

Tesis de Posgrado

Efectos químicos de transformaciones nucleares en compuestos sólidos de elementos de transición

Di Risio, Cecilia Diana

1987

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Di Risio, Cecilia Diana. (1987). Efectos químicos de transformaciones nucleares en compuestos sólidos de elementos de transición. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2071_DiRisio.pdf

Cita tipo Chicago:

Di Risio, Cecilia Diana. "Efectos químicos de transformaciones nucleares en compuestos sólidos de elementos de transición". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1987. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2071_DiRisio.pdf

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Tema de Tesis

EFECTOS QUIMICOS DE TRANSFORMACIONES NUCLEARES
EN COMPUESTOS SOLIDOS DE ELEMENTOS DE TRANSICION

Autor

Cecilia Diana Di Risio

Director de Tesis

Dr. Roberto O. Marques

Lugar de Trabajo

Departamento de Química Inorgánica,
Analítica y Química Física

Tesis presentada para optar al título de
Doctor en Ciencias Químicas

- 2071 -

1 9 8 7

y.2

A la memoria de mi padre

A mi esposo e hija

A mi madre y hermano

*Mi más profundo agradecimiento
al Doctor Roberto O. Marqués,
por el apoyo que me ha brinda-
do a lo largo de todos estos a
ños, por su guía y sus consejos
que tanto han contribuido a
formarme.*

Agradezco también:

Al Doctor Arturo A. Vitale, por la confección de los espectros IR y por su colaboración en la confección de los gráficos.

Al Licenciado Ricardo O. Crubellati por su valiosa ayuda en el área informática.

Al Licenciado Adrián Roitberg, por la confección de las Tablas de Datos.

A los amigos de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, por el aliento y el apoyo brindado.

INDICE

	<u>Pág.</u>
<u>I. Introducción</u>	1
<u>II. Consideraciones Teóricas</u>	
II.1 El efecto Szilard-Chalmers: ruptura de uniones químicas como consecuencia de la reacción nuclear (n, γ)	4
II.2 Reconstitución de las uniones químicas luego de la reacción (n, γ)	8
II.2.1 Modelo de las colisiones elásticas e inelásticas	9
II.2.2 Modelo de las reacciones epitérmicas	11
II.2.3 Modelo de la fragmentación aleatoria	11
II.2.4 Modelo de la zona caliente	12
II.2.5 Modelo propuesto por H. Müller	18
II.3 Recocido térmico	23
II.3.1 Caracterización de los procesos de recocido según una única energía de activación	27
II.3.2 Caracterización de los procesos de recocido según energías de activación variables	31
II.3.3 Caracterización de los procesos de recocido según energías de activación discretas: tratamiento seguido en el presente trabajo	36

III. Parte Experimental

III.1 Compuestos utilizados

III.1.1 $\text{Ba}[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8)]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 41

III.1.2 $\text{t}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ 43

III.1.3 $\text{t}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2][\text{CoEDTA}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 44

III.1.4 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 46

III.1.5 CrO_3 47

III.2 Irradiación neutrónica 48

III.3 Medición de actividad 50

III.4 Separación de las especies de retroceso 61

III.5 Recocido isotérmico por pasos 64

IV. Tratamiento de los datos 67

V. Resultados

V.1 Estudios sobre el compuesto $\text{Ba}[\text{CoEDTA}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

V.1.1 Especies radiactivas detectadas 77

V.1.2 Tiempo de irradiación 85

V.1.3 Recocido isotérmico por pasos 88

V.2 Estudios sobre el compuesto $\text{t}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$

V.2.1 Especies radiactivas detectadas 98

V.2.2 Otras especies investigadas 102

V.2.3 Tiempo de irradiación 107

V.2.4 Recocido isotérmico por pasos 108

V.3 Estudios sobre el compuesto

$\text{t}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2][\text{CoEDTA}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

V.3.1 Especies radiactivas detectadas 117

V.3.2 Tiempo de irradiación 123

V.3.3 Recocido isotérmico por pasos 124

	<u>Pág.</u>
V.4 Análisis comparativo de los resultados obtenidos en el estudio de los compuestos de cobalto	141
V.5 Estudios sobre el compuesto $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
V.5.1 Separación de especies de retroceso	150
V.5.2 Estudios espectroscópicos	155
V.5.3 Recocido isotérmico por pasos	
V.5.3.1 Influencia del tamaño de cristal	159
V.5.3.2 Influencia del agua de hidratación	168
V.6 Estudios sobre el compuesto CrO_3	
V.6.1 Separación de especies de retroceso	178
V.6.2 Recocido isotérmico por pasos	183
<u>VI. Discusión de los resultados en base a los modelos propuestos para las reacciones de recocido</u>	191
<u>VII. Conclusiones</u>	207
<u>VIII. Referencias bibliográficas</u>	211
Indice de Figuras	218
Indice de Tablas	221

I. INTRODUCCION

El estudio de los efectos químicos producidos por las transformaciones nucleares es uno de los campos de mayor interés en el dominio de la radioquímica. Ello es debido a que los resultados obtenidos en este tipo de estudios contribuyen a un mejor conocimiento de las consecuencias directas e inmediatas del proceso nuclear a nivel atómico.

Por otra parte, cuando se estudian efectos secundarios, puede aportarse información sobre algunos aspectos de la química del estado en el cual se encuentra el material que sufre la transformación. Un hecho destacable es que la física del estado sólido ha recibido una considerable contribución de los estudios radioquímicos sobre fenómenos nucleares, fundamentalmente en lo que respecta a los mecanismos de transferencia de energía.

En este trabajo, que se inscribe dentro del estudio del comportamiento del átomo de retroceso producido por reacción (n, γ) , se presentan los resultados obtenidos al estudiar la identidad química de especies radiactivas generadas, y, fundamentalmente, las reacciones post-irradiación; asimismo, se trata de interrelacionar el comportamiento observado con la estructura del sólido en el cual se produce la reacción nuclear. Para ello, se han utilizado compuestos de metales de transición, en estado sólido.

Con el fin de estudiar el comportamiento del á tomo de cobalto de retroceso durante las reacciones post- i rradiación, se trabajó en los compuestos $Ba[CoEDTA]_2 \cdot 4H_2O$ y $t-[Co(en)_2(NO_2)_2]Cl$ (donde EDTA= etilendiamintetraacetato y en= etilendiamina), y en el compuesto que contiene a ambos complejos de cobalto, $[CoEDTA][Co(en)_2(NO_2)_2] \cdot 1H_2O$. Esto tiene por objeto investigar los procesos de reinserción del átomo de retroceso en la red cristalina, en los sitios correspondientes a los complejos aniónicos o cationicos, tanto para una red simple que contiene uno solo de esos sitios, como para la red doble, donde ambos procesos re sultan posibles.

Por otra parte, se efectuó un análisis del compuesto $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ (nitroprusiato de sodio); en este caso, se investigó el comportamiento del átomo de hierro de retroceso, evaluando la influencia sobre las reacciones post-irradiación del tamaño de cristal, y de la presencia o ausencia de agua de hidratación.

Por último, fue realizado un estudio sobre un sistema químico mucho más simple que los anteriores: el óxido de cromo (VI), CrO_3 , con la intención de comparar los resultados obtenidos con los presentados en literatura para distintos cromatos cristalinos.

En el presente trabajo, se aplica un modelo que supone una distribución discreta de energías de activación para las reacciones post-irradiación.

Las reacciones post-irradiación fueron estudiadas mediante el método de recocido isotérmico por pasos, que permite evaluar reacciones consecutivas de recocido por tratamiento a temperaturas crecientes, en lugar de utilizar varios tratamientos de recocido isotérmico simple.

Con el fin de caracterizar las especies radiactivas presentes en cada sistema, y para minimizar las alteraciones del material en estudio, se eligió como método de análisis: electroforesis a baja tensión.

A partir de los resultados obtenidos mediante los tratamientos de recocido isotérmico por pasos, se han calculado las constantes de velocidad y las energías de activación características de los procesos de recocido para cada sistema, y se discuten los valores obtenidos en función de las características de los sólidos estudiados.

II. CONSIDERACIONES TEORICAS

II.1 El efecto Szilard-Chalmers: Ruptura de uniones químicas como consecuencia de la reacción nuclear (n,γ)

El estudio de los efectos químicos de las reacciones nucleares comenzó a despertar gran interés a partir de 1934, cuando Szilard y Chalmers (1) verificaron que era posible separar, mediante extracción en medio acuoso, la mayor parte del ^{128}I obtenido al irradiar ioduro de etilo con neutrones.

El efecto fue atribuido a la ruptura de uniones C-I, y sus descubridores supusieron -erróneamente- que esa ruptura se debía al retroceso mecánico impartido al núcleo de iodo por el neutrón incidente. Otra interpretación del fenómeno fue propuesta, poco después, por Fermi y colaboradores (2); estos investigadores puntualizaron que la energía de retroceso adquirida por los núcleos que capturaban neutrones térmicos, debido a la emisión inmediata de fotones gamma (3), era suficiente para romper la unión química entre el átomo cuyo núcleo sufría la reacción, y el resto de la molécula.

Una reacción nuclear (n,γ) (también conocida como "reacción de captura radiante") se lleva a cabo, según la teoría de Bohr (4), en dos pasos: en primer lugar, el núcleo incorpora un neutrón, produciendo un núcleo compuesto, altamente excitado, cuyo tiempo de vida es del orden de

10^{-15} segundos; casi inmediatamente, la energía de excitación del núcleo compuesto es liberada mediante la emisión de cuantos gamma.

La reacción puede simbolizarse de la siguiente forma:



, donde X^* representa al núcleo compuesto.

La energía de excitación del núcleo compuesto puede calcularse aproximadamente como $(M + M_n - M')$, donde M es la masa del átomo que reacciona, M_n la masa del neutrón, y M' la del átomo producto de la reacción. Como ejemplo, se pueden citar los valores para el núcleo compuesto de ${}^{60}\text{Co}$ (7,5 MeV) y de ${}^{194}\text{Ir}$ (6,2 MeV). En general, los valores oscilan entre 6 y 9 MeV. Este exceso de energía será entregado al medio en forma de radiación electromagnética, y de energía cinética del núcleo de retroceso.

Si se considera la emisión de un único fotón, la energía de retroceso impartida al núcleo producto se puede calcular sencillamente en base al principio de conservación de la cantidad de movimiento:

$$E_R = p^2/2M = E_\gamma^2/2Mc^2 \quad (\text{ec. 1})$$

En esta ecuación, E_R es la energía de retroceso del núcleo originado, y M su masa; E_γ es la energía del cuanto gamma emitido, y c la velocidad de la luz.

Los valores así calculados para E_R están comprendidos entre 50 y 1000 eV, muy superiores a las energías de unión química.

Si bien el cálculo anterior proporciona un orden de magnitud para E_R , sólo constituye una aproximación. Efectivamente, se sabe que, salvo para el caso de unos pocos núcleos livianos, el proceso de desexcitación del núcleo o compuesto se lleva a cabo por emisión de una serie de fotones "en cascada" (5,6). Por ello, el cálculo exacto presenta ciertas dificultades, ya que es necesario considerar el número de cuantos emitidos, la energía de cada uno, y su correlación angular y temporal.

Podría suponerse que, en ciertos casos, se verifique una compensación en la energía de retroceso impartida por un par de fotones emitidos en direcciones casi opuestas. Así, la energía resultante adquirida por el núcleo podría ser insuficiente para romper las uniones químicas en su molécula. Sin embargo, cálculos realizados por distintos investigadores (7,8) demuestran que este hecho es poco probable. Por ejemplo, para la reacción $^{31}\text{P}(n,\gamma)^{32}\text{P}$, se ha calculado (9) que la probabilidad de que el núcleo de ^{32}P posea una E_R menor de 50 eV, es apenas del 1%.

Se debe mencionar además, que la desexcitación de los núcleos formados por captura radiante puede realizarse, alternativamente, por conversión interna. En este proceso, el núcleo transfiere directamente su energía de excitación a un electrón (preferentemente de los niveles atómicos K o L), el cual es expulsado del átomo con una energía cinética igual a la diferencia entre la energía de la

transición nuclear y la energía de unión del electrón en ese estado atómico. Esta vacancia electrónica es, generalmente, cubierta mediante una serie de procesos Auger; cada vacancia desaparece por efecto de un proceso no radiativo, según el cual un electrón de un nivel de energía superior ocupa el lugar vacante, mientras que otro electrón es expulsado, llevando consigo el exceso de energía representado por la diferencia entre los niveles inicial y final. Así, cada proceso Auger crea una vacancia electrónica extra, y el proceso se repite; la acumulación de estos fenómenos se conoce como "cascada de vacancia" (y se estima que ocurre en un período del orden de los 10^{-14} s). También pueden producirse eventos en los que se emita radiación X, pero la probabilidad es sensiblemente menor, salvo en el caso de los niveles K y L de los elementos pesados.

Todo esto da origen a efectos químicos adicionales, que también pueden conducir a la ruptura de uniones químicas en las moléculas irradiadas.

De lo expuesto precedentemente, puede suponerse que la mayor parte de los átomos cuyos núcleos sufren reacción de captura radiante, son capaces de romper las uniones químicas que existen en el compuesto. Así, se los encontrará, en un análisis posterior, en una forma química distinta a la original. La fracción de átomos radiactivos que presenta estas características se denomina rendimiento. Por otra parte, la fracción de átomos radiactivos que se encuen

tra en el mismo estado químico original, recibe el nombre de **retención**.

Teniendo en cuenta todo lo expuesto, se podría concluir, en primera instancia, que la contribución a la retención de los fenómenos de naturaleza nuclear debe ser muy pequeña.

II.2 Reconstitución de las uniones químicas luego de la reac ción (n, γ)

La evidencia experimental es concluyente: en ningún compuesto irradiado se ha hallado un valor nulo para la retención. Sin embargo, según lo visto en la sección anterior, prácticamente todos los átomos cuyos núcleos sufran reacción de captura radiante deberían encontrarse desplazados de sus posiciones en la red.

Es evidente entonces que, a posteriori de sufrir la reacción nuclear, deben ocurrir ciertos procesos que permitan que una alta proporción de átomos radiactivos se mantenga formando parte de su molécula original.

Para alcanzar un dado valor de retención inicial, esto es, la observada una vez finalizada la irradiación, pueden haber contribuido dos procesos:

- a) que la energía de retroceso no sea suficiente para romper la unión química; esto constituye la llamada "retención primaria", y, como se ha mencionado, es de muy baja magnitud (prácticamente nula).

b) que los átomos libres (también llamados átomos de retroceso, por analogía con el término inglés "recoil atoms"), se recombinen y vuelvan a su estado químico original. Estos procesos se conocen como "reacciones de retención".

Se han desarrollado distintos modelos con el fin de explicar cómo un átomo de retroceso puede perder su energía cinética y finalmente estabilizarse en una cierta y determinada forma química. A continuación, se expone una resumida descripción de cada uno, siguiendo la evolución histórica.

II.2.1 Modelo de las colisiones elásticas e inelásticas

La primera teoría para explicar la retención inicial observada, fue presentada por Libby (10) en 1947, y mejorada poco después por Friedman y Libby (11) y por Miller Gryder y Dodson (12); se basa en los resultados obtenidos a partir de estudios sobre halogenuros de alquilo.

Sus autores postulan que el átomo de halógeno radiactivo (producido por la reacción nuclear) disipa su energía en choques elásticos (tipo "bola de billar"), con átomos de las moléculas vecinas. Así, la retención resulta esencialmente del choque de un átomo radiactivo con uno de halógeno inactivo, al que se le transfiere prácticamente toda la energía cinética; el átomo radiactivo, que queda con muy poca energía, puede reaccionar con el radical alquilo

que queda como resultado del choque, formando nuevamente una molécula de halogenuro de alquilo. Por el contrario, un choque con átomos de hidrógeno o de carbono, dejará al átomo radiactivo con una energía proporcionalmente mayor, y suficiente para que escape de la vecindad de los radicales obtenidos como producto del choque; entonces, la probabilidad de recombinación con estos radicales debe ser muy baja.

Como esta primera teoría no permitía explicar la aparición de productos radiactivos resultantes de la sustitución de átomos de hidrógeno, y de la ruptura de enlaces C-C, Friedman y Libby (11), admitieron posteriormente que el átomo de retroceso, luego de perder la mayor parte de su energía cinética en choques elásticos (o sea, cuando su energía es del orden de 10 eV), pasa a transferir la energía residual mediante choques inelásticos con las moléculas de halogenuro, produciendo su excitación y disociación. Este proceso implica la ruptura de uniones C-H y C-C, produciéndose entonces distintos tipos de radicales, que, si se recombinan con radicales halogenuro, pueden dar origen a nuevos productos radiactivos.

Estas reacciones recibieron el nombre de "epitérmicas", mientras que las que se verifican cuando el átomo de retroceso se mueve con una energía de aproximadamente 100 eV, fueron llamadas "reacciones calientes"

II.2.2 Modelo de las reacciones epitérmicas

Para explicar el comportamiento de los átomos de cloro radiactivos producidos por reacción (n, γ) sobre soluciones líquidas de hidrocarburos, Miller y Dodson (13) sugirieron que los átomos de retroceso forman con el solvente compuestos intermedios, excitados, que al desexcitarse pueden dar lugar a la formación de distintos productos radiactivos.

Además, sugirieron que la teoría de las colisiones elásticas podría dejarse de lado, sustituyéndola por un modelo químico, según el cual la distribución de los productos radiactivos se podría interpretar por la competencia entre las reacciones químicas que ocurren en la región de las energías epitérmicas.

II.2.3. Modelo de la fragmentación aleatoria

Willard (14) cuestionó la validez del modelo de las colisiones elásticas, puntualizando que, ya que las moléculas en fase condensada no se encuentran aisladas, la suposición de colisiones elásticas átomo-átomo no puede ser justificada.

En este modelo se propone que el átomo de retroceso pierde su energía mediante choques inelásticos con moleculas vecinas, y va rompiendo enlaces en forma totalmente indiscriminada. Cuando su energía es pequeña como para

continuar este proceso, este átomo puede combinarse con los radicales situados en su inmediata vecindad, o con aquellos que pueda encontrar en su difusión térmica a través del medio. El número y tipo de fragmentos producidos dependerá de la naturaleza química, densidad y estructura del medio, así también como de la masa y, posiblemente, de la energía del átomo de retroceso.

Este modelo permitió explicar la aparición de una gran variedad de sustancias radiactivas en los experimentos sobre halogenuros de alquilo, pero presenta el inconveniente de ser demasiado genérico, e impedir, por eso, previsiones en cuanto a distribución de los productos radiactivos que se debería obtener en condiciones establecidas previamente.

A continuación, se analizarán con más detalle los modelos de la zona caliente y del desorden, ya que estos son los que mejor explican el proceso que nos interesa, el de irradiación de sólidos.

II.2.4 Modelo de la zona caliente

Harbottle y Sutin (15) aplicaron el concepto de "displacement spike", desarrollado por los físicos del estado sólido, para construir un modelo que explique las reacciones Szilard-Chalmers en sólidos.

En común con todas las teorías, se acepta que prácticamente todos los procesos (n, γ) producen un átomo radiactivo libre. El enfoque varía al abordar el problema de cómo ese átomo dispone de su exceso de energía, y por medio de qué procesos puede ocurrir una nueva combinación química. Se distinguen dos regiones de energía:

- a) la "zona caliente", que incluye todas las reacciones en las que el átomo de retroceso posee una energía superior a la térmica (o sea, $E > 0,025$ eV).
- b) la "región térmica": aquí, el átomo posee una energía de aproximadamente 0,025 eV; es capaz de difundir a través del medio, y sufrir las reacciones químicas corrientes (adición, sustitución, recombinación, intercambio, etc.)

Las reacciones "calientes" pueden ser por desplazamiento directo de un átomo por colisión, o más bien de tipo térmicas, pero modificadas drásticamente por las altas temperaturas locales involucradas en el proceso.

Se propone que los átomos de retroceso sufren colisiones elásticas en su movimiento a través del sólido; de los dos tipos de colisiones elásticas, dispersión de Rutherford o de esferas rígidas, se elige este último como el más probable, teniendo en cuenta la energía de retroceso típica en procesos Szilard-Chalmers.

Tomando el valor de 25 eV para E_d (energía requerida para desplazar un átomo a una posición intersticial en el caso de cristales iónicos) (16), se calcula que un á-

tomo de retroceso produce, en su proceso de frenado, unos 6 desplazamientos atómicos. En el caso de cristales moleculares, donde E_d es de unos 10 eV, los desplazamientos producidos son alrededor de 14.

Se consideran también las llamadas "colisiones de sustitución" o "colisiones de intercambio" (16-19) : en este caso, aún cuando el átomo de retroceso tenga una energía menor que el valor E_d , puede reemplazar un átomo, expulsándolo a una posición intersticial para tomar su lugar en la red.

Kinchin y Pease (17) dan la siguiente expresión para el número de colisiones de sustitución:

$$N_p = 0,5 N_d \left[1 + \log\left(\frac{E_d}{E_p}\right) / \log(4/3) \right] \quad (\text{ec. 2})$$

, donde N_p y N_d son el número de colisiones por sustitución y por desplazamiento, respectivamente, y E_p y E_d las correspondientes energías.

Con los valores típicos $E_p = 8$ eV y $E_d = 25$ eV, se obtiene la relación $N_p/N_d = 2,5$. O sea, si se producen -como se ha mencionado en el caso de cristales iónicos- unos 6 desplazamientos atómicos, ocurrirán además unas 15 colisiones por sustitución.

Debe puntualizarse que este mecanismo no incrementa el número total de átomos que aparecen finalmente en posiciones distintas a las normalmente ocupadas en la red. Sin embargo, se aprecia claramente que se producen profundas

modificaciones en el sistema cristalino, que resultan importantes cuando éste está constituido por distintos tipos de átomos.

El modelo de la zona caliente propone además otra interpretación del fenómeno: se calcula que el tiempo total requerido para que el átomo de retroceso se detenga es del orden de 10^{-11} s ; esta abrupta pérdida de energía (que se verifica en una esfera de radio aproximadamente igual a 5 veces el radio atómico), produce una altísima temperatura local.

Si una cantidad de calor Q es liberada en un punto de la red al tiempo $t = 0$, la temperatura T a una distancia r de ese punto, al tiempo t , sera (16):

$$T(r,t) = \frac{Q}{8 \pi^{3/2} c_p d} \cdot \frac{1}{(D.t)^{3/2}} e^{-r^2/4Dt}$$

(ec. 3)

donde c_p = calor específico

d = densidad

y el coeficiente de difusión térmica del medio se expresa $D = C / c_p \cdot d$, siendo C la conductividad térmica del medio; este coeficiente decrece al aumentar la temperatura.

Debe aclararse que esta expresión es sólo aproximada, debido a la naturaleza discontinua del medio.

Ya que para tiempo $t = 0$ esta función $T(r,t)$ no está definida, Harbottle y Sutin (15) definen como tiempo cero el valor $t_0 = r_s^2 / 4 D$, donde r_s es el radio atómico promedio, definido por

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 = 1 / n_0$$

(n_0 es el numero de átomos por cm^3)

Esta definición equivale a localizar la energía cedida a la red a tiempo cero, en un volumen esférico de radio r_s ; t_0 es el orden de 10^{-13} s.

El proceso puede visualizarse mejor si se recuerda que la energía del átomo de retroceso no es cedida a la red en un único proceso, sino a través de varias interacciones con el medio. Así, se considera que se forman, en el proceso de frenado, unos 5 o 10 "focos calientes", los cuales conforman finalmente una esfera de radio $r = 5 r_s$, la "zona caliente". Luego de un período de 10^{-12} s, se puede aplicar la ec. 3 para describir el proceso de enfriamiento de la zona caliente.

Harbottle y Sutin basan su modelo en el desarrollo realizado por Seitz y Koehler (16), quienes hicieron el cálculo para la disipación de una energía de 300 eV, en un sólido iónico de punto de fusión $T_m = 1000$ K. El tiempo requerido para alcanzar esa temperatura resulta expresado como $t_m = r_m^2 / 4 D$, donde r_m es el radio de la zona caliente cuando su temperatura es cercana al punto de fusión.

Según estos cálculos, la zona caliente en una red cristalina involucra un volumen del orden de los 1000 átomos, los que permanecen a una temperatura cercana al punto de fusión durante unos 10^{-11} s.

Los autores del modelo aclaran que el concepto de temperatura debe ser aplicado con cuidado: se entiende por temperatura T aquella en que los átomos poseen energías del orden de $3kT$; así, se podría visualizar un sólido "fundido", sólo porque los átomos involucrados poseen energía suficiente como para considerarlos mucho menos fuertemente unidos que en el sólido en estado normal.

El concepto de reacciones químicas que ocurren durante el tiempo de existencia de la zona caliente, es similar al de las reacciones epitérmicas propuesto por Miller y Dodson (13), si bien esos autores no calculan parámetros tales como tamaño, temperatura y duración de la zona caliente. Se supone que existe una aceptable probabilidad de que el átomo de retroceso reaccione con especies vecinas durante el tiempo de duración de la zona caliente, aún cuando estas reacciones requieran una moderadamente alta energía de activación. La incorporación de un átomo de retroceso en su posición normal en la red explicaría el fenómeno de la retención. Otros productos radiactivos formados, pueden explicarse debido a que el proceso de frenado llevó finalmente al átomo a una posición en la que formó una especie química distinta de la original.

II.2.5 Modelo propuesto por H. Müller ("Disorder Model")

Müller (20) estudió los efectos químicos de la reacción $^{185}\text{Re}(n,\gamma)^{186}\text{Re}$ en cristales mixtos de $\text{K}_2\text{ReBr}_6 - \text{K}_2\text{ReCl}_6$, para evaluar críticamente las teorías que han sido previamente expuestas. Como resultado de sus experimentos y basándose en los estudios de Vineyard (21), propuso el modelo del desorden.

Vineyard (21) realizó un cálculo de las temperaturas en las zonas de daño por irradiación, a partir de las energías cinéticas de los átomos involucrados en el proceso. Sus resultados mostraron que no existe una amplia zona de temperatura relativamente uniforme, sino que sólo puede hablarse de picos de temperatura máxima en las cercanías de los puntos de colisión. Como ejemplo, para el caso de una energía de 100 eV, la temperatura máxima cae por debajo del punto de fusión en sólo 10^{-12} s, y luego de $1,6 \cdot 10^{-12}$ segundos, la temperatura es prácticamente igual a la del medio sólido original.

Si bien existen concordancias con el modelo de la zona caliente, la disminución inicial de la temperatura es mucho más rápida, lo cual lleva a concluir que no se forma precisamente una "zona" perturbada, sino que el efecto es más puntual.

Este modelo para daños producidos por reacción de captura radiante, predice que el átomo de retroceso pierde su energía cinética rápidamente, y llega al reposo a só-

lo unas pocas distancias interatómicas del punto de origen. La retención del grupo molecular original es posible, si, por ejemplo, se forma un focusón.

El autor del modelo puntualiza que el daño general en la red no es tan grande como el predicho por el modelo de la zona caliente, ya que, según él, el proceso nunca involucra un estado líquido intermedio. Luego de perder su energía, el átomo de retroceso se encuentra en un ambiente químico distinto; este estado puede tener el carácter de un nuevo compuesto, que, al disolver el sólido, puede hallarse como tal o entrar en reacción con el solvente. Otros átomos, desplazados de sus posiciones normales en la red, pueden hallarse en estados metaestables: ellos y sus alrededores conforman el centro de desorden.

Los procesos de desplazamiento de átomos que se han explicado con más detalle en el modelo anterior siguen aceptándose; el modelo del desorden difiere fundamentalmente en que la región de reacción es menor y está menos disturbada, y en que el "pico térmico" es menor y de corta duración.

Segun Müller, distintos experimentos proveen evidencias en favor de este modelo (22). Puede citarse a modo de ejemplo el estudio realizado sobre la reacción $^{80}\text{Se} (n, \gamma)$ ^{81}Se (23), irradiando con neutrones selenio rojo: aquí se aprecia que sólo el 2% de los átomos de retroceso se encuentran en la forma de selenio gris y vítreo (si se aceptara u

na "fusión" del material, se predecirían valores mucho más altos). Otro ejemplo viene dado por la retención de configuración, al irradiar complejos inorgánicos (24-26), ya que el hecho de mantener la geometría molecular luego de la expulsión del átomo central, avala la suposición de que el daño en la red está restringido a unas pocas distancias interatómicas; si se aceptara la posibilidad de fusión, la probabilidad de obtener cantidades comparables de los dos isómeros sería muy alta.

En una muy interesante discusión posterior a la presentación del modelo de Müller, Harbottle (27) realiza una defensa del modelo de la zona caliente.

Si bien acepta los resultados de Müller en su trabajo basado en la irradiación de cristales mixtos (20), él aclara que las conclusiones de Müller, refutando el modelo de la zona caliente, provienen de tomar erróneamente el concepto de "fusión" contenido en el artículo original.

Harbottle argumenta que, calculando la energía de retroceso impartida a un átomo de ^{186}Re , y por aplicación del modelo de la zona caliente, se arriba a las mismas conclusiones de Müller, a pesar de que este último investigador postula la necesidad de desarrollar un nuevo modelo, en el que únicamente se acepta la existencia de un "pequeño desorden". Basa el error de Müller en que los valores típicos que él cita (presentados por Seitz y Koehler (16)), no sólo

están malinterpretados, sino que no son muy similares al caso que él estudio.

Mas aún, hace una discusión sobre la expresión derivada por Seitz y Koehler para la cantidad n_j , definida como la frecuencia de salto de un átomo particular involucrado en un proceso de energía de activación F , en la zona caliente. Segun esos autores,

$$n_j \propto \int_{t_0}^{\infty} e^{-F / k T(t)}$$

, donde $T(t)$ es la función temperatura de la zona caliente, en el sitio atómico particular (ec. 3).

La conclusión de Harbottle es que la mayor contribución a la integral que evalúa n_j proviene de un período de tiempo mucho menor que el estimado como duración total de la zona caliente, y ocurre físicamente en la porción más interna de esa zona.

A partir de otros cálculos basados en su modelo, demuestra que puede arribarse a los mismos resultados obtenidos por Müller, en cuanto al tamaño de la zona caliente del sistema por él estudiado.

Harbottle cita finalmente los trabajos de Saito (28) e Ikeda (29), cuyos resultados coinciden en afirmar que no existe una zona perturbada de gran extensión, fundida, y con especies mezcladas al azar, y muestra que dichos resultados pueden explicarse con el modelo por él propuesta

La conclusión de Harbottle a raíz de la discusión planteada, es que el modelo de la zona caliente sigue teniendo validez, y que cada sistema de átomos de retroceso deberá ser estudiado individualmente, aplicando la teoría a cada caso particular, en la forma más exacta posible.

Es necesario tener en cuenta que, en el desarrollo de los modelos anteriormente presentados, se considera que la liberación de una gran energía en un punto de la red del sólido, es más que suficiente como para producir diferentes alteraciones en ella (desplazamiento de átomos, defectos electrónicos, dislocaciones, etc.).

Si bien esto es cierto, desde un punto de vista global, no se debe dejar de tener en cuenta que la producción de cada una de esas alteraciones estará gobernada por una energía umbral característica.

II. 3 Recocido térmico

Se denomina recocido al proceso por el cual se produce la desaparición de defectos (por ejemplo, pares de Frenkel o dislocaciones) en los sólidos.

El recocido térmico y por radiación, en el marco de estudios sobre el efecto Szilard-Chalmers, ha sido apreciado en numerosos sistemas. Además, los centros de defectos producidos por reacciones nucleares en compuestos sólidos, pueden ser recocidos por efecto de la presión (30) de la radiación ultravioleta (31), y también por ultrasonido (32).

Williams (33) fue el primero en observar este efecto: la actividad específica del antimonio radiactivo libre, producido por irradiación neutrónica (en reactor nuclear) del compuesto SbF_5 , decrece al aumentar el tiempo de irradiación; esto se explica aceptando que los átomos de antimonio de retroceso, retornan lentamente a su forma química original, durante el tiempo que dura la irradiación. Este comportamiento se debe a que la radiación gamma recibida por la muestra en el reactor, provee energía suficiente para el proceso de "reacomodamiento" del átomo de retroceso.

Green y Maddock (34) hallaron poco después que la retención de ^{51}Cr en K_2CrO_4 , puede ser incrementada por calentamiento de los cristales irradiados.

Como parámetro para evaluar el proceso de recocido, se puede elegir tanto la retención como el rendimiento

to para un dado sistema (tal como han sido definidos anteriormente). Efectivamente, la desaparición de los centros de desorden en un sólido irradiado, llevará a la reconstitución de los enlaces químicos originales (debido a la correcta reubicación de los átomos involucrados en ese centro de desorden). Cuando se tiene en cuenta esto, es posible explicar claramente que la retención va aumentando a medida que procede el recocido, mientras que el rendimiento sufre el proceso opuesto.

Hay una serie de hechos experimentales, que se verifican en prácticamente todos los estudios de recocido isotérmico (esto es, a una única temperatura):

- a) en una primera fase, la retención aumenta rápidamente con el tiempo de calentamiento; luego, el crecimiento que se verifica es mucho menor.
- b) el aumento en retención es tanto mayor cuanto mayor es la temperatura del tratamiento. Sin embargo, hay casos en que no aparecen diferencias significativas en la "velocidad de recocido", al variar la temperatura.
- c) el efecto es acumulativo: si en un tratamiento de recocido isotérmico se obtiene un cierto valor límite de retención, R_2^∞ , por tratamiento a una temperatura T_2 , mientras que por tratamiento a una temperatura $T_1 < T_2$, el valor obtenido es $R_1^\infty < R_2^\infty$, lo que ocurre cuando se realiza un tratamiento por pa-

esos (es decir, primero a T_1 y luego variando rápidamente la temperatura hasta T_2), es que se obtiene el mismo valor de retención final, R_2^∞ . Esto se ejemplifica en la Figura 1.

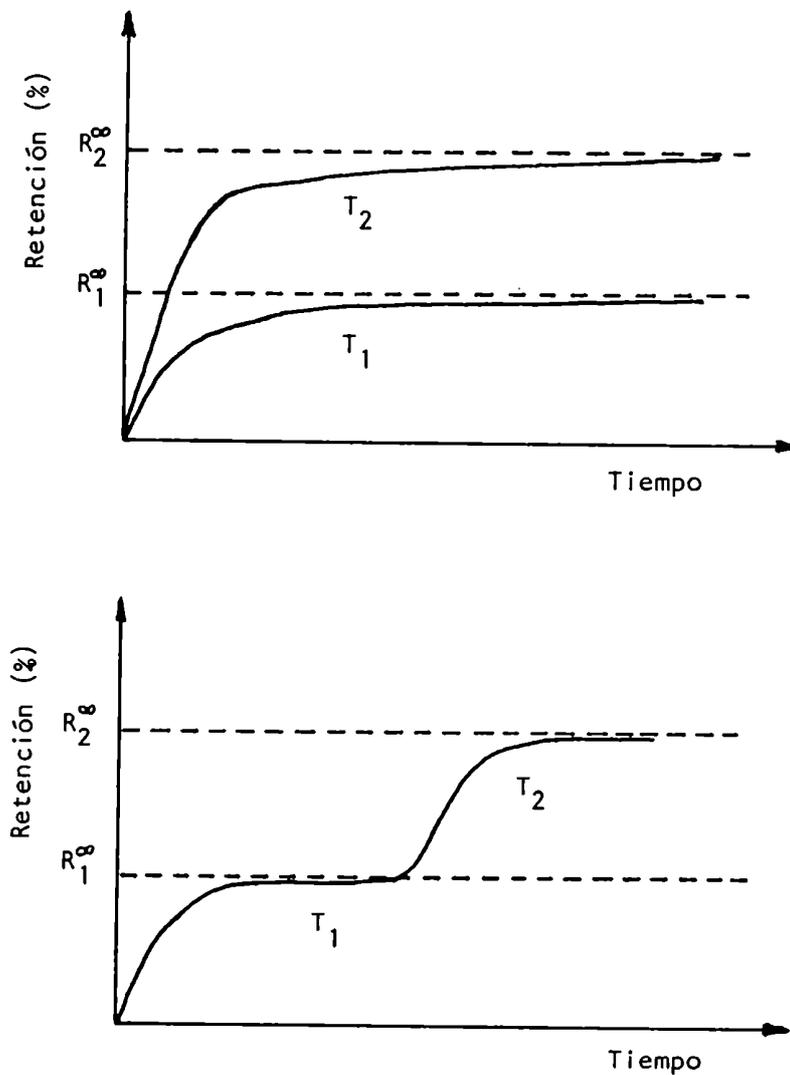


Figura 1: Típicas Curvas de Recocido Térmico

Los estudios sobre el proceso de recocido intentan identificar la naturaleza de los fragmentos producidos durante la irradiación, y comprender los mecanismos mediante los cuales tienen lugar las llamadas reacciones de recocido. Estas reacciones, en la mayoría de los casos, llevan a reincorporar el producto radiactivo en la forma de la molécula original.

Se han desarrollado distintos modelos para explicar los procesos de recocido; el estudio de los mismos no sólo ha posibilitado controlar las teorías sobre los efectos de la radiación sobre los materiales, sino que además ha permitido obtener importante información sobre las propiedades básicas de los defectos en sólidos.

La base de los modelos radica en la recombinación de pares intersticial-vacancia (los átomos intersticiales pueden unirse a una vacancia, y el efecto neto es la aniquilación de ambos defectos). En algunos casos se ha supuesto que la vacancia es móvil, y, en otros, que se encuentra fija (y posee "capacidad" para atrapar a un único átomo intersticial), siendo el intersticial móvil. La forma de las ecuaciones cinéticas no depende de esta elección.

Debe tenerse en cuenta que, en el caso de daño producido por reacciones nucleares de captura radiante, el recorrido del átomo de retroceso es relativamente pequeño, de unas pocas distancias interatómicas. Por ello, existe un alto grado de correlación entre el átomo radiactivo de re-

troceso y los fragmentos con los cuales se va a recombinar, esto es, el átomo en cuestión y los fragmentos están localizados relativamente cerca en la red. Las reacciones de recocido probablemente sólo involucren muy pequeños desplazamientos del átomo de retroceso y su entorno.

