etc).

Se realizaron análisis de Rayos X, análisis térmico diferencial, microscopía electrónica de barrido, medición de área específica y flúor en el ADU obtenido y el U308 correspondiente.

De los resultados obtenidos se sacaron conclusiones referentes a la estructura y forma de aglomeración de los polvos analizados.

## Representación de Potenciales Intramoleculares. Isomerismo Rotacional en Moléculas de un Rotor.

Gloria Inés Cárdenas-Jirón y Alejandro Toro-Labbé

Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile.

Casilla 653, Santiago, Chile.

Se presenta una investigación detallada del comportamiento general y propiedades de funciones de potencial que describen la rotación interna de moléculas con un rotador. Recientemente hemos mostrado que funciones de potencial de torsión pueden determinarse a través de expansiones en series de Fourier [1-4]. Este estudio nos ha llevado a identificar el potencial de torsión como una función particionada de la forma:

$$V(\alpha) = V_0(\alpha) + V_1(\alpha) \quad (1)$$

donde  $V_0(\alpha)$  es un potencial intrínseco que puede ser expresado como una combinación de potenciales locales  $V_t(\alpha)$  y  $V_c(\alpha)$  ponderados por las funciones conformacionales respectivas ( $\omega_t(\alpha)$ ,  $\omega_c(\alpha)$ ) [3,4]:

$$\begin{aligned} V_0(\alpha) &= \omega_t(\alpha)V_t(\alpha) + \omega_c(\alpha)V_c(\alpha) \\ &= \frac{1}{2}\Delta V^0(1 - \cos\alpha) + \frac{1}{4}(k_t + k_c)(1 - \cos^2\alpha). \end{aligned} \quad (2)$$

Por otra parte, el segundo término de la Ecuación (1) puede ser considerado como una pequeña perturbación en las vecindades de los puntos críticos:

$$V_1(\alpha) = \frac{1}{4}(k_t - k_c - \Delta V^0)\cos\alpha(1 - \cos^2\alpha) \quad (3)$$

En este trabajo presentamos una metodología que permite explorar estados de transición y racionalizar el proceso dinámico de rotación interna. Además, el conocimiento de los potenciales de torsión junto al Teorema del Virial, nos ha permitido proponer índices de reactividad basados en potenciales electrónicos localizados según la topología molecular.

A la luz del modelo anteriormente mencionado, presentamos aquí un análisis detallado de resultados ab-initio de la rotación interna en moléculas del tipo HXNX (X=O,S), las que son interesantes como intermediarios reactivos en diversos procesos fotoquímicos. Nuestro modelo nos ha permitido clasificar estas reacciones de isomerización mediante el uso del Postulado de Hammond, el que hemos reformulado para tener en consideración las propiedades características de los isómeros de referencia [3,4].

## Referencias

- [1] A. Toro-Labbé, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 180 (1988) 209.
- [2] C. Cárdenas-Lailhacar and A. Toro-Labbé, *Theor. Chim. Acta*, 76 (1990) 411.
- [3] G.I. Cárdenas-Jirón, C. Cárdenas-Lailhacar and A. Toro-Labbé, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, (1990), en prensa.
- [4] A. Toro-Labbé, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, (1990), en prensa.

APROXIMACION DE CAMPO AUTOCONSISTENTE DEPENDIENTE DEL TIEMPO.  
TRANSFERENCIA DE ENERGIA EN COLISIONES MOLECULARES.

Julián Echave, Francisco. M. Fernández y Eduardo A. Castro.  
INIFTA, División de Química Teórica, Suc. 4, C.C.16, 1900 La Plata, Argentina.

La transferencia de energía traslacional-vibracional en colisiones moleculares inelásticas se puede considerar en la aproximación semiclásica. El movimiento relativo y los movimientos rotacionales se tratan clásicamente, reduciendo así el problema a la resolución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para un hamiltoniano que depende de coordenadas vibracionales y tiempo. Tal hamiltoniano es de la forma  $H = \sum H_{\alpha} + V(q_1 \dots q_n; t)$  donde  $V$  incluye términos de acoplamiento entre los grados de libertad vibracionales. En este trabajo se propone separar  $V$  como una suma de hamiltonianos efectivos cuadráticos:  $V \rightarrow \sum V_{\alpha}(q_{\alpha})$ . Estos hamiltonianos efectivos se obtienen usando un método variacional recientemente propuesto. La aproximación es equivalente a la muy conocida aproximación de hartree dependiente del tiempo. De esta manera se reduce un problema a subproblemas más sencillos. La dinámica del hamiltoniano resultante se trata mediante métodos algebraicos. Se aplica el método a la colisión colineal entre dos moléculas diatómicas. Los resultados obtenidos se comparan con resultados cuánticos exactos.