El parámetro más frecuentemente utilizado para caracterizar los distintos procesos que ocurren en el sólido, es la energía de activación de las reacciones de recocido. Se puede realizar una clasificación de los métodos más ampliamente utilizados en virtud de cómo visualizan el proceso de recocido: por medio de una energía de activación única, según una distribución continua de energías, o proponiendo la existencia de varias energías de activación, discretas (y no una única para todos los eventos involucrados).

II.3.1 Caracterización de los procesos de recocido según única energía de activación

Brown, Fletcher y Machlup (35) analizaron la recombinación intersticial-vacancia, para el caso simple de un cristal monoatómico.

Visualizaron el problema considerando una vacancia, y un átomo intersticial con una cierta frecuencia de salto a otra posición,

$$\gamma = \gamma_0 e^{-E/kT} \quad (\text{ec. 5})$$

, donde γ_0 es la frecuencia típica de vibración de los áto-

mos en la red, y E es la energía requerida por el intersticial para dar el salto, o sea, para vencer la barrera de potencial inherente.

En sus análisis, los autores consideraron para ν_0 un valor de 10^{13} s^{-1} ; debe remarcarse que si bien esta es la frecuencia normal de vibración de los átomos en la red, no es necesariamente el valor exacto para átomos o iones que se encuentran cerca de una vacancia.

Posteriormente, Fletcher y Brown (36) realizaron un tratamiento teórico para el recocido de daños por el bombardeo con partículas de alta energía en una red de tipo diamante, suponiendo a las vacancias como móviles.

Consideraron que el proceso global podía dividirse en tres etapas: la primera de ellas corresponde a la recombinación de defectos (intersticial-vacancia) que se encuentran relativamente cerca (en la zona perturbada); la segunda etapa considera el movimiento al azar de las vacancias fuera de la zona de perturbación primaria, y se supone que algunas de ellas pueden migrar (según un movimiento al azar) hasta llegar a esa zona y allí aniquilarse. Por último, algunas vacancias podrían migrar fuera de la zona original y aniquilarse con otros defectos propios del cristal, contribuyendo asimismo al proceso global de recocido.

Si N es el número de pares intersticial-vacancia no recombinados (por unidad de volumen), y N_i , el número de vacancias en el sitio i ésimo, se puede expresar

la velocidad de recombinación de defectos en el sitio i como:

$$dN / dt = - N / \tau_i \quad (\text{ec. 6})$$

, donde

$$\tau = \nu_0^{-1} e^{E/kT}$$

es el tiempo promedio de salto del sitio i al intersticial.

Integrando esta expresión, y sumando sobre todos los sitios i , se llega a que N_1 (que se refiere al primer paso o etapa del recocido) presenta la expresión:

$$N_1 = \sum_1 N_i e^{-t/\tau_i} \quad (\text{ec. 7})$$

Aquí, \sum_1 representa la sumatoria sobre todos los sitios en la región perturbada por la presencia del intersticial.

Con respecto a la segunda etapa, o sea el movimiento al azar de vacancias hasta llegar a la zona perturbada para su posterior aniquilación, los autores realizan, como primera aproximación, un tratamiento difusional en un medio isotrópico. La expresión para el segundo estado del recocido resulta:

$$N_2 = \sum_2 N_i \left[r_c / r_i \right] \operatorname{erf} \left[\frac{(r_i - r_c)}{(2 \langle b^2 \rangle)^{1/2}} (\tau \cdot t^{-1})^{1/2} \right] \quad (\text{ec. 8})$$

, donde r_i es la separación intersticial-vacancia, r_c es el radio de la región perturbada, y b es la magnitud del cambio en r durante un salto, que está relacionada con el

coeficiente de difusión D , según

$$D = \langle b^2 \rangle / 2 \tau$$

El símbolo $\langle b^2 \rangle$ indica el promedio tomado sobre todos los saltos posibles. Para una red tipo diamante, $\langle b^2 \rangle = a^2/16$, si se toma a como la cara del cubo de la celda unidad.

Para el estado final, se llega a una expresión

$$N_3 = \frac{N_{30}}{1 + 4\pi r_c^2 \langle b \rangle N_{30} (t/\tau)} \quad (\text{ec. 9})$$

, donde N_{30} es el número inicial de defectos que contribuyen a este proceso, r_c es el mismo "radio de captura" mencionado anteriormente, y $\langle b \rangle$ es la magnitud del cambio que se verifica en la separación intersticial-vacancia durante un salto, promediado sobre todos los saltos posibles.

El número total de vacancias presentes luego de un tiempo de recocido t será entonces

$$N = N_1 + N_2 + N_3$$

El principio del método de cálculo se basa en que el tiempo de recocido, t , sólo aparece en las expresiones en la forma t / τ . Entonces, se propone combinar los datos experimentales de recocido isotérmico a diferentes temperaturas, con el fin de construir una sola curva equivalente al conjunto.

Se plantea que, si se alcanza un mismo grado de recocido a dos diferentes temperaturas, la diferencia estará dada por el tiempo necesario en cada caso (t_{rec}).

Segun los autores, se verificaría entonces que

$$\Delta (\log t_{rec}) = E / k \Delta (1 / T)$$

El método de cálculo propuesto se basa en graficar los factores de ajuste de la escala de tiempos ($\Delta \log t_{rec}$) en función de $1 / T$, pudiendo así obtenerse el valor -único- de energía de activación.

Si bien el planteo teórico resulta atractivo, el problema del método es que, llevado a la práctica, no responde a la realidad física, ya que se obtiene un único valor de energía de activación, que resulta poco representativo del fenómeno que esta siendo sometido a análisis.

Por otra parte, el método implica la construcción de una complicada curva compuesta, a partir de varias curvas simples (obtenidas por tratamiento isotérmico a distintas temperaturas).

II.3.2. Caracterización de los procesos de recocido según energía de activación variable

Vand (37), en sus estudios sobre la cinética de recocido en films metálicos, sugirió que dicho proceso podría ser interpretado como una recombinación de defectos, con una cierta distribución de energías de activación.

Primak (38) amplió ese concepto y estudió matemáticamente cómo, a partir de un conjunto de curvas de recocido isotérmico, se podría obtener el espectro de energías

de activación.

Se supone que el proceso de recocido sigue una ley cinética

$$\frac{dn}{dt} = k n^{\gamma} \quad (\text{ec. 10})$$

, donde n es el número de defectos capaces de recombinarse

γ es el orden de la reacción

$k = A \cdot e^{-E/kT}$, es la constante de velocidad de la reacción de recocido.

Normalmente, no se puede conocer el valor de n sino que se mide una propiedad p , proporcional a él, según $p = f \cdot n$; en el caso particular de estudios Szilard-Chalmers, la propiedad medida es la retención o el rendimiento.

La ecuación 10 resulta entonces

$$\frac{dp}{dt} = f A^{-E/kT} (p/f)^{\gamma} \quad (\text{ec. 11})$$

Si E es un valor discreto, la ecuación 11 se puede integrar para obtener el valor $p(t)$, o sea, la propiedad medida al tiempo t , en términos del valor inicial de esta propiedad, p_0 .

De esta forma, se obtiene:

$$p(t) = p_0 \left[1 - (1 - \gamma) B \cdot t \cdot e^{-E/kT} \right]^{1/(1-\gamma)}$$

$$[\gamma \neq 1] \quad (\text{ec. 12})$$

$$p(t) = p_0 [e^{-A \cdot t \cdot e^{-E/kT}}] \quad [\gamma = 1] \quad (\text{ec. 13})$$

O sea,

$$p(t) = p_0 \cdot \Theta_\gamma \quad (\text{ec. 14})$$

Θ_γ es definida como la función característica de recocido isotérmico; la constante B de la ecuación 12 es combinación de otras constantes:

$$B = A (p_0 / f)^{\gamma-1} = A \cdot n_0^{\gamma-1}$$

(n_0 es el número inicial de defectos) (ec. 15)

Como el modelo supone la existencia de un espectro continuo de energías de activación, p y p_0 se consideran distribuciones, y, por lo tanto, el valor medido de la propiedad p será:

$$p = \int_0^{\infty} p_0(E) \Theta_\gamma(E,t) dE \quad (\text{ec. 16})$$

La función característica de recocido isotérmico puede representarse como se muestra en la Figura 2.

El punto de inflexión de la curva resulta

$$E_0 = k T \ln (B \cdot t) \quad (\text{ec. 17})$$

E_0 es la denominada 'energía de activación característica'.

Según los autores, el proceso de recocido puede ser visualizado como el movimiento de la función Θ_γ a lo largo del eje de energías, en el gráfico $p_0(E)$ en función de la energía de activación, tal como se presenta en la Figura 3.

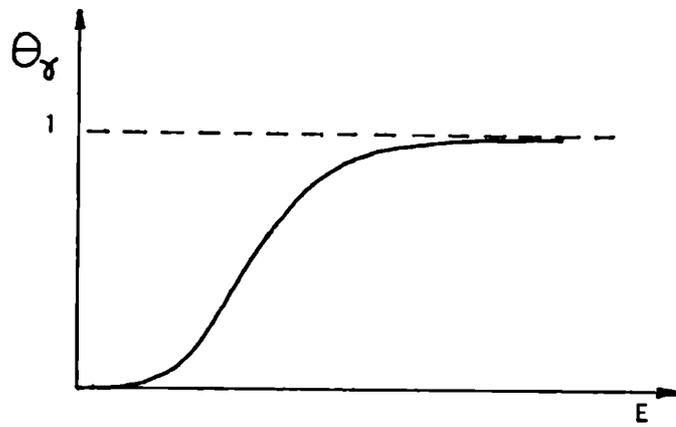


Figura 2: Función de recocido isotérmico

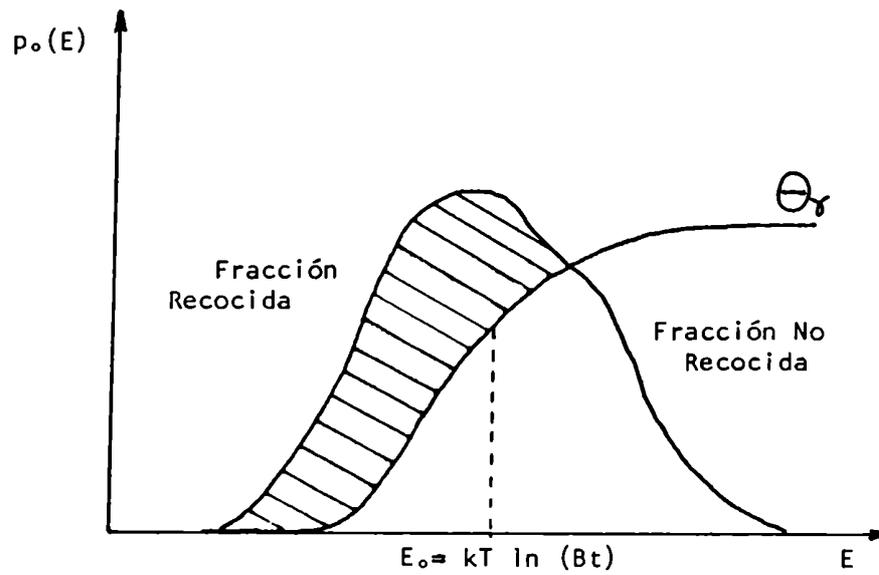


Figura 3: Esquema de desarrollo del proceso de recocido, según el modelo de Vand-Primak

Puede hacerse una simplificación , suponiendo que el espectro de energías de activación es amplio, y tomar la función θ_γ como una función por pasos, con origen en E_0 . Así, la ecuación 16 resulta

$$p(t) = \int_{E_0}^{\infty} p_0(E) dE \quad (\text{ec. 18})$$

Con lo cual puede obtenerse la expresión

$$p_0(E_0) = 1/kT \cdot dp/d(\ln t) \quad (\text{ec. 19})$$

Así, se está en condiciones de obtener un gráfico de $p_0(E_0)$ en función de E_0 , graficando precisamente $1/kT \cdot dp/d(\ln t)$ en función de $kT \ln (B.t)$.

A nivel práctico, el primer paso es realizar una serie de tratamientos de recocido isotérmico a distintas temperaturas, y graficar el valor de la propiedad medida, p versus $\ln t$. De la pendiente de cada curva se obtiene el valor $1/kT \cdot dp/d(\ln t)$.

Estos valores son luego graficados en función de $kT (\ln B.t) = E_0$ (el valor de B se elige arbitrariamente).

El resultado final es un gráfico similar al de la Figura 3, de donde puede obtenerse el valor medio de energía característica del proceso de recocido, y los valores que acotan el espectro.

II.3.3 Caracterización de los procesos de recocido según energías de activación discretas: tratamiento seguido en el presente trabajo

Tal como se ha expuesto, la aplicación del modelo de Fletcher y Brown lleva a obtener un único valor de energía de activación para el recocido de defectos en un sólido. El modelo de Vand y Primak, por su parte, resulta un poco más realista al aceptar la existencia de más de un valor de energía de activación para el recocido de defectos ; sin embargo, supone una distribución continua, y no discreta, de energías.

Si se analiza el problema físico, es posible apreciar que pueden existir distintos procesos para la interacción de defectos, y cada uno de ellos deberá estar caracterizado por un valor discreto de energía de activación. Si se estudia un gráfico de distribución de energías (como el obtenido por el tratamiento de Vand y Primak) , no parece lógico suponer que cada uno de los valores de energía de activación del espectro corresponda efectivamente a un proceso de recombinación. Es más, como ya se ha mencionado, hay distintos ejemplos de procesos de recocido (39-40) en los cuales ocurre que, en un cierto intervalo de temperatura, no se observan variaciones en la retención. Esto significa que la energía térmica entregada es evidentemente insuficiente para producir un cambio en las "especies reaccionantes", o sea que esos defectos necesitan una energía de activación mayor

para vencer la barrera de potencial y pasar a otra posición de la red.

Con el fin de estudiar los efectos de recocido isotérmico sobre cobre metálico bombardeado con deuterones de alta energía, Overhauser (41) propuso el tratamiento de recocido por pasos.

Este consiste en calentar una muestra a temperatura constante, hasta que la propiedad estudiada llegue a su valor de meseta o "plateau". Entonces, se aumenta bruscamente la temperatura, y se realiza otro paso de recocido a la temperatura mayor. El número de "pasos" puede elegirse adecuadamente; normalmente, como en cualquier tratamiento de recocido, la temperatura superior está acotada por las propiedades de la muestra (posibilidad de cambios de estado, fenómenos de descomposición, etc.), y la variación de temperatura entre dos pasos sucesivos debe elegirse previamente, de forma tal de asegurar que sólo se va incluyendo una brusca variación de la velocidad de recocido por cada uno de los pasos del tratamiento.

Como ya se ha visto, la expresión diferencial para un proceso de recocido viene dada por la ecuación 11. El tratamiento de recocido por pasos propone comparar, en un dado momento, el cambio en la velocidad de reacción producido por un brusco aumento de la temperatura.

Para dos estados sucesivos del recocido por pasos, que denominaremos 1 y 2, se puede expresar:

$$-(dp/dt)_1 = A.f.e^{-E/kT_1} \cdot (p/f)_1^n$$

$$-(dp/dt)_2 = A.f.e^{-E/kT_2} \cdot (p/f)_2^n$$

Como al comienzo del segundo paso de recocido, el valor de la propiedad medida es el mismo que se obtiene al final del primero, la relación entre las ecuaciones anteriores resulta

$$\frac{(dp/dt)_1}{(dp/dt)_2} = \frac{\exp(-E/kT_1)}{\exp(-E/kT_2)}$$

De donde puede obtenerse la expresión final para la energía de activación

$$E = \frac{k \cdot T_1 \cdot T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{S(T_2)}{S(T_1)} \quad (\text{ec. 20})$$

donde $S=(dp/dt)_T$, es la pendiente de la curva en la zona correspondiente.

La validez de esta expresión fue comprobada matemáticamente por Primak (38).

La Figura 4 muestra una típica curva de recocido por pasos, para el caso simple de sólo dos temperaturas de tratamiento; en ella se han marcado las pendientes antes mencionadas.

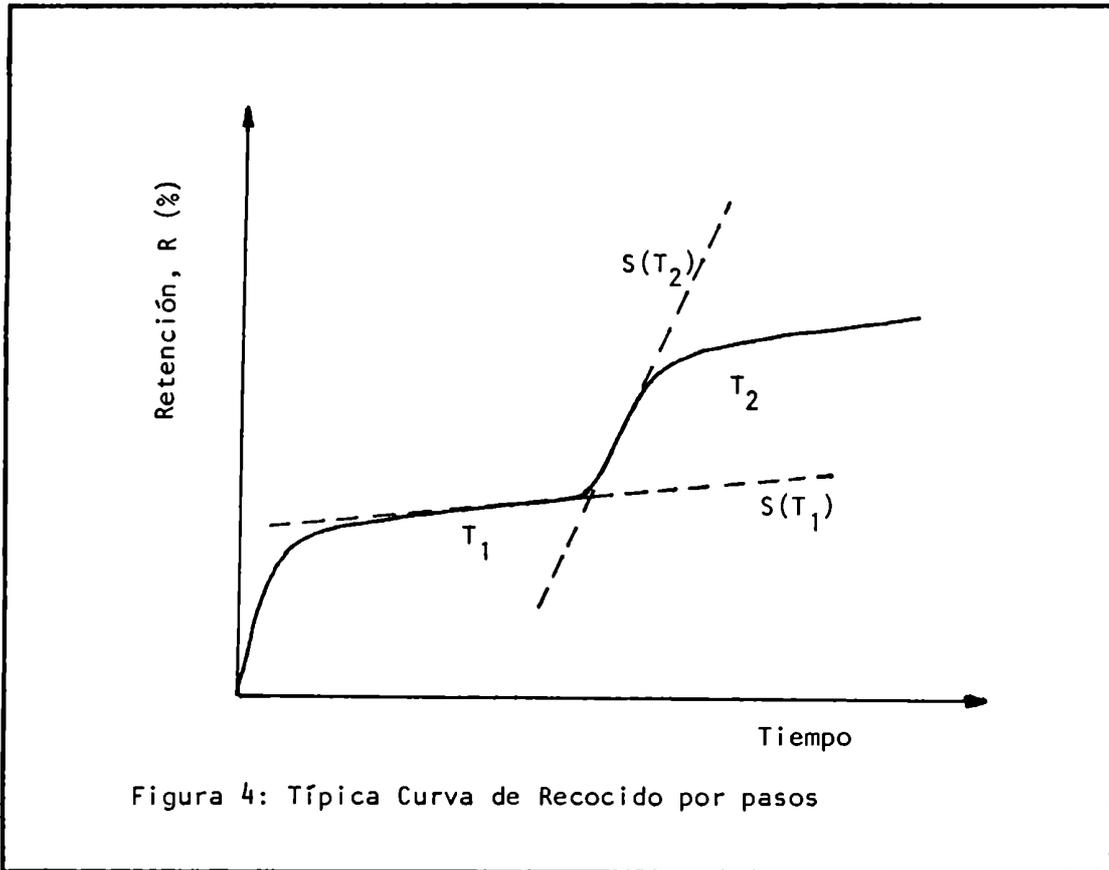


Figura 4: Típica Curva de Recocido por pasos

La interpretación de un procedimiento de recocido por pasos es la siguiente: en un dado momento, se tiene un estado del sólido, caracterizado por una cierta temperatura T_1 . Si este corresponde a un "plateau" de la curva de recocido, el proceso físico que ocurre está fundamentalmente dominado por la difusión térmica de especies.

Al pasar a una temperatura T_2 , si la energía entregada es suficiente, se producirán otras reacciones de recocido, que serán en principio las de recombinación de pares intersticial-vacancia con alta correlación (producto del daño ocasionado por los fenómenos nucleares); esto lleva a una brusca variación de la "velocidad de recocido", y corres

ponde a una abrupta subida de la curva.

Cuando estas especies ya han reaccionado , se vuelve a obtener otro "plateau", donde se sigue verificando una variación de la retención en función del tiempo de calentamiento, que corresponde -probablemente- a procesos similares de recombinación intersticial-vacancia, pero que ya no involucran pares con alta correlación espacial.

La interpretación física es que se trata de evaluar la energía de activación media de todas las posibles reacciones de recocido que ocurren en el intervalo de temperatura comprendido entre T_1 y T_2 .

Se debe puntualizar que, en definitiva, la posibilidad de determinar con mayor o menor precisión los fenómenos que ocurren en el sólido, queda acotada por la capacidad del método de análisis radioquímico, para discernir en la curva de recocido las variaciones de retención (R) , producidas por cambio de temperatura.

La ventaja de este tipo de estudio, es que permite determinar diferentes valores discretos de energía de activación para el recocido de defectos en el sólido, diferenciando los procesos según los distintos pasos del tratamiento.

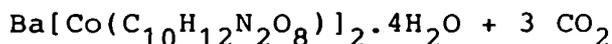
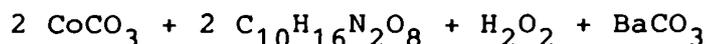
III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1 Compuestos Utilizados

III.1.1 Ba[Co(C₁₀H₁₂N₂O₈)]₂·4H₂O

La síntesis del compuesto se efectuó introduciendo algunas modificaciones al método propuesto por Kirschner (42). Se disolvieron cantidades equimolares de carbonato de cobalto (II) y ácido etilendiamino-tetraacético en agua (la solución resultó aproximadamente 0,8 M en cada reactivo), y, luego de calentar hasta una temperatura de 75 °C se agregó agua oxigenada al 30 % (15 mL), y a continuación, carbonato de bario sólido (en ligero exceso respecto de la masa teórica necesaria). Se continuó la agitación hasta cesar el desprendimiento de dióxido de carbono, y, por agregado de un pequeño volumen de etanol y enfriando la mezcla a 0 °C, se separó el precipitado; éste se filtró, se lavó con etanol absoluto, y se secó en estufa a 50 °C durante dos días.

La reacción global es:



El rendimiento obtenido fue de 91% (el informado en la descripción del método citado es de 93 a 94,7%).

El sólido fue recristalizado tres veces a partir de una solución de etanol-agua (60:40), a 0 °C.

La pureza del producto final fue corroborada mediante análisis espectroscópicos: los espectros de los productos de la segunda y tercera recristalización no presentaron diferencias significativas.

El espectro IR de la muestra permite observar una única banda, característica del grupo carbonilo en complejos hexadentados del ligando EDTA (43), a 1638 cm^{-1} .

El espectro UV-Visible de la solución acuosa del compuesto, presenta las bandas características a 535 nm ($\epsilon = 331$) y 381 nm ($\epsilon = 222$) (44).

Debido a que resulta necesario disponer de información sobre la estabilidad térmica del compuesto, como un paso previo a la realización de recocidos térmicos, se realizó un análisis termogravimétrico del sólido. Los resultados permitieron apreciar la deshidratación total del compuesto a 123 °C (lo que permitió corroborar además el número de moléculas de agua de hidratación), posteriormente una descomposición parcial a 219 °C, y finalmente la descomposición total a 367 °C.

Esto implica que la muestra puede considerarse estable hasta los 200 °C, entendiendo por estabilidad el que, si bien ocurre una deshidratación, no se verifican procesos de descomposición térmica del producto por debajo de esa temperatura.

El espectro UV-Visible del compuesto, disuelto en metanol/agua (50:50), presenta las bandas características a 433 nm, 348 nm y 251 nm.

Los espectros IR también fueron utilizados para corroborar identidad y pureza del compuesto, y están de acuerdo con los datos que figuran en literatura (48).

Werner (46) informa que los isómeros *cis* y *trans* del complejo $\text{Co(en)}_2(\text{NO}_2)_2^+$ pueden también ser distinguidos químicamente: una solución acuosa al 3% del isómero *cis* produce un precipitado al ser tratada con soluciones concentradas de cromato de potasio, oxalato de amonio o tiosulfato de sodio; una solución al 10% de la forma *trans* no produce precipitado al ser mezclada con esos reactivos. El producto obtenido cumple con esta prueba.

Los análisis termogravimétricos muestran que la descomposición térmica de la sustancia comienza a verificarse a 210 °C; por lo tanto, como en el caso del compuesto $\text{Ba}[\text{CoEDTA}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, el sólido puede considerarse estable hasta los 200 °C.

III.1.3 $t\text{-}[\text{Co(en)}_2(\text{NO}_2)_2][\text{CoEDTA}] \cdot 1\text{H}_2\text{O}$

Este compuesto doble fue preparado a partir de los complejos simples. Se mezclaron soluciones concentradas (de igual molaridad) en cada complejo simple; la solución resultante se concentró lentamente, por calentamiento a una

temperatura de 40 °C durante tres horas (aunque se verifica ra la aparición de precipitado casi instantáneamente); por agregado de alcohol etílico, y enfriando la mezcla a 0 °C , se separó el sólido con buen rendimiento (82%). Este se filtró, se lavó con etanol absoluto y se secó en estufa a 40 °C durante diez horas.

El producto se recristalizó tres veces a partir de una solución de etanol/agua (30:70), hasta que dos espectros sucesivos no presentaran diferencias significativas.

Los espectros electrónicos permiten apreciar las bandas características de los complejos aniónico y catiónico (que ya han sido citadas).

El análisis termogravimétrico permite apreciar la deshidratación de la muestra a 95 °C (con una pérdida de masa de 2,8% del total, coherente con la presencia de una única molécula de agua de hidratación por molécula del compuesto). En concordancia con datos previamente publicados (49), la descomposición térmica tiene lugar a 230 °C ; por lo tanto, como en el caso de los dos compuestos de cobalto anteriormente mencionados, el sólido se puede considerar estable, en lo que respecta a tratamientos térmicos, hasta una temperatura de 200 °C.

III.1.4 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

En este caso, se trabajó con nitroprusiato de sodio p.a., marca Merck, sin realizar purificaciones de la droga.

El espectro UV-Visible presenta las bandas características a 480nm, 393nm, 330nm, 265nm y 200nm. Las asignaciones de estas bandas del espectro electrónico de la sustancia han sido realizadas por Manoharan y Gray (50).

El espectro IR del compuesto, en suspensión de NUJOL, permite apreciar las absorciones típicas de los grupos CN (2150 cm^{-1}) y NO (1940 cm^{-1}), en concordancia con las informadas en literatura (51).

Debido a la importancia de que la droga no estuviera impurificada con hierro, se determinó el contenido de hierro libre en la sustancia. Para ello, se utilizó el método espectrométrico, por desarrollo de color con el reactivo 1,10 fenantrolina. El resultado obtenido fue menor que $3 \cdot 10^{-10}$ % para hierro libre; este valor resulta totalmente aceptable, en lo que se refiere a las posteriores determinaciones de ^{59}Fe libre, como producto de retroceso nuclear, debido a la reacción de captura radiante del isótopo ^{58}Fe .

El análisis termogravimétrico efectuado, en concordancia con lo informado en literatura (52), muestra que no ocurre descomposición térmica hasta los 309 °C.

III.1.5 CrO₃

La droga utilizada fue óxido de cromo (VI), marca B.D.H. , de grado analítico (pureza garantizada 99,0 %). Se presenta como cristales de color rojo oscuro, fácilmente solubles en agua.

El sólido, higroscópico, puede recristalizarse a partir de soluciones de ácido nítrico concentrado / agua, 5:1 ; el producto recristalizado presenta idéntico punto de fusión que el material original, por esa razón se utilizó la droga sin posterior purificación.

El punto de fusión determinado experimentalmente con un aparato Fisher-Johns fue de 197 °C, coincidente con el valor teórico citado por Cotton y Wilkinson (53); según esta referencia, a mayor temperatura el sólido se descompone parcialmente, perdiendo oxígeno para dar Cr₂O₃, luego de pasar por una serie de etapas intermedias.

Debido a su higroscopicidad, el compuesto se conservó en desecador al vacío, sobre granallas de hidróxido de sodio, y, para llevar a cabo su irradiación neutrónica, se encapsuló en ampollas de cuarzo (para evitar el contacto con humedad durante la irradiación).

Para este compuesto, los tratamientos de recido tienen un límite determinado por la fusión del material (por encima de 197 °C ya no existe la fase sólida).

III.2 Irradiación neutrónica

a) Características fundamentales del reactor nuclear:

Todas las irradiaciones fueron efectuadas en el reactor nuclear RA-3 , del Centro Atómico Ezeiza (Comisión Nacional de Energía Atómica).

Este reactor es del tipo de tanque abierto; utiliza uranio enriquecido (90% de ^{235}U) como combustible y agua desmineralizada como moderador; la refrigeración se realiza por circulación forzada de agua. A la potencia normal de trabajo (3,1 Mw), el flujo de neutrones térmicos varía entre $8,9 \cdot 10^{12}$ y $3,7 \cdot 10^{13}$ $\text{n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, para las diferentes posiciones de irradiación.

Se utilizaron las cajas de irradiación con que cuenta el sistema: son cinco cajas de dieciséis posiciones cada una, que se encuentran entre los elementos combustibles del núcleo.

b) Procedimiento de encapsulado de las muestras

Para envasar las sustancias a irradiar, se emplearon cápsulas cilíndricas de aluminio, de 70,3 mm de altura, 22,9 mm de diámetro externo y 1,2 mm de espesor; estas cápsulas, según el procedimiento normal, se sellan mediante un proceso de soldadura en frío, puliendo su solapa y la tapa, y el cierre final se realiza a presión.

En el interior de las cápsulas, se coloca la muestra a irradiar, en un recipiente cilíndrico de aluminio

con tapa a rosca, o, en el caso del óxido de cromo (VI), en ampollas de cuarzo selladas. Estos recipientes, que son los que están en contacto con las muestras, fueron exhaustivamente lavados para eliminar impurezas superficiales que pudieran contaminar los materiales, y además, aumentar la actividad total producida, y, en consecuencia, el riesgo radiológico.

c) Condiciones de irradiación

En las posiciones de irradiación utilizadas, denominadas B4-3Y / B2-3X / B2-3Y, el flujo de neutrones térmicos fue de $1,5-2,0 \cdot 10^{13} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; la temperatura en el sitio de irradiación fue de aproximadamente $60 \text{ }^\circ\text{C}$, y la tasa de dosis gamma asociada de $1,2 \text{ MGy.h}^{-1}$.

Teniendo en cuenta la eficiencia del sistema detector, y considerando la solubilidad de los distintos sólidos irradiados en los solventes elegidos, y el volumen de muestra utilizado para cada ensayo, se efectuó el cálculo teórico del tiempo de irradiación (utilizando la conocida ecuación de activación), a fin de obtener actividades adecuadas para su medición. Como además se llevaron a cabo distintas pruebas para evaluar la influencia del tiempo de exposición, el tiempo total de irradiación neutrónica varió según las muestras (máximo=96 h, mínimo= 8 min).

III.3 Medición de Actividad

La medición de actividad se realizó mediante la detección de la radiación gamma emitida por los nucleídos de interés en cada sustancia (^{60}Co , ^{59}Fe y ^{51}Cr).

Se utilizó como sistema detector un cristal de pozo de NaI(Tl) , de dimensiones 3×3 " , conectado a un espectrómetro monocanal. Se trabajó con tres sistemas detectores utilizándose un espectrómetro automático marca Alfa nuclear, modelo RM 72304, un espectrómetro marca Alfa nuclear, modelo ETS 70311, y un espectrómetro marca RIDL, modular.

Todos los equipos fueron calibrados utilizando fuentes patrón de los nucleídos $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$ (en equilibrio secular), y ^{60}Co , por medición de sus radiaciones gamma características; la energía de la radiación gamma emitida en la transición isomérica $^{137\text{m}}\text{Ba} \rightarrow ^{137}\text{Ba}$ es de 0,6616 MeV; en el caso del nucleído ^{60}Co (que se desintegra por emisión beta negativa), se emiten dos rayos gamma "en cascada" , de 1,17323 y 1,33248 MeV , respectivamente (54).

Debe tenerse en cuenta que los nucleídos anteriormente mencionados no son los únicos productos de reacción de captura radiante, cuando se expone una muestra de los diferentes compuestos utilizados a un haz de neutrones térmicos. En efecto, es necesario considerar, para cada compuesto, qué elementos lo constituyen, qué isótopos estables posee ese elemento, y cuáles son los productos de reacción nu

clear para cada uno (54-55).

Para el compuesto $\text{Ba}[\text{CoEDTA}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que contiene los elementos bario, carbono, cobalto, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno, las posibles reacciones de captura radiante (a partir de los isótopos estables de cada elemento), y las características de los nucleídos producto, están sintetizadas en la Tabla 1.

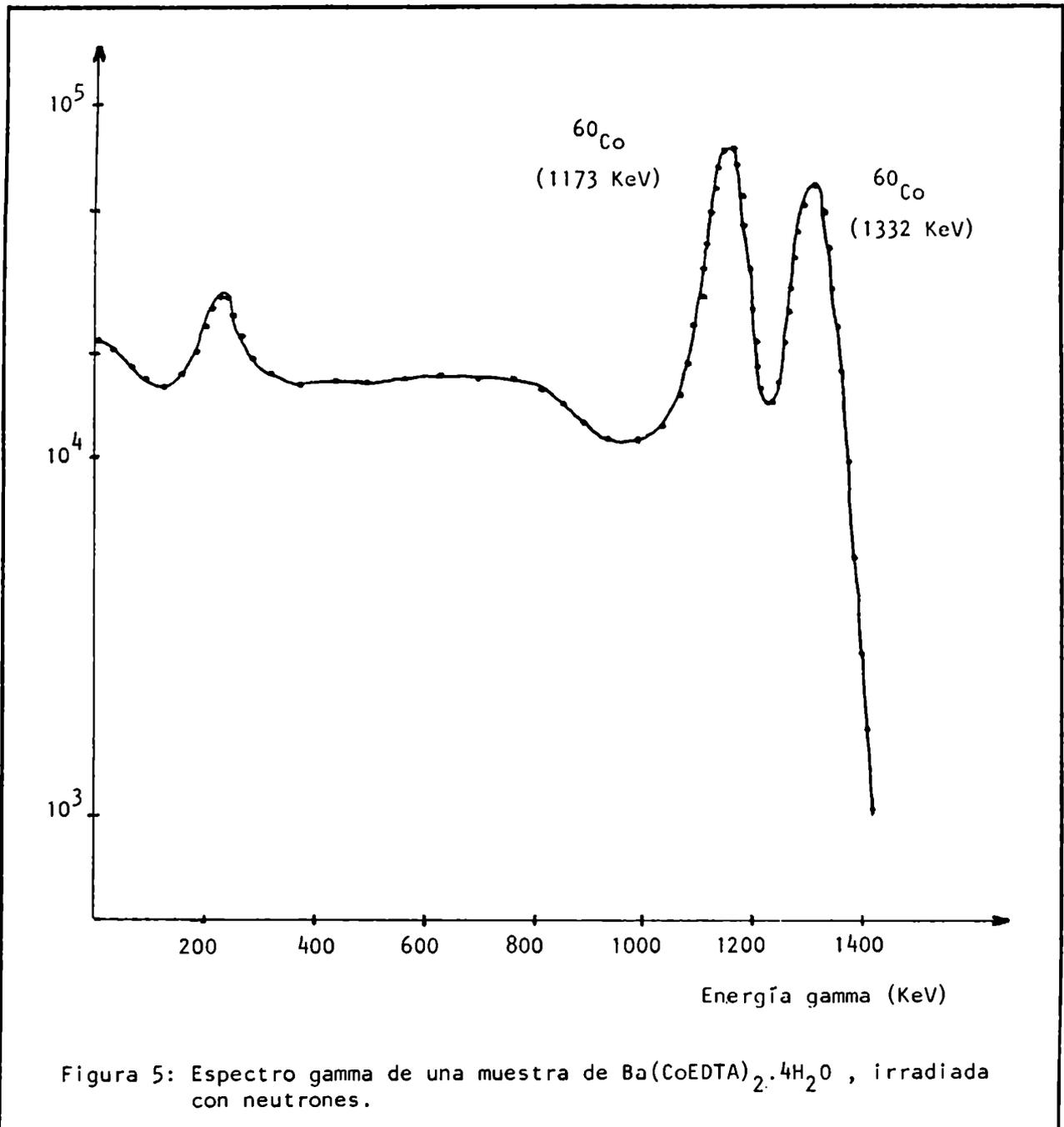
Tabla 1: Nucleídos que pueden producirse mediante reaccion (n,γ) por irradiación neutrónica de $\text{Ba}[\text{CoEDTA}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

isótopo estable	abundancia relativa (%)	sección eficaz de captura (barn)	producto de la reacción	características nucleares del nucleído producto
^{130}Ba	0,106	11	^{131}Ba	radiactivo β^+ , CEO , γ $t_{1/2} = 11,5 \text{ d}$
^{130}Ba	0,106	2,5	$^{131\text{m}}\text{Ba}$	T.I. $t_{1/2} = 14,5 \text{ min}$
^{132}Ba	0,101	7,8	^{133}Ba	radiactivo CEO , γ $t_{1/2} = 10,5 \text{ a}$
^{132}Ba	0,101	7,8	$^{132\text{m}}\text{Ba}$	T.I. $t_{1/2} = 38,9 \text{ h}$
^{134}Ba	2,417	1,8	^{135}Ba	estable
^{134}Ba	2,417	1,8	$^{135\text{m}}\text{Ba}$	T.I. $t_{1/2} = 28,7 \text{ h}$
^{135}Ba	6,592	0,158	^{136}Ba	estable
^{136}Ba	7,854	0,4	^{137}Ba	estable

Tabla 1: Continuación

isotópo estable	abundancia relativa (%)	sección eficaz de captura (barn)	producto de la reacción	características nucleares del nucleído producto
^{136}Ba	7,854	0,010	$^{137\text{m}}\text{Ba}$	T.I. $t_{1/2} = 2,55$ min
^{138}Ba	71,70	0,35	^{139}Ba	radiactivo β^- , γ $t_{1/2} = 83,06$ min
^{12}C	98,90	0,034	^{13}C	estable
^{13}C	1,10	0,0009	^{14}C	radiactivo β^- , no γ $t_{1/2} = 5730$ a
^{59}Co	100	20	^{60}Co	radiactivo β^- , γ $t_{1/2} = 5,272$ a
^1H	99,985	0,332 .	^2H	estable
^2H	0,015	0,00053	^3H	radiactivo β^- $t_{1/2} = 12,323$ a
^{14}N	99,63	0,075	^{15}N	estable
^{15}N	0,37	0,000024	^{16}N	radiactivo β^- , γ $t_{1/2} = 7,13$ s
^{16}O	99,762	0,000178	^{17}O	estable
^{17}O	0,038	0,235	^{18}O	estable
^{18}O	0,200	0,00016	^{19}O	radiactivo β^- , γ $t_{1/2} = 27,1$ s

El espectro gamma de la muestra irradiada, realizado 20 días después de finalizada la irradiación, permite observar únicamente los picos característicos del núcleo ^{60}Co (1173 KeV y 1332 KeV) . La Figura 5 es una representación de dicho espectro .



Debido al tiempo transcurrido después de la irradiación, no es posible detectar la radiación que emitirán los nucleídos de período relativamente corto (^{130}Ba , $^{137\text{m}}\text{Ba}$, ^{139}Ba , ^{16}N y ^{19}O). Por otra parte, es evidente que los otros nucleídos tabulados anteriormente no se obtienen en magnitud apreciable, ya sea por su alto período de semidesintegración, su baja sección eficaz de captura, o su baja abundancia relativa (o por una combinación de los distintos factores).

Para el compuesto $t\text{-}[\text{CO}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$, los datos sobre los elementos carbono, cobalto, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno ya han sido citados en la Tabla 1. La Tabla 2 presenta la información necesaria sobre el elemento cloro.

Tabla 2: Nucleídos que pueden producirse mediante reacción (n, γ) por irradiación neutrónica de los isotópos estables del elemento cloro.

isótopo estable	abundancia relativa (%)	sección eficaz de captura (barn)	producto de la reacción	características nucleares del nucleído producto
^{35}Cl	75,77	43	^{36}Cl	radiactivo β^- , β^+ , CEO , po γ $t_{1/2} = 3,0 \cdot 10^5 \text{ a}$
^{37}Cl	24,23	0,428		radiactivo β^- , γ $t_{1/2} = 37,18 \text{ min}$

El nucleído ^{36}Cl tiene poca probabilidad de formarse en cantidad apreciable, debido a su alto período de semidesintegración; si bien no es emisor gamma, con el sistema utilizado podría detectarse, ya que emite partículas beta positivas, y, en estos casos, puede apreciarse la radiación de aniquilamiento característica (0,511 MeV).

El nucleído ^{38}Cl , que probablemente se forma en cantidad suficiente como para ser detectado, decae rápidamente, ya que su período de semidesintegración es 37,18 min.

El espectro gamma de una muestra del compuesto $t\text{-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ irradiado con neutrones, realizado 20 días después de finalizada la irradiación, permite detectar únicamente la presencia del nucleído ^{60}Co , y es similar al representado en la Figura 5.

Para el compuesto $t\text{-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2][\text{CoEDTA}].1\text{H}_2\text{O}$, toda la información sobre los nucleídos producto de reacción de captura radiante se encuentra en las Tablas 1 y 2. Nuevamente, y por las razones antes expuestas, sólo se detecta la radiación gamma del nucleído ^{60}Co , al medir una muestra irradiada, luego de transcurrido un lapso igual al de los casos anteriores.

Todas las mediciones de actividad en las muestras estudiadas se realizaron después de 20 días de finalizada la irradiación.

En el caso del compuesto $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, las características de los productos de reacción de captura radiante sobre los isótopos estables de los elementos carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno pueden hallarse en la Tabla 1. La Tabla 3 presenta la información necesaria sobre los elementos hierro y sodio.

Tabla 3: Nucleidos que pueden producirse mediante reacción (n,γ) por irradiación neutrónica de los isótopos estables de los elementos hierro y sodio.

isótopo estable	abundancia relativa (%)	sección eficaz de captura (barn)	producto de la reacción	características nucleares del nucleído producto
^{54}Fe	5,8	2,25	^{55}Fe	radiactivo CEO, no γ $t_{1/2} = 2,7$ a
^{56}Fe	91,7	2,63	^{57}Fe	estable
^{57}Fe	2,2	2,48	^{58}Fe	estable
^{58}Fe	0,3	1,15	^{59}Fe	radiactivo β^- , γ $t_{1/2} = 45,1$ d
^{23}Na	100	0,40	$^{24\text{m}}\text{Na}$	T.I. $t_{1/2} = 20$ ms
^{23}Na	100	0,13	^{24}Na	radiactivo β^- , γ $t_{1/2} = 14,96$ h

Por las razones mencionadas anteriormente, los isótopos de los elementos carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno no son detectados por espectrometría gamma.

Por otra parte, un análisis efectuado 10 días después de finalizada la irradiación, no debería mostrar actividad detectable del nucleído ^{24}Na (debido a su período de semidesintegración relativamente corto) . Por lo tanto, la única radiación gamma detectable debería ser la del nucleído ^{59}Fe .

Sin embargo, tal como puede apreciarse en la Figura 6 , el espectro gamma del compuesto irradiado con neutrones muestra los picos característicos para ^{59}Fe (1099 y 1292 KeV) , pero también aparece un pico a 835 KeV.

Este fue identificado como correspondiente al nucleído ^{54}Mn , que se desintegra por captura electrónica orbital, con un período de semidesintegración de 312,2 días , transformándose en ^{54}Cr (estable).

Este nucleído puede formarse por reacción nuclear (n,p) sobre el isótopo estable de hierro, ^{54}Fe , según:



Este es el único caso de reacción nuclear simultánea, no deseada, que se ha encontrado, entre todos los compuestos estudiados.

La medición de actividad del nucleído ^{59}Fe no se vio afectada, ya que las energías de su radiación gamma característica pueden discriminarse sin inconvenientes de la radiación emitida por el ^{54}Mn .

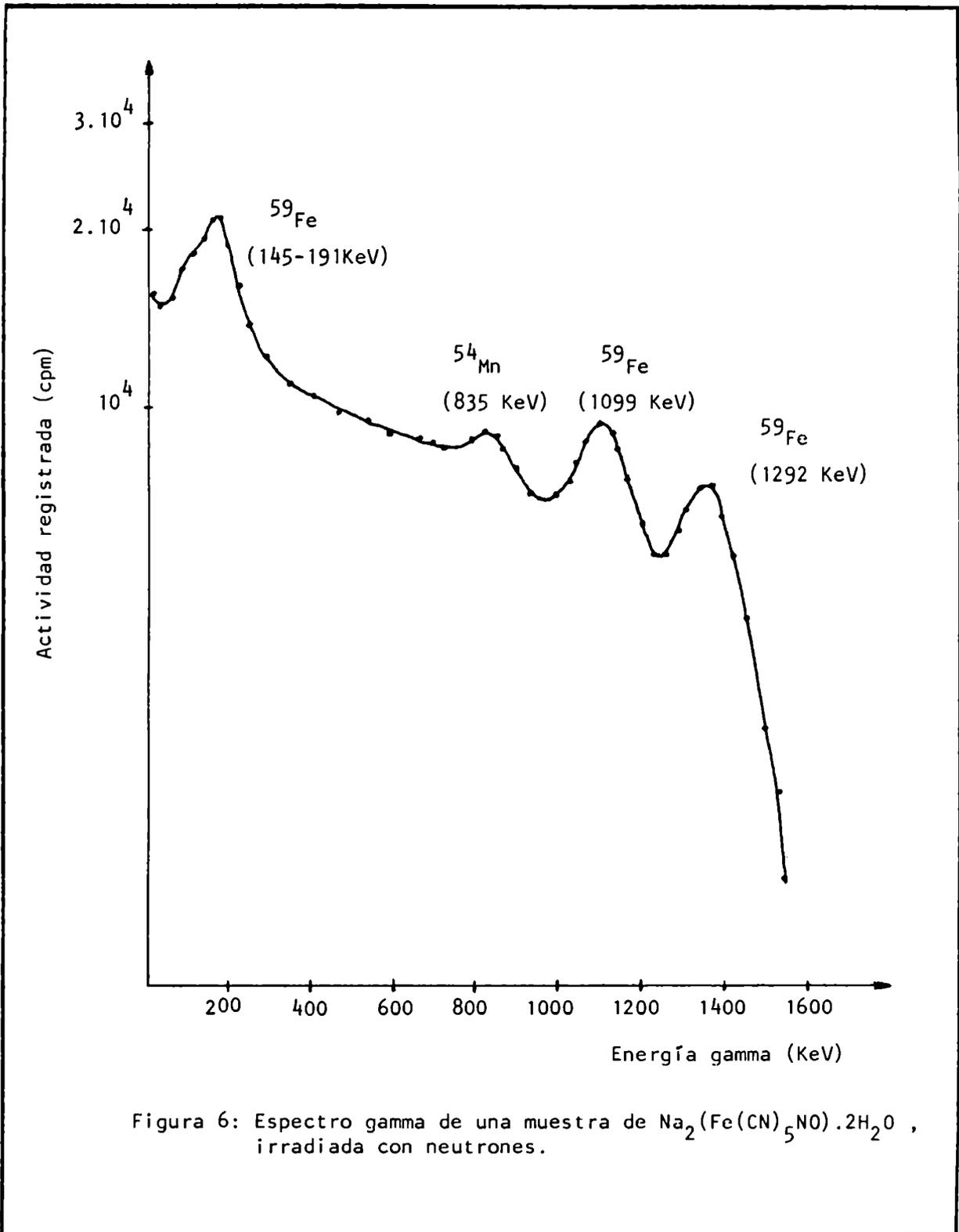


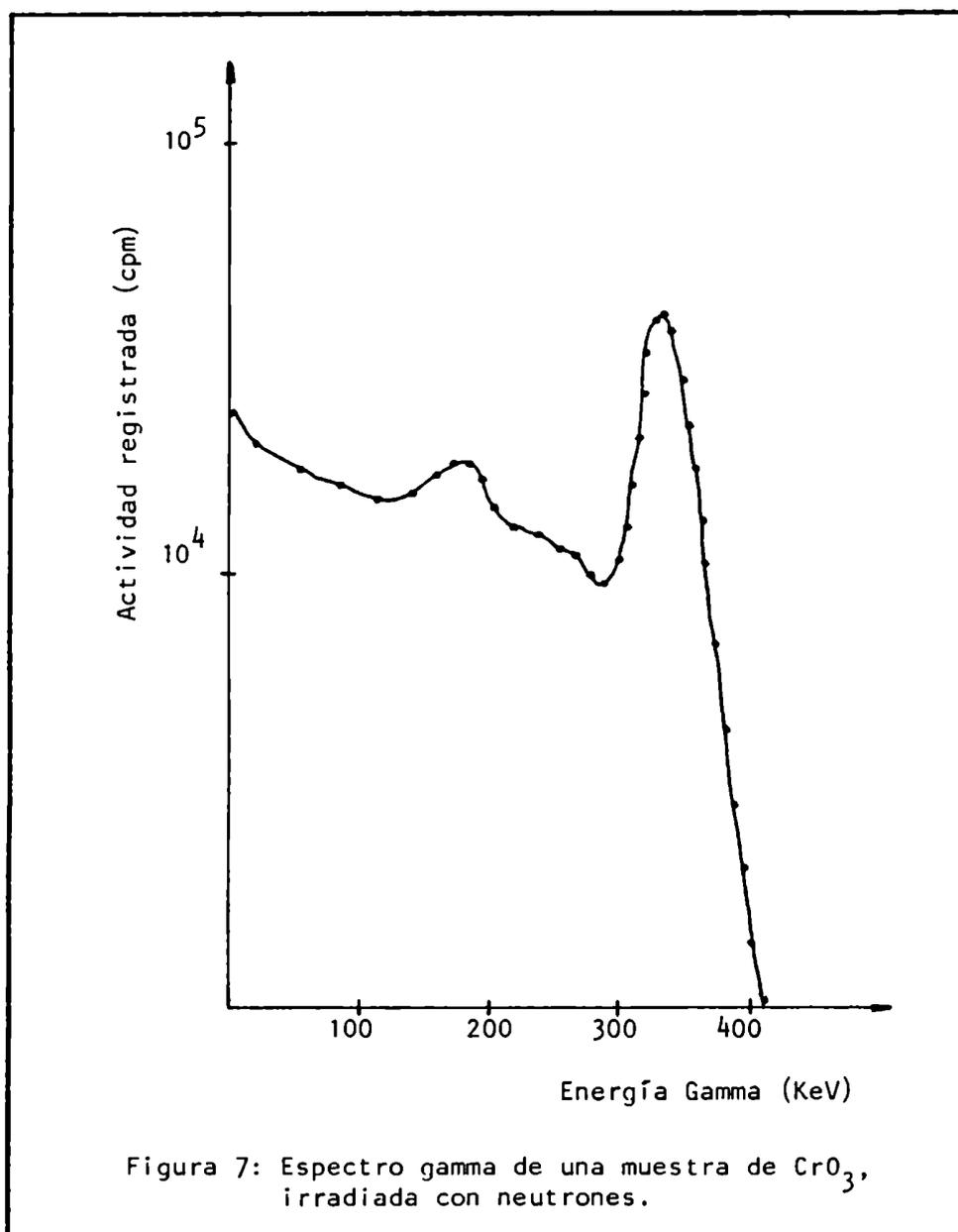
Figura 6: Espectro gamma de una muestra de $\text{Na}_2(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, irradiada con neutrones.

Para el óxido de cromo estudiado, CrO_3 , la Tabla 4 presenta la información sobre los productos de reacción nuclear de captura radiante para el elemento cromo (ya que el caso del elemento oxígeno ha sido analizado anteriormente).

Tabla 4: Nucleídos que pueden producirse mediante reacción (n,γ) por irradiación neutrónica de los isótopos estables del elemento cromo.

isótopo estable	abundancia relativa (%)	sección eficaz de captura (barn)	producto de la reacción	características nucleares del nucleído producto
^{50}Cr	4,35	15,9	^{51}Cr	radiactivo CE, γ $t_{1/2} = 27,70 \text{ d}$
^{52}Cr	83,79	0,76	^{53}Cr	estable
^{53}Cr	9,50	18,2	^{54}Cr	estable
^{54}Cr	2,36	0,36	^{55}Cr	radiactivo β^-, γ $t_{1/2} = 3,50 \text{ min}$

Debido a los períodos cortos de los nucleídos formados a partir de los isótopos estables del elemento oxígeno, y del nucleído ^{55}Cr , el espectro gamma realizado 7 días después de la irradiación neutrónica, muestra únicamente la presencia en la muestra del nucleído ^{51}Cr (radiación gamma característica 320 KeV). Dicho espectro puede apreciarse en la Figura 7.



En base a la información presentada en esta sección, se puede afirmar entonces que mediante la medición de la actividad de los nucleídos ^{60}Co , ^{59}Fe y ^{51}Cr , podrá investigarse las consecuencias de la reacción de captura radiante sobre los distintos isótopos de cobalto, hierro y cromo contenidos en los compuestos que se sometieron a estudio.

En el caso de los nucleídos ^{60}Co y ^{51}Cr , debido a la pureza radioisotópica -comprobada- de las distintas muestras, se trabajó con un nivel de discriminador bajo (correspondiente a 150 KeV), y usando el ancho de canal máximo (discriminador abierto) del equipo. Para la medición de ^{59}Fe , debido a la presencia de ^{54}Mn , se midió con el discriminador ubicado en el nivel correspondiente a 950 KeV también con ancho de canal máximo.

III.4 Separación de las especies de retroceso

Como método de análisis y separación de especies (previo a la evaluación cuantitativa por medición de actividad), se utilizó, para todos los compuestos estudiados, electroforesis a baja tensión, sobre papel.

Este método fue elegido debido a que, en la mayoría de los casos, permite trabajar sin utilizar portador isotópico para las distintas especies; esto representa una gran ventaja, ya que así se minimizan las alteraciones sobre el sistema en estudio.

Por otra parte, el método resulta muy útil ya que las fracciones separadas resultan fijas en un soporte, en este caso papel; esto permite efectuar posteriormente mediciones de actividad no sólo con mayor comodidad, sino también en condiciones de mayor seguridad, comparado con el manipuleo de sustancias radiactivas en estado sólido o líquido.

Se utilizó un equipo de electroforesis , marca ELPHOR, que permite trabajar en un rango de potencial comprendido entre 0 y 800 Volts, con corrientes de hasta 40 mA .

Las cubas electroforéticas son de plástico, de dos diferentes tamaños, con capacidad para 12 y 4 determinaciones simultáneas, respectivamente. Los electrodos consisten en láminas delgadas de platino.

Se usó papel cromatográfico Whatman, tipo 1MM y 3MM; el papel se cortó para obtener tiras de 29 cm de largo por 1,5 cm de ancho.

Las tiras se sumergen en el electrolito adecuado para la separación, se secan entre dos papeles de filtro para quitar el exceso de humedad, y se colocan en las cubas sobre unos soportes que permiten que sólo los extremos estén en contacto con el electrolito; prácticamente toda la tira queda suspendida, lo cual permite una buena separación , y evita el contacto de soluciones radiactivas con la cuba electroforética.

En el centro de cada tira se siembra la solución de la sustancia irradiada. La siembra se realiza con una pipeta de succión automática con punta descartable; el volumen sembrado fue de 10 o 20 μ L, según los ensayos.

Las soluciones se prepararon disolviendo una porción del sólido irradiado, en un volumen muy pequeño (no mayor de 0,5 mL).

Para prevenir el efecto de posibles reacciones

lentas de intercambio entre las especies presentes en solución, la siembra se realiza tan pronto como el sólido se disuelve (el tiempo total es del orden de 1 minuto).

Debido a que los datos a obtener son siempre relativos (porcentaje de actividad de una dada especie con respecto a la actividad total registrada) las soluciones a sembrar no se prepararon por pesada, o sea, no son de concentración perfectamente conocida en todos los casos. Para las primeras pruebas, sin embargo, las soluciones sí se prepararon por pesada; estas resultan ser prácticamente saturadas, y su concentración es de aproximadamente 50 mg/mL. Cabe destacar que se efectuaron diversas pruebas con el fin de verificar si las variaciones en la concentración de las soluciones sembradas llevaban a obtener variaciones en los datos obtenidos; o sea, se evaluó si la cantidad de sustancia sembrada podía afectar la separación de las especies radiactivas presentes en la muestra. Los resultados mostraron que este hecho no se verificaba, y por lo tanto se decidió trabajar en cada ensayo con la mayor cantidad de sustancia posible, con el fin de poder medir posteriormente la actividad con bajo error estadístico, sin necesidad de emplear un tiempo excesivamente largo.

Una vez desarrollada la separación, las tiras de papel se retiran de la cuba electroforética, y se colocan en soportes especiales; luego, se secan rápidamente, bajo una lámpara infrarroja, para evitar en lo posible la difusión

de especies separadas. El proceso total de secado demanda entre 30 y 40 minutos; finalizado éste, se efectúa la medición de actividad (el procedimiento elegido para realizar dicha medición será expuesto mas adelante).

III.5 Recocido isotérmico por pasos

Las sustancias irradiadas se reciben de la Comisión Nacional de Energía Atómica debidamente acondicionadas en envases cerrados, de plomo, que contienen en su interior un segundo envase con la muestra.

Una vez en el laboratorio, el material se separa en varias porciones; cada una de ellas se coloca, dentro de un desecador, en un pequeño contenedor de plomo; todo se confina finalmente en una "caja de guantes" de acrílico.

Este procedimiento se realiza con el fin de minimizar el riesgo radiológico. La toma de muestra se efectúa así con mayor seguridad, y, por otra parte, se minimiza la autoirradiación de los materiales, al fraccionarlos.

Para las pruebas preliminares se trabajó con pequeñas porciones de muestra extraídas del sistema mencionado. Cuando la cantidad de material fue mayor, se lo confinó a su vez, luego de retirado de la caja de guantes, en un castillete de plomo construído sobre la mesada de trabajo. Allí se realizan también las operaciones de disolución de las diferentes muestras.

Todos los tratamientos de recocido térmico fueron realizados en estufa, en presencia de aire. La estabilidad de los aparatos fue cuidadosamente controlada, debido a que, en algunas ocasiones, fue necesario realizar tratamientos a temperatura constante durante períodos prolongados.

Las muestras sólidas fueron colocadas en la estufa, en un baño de arena, debido a la necesidad de mantener la temperatura de recocido aún en el momento en el cual se toma una porción de muestra.

Luego de varias pruebas, se llegó a la conclusión de que un baño de arena de 1 dm^3 de volumen era satisfactorio para mantener constante la temperatura, durante el tiempo necesario para una toma de muestra (20 a 30 segundos). Esta operación requiere ciertos cuidados, ya que al tratarse de sustancias radiactivas es necesario trabajar con guantes y utilizar pinzas para manipular el material, y, por lo tanto, insume un tiempo un poco mayor que en las condiciones normales de trabajo en el laboratorio. Así, la temperatura se puede considerar constante, con un error de $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

Cabe mencionar los casos en los que se utilizó una cantidad de sustancia lo suficientemente grande, como para que la exposición en el lugar de trabajo (cara exterior de la estufa) fuera mayor de $0,2 \text{ mR/h}$; en estas circunstancias, se construyó un pequeño blindaje con ladrillos de plomo dentro de la estufa, para reducir la exposición como mínimo al nivel mencionado.

El tratamiento de recocido por pasos se comienza colocando la muestra en el baño de arena, en la estufa previamente estabilizada a la temperatura deseada; para efectuar un nuevo paso, se saca la muestra y se la coloca en otro baño de arena (en una nueva estufa) a una temperatura mayor.

Las temperaturas de los distintos pasos de recocido fueron elegidas previamente. Ya se ha comentado en la sección II.3 que el efecto de recocido es acumulativo. En vista de ello, se realizó, para cada uno de los compuestos estudiados, tratamientos de recocido isotérmico a distintas temperaturas, durante 3 horas.

Este intervalo fue elegido porque asegura que se ha llegado al valor de meseta o "plateau" de la curva de recocido. En el caso de producirse variaciones apreciables entre los valores de retención para dos temperaturas sucesivas, se procede a elegir éstas para realizar dos etapas del recocido por pasos.

IV. TRATAMIENTO DE LOS DATOS

Los resultados para cada uno de los compuestos estudiados, que serán informados posteriormente, se obtienen a partir del valor de retención (R) , para cada punto del re cocido por pasos (o sea, para un dado período de tratamiento térmico a una dada temperatura).

Como se ha explicado anteriormente, una determinación de retención implica varios procedimientos:

- a) toma de muestra radiactiva (esto es, una porción del sólido irradiado que está siendo sometido a re cocido isotérmico).
- b) disolución de la muestra y separación electroforética de especies presentes.
- c) medición de actividad del nucleído de interés en cada compuesto.
- d) evaluación de la retención a partir de los datos obtenidos.

La medición de actividad se realiza cortando las tiras de papel sobre las que se desarrolló la electroforesis (una vez secas), en segmentos de 0,5 cm de ancho; cada uno de esos segmentos se identifica y se mide por separa do. Los resultados consisten, entonces, en valores de acti vidad registrada en función de la distancia media de migra ción.

Con el objeto de disminuir el error estadístico en la medición de actividad, se trabajó acumulando como mínimo 10.000 cuentas para cada determinación; los resultados fueron normalizados expresándolos en cuentas por minuto (cpm).

Con esos datos, se construyeron gráficos del conteo registrado en función de la distancia de migración, referida al punto de siembra de la solución.

Para calcular el porcentaje correspondiente a cada especie, es necesario integrar la actividad que se detecta en cada zona. Esto se llevó a cabo gráficamente, probándose dos procedimientos:

- a) Se graficaron los valores obtenidos, y se ajustó una curva con una función de interpolación adecuada. Esta curva se obtuvo mediante un programa de interpolación basado en regresión polinomial de grado superior; se utilizó una microcomputadora Hewlett-Packard modelo 9845. Una vez obtenida esta representación, el área bajo la curva para cada pico de actividad registrada, se calculó gráficamente, y el porcentaje del total de actividad atribuido a la especie química original se definió entonces como retención (R).
- b) La otra forma consistió en graficar manualmente los datos obtenidos, construyendo histogramas. Estos histogramas permiten definir las distintas

zonas (que corresponden a otras tantas especies químicas detectadas); posteriormente, con los valores de actividad obtenidos, se realizan los cálculos para determinar el porcentaje de actividad que corresponde a cada especie.

Los resultados obtenidos a partir de los dos métodos son coincidentes, dentro del error experimental. La construcción de histogramas, si bien resulta una operación algo lenta, tiene la ventaja de no requerir un equipo especial (la microcomputadora Hewlett-Packard 9845 no se dispone en el laboratorio donde se llevó a cabo el presente trabajo). Por esta razón, la mayoría de los datos que se informan fueron obtenidos según el método b.

Cada determinación de retención fue realizada a partir de dos o tres muestras sólidas distintas; además, para cada una de las soluciones obtenidas, se efectuaron separaciones electroforéticas por triplicado. Así, para cada punto del recocido se dispone de entre seis y nueve valores de retención.

Dado que no es posible realizar una normalización en base a sistemas patrón, fue necesario recurrir a un análisis estadístico para convalidar los resultados obtenidos.

Para construir las Tablas de Datos, los seis o nueve valores de retención fueron promediados, siempre que

no se alejaron en más de 0,9 (en términos absolutos) del valor medio resultante. Este límite, que permite informar cada valor como $(R \pm 0,9)\%$, fue elegido previamente, en un análisis de por lo menos 30 valores: determinando 30 veces el valor de retención inicial para cada compuesto, se apreció que el 90% de las determinaciones estaban comprendidas en el ámbito $(\bar{R} + 0,9) - (\bar{R} - 0,9)$; aquí, \bar{R} es el promedio de los 30 valores obtenidos, calculado luego de eliminar datos de la serie, en caso necesario, según el criterio de Chauvenet.

El procedimiento elegido no sólo hace posible una convalidación estadística de los datos; permite además contemplar la posibilidad de despreciar alguna determinación debido a un error en el procedimiento, sin necesidad de repetir todo el tratamiento.

En las condiciones de trabajo, una determinación no es fácilmente repetible: un tratamiento completo de recocido por pasos requiere alrededor de cuatro o cinco días, y, si por alguna razón debe determinarse nuevamente un valor, es necesario repetir todo el procedimiento, hasta el punto de interés (o sea, a la temperatura adecuada y para el tiempo de calentamiento fijado, luego de pasar por todas las etapas anteriores).

Como criterio de trabajo, se impuso que, al menos, se contara con triplicados para cada valor.

Entonces, cada valor de retención informado es promedio de, como mínimo, tres valores, y como máximo nueve.

Los datos fueron procesados mediante un programa de computación escrito en lenguaje Basic, cuyo listado se presenta al final de este capítulo.

Básicamente, el programa calcula las pendientes para cada zona de las curvas de recocido isotérmico: la primera, en la que se verifica un brusco aumento en la velocidad de recocido, y la segunda, que es la zona de meseta de la curva.

A partir de la expresión puntualizada por Overhauser (ec. 20) , utilizando la primera pendiente a una dada temperatura, y la correspondiente a la meseta del paso anterior, es posible calcular la energía de activación, para los distintos procesos que han podido detectarse.

En los casos en que se efectuó algún tratamiento en el cual, al cambiar la temperatura, no se verificó variación en la velocidad de recocido, el programa calcula la pendiente de la meseta considerando todos los puntos que definen el "plateau" para ese paso de recocido.

Por otra parte, se efectúa el cálculo de las constantes de velocidad para las "reacciones de recocido" , en base a procesos cinéticos de primer orden.

Este cálculo se realiza considerando el valor límite para recocido a una dada temperatura (que se denomina $R^\infty(T)$), y calculando $\log [R^\infty(T) - R^t(T)]$, siendo $R^t(T)$ el valor de retención para un dado tiempo t de tratamiento a la temperatura T .

La representación de $\log [R(T) - R^t(T)]$ en función de t debe dar una recta para el caso de procesos de primer orden, ya que el valor $[R^\infty(T) - R^t(T)]$ es numéricamente igual a la cantidad de especies que aún no reaccionaron.

Si se denomina X a esa especie de retroceso:

$$- d[X] / dt = k [X]$$

resulta ser la expresión diferencial de la curva obtenida.

Los parámetros obtenidos luego del procesamiento de los datos son, entonces:

- a) las constantes de velocidad para los procesos de recocido a cada una de las temperaturas correspondientes, con su error.
- b) la extensión parcial y total del recocido, esto es la variación de retención para cada temperatura de tratamiento, y para el recocido total.
- c) las energías de activación para los procesos que han podido ser caracterizados, con su error.

En las páginas siguientes se presenta una copia del listado del programa mencionado.

CLIST

```
10 REM  CALCULO DE CONSTANTES DE VELOCIDAD Y ENERGIAS DE ACTIVACION ( POR EL
METODO DE OVERHAUSER) PARA RECOCIDO POR PASOS DE MATERIAL IRRADIADO

20 REM
30 DIM R(7,20),M(7,20),L1(7,20),AU(7,20),MA(7,20)
40 FOR I = 1 TO 7
50 FOR J = 1 TO 20
60 R(I,J) = 0
70 M(I,J) = 0
80 L1(I,J) = 0
90 NEXT J
100 NEXT I
110 REM T= TEMP. DE RECOCIDO ( EN C)
120 REM N=NUMERO DE PTOS EXPERIMENTALES A CADA TEMPERATURA
130 REM NM=NUMERO DE PTOS PARA LA PRIMERA RECTA
140 REM R= VALORES DE RETENCION
150 REM M = TIEMPO DE RECOCIDO(EN MINUTOS)
160 HOME
170 INPUT "A cuantas temperaturas trabaja ";NN
180 FOR I = 1 TO NN
190 HOME
200 PRINT "Valor de la temperatura ";I
210 INPUT T(I)
220 HOME
230 PRINT "Nro de puntos experimentales          a la temperatura de ";T(I);
"C"
240 INPUT N(I)
250 NEXT I
260 HOME
270 FOR I = 1 TO NN
280 FOR J = 1 TO N(I)
290 HOME
300 PRINT "Valor de retencion ";J;" para la temperatura de ";T(I);" C "
310 INPUT R(I,J)
320 PRINT : PRINT
330 PRINT "Valor de tiempo de recocido ";J;" para la  temperatura de ";T(I);"
C "
340 INPUT M(I,J)
350 NEXT J
360 NEXT I
370 HOME
380 FOR I = 1 TO NN
390 PRINT "Nro de puntos para la primer recta a la temperatura de

400 INPUT NM(I)
410 NEXT I
420 FOR I = 2 TO NN
430 FOR J = 1 TO N(I)
440 AU(I,J) = R(I,J)
450 MA(I,J) = M(I,J)
460 NEXT J: NEXT I
470 FOR I = 2 TO NN
480 R(I,1) = 0
490 M(I,1) = 0
500 FOR J = 1 TO N(I)
510 R(I,J + 1) = AU(I,J):M(I,J + 1) = MA(I,J)
520 NEXT J: NEXT I
530 GOSUB 1290
540 FOR I = 1 TO NN
550 FOR J = 1 TO NM(I)
560 L1(I,J) = LOG (R(I)) -
```

```

570 NEXT J
580 NEXT I
590 GOSUB 1950
600 FOR I = 1 TO NM - 1
610 IF NM(I + 1) = 1 THEN 640
620 EA(I) = 8.61735E - 05 * (T(I) + 273.16) * (T(I + 1) + 273.16) * LOG (A(I +
1) / A2(I)) / (T(I + 1) - T(I))
630 ER(I) = 8.61735E - 05 * (T(I) + 273.16) * (T(I + 1) + 273.16) / (T(I + 1) -
T(I)) * (AS(I) / A2(I) + SA(I + 1) / A(I + 1))
640 NEXT I
650 FOR I = 1 TO NM
660 IF NM(I) = 1 THEN 700
670 P(I) = P(I) / 60
680 EC(I) = SP(I) / 60
690 DE(I) = RI(I) - R(I,1)
700 NEXT I
710 DT = RI(NM) - R(1,1)
720 DT = INT (100 * DT + .5) / 100
730 FOR I = 1 TO NM
740 IF NM(I) = 1 THEN 810
750 P(I) = INT (10 ^ 5 * P(I) + .5) / 10 ^ 5
760 EC(I) = INT (10 ^ 5 * EC(I) + .5) / 10 ^ 5
770 DE(I) = INT (100 * DE(I) + .5) / 100
780 CD(I) = INT (10 ^ 6 * CD(I) + .5) / 10 ^ 6
790 DC(I) = INT (10 ^ 6 * DC(I) + .5) / 10 ^ 6
800 FR(I) = INT (10 ^ 6 * FR(I) + .5) / 10 ^ 6
810 FOR J = 1 TO N(I)
820 R(I,J) = INT (100 * R(I,J) + .5) / 100
830 L(I,J) = INT (10 ^ 5 * L(I,J) + .5) / 10 ^ 5
840 NEXT J
850 NEXT I
860 FOR I = 1 TO NM - 1
870 IF NM(I + 1) = 1 THEN 900
880 EA(I) = INT (10 ^ 4 * EA(I) + .5) / 10 ^ 4
890 ER(I) = INT (10 ^ 4 * ER(I) + .5) / 10 ^ 4
900 NEXT I
910 HOME
920 PRINT CHR$(4);"PR#1"
930 PRINT : PRINT : PRINT : PRINT "CALCULO DE CONSTANTES DE VELOCIDAD Y ENERGIA
S DE ACTIVACION"
940 PRINT : PRINT "METODO DE OVERHAUSER PARA RECOCIDO POR PASOS"
950 FOR I = 1 TO NM
960 PRINT : PRINT : PRINT : PRINT
970 PRINT "TEMPERATURA DE RECOCIDO = ";T(I)
980 PRINT : PRINT
990 FOR J = 1 TO N(I)
1000 HTAB (5): PRINT "R(I) = ";R(I,J); SPC( 13 - LEN ( STR$( R(I,J) ));"TIEMPO
(MIN) = ";M(I,J)
1010 NEXT J
1020 PRINT : PRINT
1030 PRINT " VALORES DE LOGARITMO(R(INF)-R(I)) Y DE TIEMPO PARA EL CALCULO DE
LA CONSTANTE DE VELOCIDAD"
1040 PRINT : PRINT
1050 FOR J = 1 TO NM(I)
1060 HTAB (5): PRINT "LOGR(T) = ";L(I,J); SPC( 16 - LEN ( STR$( L(I,J) ));"T
IEMPO(MIN) = ";M(I,J)
1070 NEXT J
1080 PRINT : PRINT : PRINT "CONSTANTE DE VELOCIDAD PARA ";T(I);" C = ";P(I);"
+/- ";EC(I);" 1/5"
1090 PRINT : PRINT
1100 PRINT "EXTENSION DEL RECOCIDO = ";DE(I);" %"
1110 NEXT I

```

```

1120 PRINT : PRINT : PRINT : PRINT : PRINT
1130 PRINT "ENERGIAS DE ACTIVACION CALCULADAS "
1140 FOR I = 1 TO NN - 1
1150 IF NM(I + 1) = 1 THEN 1180
1160 PRINT EA(I); " +/- "; ER(I); " (EV)"
1170 PRINT
1180 NEXT I
1190 PRINT : PRINT : PRINT "EXTENSION TOTAL DEL RECOZIDO "; DT; "%"
1200 PRINT : PRINT : PRINT : PRINT "COEFICIENTES DE CORRELACION"
1210 PRINT : PRINT
1220 FOR I = 1 TO NN
1230 IF NM(I) = 1 THEN 1270
1240 PRINT CO(I)
1250 PRINT OC(I)
1260 PRINT FR(I)
1270 NEXT I
1280 END
1290 REM
1300 REM SUBROUTINA DE CUADRADOS MINIMOS
1310 REM Y=A*X+B
1320 REM
1330 FOR I = 1 TO NN
1340 IF I = 1 AND NM(I) = 1 AND NM(I + 1) < > 1 THEN NT = N(I) - NM(I) + 1: GO
TO 1450
1350 IF NM(I) = 1 THEN 1450
1360 FOR J = 1 TO NM(I)
1370 SX(I) = SX(I) + M(I,J)
1380 SY(I) = SY(I) + R(I,J)
1390 XY(I) = XY(I) + M(I,J) * R(I,J)
1400 X2(I) = X2(I) + M(I,J) ^ 2
1410 Y2(I) = Y2(I) + R(I,J) ^ 2
1420 NEXT J
1430 NS = NM(I)
1440 NT = N(I) - NM(I) + 1
1450 FOR J = NM(I) TO N(I)
1460 XS(I) = XS(I) + M(I,J)
1470 YS(I) = YS(I) + R(I,J)
1480 YX(I) = YX(I) + M(I,J) * R(I,J)
1490 XC(I) = XC(I) + M(I,J) ^ 2
1500 YC(I) = YC(I) + R(I,J) ^ 2
1510 NEXT J
1520 IF NM(I + 1) = 1 AND NM(I - 1) = 1 AND NM(I) < > 1 AND I < > 1 THEN GO =
1: GOTO 1590
1530 IF NM(I + 1) = 1 THEN BA = 1: GOTO 1790
1540 IF BA = 1 THEN 1790
1550 IF BO = 1 THEN 1790
1560 BA = 0
1570 BO = 0
1580 IF NM(I) = 1 THEN 1660
1590 A(I) = (XY(I) - SX(I) * SY(I) / NS) / (X2(I) - SX(I) ^ 2 / NS)
1600 B(I) = (SY(I) - A(I) * SX(I)) / NS
1610 CO(I) = A(I) * SQR (X2(I) - SX(I) ^ 2 / NS) / SQR (Y2(I) - SY(I) ^ 2 / NS)
)
1620 S(I) = SQR ((1 - CO(I) ^ 2) * (Y2(I) - SY(I) ^ 2 / NS) / (NS - 2))
1630 SB(I) = 1 / NS + X2(I) / NS / (X2(I) - SX(I) ^ 2 / NS)
1640 SB(I) = S(I) * SQR (SB(I))
1650 SA(I) = S(I) / SQR (X2(I) - SX(I) ^ 2 / NS)
1660 A2(I) = (YX(I) - XS(I) * YS(I) / (NT)) / (XC(I) - XS(I) ^ 2 / (NT))
1670 B2(I) = (YS(I) - A2(I) * XS(I)) / (NT)
1680 OC(I) = A2(I) * SQR (XC(I) - XS(I) ^ 2 / (NT)) / SQR (YC(I) - YS(I) ^ 2 /
(NT))
1690 S2(I) = SQR ((1 - OC(I) ^ 2) * (YC(I) - YS(I) ^ 2 / (NT)) / ((NT - 2)))

```

```

1700 BS(I) = 1 / NT + XC(I) / NT / (XC(I) - XS(I) ^ 2 / (NT))
1710 BS(I) = S2(I) * SQR (BS(I))
1720 AS(I) = S2(I) / SQR (XC(I) - XS(I) ^ 2 / (NT))
1730 IF BG = 1 THEN 1840
1740 RI(I) = A2(I) * M(I,N(I)) + B2(I)
1750 R(I + 1,1) = RI(I)
1760 N(I + 1) = N(I + 1) + 1
1770 NM(I + 1) = NM(I + 1) + 1
1780 GOTO 1930
1790 XS(I) = XS(I) + XS(I - 1)
1800 YS(I) = YS(I) + YS(I - 1)
1810 YX(I) = YX(I) + YX(I - 1)
1820 XC(I) = XC(I) + XC(I - 1)
1830 YC(I) = YC(I) + YC(I - 1)
1840 IF NM(I) < > 1 THEN 1860
1850 NT = NT + N(I)
1860 IF NM(I + 1) = 1 THEN 1880
1870 GOTO 1560
1880 R(I + 1,1) = R(I,N(I)); N(I + 1) = N(I + 1) + 1
1890 FOR J = 1 TO N(I + 1)
1900 M(I + 1,J) = M(I + 1,J) + M(I,N(I))
1910 NEXT J
1920 RI(I) = R(I,N(I))
1930 NEXT I
1940 RETURN
1950 REM
1960 REM SUBROUTINA DE CUADRADOS MINIMOS
1970 REM Y=A*X+B
1980 REM
1990 FOR I = 1 TO NM
2000 IF NM(I) = 1 THEN 2150
2010 FOR J = 1 TO NM(I)
2020 ZX(I) = ZX(I) + M(I,J)
2030 ZY(I) = ZY(I) + L1(I,J)
2040 XI(I) = XI(I) + M(I,J) * L1(I,J)
2050 XE(I) = XE(I) + M(I,J) ^ 2
2060 YE(I) = YE(I) + L1(I,J) ^ 2
2070 NEXT J
2080 P(I) = (XI(I) - ZX(I) * ZY(I) / NM(I)) / (XE(I) - ZX(I) ^ 2 / NM(I))
2090 Q(I) = (ZY(I) - P(I) * ZX(I)) / NM(I)
2100 FR(I) = P(I) * SQR (XE(I) - ZX(I) ^ 2 / NM(I)) / SQR (YE(I) - ZY(I) ^ 2 /
NM(I))
2110 S3(I) = SQR ((1 - FR(I) ^ 2) * (YE(I) - ZY(I) ^ 2 / NM(I)) / (NM(I) - 2))
2120 S0(I) = 1 / NM(I) + XE(I) / NM(I) / (XE(I) - ZX(I) ^ 2 / NM(I))
2130 S0(I) = S3(I) * SQR (S0(I))
2140 SP(I) = S3(I) / SQR (XE(I) - ZX(I) ^ 2 / NM(I))
2150 NEXT I
2160 RETURN

```

V. RESULTADOS

V.1 Estudios sobre el compuesto $Ba[CoEDTA]_2 \cdot 4H_2O$

V.1.1. Especies radiactivas detectadas

La separación de las especies radiactivas que se obtienen por disolución del sólido irradiado, se realizó mediante la técnica de electroforesis a baja tensión, ya mencionada, utilizando como electrolito una solución reguladora de pH, que contiene ácido acético y acetato de sodio, en concentración 0,05 M. En esa misma solución se disuelve la muestra sólida, inmediatamente antes de realizar la separación.

Las pruebas con sustancia no irradiada mostraron un desplazamiento de la zona de siembra de 5,0 cm, para la especie $CoEDTA^-$, trabajando con una tensión de 19 V/cm y un tiempo total de corrida de 70 minutos; en este caso no se requiere revelado, ya que el anión $CoEDTA^-$ es coloreado.

Otra serie de ensayos realizados con solución de $CoCl_2$, permitió apreciar, para la especie Co^{+2} , un desplazamiento de 5,5 cm en dirección opuesta a la anterior. Esto se verificó revelando químicamente el papel de corrida, exponiéndolo a vapores de H_2S .

Con el objeto de corroborar los resultados obtenidos en las pruebas "en frío", se efectuaron corridas electroforéticas de soluciones de $^{60}Co(NO_3)_2$, realizando

histogramas con los datos obtenidos por medición de actividad; los resultados permitieron verificar que toda la actividad sembrada aparecía en la zona de migración correspondiente a la especie Co^{+2} .

Pruebas llevadas a cabo sembrando una solución mezcla de las especies inactivas Co^{+2} y CoEDTA^- mostraron una separación muy nítida, obteniéndose para ambas especies las distancias de migración características, antes citadas.

También se ensayó la separación de una solución mezcla de $^{60}\text{Co}^{+2}$ y CoEDTA^- : en este caso, no se pudo apreciar actividad en la zona de siembra, ni en la correspondiente al complejo aniónico, y toda la actividad sembrada fue detectada en la zona de migración de la especie Co^{+2} .

Para la muestra sólida irradiada durante 8 minutos (las condiciones de irradiación fueron las informadas previamente), el histograma típico para la separación se puede apreciar en la Figura 8.

Tal como se muestra en la figura, pueden diferenciarse claramente sólo tres picos para actividad registrada en función de distancia de migración:

- a) El pico 1 está constituido fundamentalmente por la especie de retroceso, que se detecta en solución como Co^{+2} ; sin embargo, la forma del histograma no es exactamente igual a la obtenida para una corrida electroforética de solución de $^{60}\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

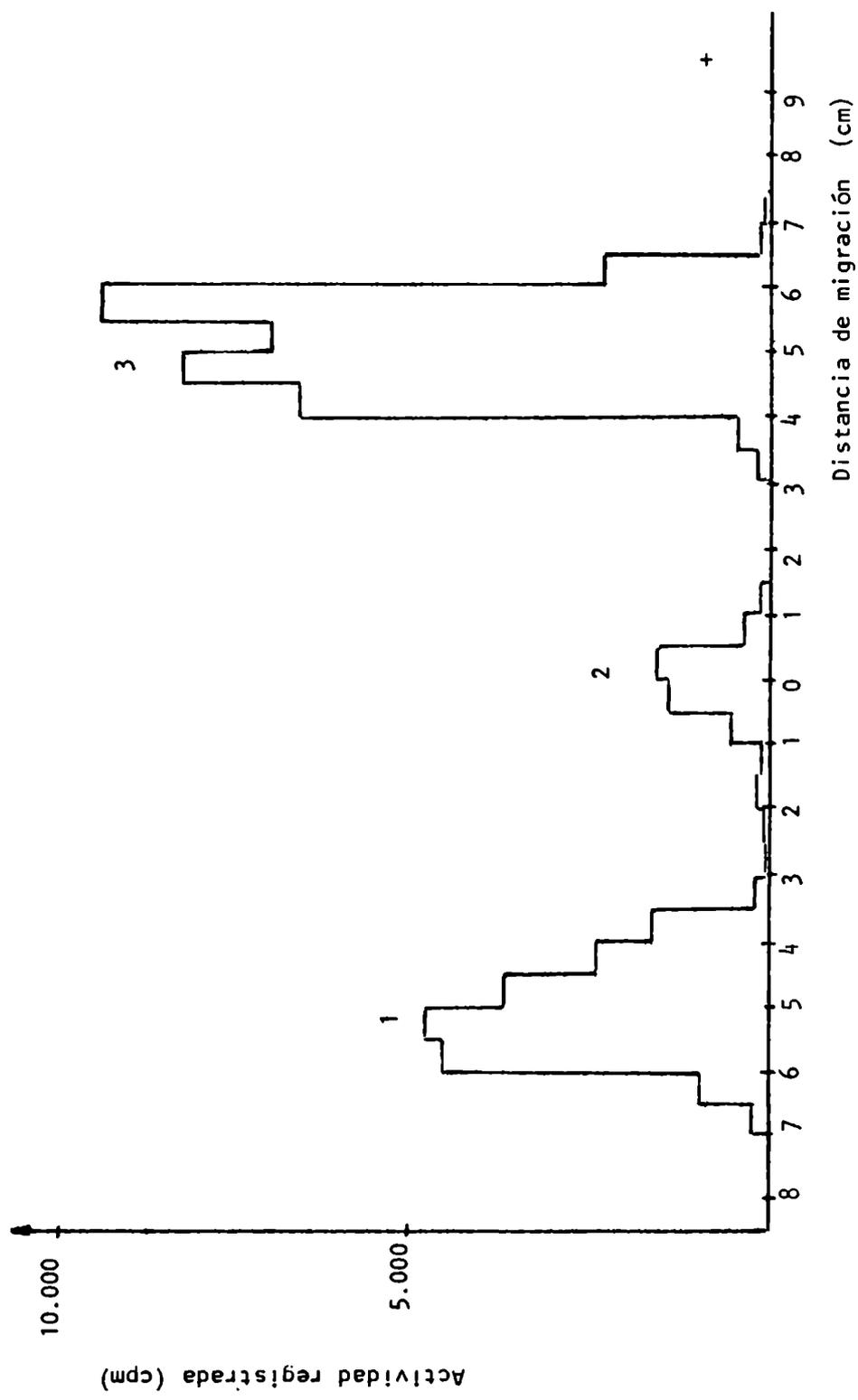


Figura 8: Típico histograma obtenido para la separación electroforética de especies generadas por irradiación neutrónica de $\text{Ba}(\text{CoEDTA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Una inspección minuciosa del mismo parece indicar la presencia de otra especie, de menor velocidad de migración; esta situación podría deberse a la existencia de un ión de carga +2 y mayor masa que la especie cobalto de retroceso, o a una entidad de menor carga (+1) y masa comparable.

b) 2 es una especie neutra; las pruebas preliminares ya descriptas confirmaron que la detección de actividad en la zona de siembra no puede deberse a una adsorción de la solución sembrada. Probablemente se trata de un producto de descomposición del sólido irradiado; este hecho parece confirmarse porque el porcentaje de actividad medida en esa zona se incrementa cuando se produce la descomposición de la sustancia por tratamientos térmicos prolongados.

c) El pico marcado como 3 en la Figura 8 corresponde, por poseer la distancia de migración característica, al complejo CoEDTA^- .

Resulta interesante apreciar el desdoblamiento que presenta ese pico; esto no es apreciable en la mancha coloreada (violeta) que presenta el complejo original.

Con el objeto de estudiar este fenómeno, se llevó a cabo una experiencia de electroforesis, corriendo una solución de $^{60}\text{CoEDTA}^-$; a tal fin, se sintetizó el complejo utilizando solución de $^{60}\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, y se lo recrystalizó has-

ta obtener actividad específica constante. La distancia determinada para la migración de esta especie resultó coincidente con la obtenida en las pruebas con sustancia inactiva, pero no se apreció el desdoblamiento mencionado.

Si bien existen referencias (56) sobre irradiaciones de sólidos que contienen el ión CoEDTA^- , en las cuales se informa sobre la no detección de especies dinegativas como CoEDTA^{2-} , se intentó estudiar si el desdoblamiento del pico antes mencionado podía deberse a la presencia del complejo CoEDTA^{2-} .

Se llevaron a cabo varias corridas de muestras de ese complejo, preparado mezclando solución de Co^{+2} y EDTA; la solución final resultó $6 \cdot 10^{-2}$ M en Co^{+2} y $3 \cdot 10^{-1}$ M en EDTA, y el pH se adecuó a 4,5 (que es el correspondiente a la solución reguladora que se utiliza como electrolito de corrida para la electroforesis); el ión Co^{+2} forma un complejo estable (1:1) con EDTA, a pH > 3,5 (57).

Los resultados mostraron un desplazamiento ligeramente mayor que el correspondiente a CoEDTA^- . Sin embargo, debe hacerse notar que, al trabajar con las muestras irradiadas, para poder medir actividad con menor error, la siembra se realiza a partir de soluciones muy concentradas, y, en esas condiciones, se obtienen manchas relativamente anchas. Pruebas realizadas con soluciones inactivas de cada uno de los complejos volvieron a mostrar una muy pequeña diferencia en la posición final, entre CoEDTA^- y CoEDTA^{2-} .

También se ensayó una serie de separaciones del sólido irradiado, agregando portador del complejo CoEDTA^{2-} . La separación no mejora apreciablemente, y el pico desdoblado sigue apareciendo.

En vista de estos resultados, se decidió asignar a la retención, R, el porcentaje de actividad correspondiente a todo el pico marcado como 3 en la Figura 8.

Esta decisión se fundamenta en lo siguiente:

- a) La separación de especies llevada a cabo en el presente trabajo no aporta pruebas contundentes sobre la presencia de la especie CoEDTA^{2-} .
- b) Venkateswarlu y Kishore (58), en su estudio sobre intercambio isotópico, en fase sólida, de $^{60}\text{Co}^{+2}$ en el compuesto $\text{Na}[\text{CoEDTA}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, informan sobre la presencia del complejo de Co^{+2} con EDTA, aunque, puntualizan, esta entidad no puede detectarse en una muestra del complejo irradiado con neutrones.
- c) Una comparación con los histogramas presentados en el trabajo de Shankar y colaboradores (56) muestra que la resolución obtenida en este trabajo es mucho mejor que la citada, lo cual apoya la idea de que la no detección de la especie CoEDTA^{2-} implica su ausencia en el sistema en estudio.

Sintetizando la información presentada, el porcentaje del total de actividad que presenta cada uno de los picos registrados resulta:

PICO	%	ESPECIE
1	39,5	Co ⁺² - posible superposición de otra especie
2	9,2	producto de descomposición - posible superposición con especies no cargadas
3	51,3	CoEDTA ⁻ (Retención)

Con respecto a las especies que podrían correr superpuestas, incluidas en los picos 1 y 2, Shankar (56) y Maddock y Collins (59) propusieron la formación de especies polinucleares en el sólido, que, por disolución, dan origen a una amplia variedad de productos. Maddock y Collins propusieron, además, que el tipo de especies intermedias entre la entidad original y el átomo de retroceso, pueden variar en función, por ejemplo, del pH de disolución. Las determinaciones del valor de la retención no están influidas por este efecto.

Para corroborar por otro método si el valor de retención obtenido es correcto, se procedió a determinarlo utilizando el método de separación por precipitación del sólido Ba[CoEDTA]₂·4H₂O. Se disuelve a tal fin una cantidad pesada del compuesto irradiado (aproximadamente 30 mg) en agua, y se adecúa el pH a distintos valores; luego, se calienta la solución hasta 70 °C, y se agrega portador del complejo; por enfriamiento a 0 °C y agregado de alcohol etílico, se obtienen los cristales, que se filtran y recristalizan

hasta obtener actividad específica constante. Por medición de la actividad presente en la solución original y en una solución del complejo recristalizado (previa corrección debido al procedimiento), puede calcularse la retención.

Los resultados para la retención, determinada a distintos pH de disolución, fueron los siguientes: (cada valor es el promedio de tres determinaciones independientes)

pH	Retención
3,5	51,0 %
4,5	51,6 %
6,0	50,9 %
7,5	51,3 %

Estos valores demuestran que, si bien las variaciones de pH pueden alterar las especies químicas intermedias obtenidas por disolución del sólido irradiado, la determinación de la retención no se ve mayormente afectada.

Con el fin de estudiar posibles variaciones con respecto al material original, se realizaron espectros UV - Visible del compuesto irradiado, en solución acuosa. Estos espectros muestran únicamente las bandas características del complejo (a 535 nm y 381 nm , como fueron informadas en la sección III.1.1). Este hecho se atribuye a que las especies de retroceso, si bien representan un porcentaje relativamente alto del total de actividad registrada, resultan ser

de muy baja concentración; efectivamente, estas especies radiactivas se encuentran teóricamente libres de portador mientras que la especie CoEDTA^- no. Por esa razón, no es posible detectar bandas características que podrían deberse a la presencia de nuevas entidades, al menos en un análisis de este tipo. Los espectros IR (realizados en suspensión de NUJOL) tampoco mostraron diferencias significativas, comparados con los efectuados para el sólido no irradiado.

V.1.2 Tiempo de irradiación

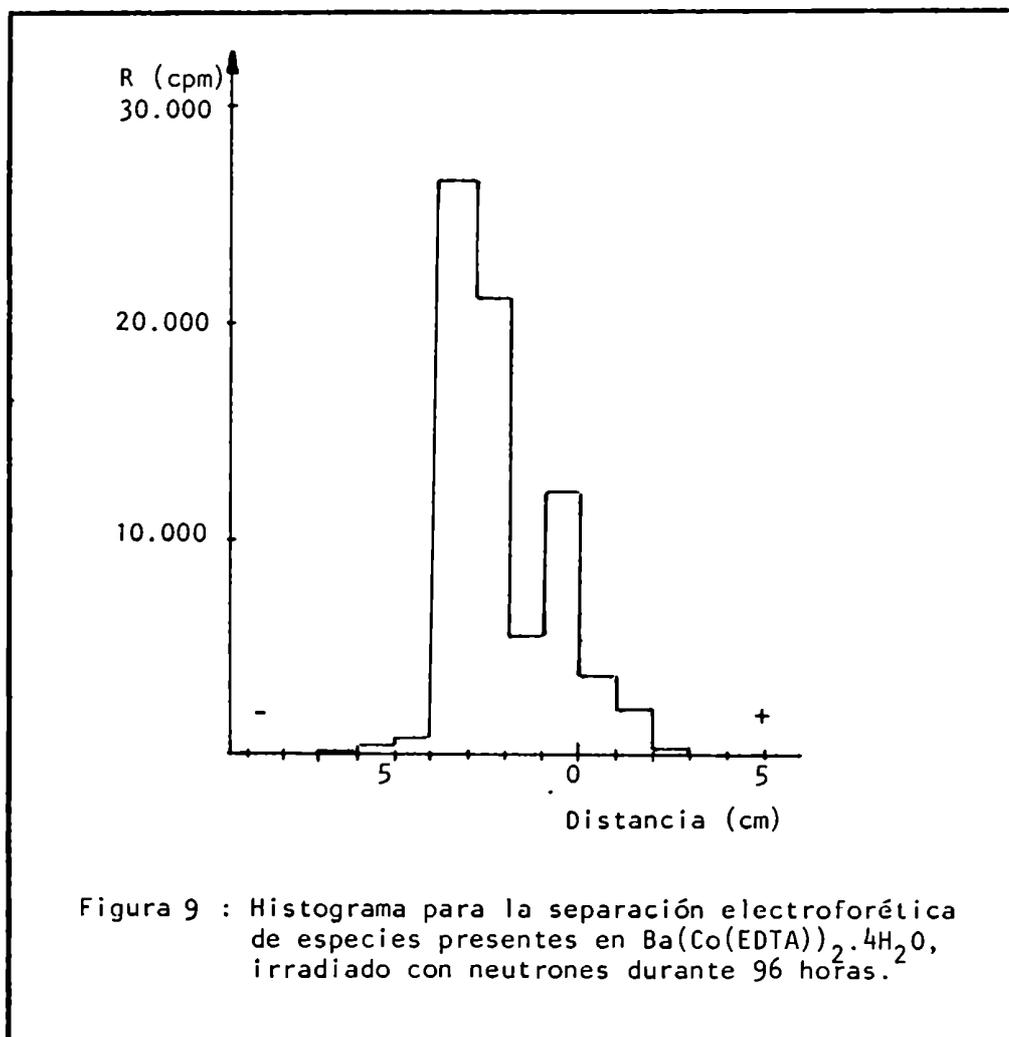
Con respecto al tiempo de irradiación, se efectuaron distintas pruebas para evaluar su influencia sobre los resultados obtenidos. Las otras condiciones de irradiación: temperatura, flujo neutrónico y tasa de dosis gamma asociada se mantuvieron constantes.

Una primera irradiación, con un tiempo total de exposición neutrónica de 96 horas, permitió observar una total descomposición del compuesto.

El sólido perdió su color característico (violeta intenso), para convertirse en un producto pardo, que se disolvió en el sistema ácido acético/acetato de sodio en concentración 0,05 M, con dificultad (a diferencia del compuesto original, que es muy soluble en esas condiciones).

Las separaciones electroforéticas, llevadas a cabo en forma similar a lo antes descrito, permitieron ob-

tener histogramas como el que se aprecia en la Figura 9.



No se aprecia ninguna especie negativa (ya que no hay actividad detectable en el sentido de migración hacia el electrodo positivo). Es evidente la presencia de un producto de descomposición en la zona de siembra. Además , como toda la actividad sembrada es hallada en el desarrollo de la corrida, esto confirma que prácticamente no se encuentra la especie CoEDTA^- , y que todo el nucleído ^{60}Co aparece como el catión libre, o formando parte de un producto de

descomposición.

Una irradiación de 8 horas, permitió obtener el producto radiactivo sin que se apreciara una descomposición global, como en el caso anterior. La separación electroforética resulta ser como la típica informada (Figura 8), obteniéndose una retención de 73,7%. En este caso, recocidos isotérmicos a 90 °C y 130 °C no resultan en un incremento en la retención, o sea, no hay reincorporación apreciable del nucleído ^{60}Co para formar la especie química original.

Por irradiación de 30 minutos, se obtiene un valor de retención menor (63,5%), y puede apreciarse que la retención aumenta considerablemente para recocidos isotérmicos a 130 °C (a diferencia de lo que ocurría para 8 horas de irradiación).

Finalmente, se eligió trabajar con un tiempo de irradiación de 8 minutos, debido a que la actividad inducida por reacción de captura radiante es lo suficientemente alta como para ser detectada con bajo error, y a que, por otra parte, de esta forma se minimiza la exposición del sólido a la radiación gamma que recibe en el reactor, que produce un recocido de la muestra durante el proceso mismo de irradiación neutronica; este hecho es evidente al analizar los valores de retención obtenidos para irradiaciones de 8 horas, 30 minutos y 8 minutos de duración.

V.1.3 Recocido isotérmico por pasos

El tratamiento de recocido por pasos se realizó en las condiciones experimentales antes descritas.

La Tabla 5 presenta los resultados de retención obtenidos, para cada temperatura y cada uno de los períodos de tratamiento. Estos datos se encuentran representados en la Figura 10.

En la tabla y figura mencionadas, se han reproducido los resultados para recocido hasta 152 °C. A temperaturas superiores ocurre una descomposición térmica del sólido, por debajo de la temperatura de descomposición obtenida al realizar los análisis termogravimétricos de la sustancia no irradiada, que, según se ha informado, es de 219 °C.

Si se continúa el recocido por pasos, realizando un nuevo "salto" de temperatura hasta 180 °C, lo que se observa es una disminución en los valores de retención, que llega, para un tiempo total de recocido a esa temperatura, de 24 horas, a un valor de 65,3 % (lo cual representa una disminución de 8,7 % respecto del último valor obtenido para tratamiento a 152 °C).

Debido a que la muestra, en ese paso de recocido, ya ha sido sometida a largos períodos de calentamiento a temperaturas inferiores, se podría suponer que el proceso de descomposición térmica ha sido inducido en parte por ese tratamiento previo.

Tabla 5 : Resultados obtenidos para el recocido isotérmico por pasos de $\text{Ba}(\text{CoEDTA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, irradiado por neutrones.

Temp. (°C)	Tiempo (min.)	Retención (% de $^{60}\text{CoEDTA}^{2+}$)
100	0	51.3
	15	53.7
	30	55.1
	45	56.1
	60	57.1
	90	57.2
	120	57.4
	240	57.7
	300	58.1
	330	58.2
	600	59.1
	900	60.6
	1200	61.5
	1440	62.6
126	15	63.9
	30	64.4
	45	64.8
	60	65.8
	120	65.8
	240	66.2
	360	66.5
	600	67.2
	900	67.8
	1200	68.7
	1440	69.2
152	15	69.5
	30	70.0
	45	70.7
	60	71.4
	90	72.7
	120	72.9
	240	72.6
	360	73.0
	600	73.2
	900	73.7
	1200	73.8
1440	74.0	

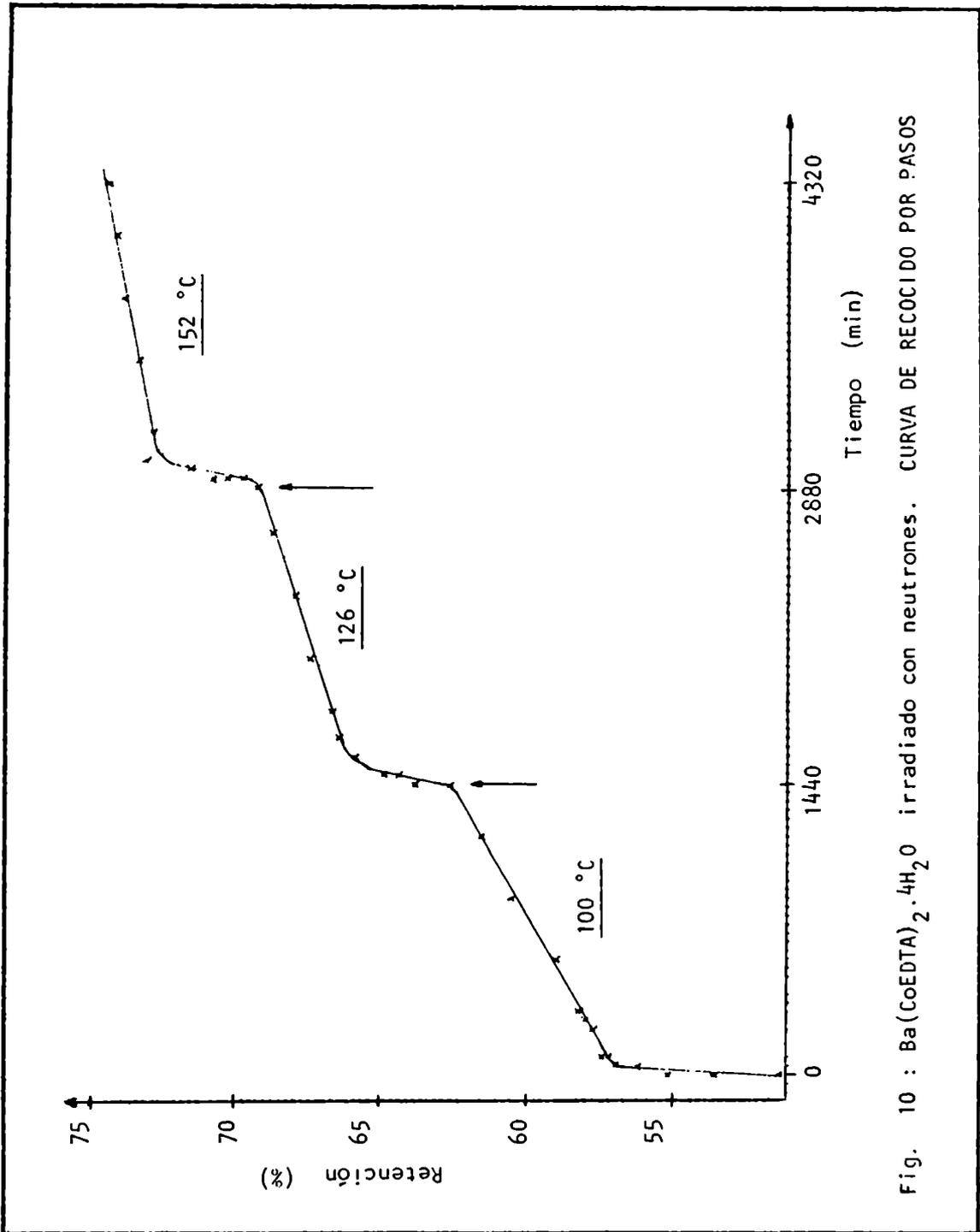


Fig. 10 : $\text{Ba}(\text{CoEDTA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ irradiado con neutrones. CURVA DE RECOCIDO POR PASOS

Con el fin de evaluar si el fenómeno de descomposición térmica observado se debe al tratamiento previo de la muestra, se realizó un recocido isotérmico de una nueva porción de muestra, a 180 °C (o sea, se comenzó directamente el tratamiento a esa temperatura).

En la Tabla 6 se presentan los datos del tratamiento a 180 °C, como última etapa del recocido por pasos , y también los datos obtenidos por tratamiento directo a esa temperatura.

Tabla 6: Resultados obtenidos de los tratamientos térmicos a 180 °C de Ba[CoEDTA]₂.4H₂O , irradiado con n

TIEMPO (min)	RETENCION (%)	
	ULTIMA ETAPA DE RECOCIDO POR PASOS	TRATAMIENTO DIRECTO
30	72,2	72,4
60	70,9	71,3
120	68,8	68,5
360	67,9	67,3
1440	65,2	65,3

En este caso, hay que destacar que las determinaciones estan sujetas a un error grande, debido a que la aparición de el o los productos de descomposición térmica , que se aprecian como una especie de color pardo que no migra durante la electroforesis, hace que la resolución de la muestra irradiada en sus distintos componentes se vea bas -

tante afectada.

La influencia del producto de descomposición térmica sobre la separación de especies se evaluó realizando pruebas "en frío", o sea, sobre sustancia no irradiada ; se calentó una muestra del compuesto, hasta su temperatura de descomposición, pero dejándola un tiempo lo suficiente - mente corto como para que no toda la muestra sufriera este proceso (alrededor de 4 o 5 minutos para una muestra de unos 250 mg). Posteriormente, se procedió a realizar una separación electroforética, apreciándose un producto similar al mencionado anteriormente (que no migra durante la separación); la especie de interés, CoEDTA^- , se logra separar en esas condiciones, pero lo que se aprecia es una considerable variación entre las distancias de migración de la misma especie, aún manteniendo todas las otras condiciones de trabajo constantes. Por eso se afirma que las determinaciones consignadas en la Tabla 6 están sujetas a un error considerablemente mayor que en los casos anteriores, donde no era apreciable una descomposición global de la muestra.

Aún en esas condiciones, puede apreciarse que los resultados obtenidos son coincidentes; tanto para el tratamiento por pasos como para el directo, se verifica una disminución de la retención al aumentar el tiempo de calentamiento a 180 °C, y se obtiene finalmente el mismo valor para el tratamiento durante 24 horas.

Comentado ya con detalle el problema de la descomposición térmica de la muestra, a continuación se expondrán las conclusiones que se derivan de los datos presentados en la Tabla 5 y representados en la Figura 10.

Los resultados obtenidos por procesamiento de los datos se resumen en la Tabla 7.

Tabla 7 : Recocido por pasos de $\text{Ba}[\text{CoEDTA}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
PARAMETROS DETERMINADOS

Retención inicial, $R^0 = 51,3 \%$

Variación de retención a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta R(100^\circ\text{C}) = 11,3 \%$

Variación de retención a $126 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta R(126^\circ\text{C}) = 6,7 \%$

Variación de retención a $152 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta R(152^\circ\text{C}) = 4,8 \%$

Variación de retención total , $\Delta R_T = 22,8 \%$

Constantes de velocidad para las reacciones de recocido:

$$k (100 \text{ }^\circ\text{C}) = (2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k (126 \text{ }^\circ\text{C}) = (1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k (152 \text{ }^\circ\text{C}) = (2,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Energías de activación calculadas:

$$E_1 (100 \text{ } \rightarrow 126 \text{ }^\circ\text{C}) = (1,24 \pm 0,07) \text{ eV}$$

$$E_2 (126 \text{ } \rightarrow 152 \text{ }^\circ\text{C}) = (1,55 \pm 0,05) \text{ eV}$$

Es posible analizar los resultados teniendo en cuenta qué proporción de átomos de retroceso se reincorpora a su lugar original en la red cristalina, para formar la especie original.

Como se ha puntualizado, una ventaja del método de recocido por pasos es que permite apreciar los procesos de recocido individualmente. La situación física que corresponde al sólido irradiado, no recocido, es la siguiente: existen átomos radiactivos en su lugar original en la red del sólido, y otros, que han sufrido también la reacción nuclear (n, γ) , que se encuentran en posiciones normalmente no ocupadas de la red. Estos átomos, por disolución del sólido, aparecerán formando parte de especies radiactivas de composición diferente a la original (en este caso el anión CoEDTA^-), o, dependiendo de su ubicación espacial, serán detectables como átomos de cobalto libres (la especie de retroceso se aprecia entonces como el ión Co^{+2}).

Si la energía entregada al sistema es suficiente, estos átomos pueden volver a su posición en la red. Pero, es de destacar, no todas las posiciones intersticiales son iguales (desde el punto de vista de su capacidad para "mantener" en ellas al átomo de retroceso); así, factores estructurales o que dependen -por ejemplo- de la existencia de otros defectos en el sólido en un sitio particular, podrán determinar el valor de energía requerida para que una "reacción de recocido" tenga lugar.

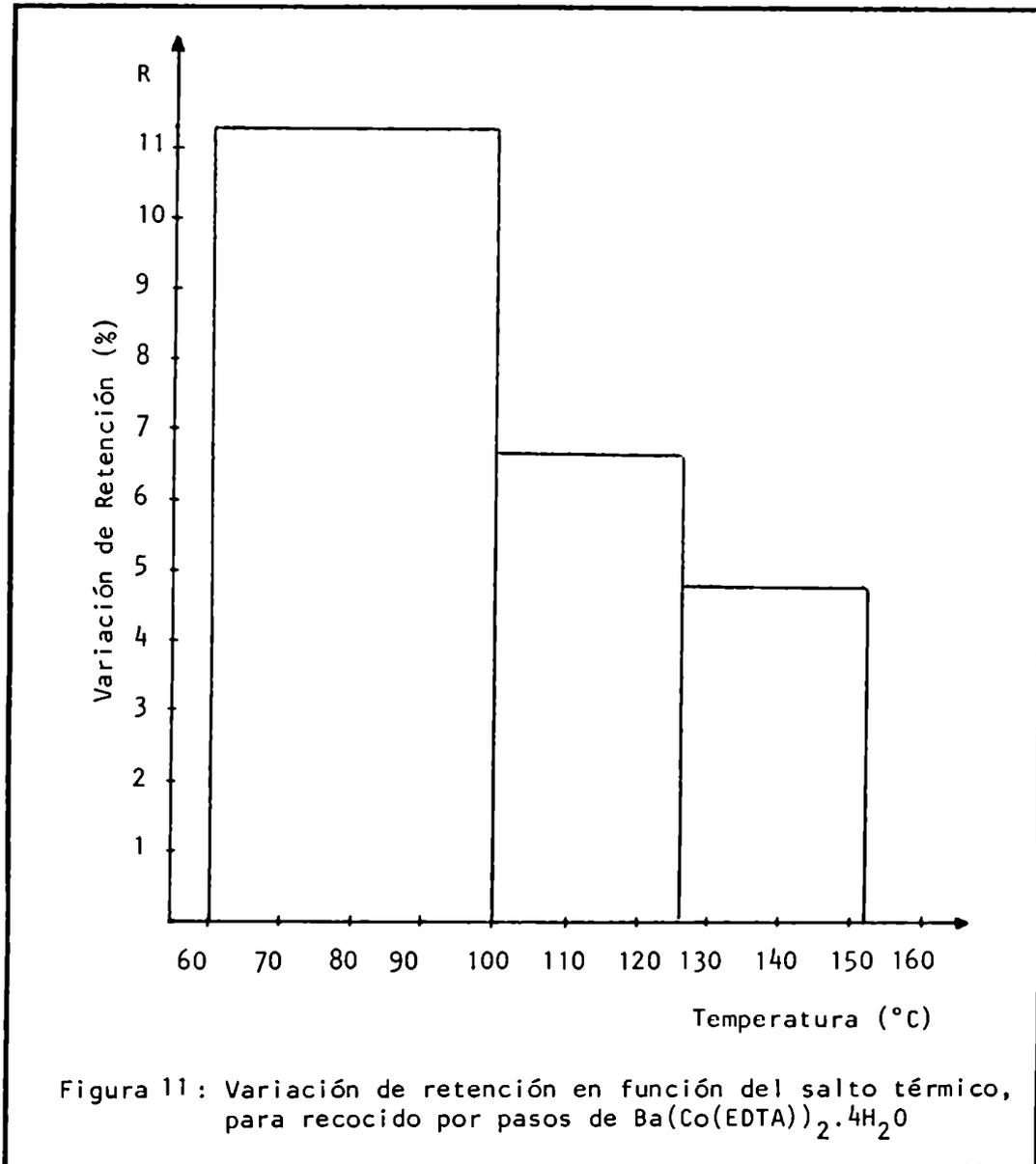
En el caso del compuesto que se está estudiando, se ha podido apreciar que, por efecto de tres diferentes saltos térmicos, la retención se incrementa en un principio bruscamente, y luego se va estabilizando, sin mostrar variaciones importantes hasta que no se cambie la temperatura de tratamiento.

Inicialmente, se obtiene un valor dado de retención ($R^{\circ} = 51,3 \%$) ; esto implica que el 48,7 % de los átomos radiactivos presentes en el sistema son detectados como formando parte de una entidad que no es la original.

La situación ideal estaría dada por la reincorporación de la totalidad de estos átomos a su lugar en la red (esto es ideal porque, por una parte, a temperatura ambiente, existe un equilibrio de defectos intrínsecos en el cristal, y , por otra parte, el sólido ha sido dañado por el proceso de irradiación gamma y neutrónica al que ha sido sometido).

Tenemos entonces, en este caso, un 48,7 % de átomos de retroceso que podrían volver a sus posiciones en el sólido. Tomaremos como parámetro para medir la magnitud de cada uno de los posibles procesos que tienen lugar en el sólido, la variación de retención , ΔR , que se produce para cada salto térmico ensayado; esta es una medida del número de defectos que interaccionan con el medio para producir finalmente, su reinserción en el sistema original.

La Figura 11 es una representación de la varia
ción de retención observada en función del salto térmico en
sayado sobre la muestra.



Como puede apreciarse, ΔR va disminuyendo al au
mentar la temperatura de tratamiento. Esto quiere decir que
existe una mayor proporción de defectos capaces de reaccio-

nar con menor energía (o sea, es mayor el número de reacciones relativamente "fáciles" desde el punto de vista de su requerimiento energético).

La energía media calculada para los procesos que tienen lugar en el intervalo 100 -->126 °C ($\Delta R = 6,7\%$) resulta $(1,24 \pm 0,02)$ eV , mientras que una menor proporción de defectos ($\Delta R = 4,8\%$) es capaz de reaccionar en el intervalo 126 -->152 °C , correspondiendo a estos procesos una energía media de $(1,55 \pm 0,05)$ eV .

Más adelante se discutirán comparativamente estos valores de energía, frente a los obtenidos para los otros compuestos de cobalto estudiados.

V.2 Estudios sobre el compuesto $t\text{-[Co(en)}_2(\text{NO}_2)_2\text{]Cl}$

V.2.1 Especies radiactivas detectadas

La separación de especies generadas por irradiación neutrónica se llevó a cabo realizando la electroforesis a baja tensión, sobre papel, utilizando como electrolito una solución de oxalato de amonio 0,05 M, según el procedimiento desarrollado por Maki (60). Por disolución en esas condiciones, los iones cobalto forman los complejos con oxalato, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{-4}$ y $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$; en el caso del presente estudio, esto permite obtener la especie de retroceso, Co^{+2} , en la forma de un complejo aniónico, lo cual resulta ventajoso para realizar la separación y posterior evaluación cuantitativa de la especie catiónica $t\text{-[Co(en)}_2(\text{NO}_2)_2]^+$ (que constituye la retención).

Trabajando con un gradiente de potencial de 24 V/cm, y un tiempo total de corrida de 50 minutos, puede apreciarse que la migración de la especie $t\text{-[Co(en)}_2(\text{NO}_2)_2]^+$, resulta en una zona centrada a 4,0 cm del punto de siembra; en iguales condiciones, pruebas realizadas con solución de $^{60}\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ mostraron un desplazamiento de 4,5 cm en dirección opuesta a la anterior, y no fue posible detectar actividad en la zona de siembra.

Para la muestra irradiada con neutrones durante 8 minutos, el histograma para la separación se muestra en la Figura 12.

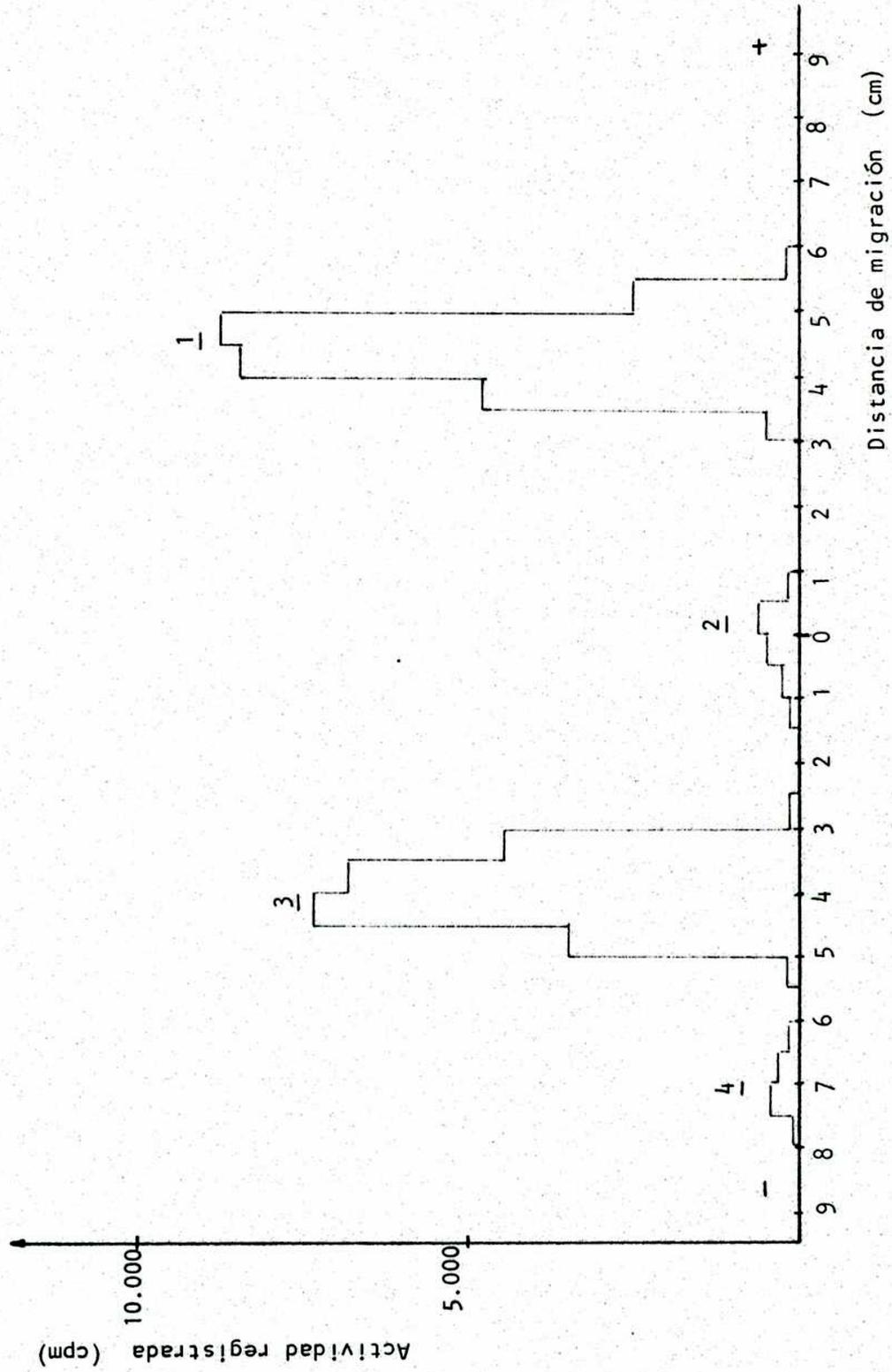


Figura 12: Típico histograma obtenido para la separación electroforética de especies generadas por irradiación neutrónica de $t-(\text{Co(en)}_2(\text{NO}_2)_2)\text{Cl}$

Para un tiempo de irradiación de 8 minutos, los porcentajes de actividad correspondientes a cada una de las especies detectadas, según se aprecia en la Figura 12, son los siguientes:

Especie	Porcentaje	Distancia de migración	Identificación
1	51,2	+ 4,5 cm	Co ⁺²
2	2,6	0 cm	---
3	45,0	- 4,0 cm	t-[Co(en) ₂ (NO ₂) ₂] ⁺
4	1,2	- 7,0 cm	Co(en) ₃ ⁺³

La identificación se efectuó de la siguiente forma:

a) La especie 1 es el complejo de Co⁺² (especie de retroceso) con oxalato, Co(C₂O₄)₃³⁻; su distancia de migración concuerda con la obtenida para la especie ⁶⁰Co⁺², al realizar un histograma para una corrida electroforetica de 0,2 mL de solución de ⁶⁰Co(NO₃)₂, agregada a 1,0 mL de solución de (NH₄)₂C₂O₄ 0,05 M.

La determinación cuantitativa fue corroborada además, utilizando el método de separación por extracción: se disolvió aproximadamente 5 mg de muestra irradiada en agua, y se agregó portador de Co⁺² (solución de nitrato de cobalto(II)), 0,5 mL de piridina (Py) y solución de KSCN 0,1 M; el volumen final de la fase acuosa fue de 5 mL. Esta se agitó con

3,0 mL de cloroformo, para extraer el complejo de cobalto , $\text{CoPy}_4(\text{SCN})_2$. Las mediciones de actividad se realizaron sobre volúmenes iguales de fase orgánica y acuosa, y se corrigieron por diferencia de volumen; el valor de rendimiento (% de cobalto libre) obtenido por este método coincide con el determinado por la técnica de separación electroforética, dentro del error experimental.

b) La especie 2 puede ser considerada, probablemente, como un producto de descomposición de la muestra, que permanece en la zona de siembra (o sea, corresponde a una especie neutra). La posibilidad de que la aparición de actividad en esa zona se deba a una adsorción de la solución sembrada, fue descartada por ensayos efectuados a partir de una solución mezcla de $^{60}\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ y $t\text{-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$. Toda la actividad sembrada fue detectada en la zona correspondiente a la migración de la especie Co^{+2} .

c) La especie 3 corresponde al complejo catiónico de cobalto, $\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2^+$; esto fue corroborado por comparación de las distancias de migración. En las condiciones del ensayo, esta especie radiactiva se encuentra con portador isotópico por lo cual es posible apreciar claramente su desplazamiento.

d) La especie 4 , que corresponde a un porcentaje de la actividad total registrada de sólo el 1,2%, fue identificada

como el complejo Co(en)_3^{+3} . A tal fin, se efectuó la síntesis del complejo según el método propuesto por Work (61); el sólido fue recristalizado e identificado por su espectro de absorción, midiendo la banda característica a 420 nm ($\epsilon=91,5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Se comprobó que la distancia de migración, para una corrida electroforética realizada en las condiciones antes descritas, coincide con la obtenida para la migración de la especie 4 (7,0 cm); además, se realizaron ensayos disolviendo la muestra del sólido irradiado con neutrones, y agregando portador para la especie Co(en)_3^{+3} , corroborándose que la actividad era detectada a la distancia característica.

V.2.2 Otras especies investigadas

Existen en la literatura diversas referencias sobre estudios de irradiación neutrónica de complejos de cobalto (III) con amoníaco, en las cuales se informa sobre la detección de productos radiactivos que consisten, algunas veces, en complejos de cobalto (III) que presentan como ligando el contraión del complejo originalmente irradiado.

Por ejemplo, Saito, Tominaga y Sano (62), han informado la detección de $\text{Co(NH}_3)_5\text{NO}_2^{+2}$, $\text{Co(NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2^+$ y $\text{Co(NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4^-$, en un estudio sobre $[\text{Co(NH}_3)_6](\text{NO}_2)_3$, irradiado con neutrones.

Precisamente para estudiar la posible presencia del contraión del complejo como parte de la esfera de coor-

dinación del átomo de cobalto de retroceso, se trabajó con la especie de interés en la forma de su cloruro, y no como nitrito o nitrato (debido a que el complejo ya contiene grupos NO_2 coordinados).

Se sintetizó el compuesto $t\text{-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, según el método descrito por Bailard (63); este fue recristalizado por disolución en agua a 70°C , y posterior agregado de acetona y enfriamiento a 0°C ; la caracterización del producto se efectuó por la banda típica de su espectro electrónico (618 nm). Una corrida electroforética de una solución de 2mg del compuesto por mL (realizada utilizando como solvente el electrolito de electroforesis, oxalato de amonio 0,05 M), permitió apreciar un desplazamiento sólo ligeramente mayor al de la especie $t\text{-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]^+$ (5,0 cm). Una separación de solución mezcla de ambos complejos permite apreciar su resolución (son claramente identificables por sus colores, amarillo y verde, respectivamente).

Con el objeto de probar si el método separativo permitiría una resolución cuantitativa de los dos complejos, se sintetizaron ambos a partir de soluciones de ^{60}Co , provistas por la Comisión Nacional de Energía Atómica, y fueron purificados y recristalizados hasta obtener actividad específica constante. Luego se procedió a realizar una electroforesis de una solución mezcla; el histograma de actividad registrada en función de distancia de migración presenta dos picos, que corresponden a cada una de las especies.

Si bien esos picos resultan algo superpuestos, son diferenciables; la muestra de $t\text{-[Co(en)}_2\text{(NO}_2\text{)}_2\text{]Cl}$ irradiada, como ya fue mencionado, no presenta un pico de actividad que pudiera deberse al complejo $t\text{-Co(en)}_2\text{Cl}_2^+$.

Como, debido a las velocidades de migración muy próximas que presentan ambas especies, una separación sin agregado de portador corría el riesgo de no poder revelar la presencia del complejo $t\text{-[Co(en)}_2\text{(NO}_2\text{)}_2]^+$, se llevaron a cabo una serie de pruebas agregando portador para esta especie; en estas condiciones, tampoco pudo detectarse actividad, ni siquiera en la forma del pico desdoblado antes mencionado. Debe concluirse entonces que, dentro de los límites del error experimental, la especie $t\text{-[Co(en)}_2\text{(NO}_2\text{)}_2]^+$ no se encuentra presente en la solución de la muestra irradiada.

También se efectuaron ensayos para investigar la presencia de $[\text{Co(en)}_2\text{(NH}_3\text{)Cl}]^{+2}$, cuya aparición podría deberse a cierta descomposición del ligando etilendiamina, unido al hecho de la incorporación de un nuevo ligando (Cl) en la esfera de coordinación del átomo de retroceso.

Se sintetizó el complejo de acuerdo al método propuesto por Werner (64), y se verificó la distancia de migración (6,5 cm), utilizando el compuesto marcado con ^{60}Co .

La muestra irradiada no presenta actividad detectable en la zona correspondiente a esta especie, y una

separación utilizando portador permitió confirmar que este complejo no puede ser considerado un producto presente en el sistema irradiado bajo estudio.

Con respecto al isómero geométrico del compuesto irradiado, $\text{cis}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)]^+$, se llevaron a cabo distintas pruebas para estudiar si aparecía como uno de los productos radiactivos, al disolver el sólido irradiado.

Harbottle (65), en un estudio sobre el sólido $\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{NO}_3)_3$ irradiado con neutrones, informa sobre la separación de **cis** y **trans** $\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_2^+$, mediante la técnica de electroforesis.

La separación de ambos isómeros del compuesto de interés, sobre sólidos no irradiados, no fue satisfactoria (ambas sustancias presentan el mismo aspecto, y no se pudo apreciar una resolución nítida). Ante este hecho, se procedió a sintetizar ambos complejos marcados con ^{60}Co , con el objeto de construir los histogramas típicos para las separaciones electroforéticas; la síntesis del isómero **cis** se efectuó de acuerdo al método descrito en literatura (66) utilizando solución de $^{60}\text{Co}(\text{NO}_3)_2$; el compuesto fue caracterizado por su espectro electrónico (47), detectándose las bandas a 437nm, 326nm y 240 nm; tres recristalizaciones a partir de soluciones de etanol/agua, permitieron obtener actividad específica constante.

La conclusión obtenida para este estudio es que

no se puede llevar a cabo una evaluación precisa , desde el punto de vista cuantitativo, pero sí se puede verificar cualitativamente la presencia de ambas especies, en virtud de la aparición de un pico (de actividad registrada en función de distancia de migración) algo desdoblado.

Los histogramas obtenidos para el compuesto irradiado no presentan esta característica, aún cuando se efectúan ensayos agregando a la solución original portador de la especie $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]^+$ (0,2 mL de solución de concentración 2 mg/mL ; volumen final de la solución = 0,7mL).

Por lo tanto, dentro del margen de error experimental (aproximadamente 1 %), debe informarse que no se detecta la presencia del isómero *cis* , como producto de la irradiación neutrónica de $\text{t-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$.

La preservación de configuración, en el marco de estudios Szilard-Chalmers, ha sido informada por distintos investigadores, tanto en estudios sobre compuestos de cobalto (69-70) como de cromo (67-68) ; en los ejemplos mencionados de compuestos de cobalto, se verifica que el otro isómero se encuentra presente en porcentajes que oscilan entre 0,2% y 1,5% de la actividad total registrada.

Sintetizando la información presentada, las especies investigadas y el porcentaje del total de actividad de ^{60}Co registrada en cada una de ellas, para irradiación de 8 minutos del sólido $\text{t-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ son:

t-[Co(en) ₂ (NO ₂) ₂] ⁺	45,0 %
cis-[Co(en) ₂ (NO ₂) ₂] ⁺	< 1,0 % (posible)
[Co(en) ₃] ⁺³	1,2 %
t-[Co(en) ₂ Cl ₂] ⁺	no detectado
[Co(en) ₂ (NH ₃)Cl] ⁺²	no detectado
Co ⁺²	53,8 %

V.2.3 Tiempo de irradiación

A fin de evaluar el efecto de la irradiación en reactor, se llevaron a cabo irradiaciones de 8 horas, 30 minutos y 8 minutos (manteniendo constantes todas las demás condiciones).

En el caso de 8 horas de irradiación, el producto muestra un cierto grado de descomposición: el sólido irradiado presenta un color amarillo más oscuro que el original. La electroforesis permitió separar la especie de interés, t-[Co(en)₂(NO₂)₂]⁺, de la especie cobalto de retroceso y del producto de descomposición (que prácticamente permanece en la zona de siembra). Sin embargo, no se trabajó en tratamientos de recocido por considerarse que la descomposición que había sufrido la muestra haría que los resultados no fueran representativos de lo que ocurriría en el sólido original, no descompuesto.

Una irradiación posterior, de 30 minutos, permitió obtener el compuesto sin descomposición aparente, hallándose los histogramas típicos para las separaciones, co-

mo el presentado en la Figura 12. La retención determinada fue de 75,0 % ; las pruebas preliminares de recocido isotérmico demostraron que ese proceso se produce en forma apreciable, pero que se verifica una descomposición térmica por tratamientos prolongados, a temperaturas menores que la indicada por los estudios termogravimétricos previos (que, como fue informado, es de 210 °C).

Por irradiación de 8 minutos de duración se obtiene una retención de 45,0 % , lo que implica que se verifica, como en el caso del compuesto anteriormente analizado, un recocido debido a la radiación gamma que recibe la muestra en el reactor nuclear, durante la irradiación neutrónica.

V.2.4 Recocido isotérmico por pasos

Por tratamiento térmico de las muestras irradiadas, se aprecia un aumento de la retención, a expensas de la fracción de $^{60}\text{Co}^{+2}$, que constituye el rendimiento . Este hecho se verifica durante todo el desarrollo del recocido , en el intervalo en el cual no es posible apreciar descomposición térmica del compuesto. Los valores porcentuales correspondientes a la especie neutra detectada, y al complejo $[\text{Co}(\text{en})_3]^{+3}$, permanecen prácticamente constantes durante el tratamiento.

Este comportamiento ha sido observado en diferentes sistemas; se ha apreciado además que las reacciones

de recocido están específicamente dirigidas a la re-formación del isómero (óptico o geométrico) original, aún cuando el otro isómero se haya detectado en la muestra irradiada (69-70-71-72).

Por ejemplo, Rauscher (73) halló que por tratamiento isotérmico a 100 °C de $t\text{-[Co(en)}_2\text{Cl}_2\text{]NO}_3$, el porcentaje del isómero **trans** se incrementa considerablemente, de 7,3 % a 48,0 %, mientras que el isómero **cis** mantiene casi constante su proporción (0,2 % - 0,1 %).

En el marco del presente estudio, ya se ha informado sobre la no detección de cantidades apreciables del isómero geométrico del compuesto irradiado; aún teniendo en cuenta el error experimental, y en vista de las evidencias presentadas por varios investigadores, puede afirmarse que los valores obtenidos para el recocido por pasos corresponden efectivamente a una transformación que implica la reformación de $t\text{-[Co(en)}_2\text{(NO}_2\text{)}_2\text{]}^+$ a partir de cobalto de retroceso (que se detecta en solución como Co^{+2}), sin intervención de la especie $\text{cis-[Co(en)}_2\text{(NO}_2\text{)}_2\text{]}^+$.

En la Tabla 8 se presentan los resultados del porcentaje de cada una de las especies detectadas, para algunos puntos del tratamiento de recocido por pasos.

Tabla 8: Variación por recocido en el porcentaje de especies detectadas en $t\text{-[Co(en)}_2\text{(NO}_2\text{)}_2\text{]Cl}$, irradiado con neutrones

Tratamiento de recocido	$t\text{-[Co(en)}_2\text{(NO}_2\text{)}_2\text{]}^+$	producto neutro	Co^{+2}	Co(en)_3^{+3}
ninguno	45,0 %	2,6 %	51,2 %	1,2 %
2 h a 80 °C	49,8 %	2,3 %	46,6 %	1,3 %
1 d a 100 °C	56,0 %	2,5 %	40,4 %	1,1 %
1 d a 130 °C	65,5 %	3,0 %	30,6 %	0,9 %

Como puede apreciarse, se verifica una drástica disminución de la especie Co^{+2} , y un aumento en la retención.

En su estudio sobre cis y trans $[\text{Co(en)}_2\text{(Cl)}_2]$ en forma de nitrato, Wolf (72) obtiene resultados similares a los del presente trabajo; analizando la variación de cuatro especies: las formas cis y trans del compuesto irradiado, un producto no identificado, y la especie cobalto de retroceso, llega a la conclusión que, para la relativamente pequeña energía de retroceso disipada por los átomos de ^{60}Co en la red, el daño ocasionado no es suficiente para provocar un intercambio drástico de ligandos, y prácticamente sólo la sustancia original es re-formada a lo largo del recocido. Si bien en el artículo citado se presentan curvas de recocido isotérmico a 100 °C, no se informan otros parámetros de las reacciones de recocido, como para efectuar una comparación.

Los valores de retención obtenidos para el recocido isotérmico por pasos se presentan en la Tabla 9.

Como puede apreciarse al analizar los valores, entre 80 °C y 100 °C no se verifican drásticas variaciones en la velocidad de recocido.

Un tratamiento que se comenzó directamente a la temperatura de 100 °C, permitió apreciar un importante aumento en la retención, para el primer período de calentamiento, observándose que, posteriormente, los valores se estabilizaban, para llegar a los mismos informados en la Tabla 9 para 24 horas de tratamiento a 100 °C.

Sin embargo, ensayos posteriores mostraron que era posible apreciar una brusca variación en la velocidad de recocido por tratamiento a 80 °C, y que luego, esto no ocurría si se variaba la temperatura a 100 °C ; o sea, por variación de la temperatura se mantienen los valores de retención en la zona de meseta o "plateau" de la curva de recocido.

Se decidió realizar el recocido por pasos empezando con la temperatura de 80 °C, y, en este caso, se siguió con el tratamiento a 100 °C para ilustrar el efecto comentado, aún cuando a esa temperatura no se produce un nuevo "salto" en los valores de retención.

La Figura 13 es la representación de la curva de recocido obtenida.

Tabla 9 : Resultados obtenidos para el recocido isotérmico por pasos de $t\text{-[Co(en)}_2\text{(NO)}_2\text{]}_2\text{Cl}$ irradiado con neutrones.

Temp. (°C)	Tiempo (min.)	Retención (% de $^{60}\text{Co(en)}_2\text{(NO)}_2^+$)
80	0	45.0
	15	45.8
	30	46.7
	45	47.6
	60	48.2
	90	49.7
	120	49.8
	240	50.1
	330	50.2
	600	51.1
	1200	52.5
	1380	53.0
	100	30
60		53.3
90		53.4
120		53.5
240		53.7
360		54.2
600		54.5
1200		56.2
1470		57.0
130	15	57.8
	30	58.9
	45	59.8
	60	60.7
	90	62.2
	120	62.3
	300	62.7
	600	63.3
	1200	64.9
	1440	65.5

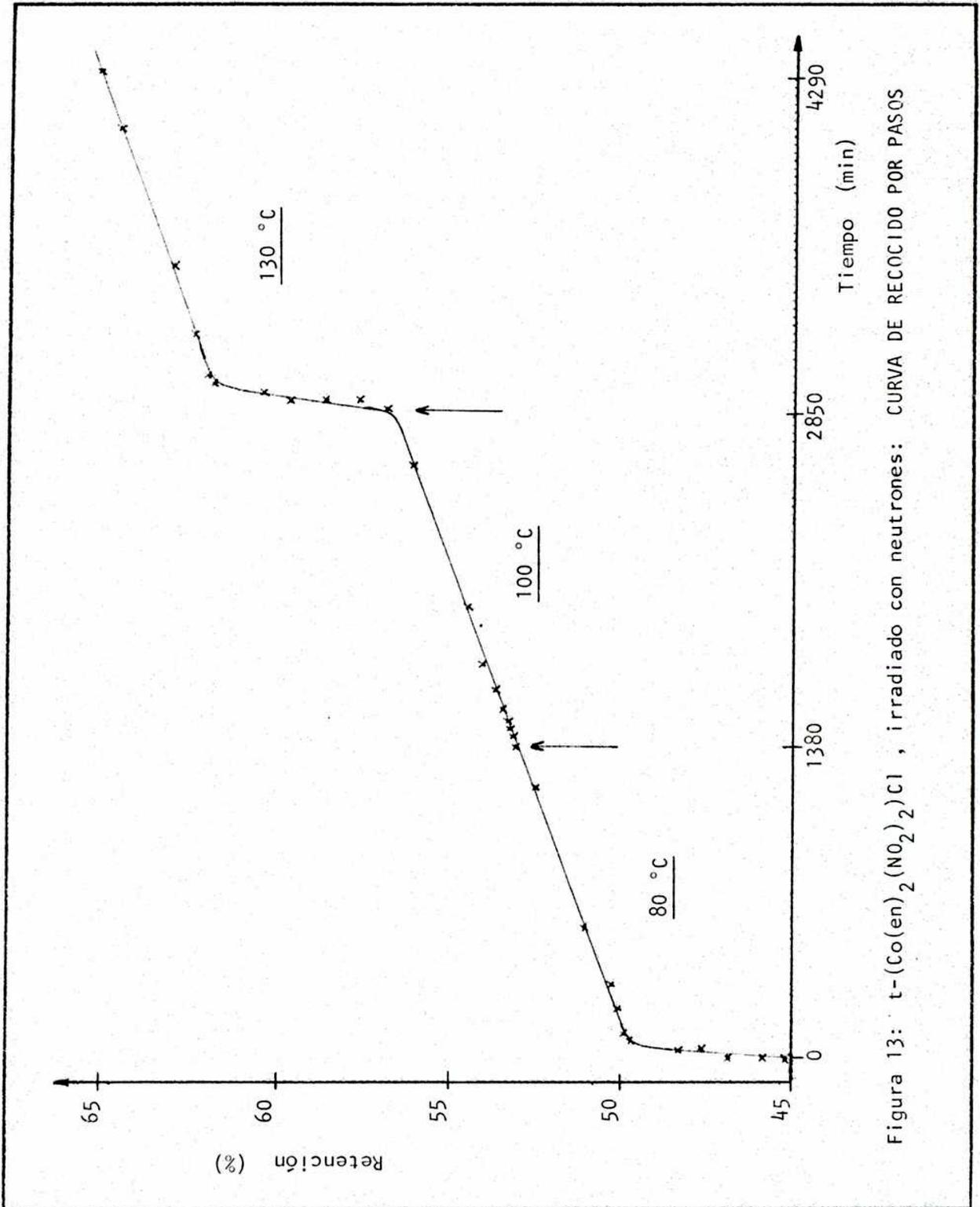


Figura 13: $t\text{-(Co(en)}_2\text{(NO}_2)_2\text{)Cl}$, irradiado con neutrones: CURVA DE RECOCIDO POR PASOS

A temperaturas superiores a 130 °C (que es la correspondiente a la última etapa del recocido por pasos) , se verifica una descomposición térmica del compuesto. El fenómeno ocurre, tal como se pudo apreciar en el compuesto de cobalto $Ba[CoEDTA]_2 \cdot 4H_2O$, tanto si se realiza un nuevo paso de recocido, como si se comienza un tratamiento directamente a alta temperatura. En el caso de este compuesto, la descomposición se verifica para 160 °C, cuando la temperatura normal para dicho proceso es 210 °C.

En la Tabla 10 se presentan los resultados obtenidos por procesamiento de los datos.

Tabla 10 : Recocido por pasos de $t-[Co(en)_2(NO_2)_2]Cl$

PARAMETROS DETERMINADOS

Retención inicial, $R^0 = 45,0 \%$

Variación de retención a 80 °C , $\Delta R(80^\circ C) = 8,0 \%$

Variación de retención a 100 °C , $\Delta R(100^\circ C) = 4,0 \%$

Variación de retención a 130 °C , $\Delta R(130^\circ C) = 8,5 \%$

Variación de retención total , $R_T = 20,5 \%$

Constantes de velocidad para las reacciones de recocido:

$$k (80 \text{ }^\circ C) = (1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k (130 \text{ }^\circ C) = (1,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Energía de activación calculada:

$$E_1 (100 \text{ } \rightarrow \text{ } 130 \text{ }^\circ C) = (1,35 \pm 0,02) \text{ eV}$$

Con respecto a los resultados obtenidos, puede apreciarse un valor relativamente alto para la retención inicial (45,0 %). Este valor está relacionado no sólo con el fenómeno nuclear en sí, sino con procesos de recocido a la temperatura de irradiación, y por efecto de la dosis gamma recibida por la muestra durante su exposición en el reactor nuclear.

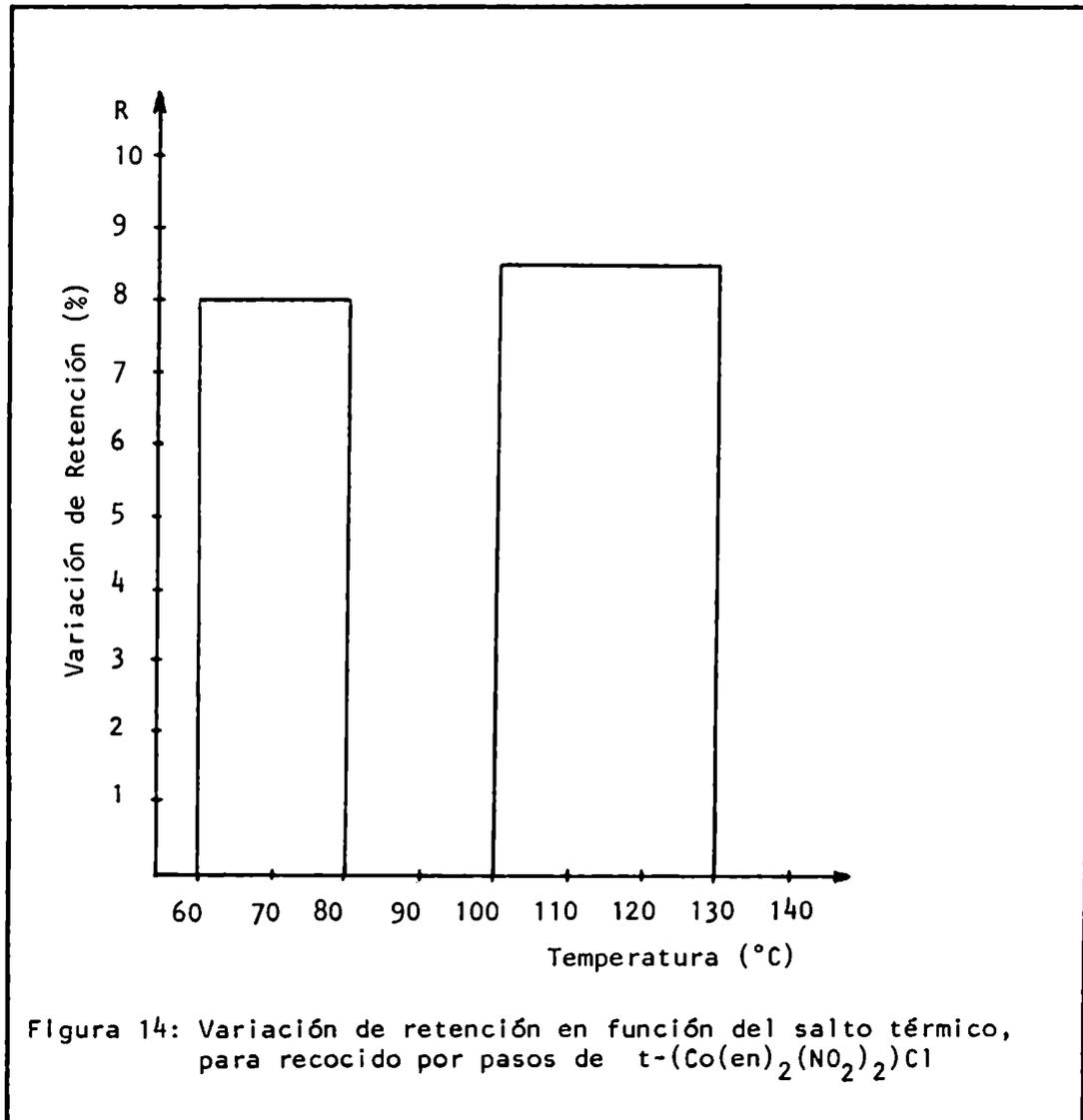
Como ya se ha comentado, el número de defectos recocidos es proporcional a la magnitud ΔR . Si se representa ΔR en función de los saltos térmicos a los que fue sometida la muestra, comenzando a la temperatura de irradiación (60 °C), se obtiene el gráfico presentado en la Figura 14.

En él puede apreciarse que prácticamente la misma proporción de defectos reacciona en los intervalos 60°C-80°C y 100°C-130°C (8,0% y 8,5% respectivamente); cabe aclarar que para el intervalo 80°C-100°C no se verifican variaciones de retención superiores a la que corresponde a la meseta de la curva de recocido para 80 °C , y por esa razón no se incluye en el gráfico.

Para este compuesto, los procesos de recocido que se verifican a 80 °C y a 130 °C pueden caracterizarse mediante constantes de velocidad (para reacción de primer orden), que resultan prácticamente iguales, dentro del error experimental.

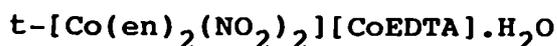
Sin embargo, es evidente que se trata de fenó-

menos distintos, ya que sólo una parte de los defectos es capaz de reaccionar a menor temperatura, mientras que la otra sólo lo hace a una temperatura 50 °C mayor.



Se ha podido determinar además la energía media para los procesos de recocido en el intervalo 100/130°C que resulta ser de $1,35 \pm 0,02$ eV.

V.3 Estudios sobre el compuesto



V.3.1 Especies radiactivas detectadas

En este compuesto, la detección de especies que aparecen por disolución del sólido irradiado, y su evaluación cuantitativa, resultó bastante difícil, ya que es necesario, mínimamente, y a los efectos de evaluar la retención en cada complejo, separar las especies catiónica $Co(en)_2(NO_2)_2^+$ y aniónica $CoEDTA^-$, y la especie cobalto de retroceso.

Los ensayos para la separación electroforética del compuesto no irradiado, se realizaron en los dos electrolitos elegidos anteriormente para la evaluación de especies en los sólidos que contienen los complejos simples (la solución reguladora de pH compuesta por ácido acético y acetato de sodio 0,05 M, y la solución de oxalato de amonio, 0,05 M). Estos ensayos mostraron que las especies catiónica y aniónica presentaban una distancia característica de migración, que resultaba igual a la obtenida al estudiar los compuestos simples.

Se ensayó a continuación una separación de soluciones obtenidas mezclando solución del sólido no irradiado, y solución de $Co(NO_3)_2$; se llevaron a cabo varias series de pruebas, en los dos electrolitos mencionados, revelando químicamente la especie Co^{+2} (por exposición a vapo-

res de H_2S). Las pruebas no resultaron exitosas, ya que no se pudo apreciar una correcta separación.

Ya que se había corroborado que las distancias de migración para $CoEDTA^-$ y $t-[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$ eran coincidentes, tanto si éstas formaban parte de los sólidos que contenían sólo uno de los complejos, como cuando constituían el compuesto doble, se planificó una serie de experiencias para separar estos iones, a partir de compuestos marcados con ^{60}Co ; los complejos marcados fueron sintetizados utilizando solución de $^{60}Co(NO_3)_2$, y se prepararon soluciones mezcla. De esta forma, y construyendo los correspondientes histogramas por medición de actividad a lo largo de las tiras de papel, podría decidirse si era factible una evaluación cuantitativa de cada especie.

Separaciones utilizando como electrolito una solución 0,05 M en ácido acético y 0,05 M en acetato de sodio, realizadas operando con una tensión aplicada de 22 V/cm, y un tiempo total de desarrollo de 70 minutos, permitieron apreciar las siguientes distancias promedio de migración:

$CoEDTA^-$	5,0 cm
$t-[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$	4,5 cm
Co^{+2}	5,5 cm

Si bien es posible apreciar cualitativamente una separación de las especies catiónicas, la evaluación cuantitativa no resultó lo suficientemente reproducible como pa

ra asegurar correctos valores de retención a lo largo del recocido por pasos (debido fundamentalmente a la superposición de las "colas" en las corridas de cada catión).

Otra serie de ensayos electroforéticos, utilizando como electrolito solución 0,05 M de oxalato de amonio, permitió apreciar las siguientes distancias promedio de migración, para corridas de 60 minutos, con un gradiente aplicado de 22 V/cm:

CoEDTA ⁻	5,0 cm
t-[Co(en) ₂ (NO ₂) ₂] ⁺	4,0 cm
[Co(C ₂ O ₄) ₃] ⁻⁴	4,5 cm

Como en los ensayos anteriores, no fue posible evaluar cuantitativamente, de forma reproducible, las especies aniónicas presentes.

Ante esta situación, se decidió realizar un doble análisis de las muestras irradiadas, a lo largo del tratamiento de recocido por pasos: se tomaron dos porciones de muestra sólida, y , por disolución en el sistema ácido acético/acetato de sodio, se procedió a evaluar la retención en CoEDTA⁻ ; por otra parte, la segunda porción de muestra se disolvió en oxalato de amonio 0,05 M, y así se pudo evaluar la retención en el otro complejo de cobalto.

En la Figura 15 se presenta un histograma típico de separación, en ácido acético/acetato de sodio.

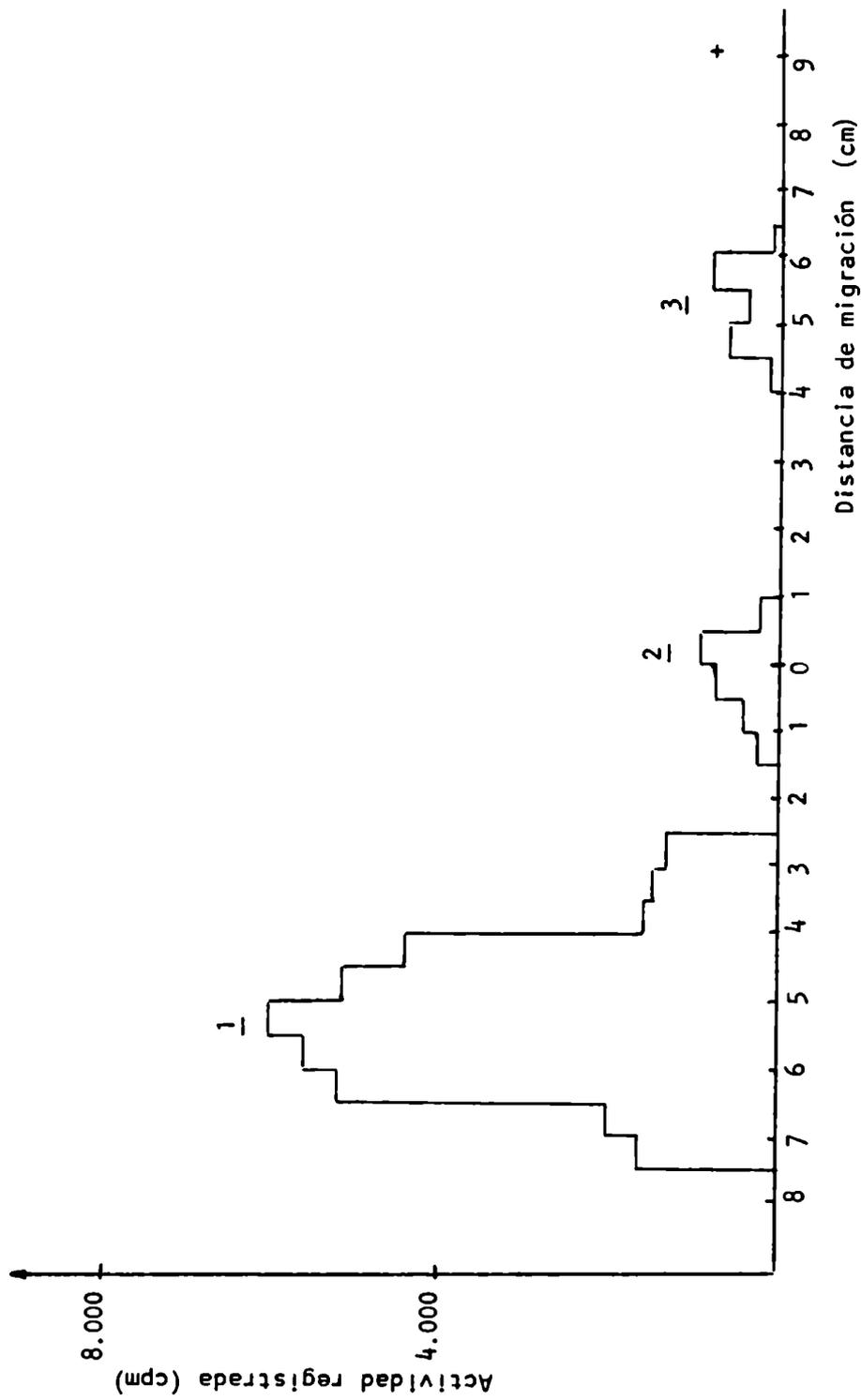


Figura 15: Típico histograma obtenido para la separación electroforética de especies generadas por irradiación neutrónica de t-(Co(en)₂(NO₂)₂)(CoEDTA).H₂O - Electrolito: ácido acético/acetado de sodio, 0,05 M.

La zona marcada 1 en la figura, corresponde a las especies catiónicas $t\text{-[Co(en)}_2(\text{NO}_2)_2]^+$ y Co^{+2} , que no se resuelven.

El pico denominado 2 está compuesto por especies neutras, que, según se ha analizado anteriormente para el caso de los sólidos simples, pueden deberse a compuestos de ^{60}Co de composición intermedia entre las especies originales y la que se detecta como $^{60}\text{Co}^{+2}$ por disolución, y a productos de descomposición del sólido irradiado.

La zona marcada 3 corresponde a la retención en CoEDTA^- . Se aprecia la presencia de un pico desdoblado, efecto que ha sido discutido previamente, en el análisis de especies generadas por irradiación de $\text{Ba[CoEDTA]}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

En la Figura 16 se representa el típico histograma obtenido para la electroforesis de $t\text{-[Co(en)}_2(\text{NO}_2)_2][\text{CoEDTA}]\cdot\text{H}_2\text{O}$, irradiado con neutrones, disuelto en oxalato de amonio 0,05 M.

En este caso, 1 corresponde a la especie catiónica $t\text{-[Co(en)}_2(\text{NO}_2)_2]^+$, y su porcentaje del total de actividad registrada representa la retención en dicha especie.

La zona 2 está constituida por las especies neutras antes mencionadas; el pico marcado 3 está compuesto por los aniones CoEDTA^- y $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{-4}$, que no se separan correctamente como para poder asegurar una confiable evaluación cuantitativa de cada uno.

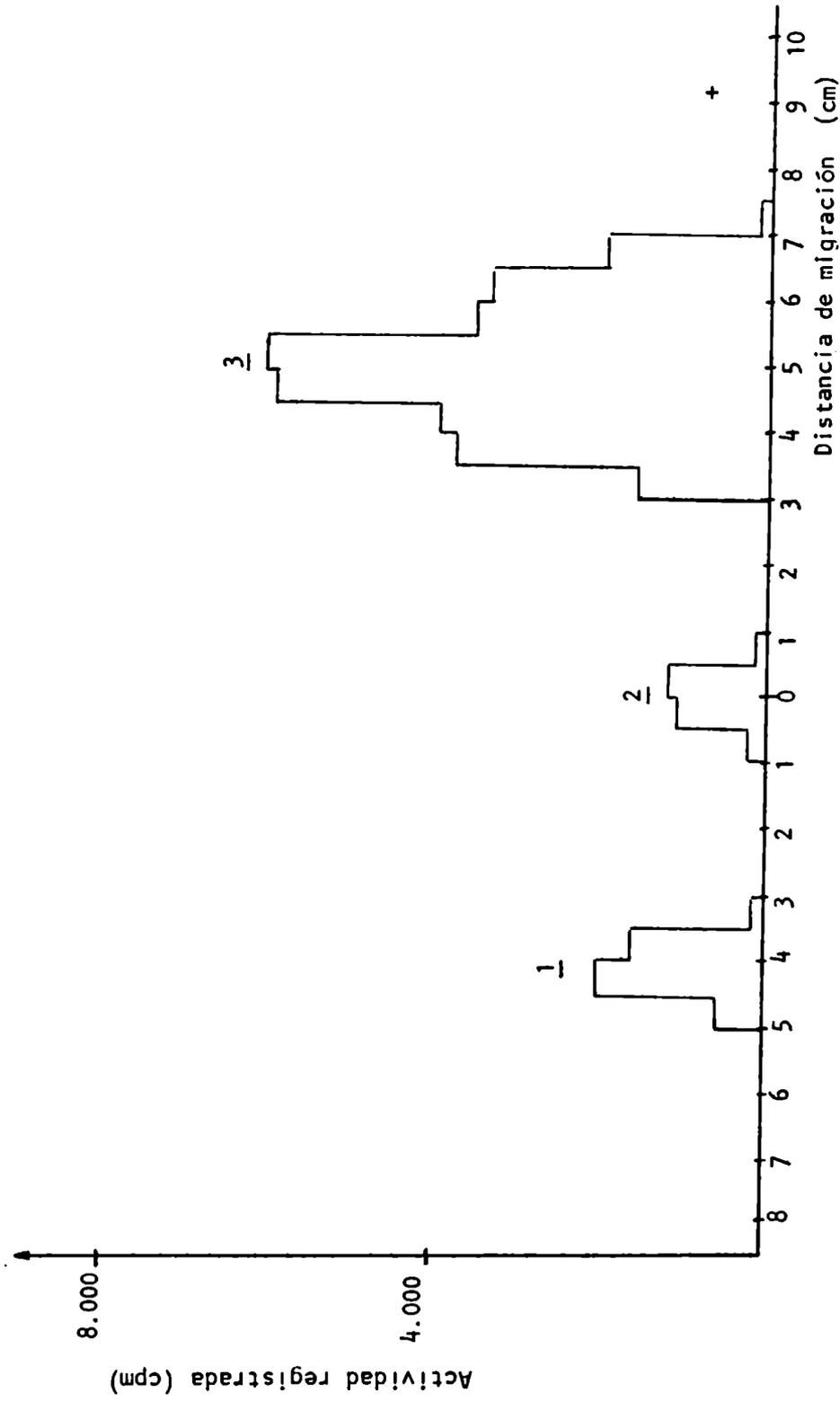


Figura 16 : Típico histograma obtenido para la separación electroforética de especies generadas por irradiación neutrónica de t- (Co(en)₂(NO₂)₂)(CoEDTA).H₂O - Electrolyto: oxalato de amonio 0,05 M .

Para una irradiación de 8 minutos, las especies detectadas, y su porcentaje del total de actividad registrada, son los siguientes:

CoEDTA ⁻	4,1 %
t[Co(en) ₂ (NO ₂) ₂] ⁺	11,1 %
especies neutras	6,8 %
Co ⁺²	78,0 %

Es de destacar que, a diferencia de lo observado en el caso del compuesto γ -[Co(en)₂(NO₂)₂]Cl, no se detectó la presencia de ⁶⁰Co(en)₃⁺³, aún cuando se efectuó una serie de separaciones electroforéticas agregando a la solución del compuesto irradiado portador del complejo mencionado.

V.3.2 Tiempo de irradiación

Se llevaron a cabo irradiaciones de 8 horas, y de 8 minutos de duración.

Por irradiación de 8 horas, se obtuvo el producto radiactivo, sin descomposición global apreciable. El análisis de las especies radiactivas presentes, permitió obtener histogramas como los representados en las Figuras 15 y 16.

El rendimiento (% de cobalto libre) obtenido fue de 43,6 % , y por tratamiento prolongado a 120 °C (138 horas), este valor disminuye a 36,6 %.

Esta irradiación previa permitió constatar la ausencia de procesos globales de descomposición, y que se verifica un recocido durante el proceso de irradiación en reactor.

V.3.3 Recocido isotérmico por pasos

Como en el caso de los dos compuestos de cobalto anteriormente estudiados, el recocido por pasos se efectuó sobre muestra irradiada 8 minutos (en condiciones similares a las anteriores).

Para este compuesto, se analizaron por separado las variaciones de retención en cada uno de los complejos ; se trató de evaluar no sólo qué porcentaje de la especie cobalto de retroceso se reincorpora a la red cristalina, sino a qué sitio de ella (o sea, se planificó el trabajo con el objeto de investigar si las disminuciones en el rendimiento -que es un valor único para el sistema- se reflejan en un aumento de la retención en uno u otro de los complejos , o quizás en ambos).

Las determinaciones se realizaron en paralelo : una vez que cada muestra se retiraba de la estufa, se dividía en dos porciones, y éstas se disolvían en uno de los electrolitos ya mencionados; inmediatamente, se sembraban y se llevaban a cabo las separaciones. Para ello, se disponía de dos cubas electroforéticas, conectadas en paralelo a la misma fuente de tensión.

Este sistema se eligió porque así el tiempo que media entre la toma de muestra y el análisis, resulta prácticamente el mismo, para la determinación de la retención en los dos casos estudiados.

Las temperaturas ensayadas fueron, para ambos complejos , 90 °C , 105 °C , 130 °C y 160 °C . Para el caso del estudio de la retención en la especie catiónica, $t-[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$, se determinaron también las variaciones en retención por tratamiento térmico a 72 °C . Esto se realizó debido a que, en el sólido simple estudiado anteriormente, se había verificado un recocido apreciable a temperaturas menores que 90 °C, y por lo tanto se trató de investigar si algún proceso similar ocurría en el caso del compuesto doble.

En la Tabla 11 se presentan los resultados obtenidos para la retención, tanto en la forma catiónica como en la aniónica, para todas las temperaturas ensayadas, en función del tiempo de calentamiento.

Tabla 11 : Resultados obtenidos para el recocido isotérmico por pasos de $t\text{-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2][\text{CoEDTA}]\cdot\text{H}_2\text{O}$, irradiado con neutrones.

Temp. (°C)	Tiempo (min.)	Retención (% $^{60}\text{CoEDTA}^-$)	Retención (% $^{60}\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2^+$)
72	0	----	11.1
	60	----	11.1
	120	----	11.1
	240	----	11.2
	300	----	11.4
	900	----	12.0
	1440	----	12.5
90	0	4.1	----
	60	4.2	----
	90	----	12.6
	120	4.2	12.7
	180	----	12.7
	240	4.3	12.6
	300	----	12.8
	600	4.7	13.2
	1200	5.1	14.0
1410	5.3	14.0	
105	60	5.4	14.0
	120	----	14.1
	180	----	14.3
	240	5.5	14.2
	300	5.5	----
	360	----	14.5
	600	5.9	14.9
	900	6.0	15.0
	1200	6.3	----
1410	6.4	15.1	
130	15	----	15.0
	30	----	15.2
	45	----	15.4
	60	6.5	15.7
	90	----	16.2
	120	----	16.4
	240	6.6	16.6
	300	6.7	17.0
	390	----	16.9
	600	7.0	17.3
	900	7.3	18.0
	1200	7.4	18.3
	1440	7.6	18.7

Tabla 11 : Continuación

Temp. (°C)	Tiempo (min.)	Retención (% $^{60}\text{CoEDTA}^-$)	Retención (% $^{60}\text{Co(en)}_2(\text{NO}_2)_2^+$)
160	15	8.2	20.0
	30	9.0	21.2
	45	9.1	21.7
	60	9.6	22.6
	90	10.3	24.0
	120	10.2	24.0
	240	11.0	24.1
	270	11.6	----
	300	----	24.2
	330	12.0	24.2
	600	12.3	24.5
	900	12.3	24.8
	1200	13.6	25.0
	1440	14.1	25.2

La Figura 17 es la representación de las curvas de recocido por pasos correspondientes.

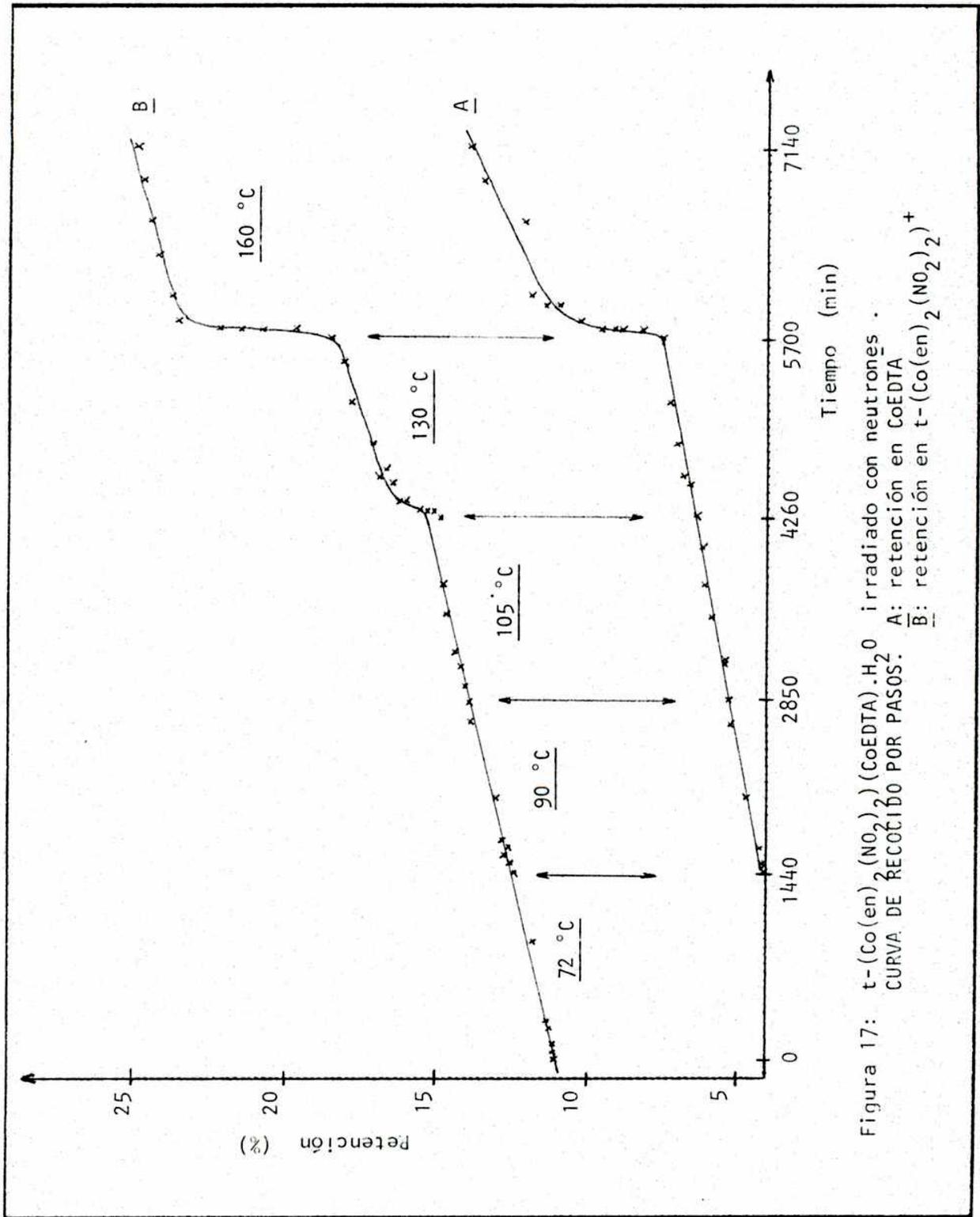


Figura 17: $t-(\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2)(\text{CoEDTA})\cdot\text{H}_2\text{O}$ irradiado con neutrones.
CURVA DE RECÓCIDO POR PASOS: A: retención en CoEDTA
B: retención en $t-(\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2)^+$

Para la retención en CoEDTA^- puede apreciarse que no se observan variaciones significativas en la velocidad de recocido para las tres primeras temperaturas ensayadas, pero sí por tratamiento a 160 °C.

Si se realiza un recocido térmico comenzando directamente a 160 °C, los resultados son coincidentes con los obtenidos a partir del recocido por pasos: se verifica un aumento significativo en la retención, para el primer período de calentamiento, y los valores se estabilizan posteriormente, para llegar a una retención de 14,0 % para 24 horas de tratamiento a 160 °C.

Los resultados obtenidos por procesamiento de los datos se resumen en la Tabla 12.

Tabla 12 : Recocido por pasos de $t\text{-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2][\text{CoEDTA}]\text{H}_2\text{O}$

PARAMETROS DETERMINADOS Especie: CoEDTA

Retención inicial, $R^0 = 4,1 \%$

Variación de retención a 90 °C , $\Delta R(90^\circ\text{C}) = 1,2 \%$

Variación de retención a 105 °C , $\Delta R(105^\circ\text{C}) = 1,0 \%$

Variación de retención a 130 °C , $\Delta R(130^\circ\text{C}) = 1,2 \%$

Variación de retención a 160 °C , $\Delta R(160^\circ\text{C}) = 6,5 \%$

Variación de retención total , $\Delta R_T = 10,0 \%$

Constante de velocidad para la reacción de recocido:

$$k(160^\circ\text{C}) = (9,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Energía de activación calculada:

$$E_1(130 \rightarrow 160^\circ\text{C}) = (1,78 \pm 0,05) \text{ eV}$$

El análisis de la retención en $t\text{-Co(en)}_2(\text{NO}_2)_2^+$ demuestra que no hay variaciones significativas en la velocidad de recocido para los tratamientos a 72 °C, 90 °C y 105 °C. Cuando luego se prosigue a la temperatura de 130°C, es posible apreciar una pequeña variación en la velocidad de recocido; esto se refleja en un cambio en la retención de 1,2 % , por tratamiento a dicha temperatura durante 90 minutos (lo cual es un valor grande, si se considera, por ejemplo, que para obtener ese mismo cambio en retención por calentamiento a 105 °C , es necesario un período de 24 horas). Si bien se ha calculado a partir de esos datos un valor de energía de activación, es de destacar que la variación de retención es pequeña, comparada con todos los otros casos estudiados en el presente trabajo.

Los resultados obtenidos por procesamiento de los datos se resumen en la Tabla 13.

Tabla 13 : Recocido por pasos de $t\text{-[Co(en)}_2(\text{NO}_2)_2][\text{CoEDTA}].\text{H}_2\text{O}$

<u>PARAMETROS DETERMINADOS</u>	<u>Especie: $t\text{-Co(en)}_2(\text{NO}_2)_2^+$</u>
Retención inicial, R°	= 11,1 %
Variación de retención a 72 °C, $\Delta R(72^\circ\text{C})$	= 1,4 %
Variación de retención a 90 °C, $\Delta R(90^\circ\text{C})$	= 1,5 %
Variación de retención a 105 °C, $\Delta R(105^\circ\text{C})$	= 1,1 %
Variación de retención a 130 °C, $\Delta R(130^\circ\text{C})$	= 3,6 %
Variación de retención a 160 °C, $\Delta R(160^\circ\text{C})$	= 6,5 %
Variación de retención total, ΔR_T	= 14,1 %

Tabla 13 : Continuación

Constantes de velocidad para las reacciones de recocido:

$$k (130 \text{ } ^\circ\text{C}) = (6 \pm 2) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k (160 \text{ } ^\circ\text{C}) = (3,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Energías de activación calculadas:

$$E_1 (105 \text{ } \rightarrow 130 \text{ } ^\circ\text{C}) = (1,2 \pm 0,2) \text{ eV}$$

$$E_2 (130 \text{ } \rightarrow 160 \text{ } ^\circ\text{C}) = (1,73 \pm 0,06) \text{ eV}$$

Puede apreciarse el error comparativamente grande que se obtiene para los valores calculados por tratamiento térmico a 130 °C. Las razones han sido expuestas anteriormente.

El sólido resulta térmicamente estable hasta la última temperatura de recocido ensayada (160 °C) , pero por tratamientos a 178 °C se puede apreciar una descomposición térmica: los valores de retención, en ambas especies , disminuyen al aumentar el tiempo de calentamiento, y se puede observar un aumento considerable en el porcentaje de actividad correspondiente a los productos radiactivos neutros .

En este caso, las separaciones electroforéticas resultan mas difíciles: como se ha comentado en el caso del compuesto $\text{Ba}[\text{CoEDTA}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, los valores de retención determinados están afectados por un error considerablemente mayor que en los casos anteriores.

En la Tabla 14 se presentan los valores de retención obtenidos por tratamiento a 178 °C.

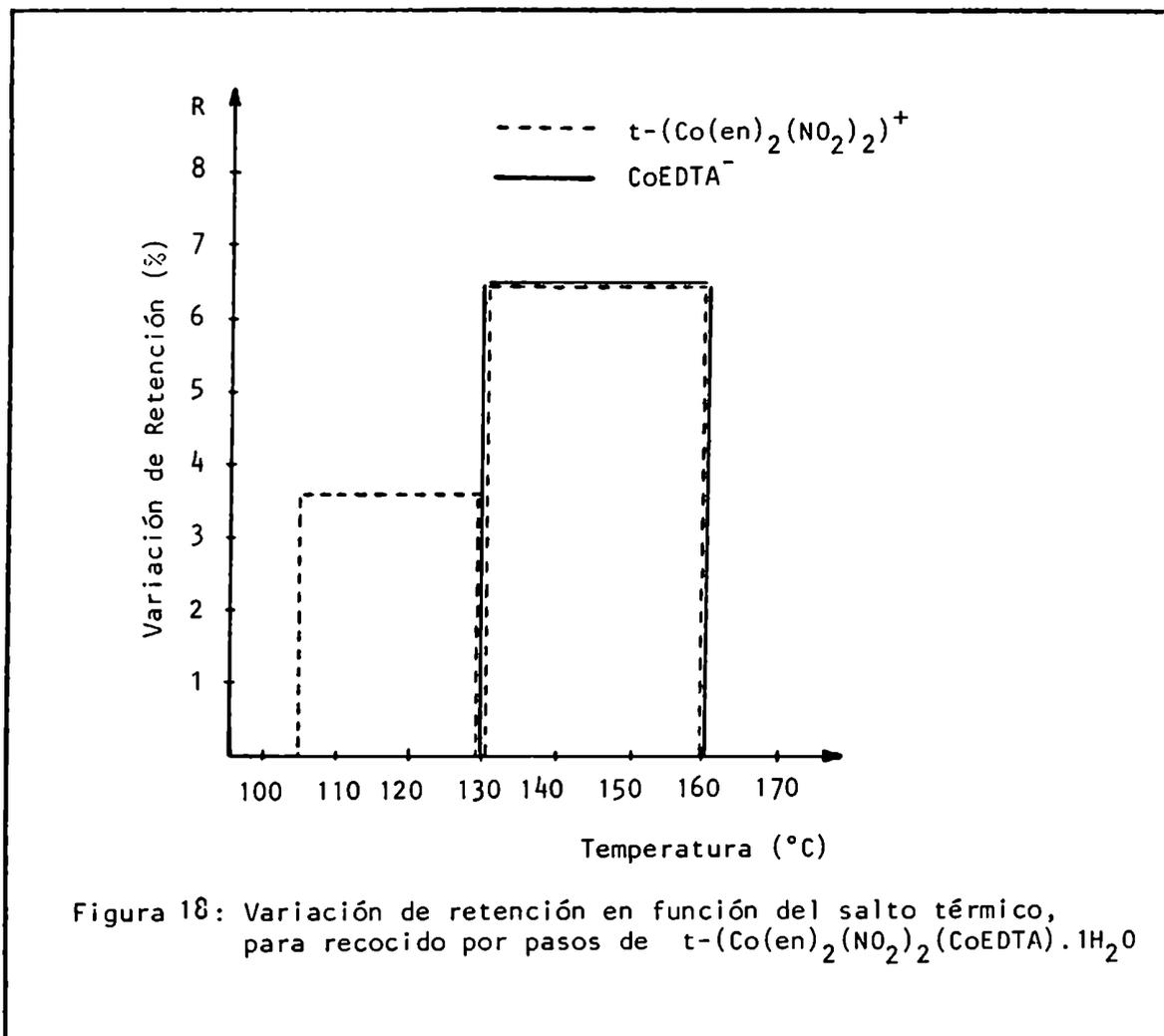
Tabla 14 : Resultados obtenidos por tratamiento térmico a 178 °C de $t\text{-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2][\text{CoEDTA}]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Tiempo	R (CoEDTA^-)	R ($t\text{-Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2^+$)
0 (último valor 160 °C)	14,1 %	25,2 %
1 hora	13,5 %	24,3 %
3 horas	12,0 %	20,1 %
6 horas	8,3 %	17,2 %
24 horas	6,4 %	14,0 %

Es de destacar que, para corroborar que la descomposición térmica no es debida al tratamiento previo de la muestra, se comenzó un recocido directamente a 178 °C. Los resultados mostraron primero un rápido aumento de la retención en ambas especies, y luego, cuando la descomposición a parece como el proceso dominante, se aprecia una disminución en la retención, obteniéndose (dentro del error ya señalado) valores coincidentes con los informados en la Tabla 14.

Tal como ocurre en los otros dos compuestos de cobalto estudiados, la descomposición térmica del sólido irrradiado se verifica a una temperatura inferior a la determinada para el compuesto original (230 °C).

La Figura 18 es una representación de la variación de retención determinada para los saltos térmicos ensayados.



Puede apreciarse que para el intervalo que media entre 130 y 160 °C, la retención se incrementa en igual magnitud para ambas especies radiactivas. En el caso de la especie catiónica, también se tiene una variación (más pequeña) para el intervalo 105/130 °C.

No se representan en la figura las variaciones correspondientes a las otras temperaturas ensayadas, pero si se consultan los valores informados puede verse que existen pequeñas diferencias en retención, por recocido a 72 °C (sólo para el catión de cobalto estudiado) , 90 °C , y 105 °C (sólo para el anión CoEDTA⁻) ; sin embargo, estas variaciones corresponden a la zona de meseta de las curvas, y no se verifica, por cambio de temperatura, modificación de la velocidad de recocido.

Resulta interesante comparar los valores para las constantes de velocidad calculadas por tratamiento a la temperatura de 160 °C : para la especie COEDTA⁻ , la constante resulta $(9 \pm 1) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, mientras que para el caso de $t\text{-Co(en)}_2(\text{NO}_2)_2^+$, se obtiene $k(160^\circ\text{C}) = (3,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Si se tiene en cuenta el error experimental, puede considerarse que ambas constantes están en el orden de 10^{-4} s^{-1} .

Según el modelo propuesto por Nath y colaboradores (74), el recocido térmico de defectos generados por efecto Szilard-Chalmers, puede asimilarse a una reacción de intercambio isotópico en fase sólida, cuya energía es provista por una interacción electrónica (pares electrón-hueco)

De acuerdo a esto, la velocidad de recocido de especies de retroceso estaría regulada por la velocidad a la cual se produce dicha interacción. Para una temperatura

definida, es lógico suponer que la velocidad para este proceso es única.

Los resultados similares obtenidos para las constantes de velocidad de las dos reacciones de recocido, son coincidentes con el modelo propuesto.

Lazzarini y Fantola-Lazzarini han realizado estudios de recocido en compuestos que contienen un mismo tipo de átomo de retroceso, que puede ubicarse en diferentes posiciones de la red del sólido (75-76-77), y también en compuestos en los cuales existen dos tipos diferentes de átomos de retroceso (78). En particular, estos autores han informado sobre el estudio por recocido isocrónico, de daños por irradiación en $t[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2][\text{CoEDTA}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (49).

En la técnica de recocido isocrónico por ellos utilizada, la muestra del sólido irradiado es sometida a períodos constantes de calentamiento (30 minutos), a temperaturas comprendidas entre 70 y 160 °C. En todos los compuestos estudiados, estos investigadores encuentran una correlación entre los valores de retención correspondientes a los sitios catiónicos y aniónicos del sólido (aunque no brindan información sobre parámetros característicos de las reacciones de recocido).

Dado que el trabajo desarrollado en este estudio fue llevado a cabo utilizando una técnica distinta, se analizaron los datos para evaluar si se aprecia el efecto de correlación mencionado.

Con los valores de retención obtenidos, se construyó el gráfico que se presenta en la Figura 19.

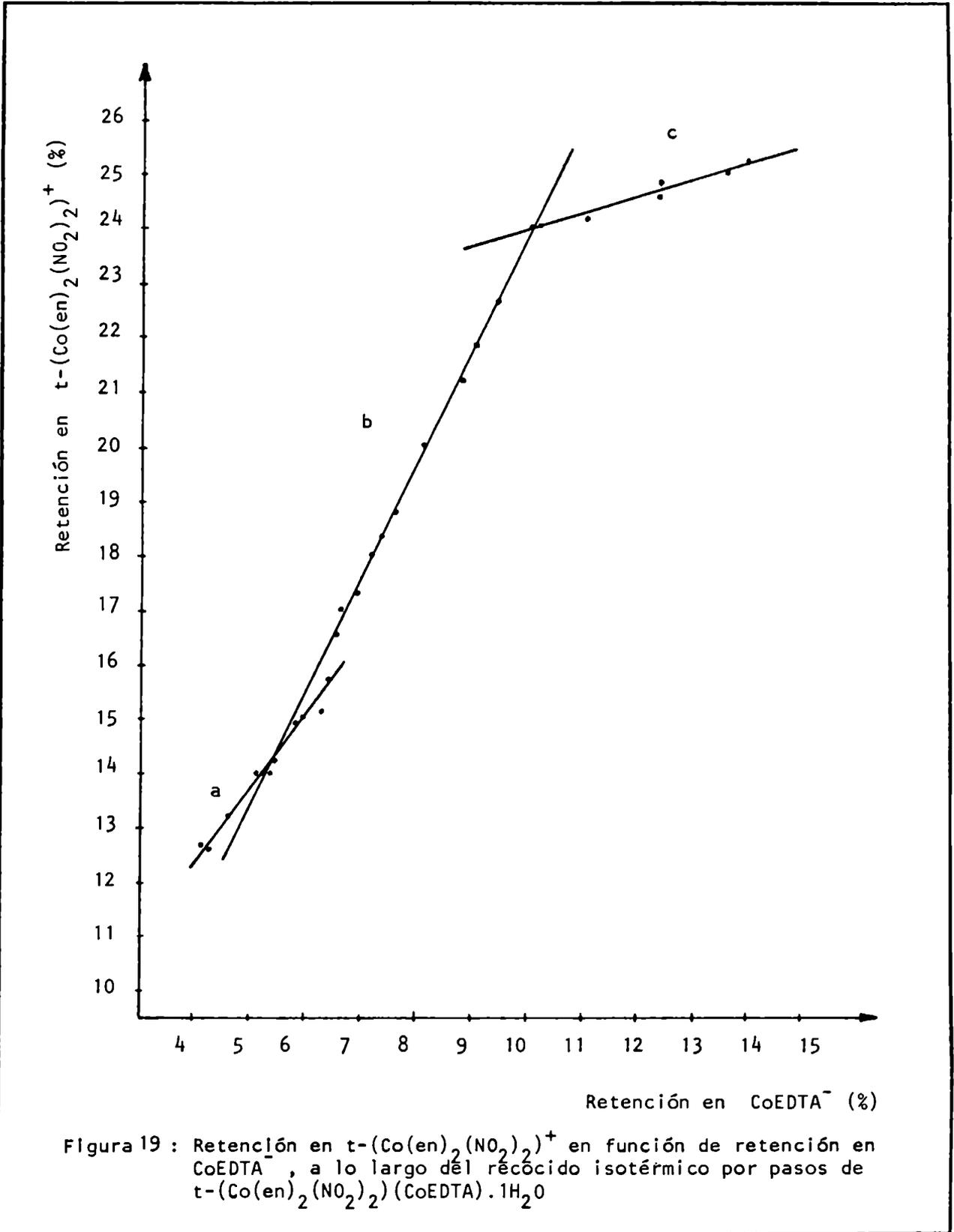


Figura 19 : Retención en $t-(Co(en)_2(NO_2)_2)^+$ en función de retención en $CoEDTA^-$, a lo largo del recócido isotérmico por pasos de $t-(Co(en)_2(NO_2)_2)(CoEDTA) \cdot 1H_2O$

No se han graficado todos los datos experimentales, ya que (por las razones antes expuestas) hay casos, a lo largo del análisis, en que no se dispone de los dos valores de retención, para un dado tiempo de calentamiento a una cierta temperatura. Sin embargo, la representación de 28 pares de valores demuestra que existe una correlación importante (aunque no igual en todos los casos) entre los valores de retención para sitios catiónicos y aniónicos.

Existe una marcada diferencia, que permite distinguir claramente tres zonas en el gráfico (que han sido denominadas a, b y c).

En los trabajos antes citados, se informa sobre la obtención de dos rectas claramente diferenciadas, que serían equivalentes a las porciones a y b marcadas en la Figura 19. La intersección de las líneas a y b corresponde a valores de retención que se registran por tratamiento a temperaturas situadas en el entorno de la de deshidratación del sólido. En el presente estudio, esto se verifica para los datos correspondientes al paso de 105 °C (el anterior es de 90 °C, y la temperatura de deshidratación determinada, es de 95 °C).

Con respecto a la zona marcada c, ésta no ha sido informada en los estudios citados. Los puntos que la definen corresponden a valores de retención obtenidos por tratamiento a la última temperatura ensayada (160 °C), sin que se apreciara un fenómeno de descomposición del material.

Es posible interpretar este hecho experimental si se acepta que, para períodos relativamente largos de calentamiento a 160 °C (mayores que 90 minutos), comienza a producirse, aunque en pequeña magnitud, un fenómeno de descomposición térmica del sólido; éste se manifiesta ampliamente para la temperatura de 178 °C, como ya se ha informado. La suposición resulta avalada por el hecho de mantenerse la correlación entre los valores de retención para ambas especies de cobalto: si se postula un fenómeno de descomposición del material, éste debería afectar en igual forma el recocido de las dos especies.

Como comparación final, se pueden remarcar los siguientes puntos:

i) Un tratamiento de recocido isocrónico permite obtener una mayor resolución en las zonas críticas del gráfico (las que corresponden a la intersección de líneas de diferente pendiente) , ya que se ensaya a un mayor número de temperaturas. Sin embargo, con el método utilizado en el presente trabajo, es posible arribar a conclusiones similares respecto del cambio que se aprecia en el entorno de la temperatura de deshidratación, y, además, ha sido posible detectar una nueva variación, que también afecta en forma global (como la pérdida del agua en la red cristalina) el comportamiento post-irradiación observado.

ii) Resulta importante discutir la cuestión relativa al período de calentamiento elegido para cada uno de los pasos del recocido isocrónico.

Según los resultados obtenidos en el presente trabajo, un período de 30 minutos no es suficiente para alcanzar el valor de meseta o "plateau" que se obtendría en una curva de recocido isotérmico; así, probablemente, se asignarian variaciones de retención a una dada temperatura, cuando es probable que ellas se relacionen con procesos que podrían haber ocurrido a la temperatura ensayada inmediatamente inferior.

Si los valores de las constantes de velocidad correspondientes a todas las reacciones de recocido fuesen muy similares, este **hecho** podría no traer aparejado un error importante; sin embargo, se obtendrá una información mas completa del sistema, si se trabaja con períodos de tratamiento que aseguren, por lo menos en la mayoría de los casos, que el 90 % de las reacciones de recocido correspondientes a esa temperatura se hayan verificado.

iii) El hecho de poder apreciar nuevas varia - ciones en la correlación existente para el recocido entre sitios aniónicos y catiónicos, está probablemente relaciona - do con la cuestión del período de tratamiento térmico a ca - da temperatura. Un análisis de los valores presentados en la Tabla 14 permite apreciar que la disminución en la retención, debido a que priva el proceso de descomposición tér -

mica frente al de recocido, es apreciable para tiempos del tratamiento de 1 hora o mayores (en realidad, recién para un lapso de 3 horas los resultados pueden diferenciarse correctamente, dado el margen del error experimental, de los obtenidos como último valor para tratamiento a la temperatura inferior).

Más aún, tal como se ha descrito, en un primer momento la retención en ambas especies aumenta, por tratamiento directo a 178 °C , donde luego se aprecia la disminución comentada.

Lo expuesto resulta una nueva razón para sugerir que el período de calentamiento para un tratamiento de recocido isocrónico, debe ser cuidadosamente seleccionado , a fin de obtener del mismo la mayor cantidad de información posible.

V.4 Análisis comparativo de los resultados obtenidos en el estudio de los compuestos de cobalto

Si bien se reporta en la literatura una gran cantidad de estudios Szilard-Chalmers sobre compuestos del elemento cobalto, y se han realizado algunos trabajos con el objeto de investigar el comportamiento del o de los átomos de retroceso en redes más complejas (que permiten evaluar, como en el caso del complejo doble estudiado, valores de retención en más de una especie), no se encuentran referencias sobre estudios similares al desarrollado en el presente trabajo, donde se investiga no sólo el comportamiento en el sistema doble, sino también en los sistemas simples análogos.

En la Tabla 15 se presentan, resumidos, los resultados antes expuestos para los tres compuestos analizados.

El valor $E_1^{\#}$, para la especie $t[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]^+$ en el compuesto $t-[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2][\text{CoEDTA} \cdot \text{H}_2\text{O}$, se diferencia en la Tabla, debido a que, como se ha discutido con anterioridad, su determinación está sujeta a un error bastante mayor que en los otros casos.

Tabla 15 : Resumen de parámetros determinados para el recocido de los tres compuestos de cobalto irradiados con neutrones

<u>COMPUESTO</u>	<u>ESPECIE</u>	
Ba[CoEDTA] ₂ ·4H ₂ O o t-[Co(en) ₂ (NO ₂) ₂]Cl	Co EDTA ⁻	t[Co(en) ₂ (NO ₂) ₂] ⁺
	R°	45,0 %
	ΔR _T	20,5 %
t-[Co(en) ₂ (NO ₂) ₂]Cl	E _{act}	E ₁ = (1,35 ± 0,02)eV (100 -->130 °C)
		E ₁ = (1,24 ± 0,07)eV (100 -->126 °C)
		E ₂ = (1,55 ± 0,05)eV (126 -->152 °C)
t-[Co(en) ₂ (NO ₂) ₂][CoEDTA]H ₂ O	Co EDTA ⁻	t[Co(en) ₂ (NO ₂) ₂] ⁺
	R°	11,1 %
	ΔR _T	14,1 %
t-[Co(en) ₂ (NO ₂) ₂][CoEDTA]H ₂ O	E _{act}	E ₁ = (1,2 ± 0,2)eV (105 -->130 °C)
		E ₁ [#] = (1,2 ± 0,2)eV (105 -->130 °C)
		E ₂ = (1,73 ± 0,06)eV

Resulta interesante remarcar los siguientes hechos:

a) Los valores de retención inicial, R° , resultan distintos en los tres sistemas. Las diferencias no aparecen como tan importantes en el caso de los compuestos que contienen una sólo de las especies (51,3 % en $\text{Ba}[\text{CoEDTA}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, frente a 45,0 % en $t\text{-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$, pero sí en el caso del compuesto que las contiene a ambas, donde la suma de R° para las especies catiónica y aniónica es sólo de 15,2 %. Esto sugiere que la probabilidad de recombinación inicial es más baja en este último sólido.

Podría suponerse que un átomo de cobalto de retroceso, se incorporaría más fácilmente en una posición ocupada normalmente en la red cristalina, si dispone de dos formas para hacerlo, en lugar de una. Sin embargo, los valores de R° obtenidos indican que es más factible que los átomos de retroceso permanezcan en posiciones normalmente no ocupadas de la red.

El valor de retención inicial es una indicación de distintos procesos; este valor experimental puede ser considerado como suma de valores "parciales", que representan tantos procesos que ocurren en el sólido.

Vargas y Maddock (79) consideran que deben tenerse en cuenta cuatro contribuciones:

- i) eventos nucleares que fallan en la ruptura de la molécula original.

ii) eventos en los cuales la disociación de la molécula es inmediatamente seguida por la reasociación con los mismos átomos.

iii) reacciones de asociación involucradas en el período de duración de la "zona caliente".

iv) reacciones que involucran como reactivos especies termalizadas.

Estos autores comentan que la energía de retroceso necesaria para poder considerar que las dos primeras contribuciones son despreciables, es de alrededor de 25 eV. La energía de retroceso de un átomo de ^{60}Co que proviene de la reacción de captura radiante sobre el isótopo ^{59}Co es del orden de 350-400 eV (80); por lo tanto, puede considerarse que las dos primeras contribuciones al valor de R° son despreciables.

Sólo mediante irradiaciones a muy baja temperatura (facilidades que no estuvieron disponibles para la realización del presente trabajo), es posible realizar alguna distinción entre los procesos iii) y iv) ; sin embargo, teniendo en cuenta las temperaturas altas de irradiación en el reactor nuclear, y la importante dosis gamma asociada , es probable que las mayores diferencias en el comportamiento de los tres compuestos analizados se deban a reacciones de recocido que involucren especies termalizadas, y que se hayan verificado previo a la primera determinación de retención.

Teniendo en cuenta lo antedicho, puede concluirse

se que en el compuesto que contiene ambos iones complejos, no están favorecidas las reacciones de recocido que ocurren a temperaturas bajas; es así mucho menor la proporción de defectos capaces de reaccionar con energías de activación pequeñas.

b) Los valores de retención total son, a diferencia de lo que ocurre con la retención inicial, similares entre los tres compuestos.

Para los complejos simples, se obtienen valores de ΔR_T de 22,8 % y 20,5 % , para las especies CoEDTA^- y $\text{t}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]^+$, respectivamente; la suma de ΔR_T en el sólido que contiene ambas especies es de 24,1 % . Esta pequeña diferencia puede deberse a que el recocido de este último compuesto se desarrolla durante un tiempo mayor (5 días en total, frente a 3 días para el caso de los sólidos simples).

Puede concluirse entonces que la proporción de defectos capaces de reaccionar con energías de activación relativamente altas, es similar en los tres compuestos, si bien el estudio de recocido competitivo en el compuesto doble demuestra que es mayor la variación para la especie catiónica (14,1 %) , que para la aniónica (10,0 %).

c) Un fenómeno que se observa en los tres compuestos estudiados, es el de descomposición térmica a una temperatura inferior a la determinada para cada uno de los sólidos.

dos no irradiados; esto resulta en velocidades de recocido "negativas" , hecho que se ha informado previamente. En esa situación, la competencia entre el proceso de recocido y el de descomposición térmica, resulta favorable a éste último.

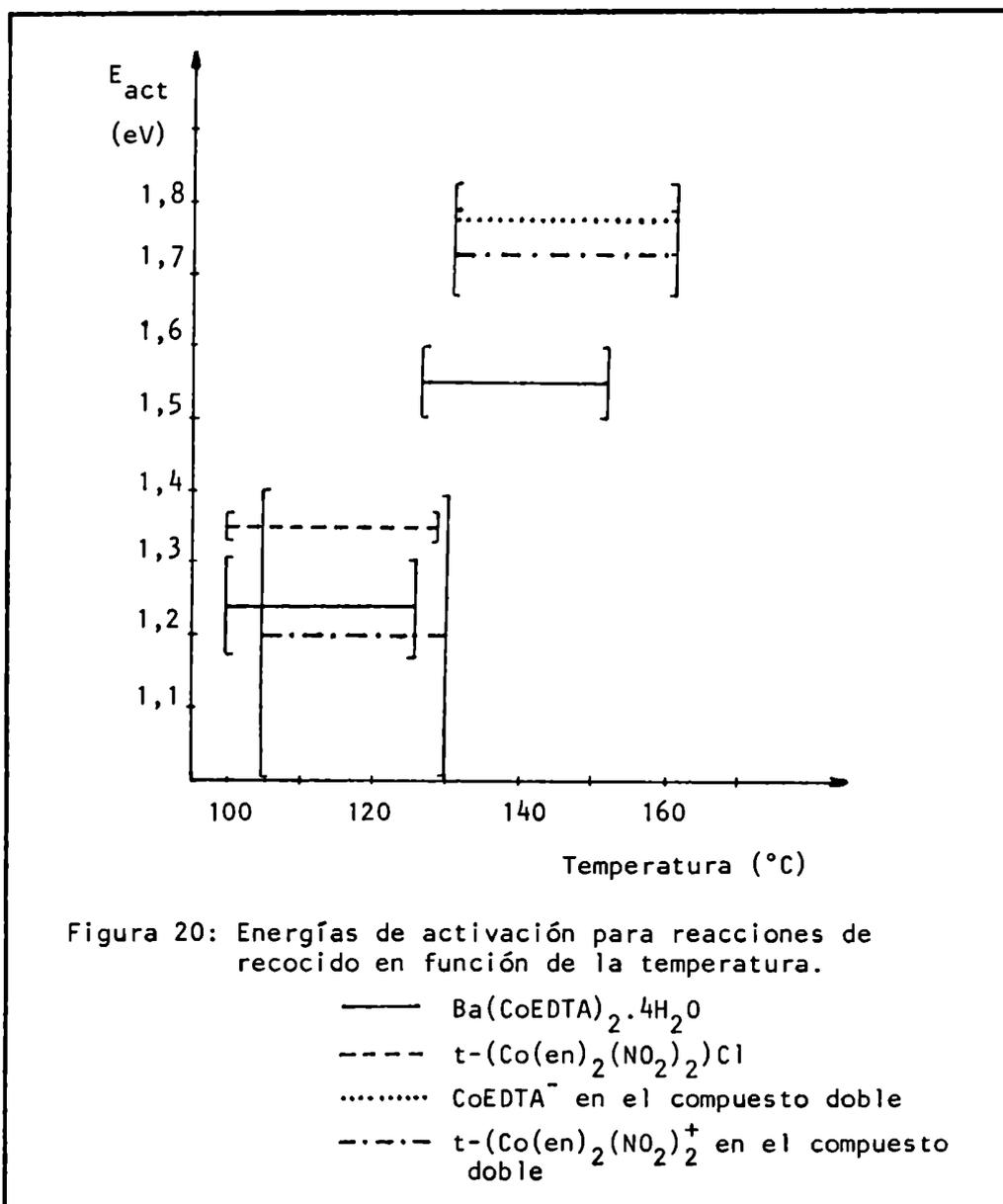
Resultados similares han sido reportados por Costea y Negoescu (81) , para los compuestos $\text{Co(en)}_3(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{CrO}_4)_3$ y $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3$. En otros casos (82-83), se han interpretado resultados que mostraron oscilaciones durante el recocido térmico, como debidos a una descomposición térmica zonal, que involucraría descomposición temporaria en las cercanías de los centros de daño, aunque finalmente , los productos que resultan de dichas reacciones reforman la molécula original. Este último efecto no fue observado en los compuestos estudiados.

Los resultados muestran que los daños por radiación (que implican otros procesos además del específicamente estudiado para los átomos de cobalto de retroceso), resultan en una mayor tendencia de los sólidos a la descomposición térmica. Este hecho pone un límite a la determinación de parámetros característicos para el recocido : debe considerarse la posibilidad de ocurrencia de nuevas "reacciones de recocido", que no podrán visualizarse debido a la competencia con el proceso de descomposición.

La única posibilidad de evaluar, al menos parcialmente, este hecho, sería realizar irradiaciones de igual dosis neutrónica integrada, estudiando el efecto de varia -

ciones independientes en el flujo neutrónico, en la dosis γ asociada, y en la temperatura de irradiación.

d) El análisis de las temperaturas a las que se verifican las reacciones de recocido, en relación con los valores para las energías características, permite apreciar dos grandes grupos, como se muestra en la Figura 20.



Los procesos de menor energía corresponden a temperaturas entre 100 y 130 °C, mientras que un segundo grupo de procesos puede ser caracterizado, para temperaturas entre 126 y 160 °C. Sin embargo, puede apreciarse que existen diferencias en los valores de energías de activación, aún para reacciones que se verifican a temperaturas similares.

Para los estudios sobre la especie catiónica de cobalto, $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]^+$, se destaca el hecho de obtener, en el compuesto doble, un valor alto de energía de activación (1,73 eV), que no tiene un paralelo con el valor determinado en el sólido simple (cosa que sí ocurre con los procesos caracterizados por energías mas bajas).

En este caso debe recordarse un efecto mencionado anteriormente: la temperatura de descomposición del sólido $t\text{-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ irradiado con neutrones es menor que la del compuesto original; el proceso de descomposición se aprecia claramente por tratamiento a 160 °C, y entonces no es posible evaluar reacciones de recocido que podrían tener lugar a temperaturas próximas. De hecho, cabe recordar que la información sobre recocido por pasos presentada para este compuesto, abarca tratamientos sólo hasta 130 °C.

Con respecto a los procesos que resultan en el incremento en la retención de la especie aniónica, CoEDTA^- , se puede apreciar una variación interesante entre el comportamiento observado en el sólido simple, y en el que contiene los dos complejos de cobalto.

En el caso de $\text{Ba}[\text{CoEDTA}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, se pueden diferenciar dos procesos, con energías de 1,24 y 1,55 eV. En cambio, para $\text{t}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2][\text{CoEDTA}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, sólo se ha arribado a un valor característico de energía de activación, de 1,78 eV; este valor, además, es prácticamente igual al hallado para la especie catiónica en el compuesto doble.

Esto sugiere un corrimiento de los procesos de recocido hacia mayores energías, al pasar de los sólidos simples al doble. Además, ya que los valores de energía obtenidos para las reacciones de recocido en ambas especies son coincidentes, esto sugiere un fenómeno que afecta al sólido en forma global, y no un comportamiento diferenciado para las especies aniónicas o catiónicas de cobalto.

V.5 Estudios sobre el compuesto $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

V.5.1 Separación de especies de retroceso

Se utilizó el método elegido para todos los compuestos estudiados en el presente trabajo, electroforesis a baja tensión sobre papel.

Como primer paso, se procedió a realizar pruebas de separación electroforética con sustancias inactivas; como primera aproximación a las especies que probablemente se hallaran en el sólido irradiado, se ensayó la separación de soluciones preparadas disolviendo nitroprusiato de sodio, sulfato de hierro (II) y sulfato de hierro (III). Esto se realizó en dos diferentes condiciones:

a) Usando como electrolito una solución reguladora de ácido acético-acetato de sodio ($\text{pH}=4,5$), y preparando la solución a sembrar -de igual concentración en cada especie- con ese electrolito como solvente, se ensayaron 3 series de corridas (de 10 determinaciones cada una), trabajando con un gradiente de 20 V/cm, y un tiempo total de desarrollo de 50 minutos. En esas condiciones, se aprecia una correcta separación de los iones Fe(II) y nitroprusiato (distancias promedio de migración: 6,5 cm y 4,5 cm, respectivamente), pero la especie Fe(III) precipita en la zona de siembra; la identificación de las especies Fe(II) y Fe(III) se realizó por revelado químico (exponiendo las tiras de pa

pel a vapores de H_2O), y se corroboró que era $Fe(III)$ la especie que precipitaba, haciendo ensayos con soluciones que contenían hierro en uno sólo de los estados de oxidación.

La aparición de un precipitado resulta un inconveniente grave, ya que, para el análisis de muestra irradiada, puede producirse una adsorción de especies de retroceso, libres de portador isotópico (y por lo tanto en muy baja concentración).

b) Se utilizó como electrolito solución reguladora de ácido acético-acetato de sodio ($pH=3,5$); la solución a sembrar se preparó con las especies nitroprusiato, $Fe(II)$ y $Fe(III)$ (en relación molar $1:1:10^{-3}$), utilizando como solvente el electrolito de corrida, y agregando HCl (d) y además 1,10 fenantrolina (OP) (en relación aproximada 1:1 con la especie $Fe(II)$).

Tres series de corridas (de 10 determinaciones cada una) permitieron apreciar la separación de las especies $Fe(CN)_5NO^-$, $Fe(II)$ (como el complejo $[FeOP]^{+2}$) y $Fe(III)$; la especie $Fe(III)$ no precipita en la zona de siembra, debido a su más baja concentración (comparada con las pruebas anteriores), y al menor pH utilizado para los ensayos.

Estas condiciones resultaron en principio más satisfactorias que las anteriores, pero el medio ácido utilizado no era el más adecuado para la sustancia a investigar, ya que el nitroprusiato de sodio se descompone lentamente en soluciones de bajo pH . Con esta salvedad, y minimi

zando el tiempo de disolución y corrida de la muestra, este método podría resultar adecuado para la separación de especies de retroceso, en el sólido irradiado.

Los ensayos con material irradiado presentaron una dificultad que no se había advertido en los estudios anteriores "en frío" : no resultaba posible disolver totalmente el sólido irradiado. Esto llevó a la necesidad de cambiar el sistema de separación.

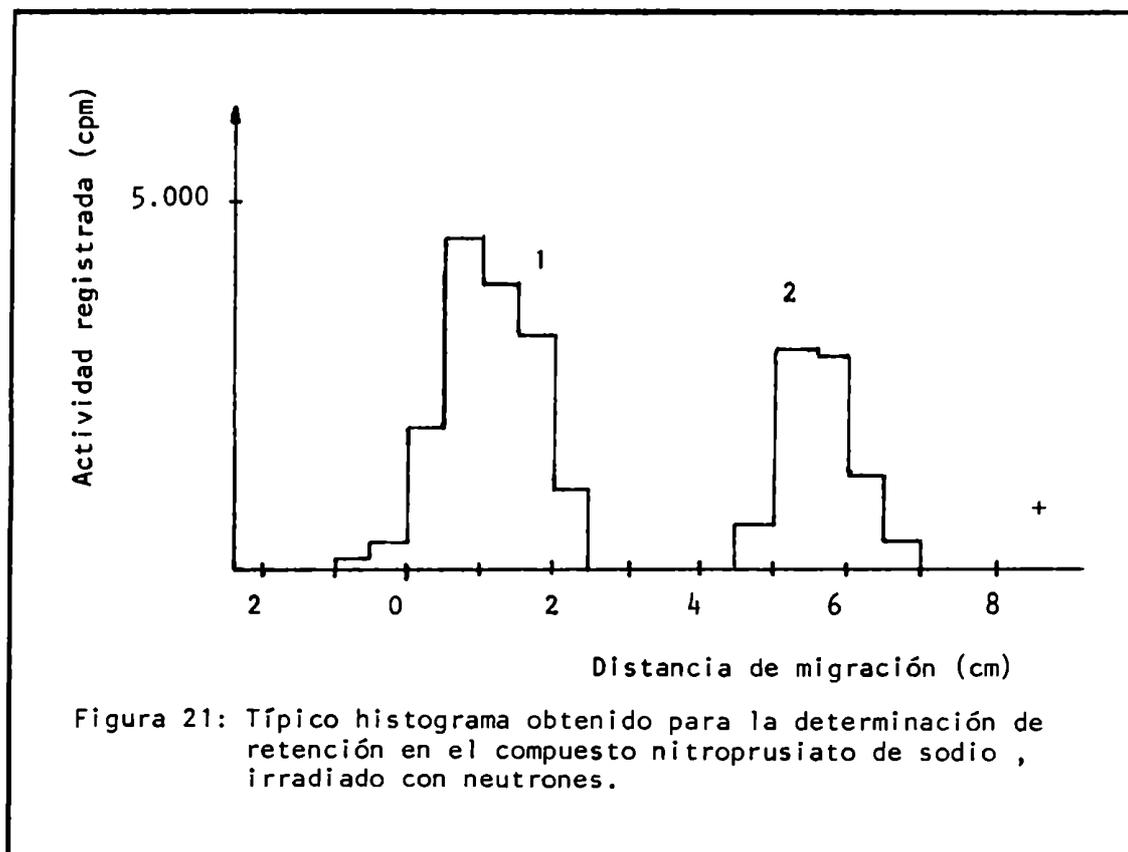
Luego de varias pruebas, se encontró que, utilizando como electrolito una solución reguladora de NaOH / KH_2PO_4 , de pH 7,2 , y disolviendo la muestra en el sistema trietanolamina-agua (1+2) , la separación resultaba satisfactoria, y permitía obtener resultados reproducibles.

La trietanolamina (TEA, $\text{N}[\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}]_3$) , es un poderoso complejante para el Fe(III), que se utiliza como enmascarante de esta especie en análisis cuantitativos (84) : su uso fue el único medio hallado para mantener toda la muestra en solución sin necesidad de utilizar medios ácidos fuertes, requisito indispensable ya que una disolución selectiva de la muestra no permitiría asegurar los valores de retención informados.

Es probable que se produzca un desplazamiento del equilibrio para formar el complejo Fe(TEA), a expensas de especies más inestables presentes en el sólido irradiado. Estas especies pueden ser productos de retroceso libres de portador, pero también podrían deberse a algún producto de

descomposición del sólido.

Las corridas electroforéticas, llevadas a cabo con un gradiente de 22 V/cm , y un tiempo total de desarrollo de 60 minutos, permiten obtener histogramas como el representado en la Figura 21.



Como puede apreciarse, sólo se obtiene una nítida separación en dos picos. El denominado 2 corresponde a la retención (por comparación con la distancia de migración del ión nitroprusiato, que resulta en una mancha centrada a 5,5 cm de la zona de siembra). La zona 1 corresponde al rendimiento: aquí se incluyen las especies Fe(II) y Fe(III).

La presencia de Fe(II) fue determinada semicuantitativamente, ya que al realizar ensayos con el método antes descrito de agregado de 1,10 fenantrolina, se detecta actividad en la zona correspondiente a la migración del complejo Fe(OP)^{+2} . El valor para el porcentaje de actividad detectada en esa zona osciló (para muestra irradiada 12 horas) en 60 %, pero con una variación muy grande (prácticamente de 50 a 70 %), debido, probablemente, a la no disolución total de la muestra, como ya se ha mencionado. Precisamente debido a ese alto error en las determinaciones, se eligió, para todos los análisis en el desarrollo del recocido por pasos, el método por disolución con trietanolamina.

Un factor muy importante a evaluar, es la competencia por el hierro entre la trietanolamina y el ión nitroprusiato. Para estudiarlo, se realizaron una serie de ensayos de separación electroforética, a partir de una solución preparada mezclando nitroprusiato de sodio (solución de concentración 3 mg/mL), con solución de $^{59}\text{Fe}^{+3}$ y $^{59}\text{Fe}^{+2}$, y agregando 0,5 mL de trietanolamina; las especies radiactivas se obtuvieron a partir de solución de $^{59}\text{FeCl}_3$, agregando a la misma SnCl_2 como reductor, en defecto, para que la solución resultante contuviera ambas especies de hierro. Estos ensayos demostraron que el 99 % de la actividad total sembrada se detecta en la zona del histograma identificada como 1 en la Figura 21.

La presencia de los iones ferro y ferricianuro,

fue investigada en primer lugar realizando corridas electroforéticas "en frío"; las distancias de migración para las dos especies son mucho mayores que las del ión nitroprusiato , 7,5 y 8,5 cm respectivamente; Para evaluar la separación en tre ellas con mayor resolución, se prepararon a partir de so luciones de ^{59}Fe , y se realizaron los típicos histogramas de actividad registrada en función de distancia de migración ; se obtuvieron dos picos, si bien algo superpuestos. De todos modos, la solución de la muestra irradiada no presenta actividad detectable para distancias de migración mayores que la correspondiente al ión nitroprusiato; por lo tanto, puede de cirse que no se encuentran presentes los iones $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$, y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ en dicha solución.

V.5.2 Estudios espectroscópicos

Se realizaron espectros UV-Visible del material irradiado, para comprobar si se detectaban variaciones respecto de los espectros obtenidos para el compuesto original. Las bandas típicas del espectro electrónico de la sustancia no se ven alteradas por la irradiación. Esto, como se ha dis cutido anteriormente, puede deberse a que las especies nuevas que aparecen por disolución del sólido irradiado se encuentran en muy baja concentración, y no pueden ser detectadas por un análisis de este tipo.

En cambio, sí se apreciaron diferencias en los

espectros IR, realizados en suspensión de NUJOL. El fenómeno más notable es la aparición de una nueva banda para la vibración característica del grupo CN . En la Tabla 16 se presentan los resultados para las vibraciones características del grupo CN y del grupo NO , para el compuesto no irradiado , para el irradiado en reactor nuclear, y para una muestra irradiada con radiación gamma de una fuente de ^{60}Co , con una dosis equivalente a la recibida durante la irradiación neutrónica.

Tabla 16 : Datos del espectro IR de $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

MUESTRA	FRECUENCIA CARACTERISTICA (cm^{-1})		
	CN	NO	
Original	A)	2150	1940
	B)	2148	1940
Gamma irradiada	A)	2145	1939
	B)	2145	1940
Irradiada con neutrones	A)	2150 - 2050	1940
	B)	2150 - 2050	1945

A)= muestra hidratada B)= muestra deshidratada

Como puede apreciarse, no aparecen diferencias significativas en la frecuencia característica del grupo NO,

y la nueva banda asignable al grupo CN sólo aparece en las muestras irradiadas con neutrones, en reactor nuclear.

Debido a que se detectó la presencia de un radionucleído de manganeso en la muestra irradiada, se consideró la posibilidad de que la nueva banda fuera debida a ese efecto. Los datos reportados en literatura (85) para la frecuencia característica del grupo CN en $\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}^-$, muestran que ese valor no resulta apreciablemente diferente del correspondiente para el ión nitroprusiato; por esto, la nueva banda de absorción detectada en la muestra irradiada no puede ser atribuída a la presencia de manganeso en el sistema. Además, en el caso de $\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}^-$, la absorción para el grupo NO aparece a 1885 cm^{-1} , y, como se aprecia en la Tabla 16, dicha banda no presenta variaciones significativas entre el compuesto no irradiado y el que sí ha sufrido ese proceso.

En literatura se reporta, para el grupo CN libre, una frecuencia característica de 2080 cm^{-1} ; en el caso de hexacianometalatos (II), en cambio, dicha frecuencia aparece a $2040\text{-}2060 \text{ cm}^{-1}$ (86). Evidentemente, lo hallado en la muestra irradiada corresponde a la última situación, esto es, correspondería a la frecuencia característica del grupo CN, en $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$. Ya se ha comentado que, por disolución de la muestra irradiada, no se detecta la especie ferrocianuro.

Los resultados obtenidos pueden explicarse si se tiene en cuenta lo siguiente: la razón del corrimiento de frecuencia para la banda de CN en el ión nitroprusiato es, pre-

cisamente, el efecto ejercido por el grupo NO, un fuerte aceptor de electrones que disminuye la densidad electrónica en el átomo de hierro, y, en consecuencia, la retrodonación π de dicho átomo hacia el grupo CN (87); cuando este grupo no está presente, la frecuencia de vibración de CN en $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ resulta más baja (2040-2060 cm^{-1} , frente a 2140-2150 cm^{-1} en el ión nitroprusiato).

El fenómeno que se está detectando en el sólido no es la formación de hexacianoferrato (II), sino la ruptura de enlaces Fe-NO ; en este caso, si el grupo NO ya no está unido al átomo de hierro central, la frecuencia característica del CN no se verá afectada por él.

Existe incluso la posibilidad de que el lugar que dejaría libre un grupo NO fuera utilizado para una coordinación, vía el átomo de nitrógeno, con un grupo CN de la esfera de coordinación de otro átomo de hierro. En este caso por disolución, podrían detectarse especies diméricas. Los fenómenos ya comentados en los problemas de disolución de la muestra irradiada pueden estar fundamentados precisamente en este efecto.

V.5.3 Recocido isotérmico por pasos

Se trabajó, en todos los casos, sobre muestra irradiada 12 horas en reactor nuclear, en las condiciones antes descriptas.

V.5.3.1 Influencia del tamaño de cristal

Para este compuesto, se llevó a cabo un estudio comparativo del comportamiento frente a la irradiación neutronica y a los tratamientos térmicos posteriores, de muestras en distintos estados de subdivisión.

Se trabajó con cristales relativamente grandes (2,5 x 1,5 x 1 mm) , y con una muestra finamente molida de esos mismos cristales (el tamaño promedio resultó ser de 0,7x 0,04 mm , con un espesor menor que 0,01 mm) ; los cristales fueron medidos utilizando microscopio provisto de un micrómetro ocular con grilla graduada.

Los valores de retención a lo largo del recocido por pasos, para los cristales irradiados, se presentan en la Tabla 17.

En el caso de muestra finamente dividida, la Tabla 18 expone los datos del recocido por pasos.

Finalmente, en la Figura 22 se representan las curvas de recocido por pasos para los dos tratamientos.

Tabla 17 : Resultados obtenidos para el recocido isotérmico por pasos de $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ irradiado con neutrones.(cristales)

Temp. (°C)	Tiempo (min.)	Retención (% de $^{57}\text{Fe}(\text{CN})_6\text{NO}^-$)
100	0	31.6
	15	32.8
	30	33.2
	60	33.6
	90	34.8
	180	35.0
	600	35.4
	1200	36.0
	1440	36.3
120	15	36.4
	30	36.6
	45	36.9
	60	37.4
	90	37.8
	120	40.2
	180	41.0
	240	40.9
	660	41.6
	1260	42.2
	1440	42.6
140	15	42.9
	30	44.0
	45	44.4
	60	45.0
	90	45.9
	120	45.9
	180	46.1
	690	46.2
	4320	46.6

Tabla 18 : Resultados obtenidos para el recocido isotérmico por pasos de $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ irradiado con neutrones. (muestra finamente dividida)

Temp. (°C)	Tiempo (min.)	Retención (% de $^{57}\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^-$)
100	0	34.8
	15	35.6
	30	38.4
	60	39.1
	90	39.8
	240	40.0
	360	40.3
	840	41.0
	1440	42.0
120	15	42.2
	30	41.7
	45	43.2
	60	43.5
	90	44.0
	120	44.1
	180	44.3
	240	44.5
	360	44.7
	960	45.1
	1440	45.6
140	15	46.3
	30	46.8
	45	46.9
	60	47.3
	90	47.8
	120	47.9
	240	48.2
	420	48.3
	4260	49.9

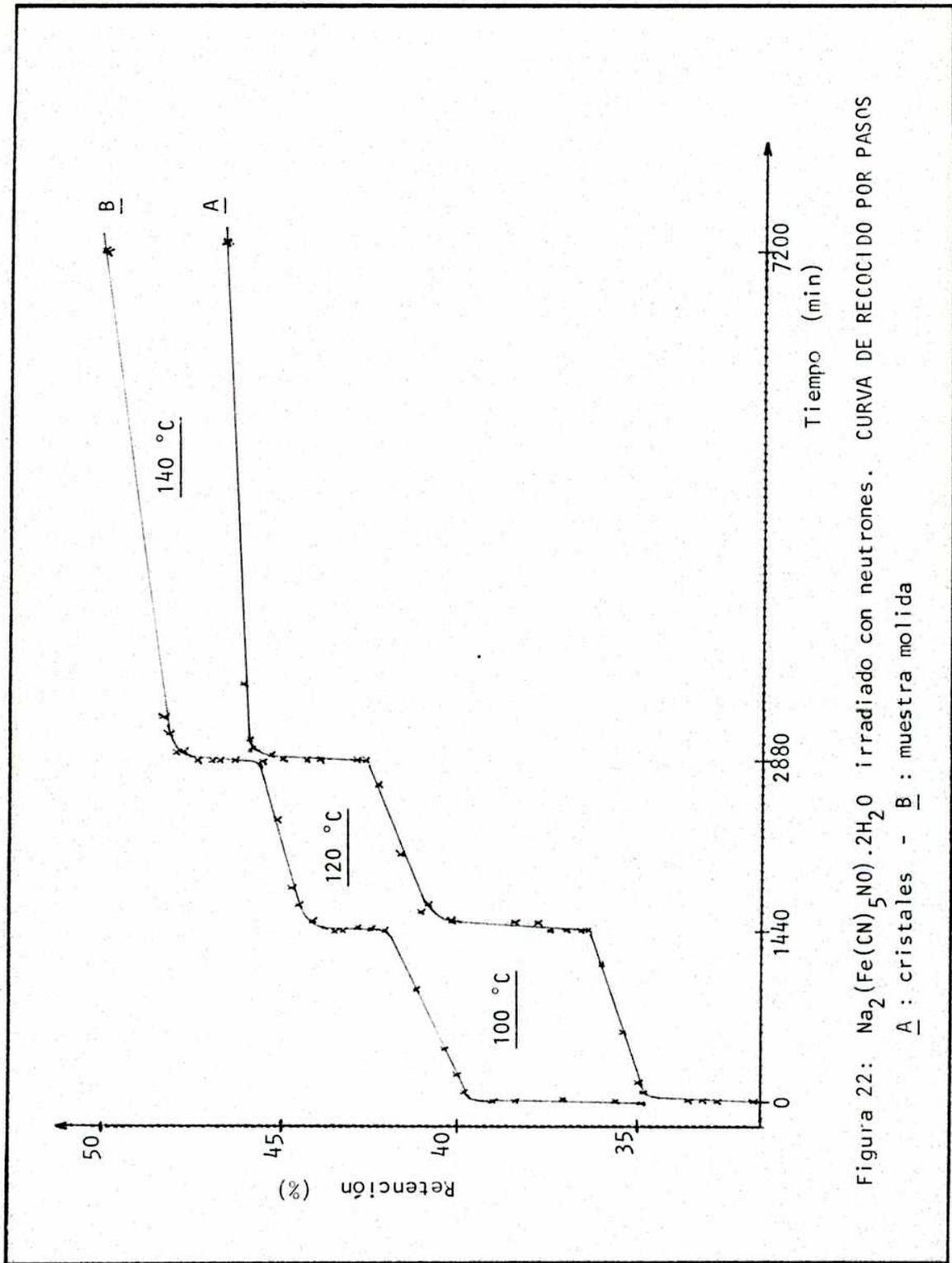


Figura 22: $\text{Na}_2(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ irradiado con neutrones. CURVA DE RECOCIDO POR PASOS
A : cristales - B : muestra molida

A partir de los valores de retención obtenidos en el recocido por pasos, pueden calcularse los parámetros presentados en la Tabla 19.

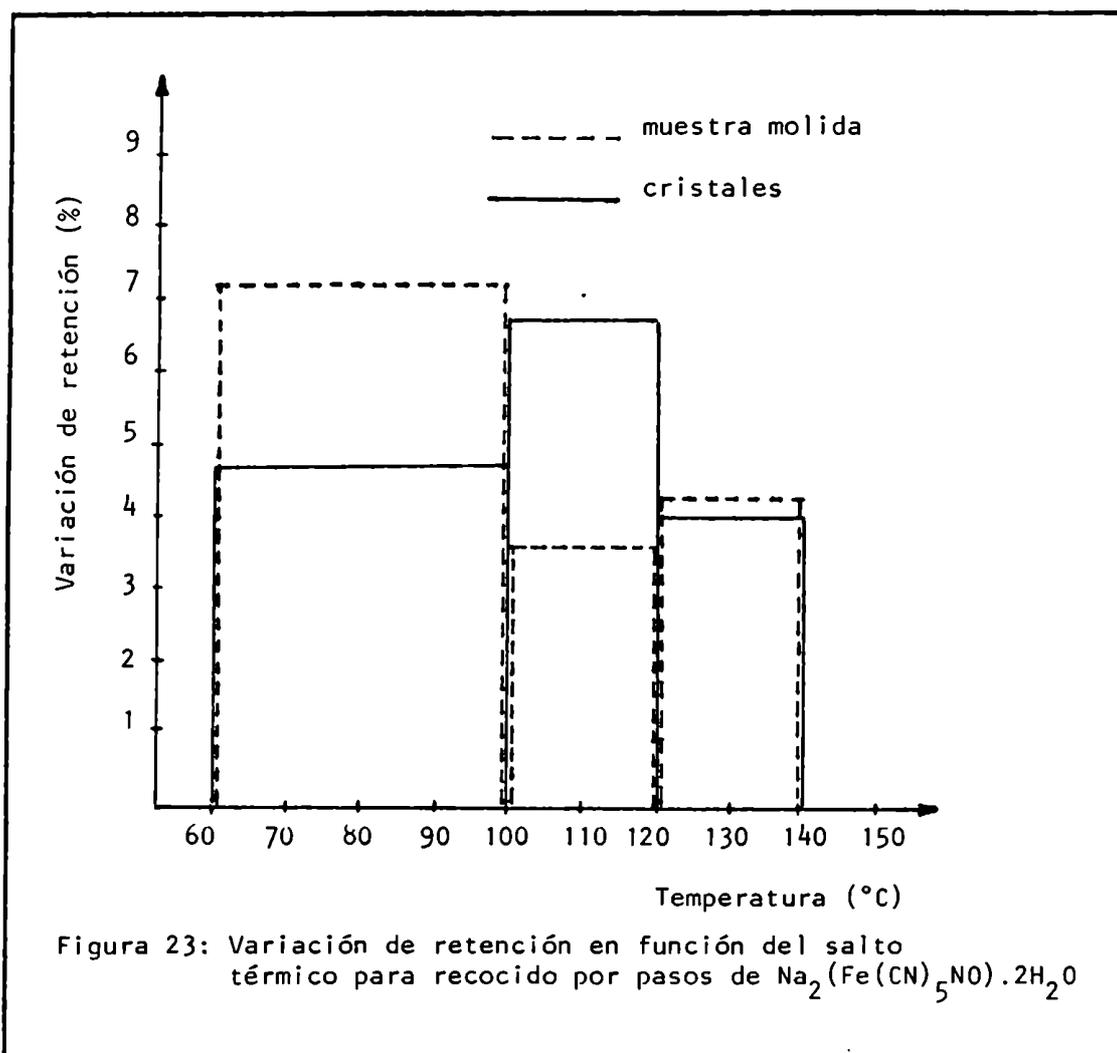
Tabla 19: Recocido por pasos de $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

<u>PARAMETROS DETERMINADOS</u>		
	<u>CRISTALES</u>	<u>MUESTRA MOLIDA</u>
Retención inicial, R°	31,6 %	34,8 %
Variación de retención a 100°C	4,7 %	7,2 %
Variación de retención a 120°C	6,3 %	3,6 %
Variación de retención a 140°C	4,0 %	4,3 %
Variación de retención total, R_T	15,0 %	15,1 %
Constantes de velocidad para las reacciones de recocido		
k_1 (100°C) (s^{-1})	$(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$(2,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$
k_2 (120 °C) (s^{-1})	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$
k_3 (140 °C) (s^{-1})	$(3,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$
Energías de activación		
E_1 (100 -->120 °C)	$(1,81 \pm 0,08)\text{eV}$	$(1,7 \pm 0,2)\text{eV}$
E_2 (120 -->140 °C)	$(2,3 \pm 0,2)\text{eV}$	$(2,2 \pm 0,2)\text{eV}$

Es importante mencionar que se realizó una continuación del tratamiento, hasta una temperatura de 220 °C , sin que se apreciaran cambios significativos en la velocidad de recocido (sólo se verifican variaciones de retención que corresponden a la zona de meseta de las curvas de recocido).

Tampoco se detectaron, en esos ensayos, fenómenos de descomposición del sólido irradiado, que pudieran revelarse a través de una disminución de los valores de retención, como sucedió en el caso de los compuestos de cobalto, estudiados anteriormente.

La extensión global del recocido resulta prácticamente igual en los dos casos analizados; sin embargo, como puede apreciarse en la Figura 23, hay variaciones en el aumento de retención observado para cada salto térmico.



Pueden hallarse en la literatura distintos informes sobre evidencias definidas de que las propiedades de un cristal (incluyendo defectos y concentración de impurezas) afectan el comportamiento de las especies de retroceso, en las subsiguientes reacciones de recocido.

Por ejemplo, Maddock y Vargas (88) estudiaron el efecto de tamaño de cristal, para K_2CrO_4 , trabajando con un monocristal y con muestra molida. Para iguales condiciones de irradiación, la retención inicial resulta mayor en el monocristal (77,3 % frente a 69,9 % para la muestra molida).

El comportamiento observado para ese compuesto, no resulta similar al hallado en este trabajo para nitroprusiato de sodio, donde el valor de retención inicial es mayor para la muestra finamente dividida (34,8 % , frente a 31,6 % para cristales de mayor tamaño).

Por otra parte, si bien Maddock y Mirsky (89) , informan que, para cloruros alcalinos, la retención inicial es generalmente mayor en cristales molidos, irradiados con electrones de 2 MeV, o dopados con iones divalentes (o sea , con mayor número de defectos) , en el estudio de Yang, Yoshihara y Shibata (90) sobre ftalocianinas de cobre, se informa que la retención inicial no se ve afectada por el tamaño de cristal.

Evidentemente no es fácil compatibilizar los resultados citados; sí puede afirmarse que el procedimiento de molido del sólido (una forma de introducción de defectos en

el cristal) produce diferencias en el comportamiento observado.

Si se tiene en cuenta que el valor de retención inicial es una indicación de los procesos de recocido que ocurren durante el proceso de irradiación neutrónica, debidos a la irradiación gamma simultánea, y al recocido térmico a la temperatura de irradiación, lo que se puede afirmar, para el sólido estudiado, es que los defectos introducidos favorecerían -si bien en una pequeña extensión- ciertos procesos de recocido que pueden verificarse previo a la determinación inicial de retención. No es posible distinguir entre fenómenos "térmicos" de aquellos debidos a la radiación gamma.

El análisis del comportamiento post-irradiación permite obtener mayor información.

Hasta la última temperatura de recocido por pasos informada (140 °C) , y, podría decirse, hasta la última temperatura ensayada (220 °C), ya que no se vuelven a producir por encima de 140 °C variaciones apreciables en la velocidad de recocido , la variación total de retención observada es prácticamente igual para las dos muestras; o sea, el número de defectos capaces de reaccionar es en ambos casos el mismo. Sin embargo, se aprecian diferencias significativas no sólo en las variaciones de retención para cada una de las temperaturas de recocido, como se muestra en la Figura 23, sino también en los valores de las constantes de velocidad características, fundamentalmente para las reacciones a

120 °C y 140 °C. En estos casos, se obtienen para la muestra de cristales de mayor tamaño, constantes de velocidad que resultan un orden menores que las correspondientes a la muestra molida (Tabla 19).

De acuerdo con el modelo electrónico para recocido de daños por radiación (74), según el cual la cinética de los procesos de recocido está primariamente controlada por la liberación de electrones debido a la activación térmica, se puede afirmar que el procedimiento de molido del cristal resulta en una influencia sobre los defectos (o trampas o donores de electrones, según el modelo), que se encuentran involucrados en las reacciones a 120 y 140 °C, pero no en la correspondiente a 100 °C.

Un efecto similar ha sido reportado en el trabajo, citado anteriormente, de Yang, Yoshihara y Shibata (90): estos investigadores encuentran diferencias en el comportamiento de recocido a 315 °C, pero no para recocidos a 138°C, entre cristales de distintos tamaños; concluyen entonces que es posible identificar procesos diferentes en el sólido, aunque sólo los caracterizan por las variaciones en la velocidad de recocido determinada.

V.5.3.2 Influencia del agua de hidratación

La presencia o no del agua de hidratación de un compuesto, modifica las propiedades de los sólidos.

Con el objeto de estudiar comparativamente el comportamiento post-irradiación del compuesto nitroprusiato de sodio, sobre una muestra deshidratada (que se obtuvo a partir de la muestra molida utilizada para las experiencias expuestas anteriormente) , se efectuó una irradiación neutrónica durante 12 horas, en reactor nuclear, en las mismas condiciones en que fueron irradiadas las muestras del hidrato.

El procedimiento de evaluación de las especies radiactivas generadas fue similar al descrito para el caso de muestra hidratada.

Los valores de retención en función del tiempo de tratamiento a cada temperatura, se informan a continuación en la Tabla 20.

La Figura 24 es la representación de la curva de recocido obtenida.

Tabla 20 : Resultados obtenidos para el recocido isotérmico por pasos de $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ irradiado con neutrones. (muestra finamente dividida)

Temp. (°C)	Tiempo (min.)	Retención (% de $^{59}\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^-$)
100	0	33.2
	15	33.3
	30	33.2
	45	33.4
	60	33.1
	90	33.3
	240	33.4
	360	33.5
	600	33.7
	900	33.9
	1200	34.0
1440	34.3	
120	15	34.5
	30	34.8
	45	35.0
	60	35.4
	90	35.7
	120	36.2
	180	37.1
	300	37.2
	330	37.2
	390	37.3
	600	37.4
	900	37.4
1440	37.6	
140	60	37.8
	90	37.8
	120	37.7
	150	37.9
	300	37.9
	1060	38.3
	2060	38.9
	3060	39.2
4380	39.9	

Tabla 20 : Continuación.

Temp. (°C)	Tiempo (min.)	Retención (% de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{NO}^-$)
164	15	40.2
	30	40.4
	45	40.6
	60	40.9
	90	41.4
	120	42.0
	180	42.9
	240	43.2
	300	43.3
	420	43.5
	600	44.3
	900	45.1
	1200	46.0
	1440	46.7

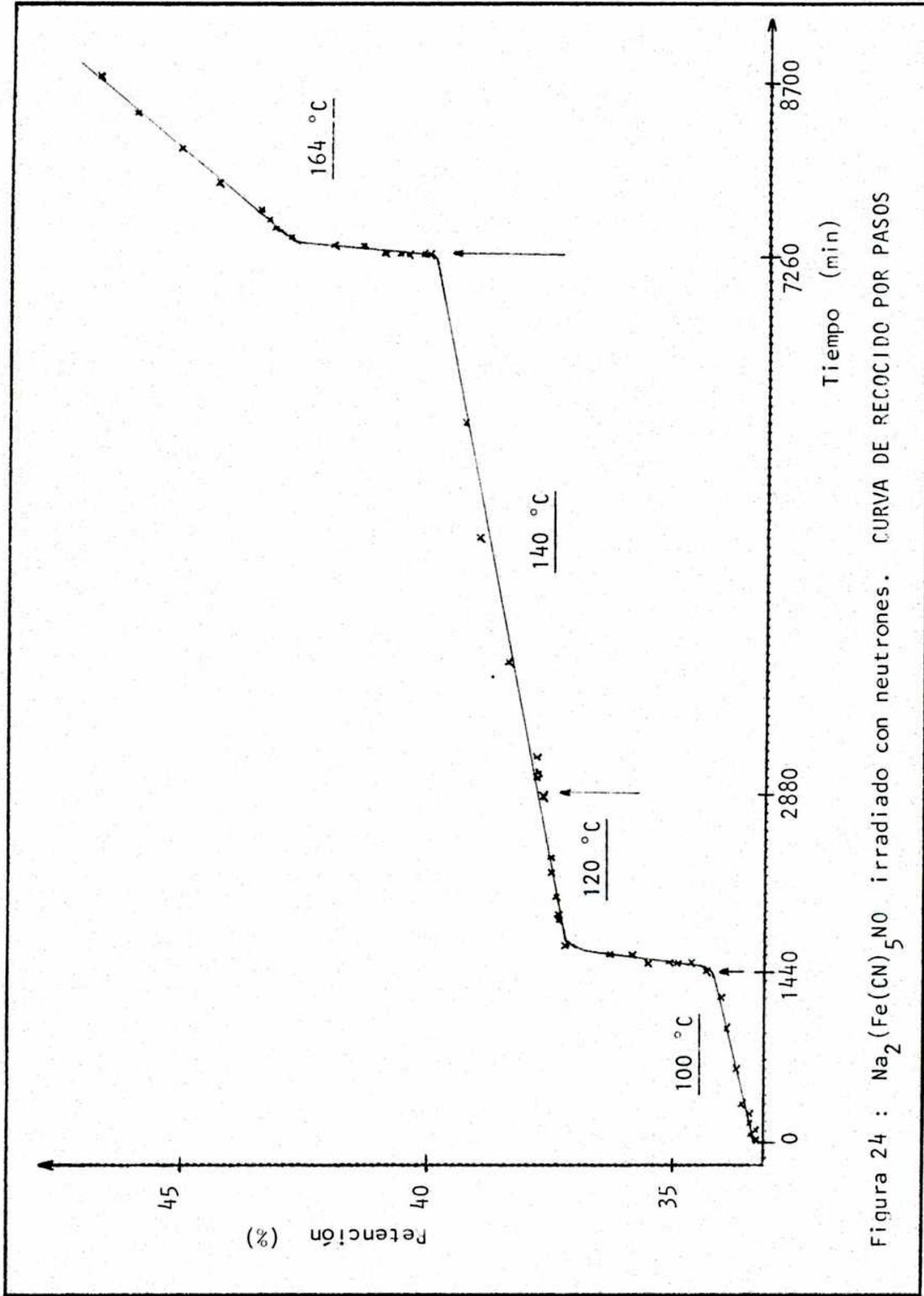


Figura 24 : $\text{Na}_2(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})$ irradiado con neutrones. CURVA DE RECOCIDO POR PASOS

Los parámetros característicos para el estudio de recocido se presentan en la Tabla 21.

Tabla 21 : Recocido por pasos de $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$

PARAMETROS DETERMINADOS

Retención inicial , $R^\circ = 33,2 \%$

Variación de retención a 100 °C, $\Delta R(100^\circ\text{C}) = 1,1 \%$

Variación de retención a 120 °C, $\Delta R(120^\circ\text{C}) = 3,3 \%$

Variación de retención a 140 °C, $\Delta R(140^\circ\text{C}) = 2,3 \%$

Variación de retención a 164 °C, $\Delta R(164^\circ\text{C}) = 6,8 \%$

Variación de retención total, $\Delta R_T = 13,5 \%$

Constantes de velocidad para las reacciones de recocido:

$$k_1 (120 \text{ }^\circ\text{C}) = (1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 (164 \text{ }^\circ\text{C}) = (5,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Energías de activación calculadas:

$$E_1 (100 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 120 \text{ }^\circ\text{C}) = (1,95 \pm 0,06) \text{ eV}$$

$$E_2 (140 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 164 \text{ }^\circ\text{C}) = (2,29 \pm 0,03) \text{ eV}$$

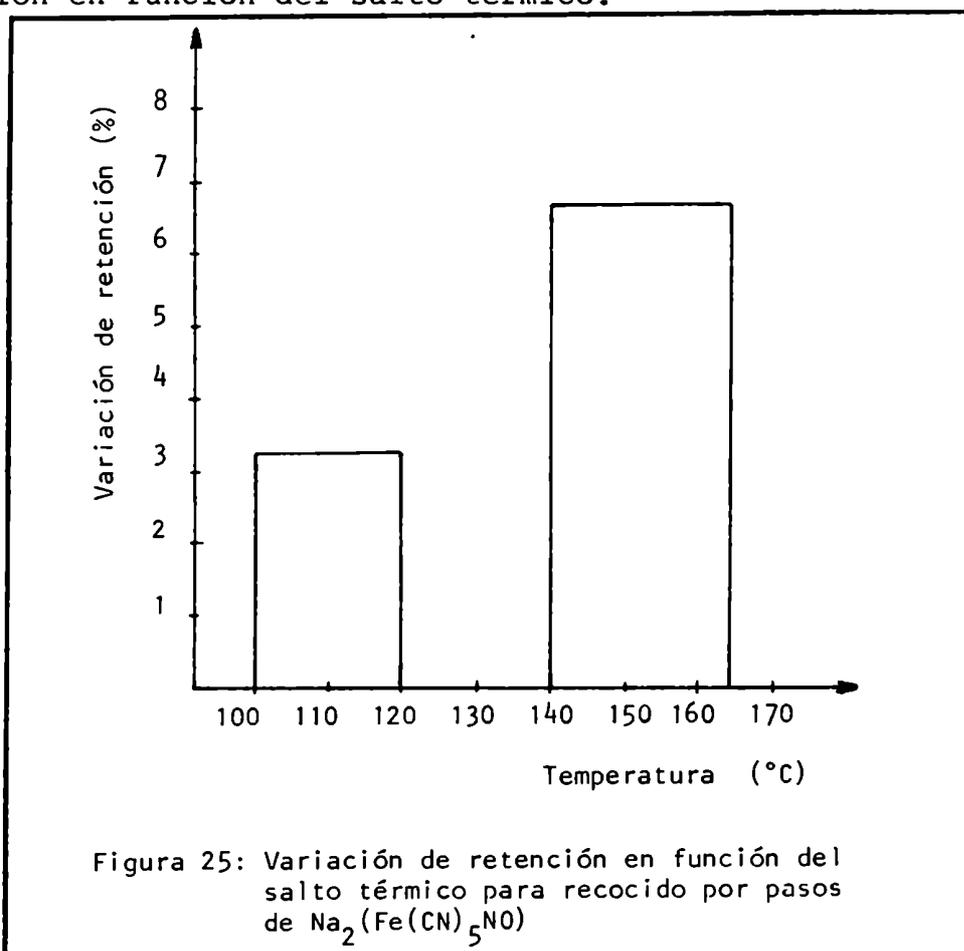
Los resultados obtenidos deben compararse con los correspondientes al hidrato del compuesto (tabla 19) , para el caso de muestra molida (ya que la deshidratación y posterior irradiación neutrónica se llevaron a cabo sobre una muestra de esas características).

Es posible apreciar que los valores de retención inicial, R° , son similares en ambos casos. Para la muesu

tra hidratada, el valor obtenido es sólo ligeramente superior (34,8 %) al que presenta la muestra deshidratada (33,2 %). Esto significa que los procesos de recombinación de defectos que tienen lugar a bajas energías no se ven mayormente afectados por la presencia de agua de hidratación en el cristal.

Las diferencias más importantes se aprecian en el comportamiento post-irradiación. La extensión total del recocido resulta de 13,5 % para muestra deshidratada, menor que en el caso del hidrato, donde ΔR_T resulta 15,1 %; por otra parte, debe considerarse que, para el último caso analizado, el período total de recocido fue mayor (aproximadamente de 6 días, frente a 5 días).

En la Figura 25 se representa la variación de retención en función del salto térmico.



Pueden apreciarse variaciones para 100-120°C, pero no en el intervalo 120-140 °C. Una mayor proporción de especies es capaz de reaccionar para dar un aumento de retención, a temperaturas más altas. Si se compara con la Figura 23, puede verse que la situación es diferente en la muestra hidratada, donde la última variación significativa en la velocidad de recocido se verifica para una temperatura de 140°C. Es evidente que la presencia de agua de hidratación afecta el comportamiento post-irradiación.

El efecto del agua de hidratación ha sido estudiado en varios compuestos. Por ejemplo, Shankar, Nath y Vaish (91) encuentran, para el compuesto $\text{Co}(\text{bipy})_3(\text{CO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (bipy=bipiridilo) irradiado con neutrones a bajas temperaturas, que por tratamientos de recocido isotérmico a 35 °C (90 horas) , la retención se incrementa en aproximadamente un 15% para la forma anhidra, mientras que en el hidrato, esta variación es de 35 %. Si bien en este trabajo no se presentan datos para otras temperaturas, ni se calculan parámetros característicos de las reacciones de recocido, es evidente que la cinética de recocido a la temperatura informada está fuertemente influenciada por la presencia de agua de hidratación.

Los estudios de Rao (92) y Maddock (93) sobre otros compuestos de cobalto, permiten llegar a la misma conclusión.

Con respecto a compuestos de hierro en los que se ha estudiado el efecto del agua de hidratación, puede ci-

tarse el trabajo de Rusi y Calusaro (94) sobre trioxalato ferrato (III) de potasio, $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$. En este estudio, realizado por el método de recocido isotérmico convencional, se encuentra que, para la muestra hidratada, el recocido térmico comienza a 110 °C, mientras que para el compuesto anhidro no se observan variaciones por recocido a temperaturas inferiores a 150 °C. Este hecho indica que ciertos procesos, que se verifican a temperaturas menores, no ocurren en el caso de muestra deshidratada. Ocurre entonces algo similar a lo hallado en el presente estudio por tratamientos de recocido a 140 °C : aquí se aprecia un aumento característico en la velocidad de recocido para el hidrato, pero no para la muestra anhidra de nitroprusiato de sodio.

En el trabajo mencionado, se han determinado energías de activación para las reacciones de recocido, según el tratamiento propuesto por Vand y Primak (37-38). Si bien los "espectros" informados poseen ciertas diferencias, los valores informados para las energías son muy similares (0,5 - 0,57 eV para el hidrato, y 0,52 eV para el sistema deshidratado)

No se reporta en la literatura información sobre estudios Szilard-Chalmers en nitroprusiato de sodio. Meriadec y Milman (95-96) han llevado a cabo estudios post-irradiación sobre ferrocianuro de potasio, $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, utilizando tratamientos de recocido a varias temperaturas, en presencia de aire y en atmósfera de argón.

En el análisis de especies de retroceso, fueron detectados, en ese compuesto, Fe(II), Fe(III) , ferrocianuro y un producto neutro (que sólo representa un 0,3 % de la actividad total detectada); se determinó asimismo que la fracción de Fe(III) no participa en el proceso de recocido, que sólo involucra la transformación de Fe(II) en ferrocianuro. Utilizando el método de Vand-Primak (37-38), se encuentra , para una muestra deshidratada, un espectro de energías de activación centrado en 2,3 eV, con un ancho de 0,6 eV. Con respecto a muestra hidratada, sólo se informa un valor de energía de activación, obtenido según el método propuesto por Fletcher y Brown (36), a partir de tratamientos sobre sólido irradiado como hidrato y luego deshidratado; el valor obtenido es de 2,1 eV, que resulta prácticamente igual al encontrado para muestra deshidratada.

Si bien en el estudio citado los dos valores de energía de activación no han sido obtenidos por los mismos tratamientos cinéticos, y además en el caso de irradiación de muestra hidratada ésta fue deshidratada antes del recocido , es de destacar que los valores de energía son coincidentes en ambos casos. Desde ese punto de vista, las conclusiones son similares a las halladas en el presente trabajo, si bien es importante remarcar que con el tratamiento de Vand y Primak, sólo se informa un valor medio de energía de activación.

Si se analizan los resultados presentados en Tablas 19 y 21 , puede apreciarse que, promediando los valores

para los dos procesos caracterizados (1,7 y 2,2 eV para el hidrato - 1,95 y 2,29 eV para el compuesto anhidro), se llega a los valores de 1,95 y 2,12 eV, que, si se considerara una amplitud del espectro de energías de activación como la informada por Meriadec y Milman (0,6 eV) , resultarían prácticamente iguales. Mediante el tratamiento de recocido por pasos utilizado ha podido obtenerse una mayor información, ya que se pueden caracterizar dos procesos de recocido diferentes , con energías de activación para cada uno de ellos.

Sintetizando la información que se obtuvo para el recocido de nitroprusiato de sodio, puede remarcarse:

a) el proceso de molido de la muestra influye en los valores de retención inicial y en las constantes de velocidad determinadas para las reacciones de recocido, pero las temperaturas características para los dos procesos diferenciados son las mismas.

b) el fenómeno de deshidratación de la muestra provoca sólo pequeños cambios en la retención inicial, y la diferencia fundamental observada es que, para dos temperaturas de recocido (100 y 140 °C), no se verifican variaciones significativas en la velocidad para dicho proceso, a diferencia de lo apreciado en el hidrato.

c) a pesar de las diferencias mencionadas, los valores de energía de activación, para los dos procesos que han podido detectarse en el sólido son coincidentes (dentro del error experimental).

V.6 Estudios sobre el compuesto óxido de cromo (VI)

Como ya se ha comentado en la descripción de la parte experimental, la irradiación de este sólido se llevó a cabo en ampollas de cuarzo selladas, para evitar la absorción de agua (el material es muy higroscópico) durante su permanencia en el reactor nuclear.

La muestra irradiada se recibió de la Comisión Nacional de Energía Atómica en la misma ampolla en que fue enviada. Para evitar la hidratación del sólido previo al procedimiento de recocido, se preparó un dispositivo experimental especial.

Una vez recibida la muestra, la ampolla se colocó dentro de un pequeño cilindro de plástico, maquinado en forma de pozo, que se colocó en un blindaje de plomo, de forma tal que la parte superior de la ampolla quedara expuesta al exterior. Todo se colocó en una caja de guantes, sellada, que contenía varios recipientes con NaOH, con el objeto de mantener un ambiente con bajo nivel de humedad.

Dentro de la caja, se rompió la ampolla, y se trasvasó su contenido a un posafiltros; éste se cerró, se lo extrajo rápidamente de la caja de guantes, y se lo colocó en un desecador, sobre granallas de hidróxido de sodio, donde el material irradiado fue conservado hasta realizar los procedimientos de recocido.

V.6.1 Separación de especies de retroceso

La separación de especies fue llevada a cabo utilizando como electrolito una solución reguladora de ácido acético-acetato de sodio (pH=3,5). Por disolución de la muestra (inmediatamente antes de la corrida electroforética), se forma la especie $\text{Cr}_2\text{O}_7^=$ (que corresponde al Cr(VI) presente en el cristal después de la irradiación), que resulta fácilmente separable de las especies de ^{51}Cr (III), que constituyen la fracción de rendimiento.

Para asegurar una correcta separación, fue necesario agregar a la solución del compuesto irradiado (volumen total aproximado = 0,5 mL), 0,2 mL de portador de Cr(III); para tal fin, se utilizó una solución de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de concentración 1 mg/mL, preparada usando como solvente el electrolito elegido para la separación electroforética.

La Figura 26 es una representación del histograma obtenido para la separación, que se realizó trabajando a 18 V/cm; el tiempo total de desarrollo fue de alrededor de 55 minutos.

En la figura, el pico marcado 1 corresponde a la especie de Cr(VI), $\text{Cr}_2\text{O}_7^=$, que es entonces la retención; la zona 2 es la fracción de cromo de retroceso, libre.

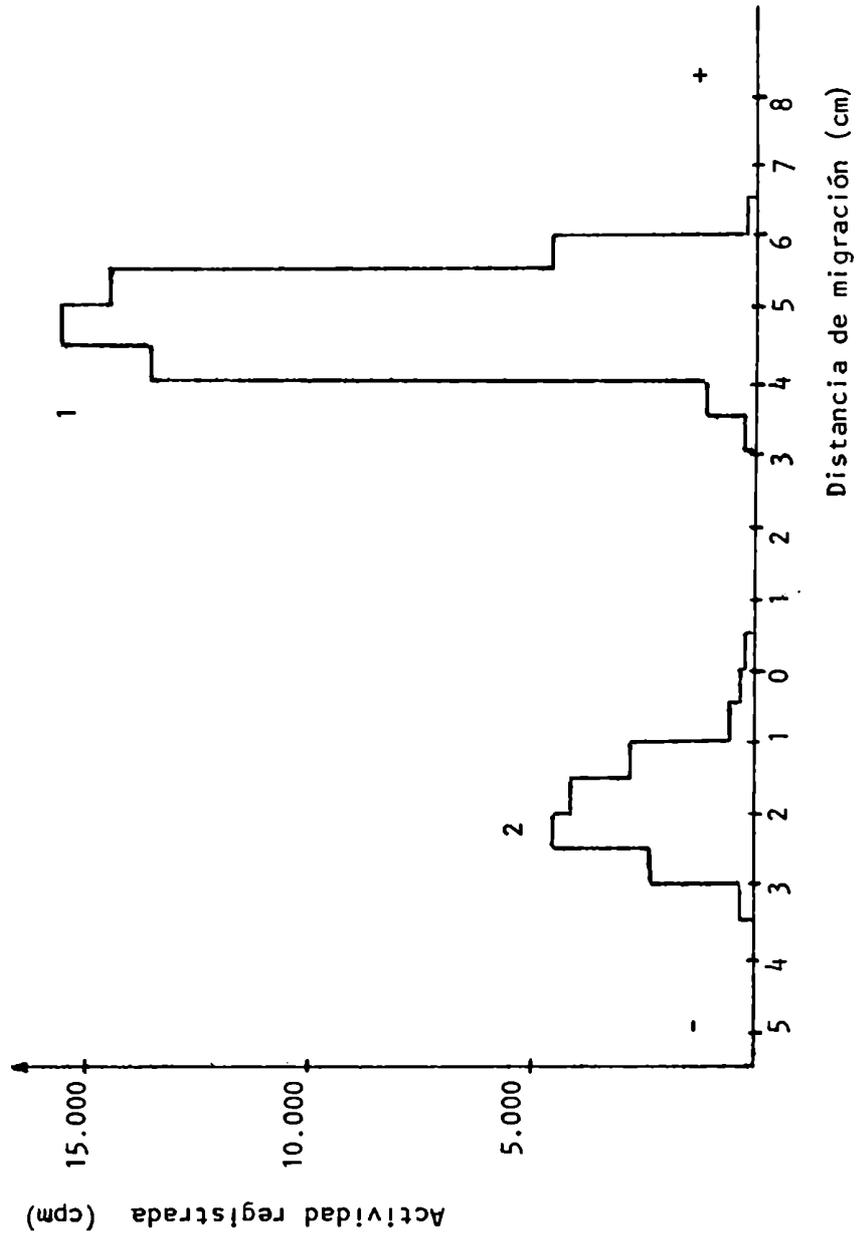


Figura 26: Típico histograma obtenido para la determinación de retención en CrO_3 irradiado con neutrones.

Ha sido reportada una amplia variedad de estudios sobre sistemas de Cr(VI) sometidos a irradiación neutrónica; principalmente, fueron estudiados cromatos y dicromatos cristalinos de distintos cationes.

El método más ampliamente utilizado para separación de las fracciones de Cr(VI) y Cr(III) ha sido el de precipitación de Cr(VI) como PbCrO_4 (97-98-99), si bien también se han utilizado separaciones en columnas de intercambio iónico (100-101).

Andersen y Maddock (102) utilizaron un procedimiento similar al empleado en el presente trabajo, en su estudio del efecto Szilard-Chalmers en $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; la separación mencionada se lleva a cabo por electroforesis sobre papel, a alta tensión (40 V/cm), con un tiempo de desarrollo de 2 horas. Los resultados son similares a los presentados en la Figura 26, ya que los autores informan de la presencia de dos únicos picos de actividad registrada, al medir las tiras de electroforesis.

Varios investigadores han estudiado la distribución del ^{51}Cr de retroceso, como $^{51}\text{Cr}(\text{III})$, evaluando las cantidades relativas de las distintas especies que se obtienen en fase acuosa, por disolución del material irradiado.

Como ejemplo, pueden citarse las contribuciones de Gütlich, Fröhlich y Harbottle (103), en su estudio de compuestos hexa y trivalentes de cromo, y de Gütlich, Fröhlich y Odar (104), tendientes a investigar la presencia de espe -

cies poliméricas de Cr(III), en las soluciones de sólidos irradiados.

También se ha intentado investigar la presencia de Cr(II) (105) en dichas soluciones.

Considerando además los estudios de Ackerhalt y Collins (106), y de Maddock y Collins (107), se puede asumir que las especies presentes en solución acuosa, obtenidas por irradiación de sólidos de cromo, son: Cr(VI), que se detecta como $\text{CrO}_4^{=}$ o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$, $^{51}\text{Cr(III)}$ - monómero (la especie es $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$), $^{51}\text{Cr(III)}$ - dímero ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]_2^{+2}$), $^{51}\text{Cr(III)}$ - trímero, y $^{51}\text{Cr(III)}$ - polímeros mayores; las especies poliméricas contienen átomos de cromo unidos entre sí por puentes hidroxilo.

En el presente trabajo, no ha sido realizada una distinción entre las diferentes formas químicas en que se presenta en solución la fracción de rendimiento ($^{51}\text{Cr(III)}$).

Las determinaciones de retención, y de sus variaciones a lo largo del recocido por pasos, no están afectadas por este hecho.

Por otra parte, la exacta relación existente entre las especies de Cr(III) en el sólido irradiado, y las halladas en solución, no está aún claramente definida.

V.6.2 Recocido isotermico por pasos

El compuesto sólido fue irradiado durante 10 minutos; las condiciones de irradiación son idénticas a las especificadas para los casos anteriores: temperatura en el sitio de irradiación = 60 °C ; tasa de dosis gamma = 1,2MGy.h⁻¹ flujo neutrónico = 1,5/2,0 . 10¹³ n cm⁻² s⁻¹.

No fue posible contar con equipos de calentamiento que permitiesen controlar el porcentaje de humedad del medio. Debido a ello, pruebas de recocido a temperaturas de 70 °C y 80 °C , permitieron apreciar que el sólido irradiado absorbía humedad del ambiente . En estas condiciones, los resultados obtenidos al evaluar cuantitativamente las especies presentes, no fueron reproducibles.

A la primera temperatura informada para el tratamiento por pasos, 98 °C , se pudo apreciar que este problema ya no se presentaba. Por esta razón, el recocido se comenzó a dicha temperatura.

La Tabla 22 presenta los datos obtenidos para el tratamiento térmico llevado a cabo.

Por otra parte, la Figura 27 es la representación de la curva de recocido obtenida.

Tabla 22 : Resultados obtenidos para el
recocido isotérmico por pasos
de CrO_3 irradiado con neutrones

Temp. (°C)	Tiempo (min.)	Retención (% de $^{51}\text{Cr(VI)}$)
98	0	69.7
	15	70.4
	30	71.0
	45	71.3
	60	71.9
	90	73.0
	120	73.0
	180	73.3
	240	73.4
	300	73.6
	360	73.7
	480	74.0
	600	74.3
	900	75.1
1200	76.0	
1440	76.7	
124	15	77.3
	30	77.6
	45	78.3
	60	78.5
	90	79.3
	120	79.5
	180	79.7
	240	80.3
	300	80.4
	480	81.0
	900	83.2
	1200	85.1
	1440	86.3

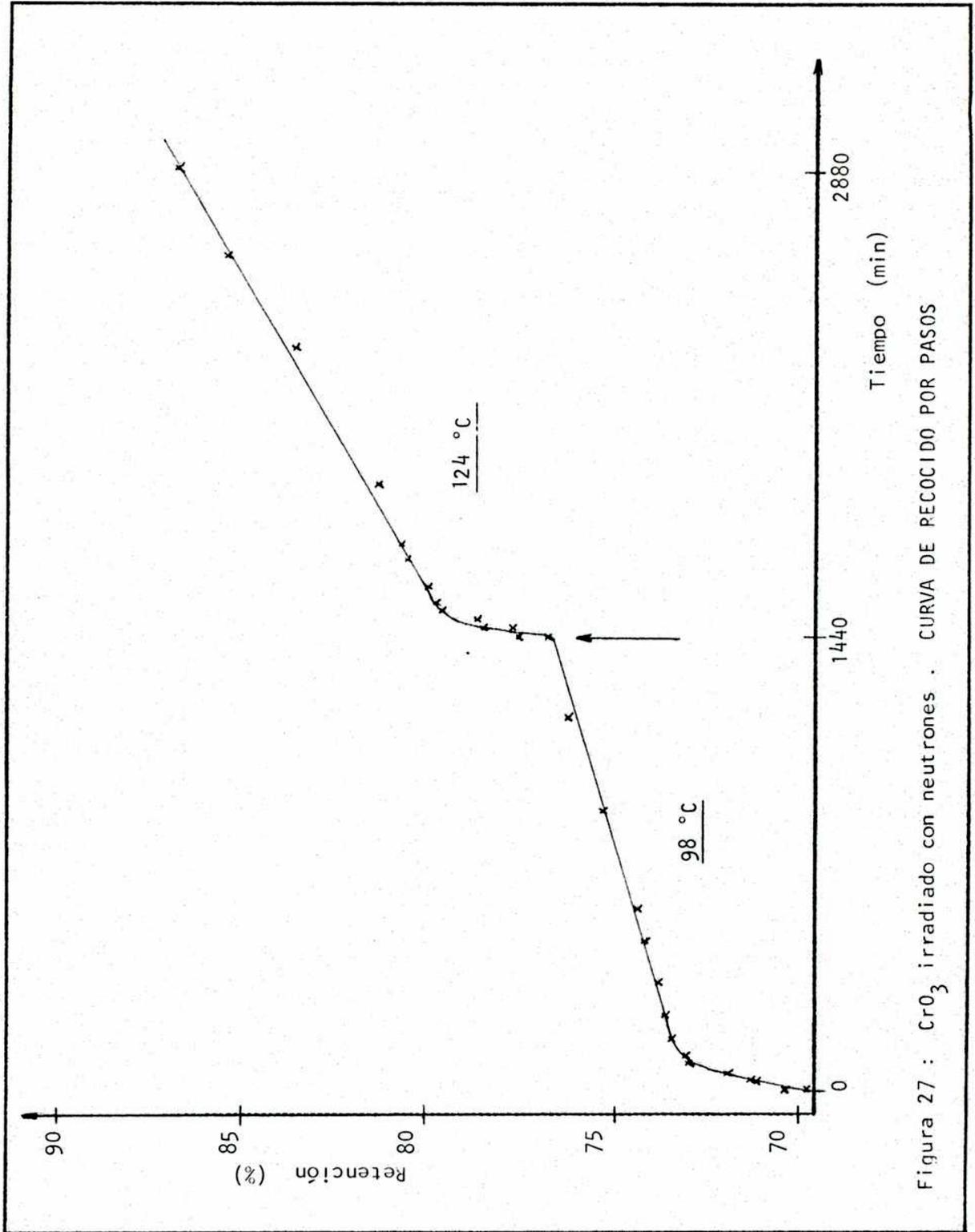


Figura 27 : CrO_3 irradiado con neutrones . CURVA DE RECOCIDO POR PASOS

Como puede apreciarse de los datos presentados, el tratamiento a 98 °C produce primero una variación alta en la velocidad de recocido, para luego estabilizarse. El tratamiento posterior a 124 °C presenta una situación similar.

Ensayos a temperaturas superiores (hasta 160°C) no permitieron apreciar nuevas variaciones en la velocidad de recocido (sólo se mantiene la variación debida al "plateau" correspondiente a la última temperatura ensayada).

Los resultados se sintetizan en la Tabla 23.

Tabla 23 : Recocido por pasos de CrO₃
PARAMETROS DETERMINADOS

Retención inicial, R° = 69.7 %

Variación de retención a 98 °C , ΔR(98°C) = 6,9 %

Variación de retención a 124 °C , ΔR(124°C) = 9,6 %

Variación de retención total , ΔR_T = 16,5 %

Constantes de velocidad para las reacciones de recocido:

$$k_1 (98 \text{ °C}) = (1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 (124 \text{ °C}) = (6,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Energía de activación calculada:

$$E_1 (98 \text{ -->} 124 \text{ °C}) = (1,16 \pm 0,04) \text{ eV}$$

Veljkovic y Harbottle (99) informan un valor de retención de 73,0 % para CrO₃ irradiado con neutrones, a una temperatura de reactor de 50 °C, con una dosis neutrónica de

$8,6 \cdot 10^{14}$ n cm⁻² ; el valor hallado varía a 68,8 % si se realiza un tratamiento diferente para la disolución de la substancia. Por otra parte, para una dosis neutrónica total de $4 \cdot 10^{17}$ n cm⁻² , Harbottle y Maddock (108) informan, para la retención inicial, un valor de 79,1 % (en este mismo compuesto), mientras que, en iguales condiciones, pero con una do - sis de $1,3 \cdot 10^{18}$ n cm⁻² , la retención obtenida resulta de 80,8 %.

La retención inicial hallada en este trabajo es de 69,7 % , para una dosis total de $9 \cdot 10^{15}$ n cm⁻².

Como puede apreciarse, este valor resulta comparable a los informados por otros investigadores. La influencia de la dosis de radiación gamma recibida durante la permanencia de la muestra en el reactor nuclear, que produce un fenómeno de recocido y aumenta el valor de retención, ha sido comentada previamente, e informada en distintos estudios de este tipo. Este hecho explica la diferencia con los valores altos informados por Harbottle y Maddock (108). Es de destacar además, que si bien se han citado los valores de dosis neu - trónica total con que se trabajó en esa investigación (que incluía el estudio del comportamiento de distintos cromatos), éstos fueron obtenidos por irradiación en un reactor nuclear cuyo flujo era de $3,5 \cdot 10^{11}$ n cm⁻² s⁻¹ , con un tiempo de exposición de la muestra de 2 semanas en un caso, y 6 sema - nas en el otro. Si bien no se informa la tasa de dosis gamma en el sitio de irradiación, es evidente que la dosis total re

cibida por la muestra debe de haber sido alta.

Puede apreciarse que, para obtener un valor de retención de 80,8 % , en el presente estudio, es necesario realizar un recocido de 1 día a 98 °C, y posteriormente 8 horas a 124 °C. Podría así decirse que ese recocido térmico sería equivalente al obtenido por radiación gamma. Sin embargo la dosis gamma no es informada en el trabajo citado, y, por otra parte, no se dispone de suficientes datos en la literatura como para poder arribar a conclusiones cuantitativas.

Con respecto a las comparaciones efectuadas con otros valores de retención inicial para CrO_3 irradiado con neutrones, debe aclararse que el método utilizado para la evaluación cuantitativa de las fracciones de Cr(VI) y Cr(III) no es, en los casos citados, el empleado en el presente trabajo.

El clásico procedimiento separativo basado en la precipitación de PbCrO_4 (97), fue investigado críticamente por Ackerhalt y Collins (109), quienes demostraron que puede dar valores de retención aproximadamente 1 % mayores que los verdaderos (y que errores de mucha mayor magnitud -hasta un 10 % - podrían aparecer ante menores modificaciones del procedimiento). Estos autores afirman que los errores son debidos al efecto del pH de la solución en el momento de la precipitación de PbCrO_4 , y también a la historia previa de esa solución en la que se disuelve inicialmente la muestra. Este hecho podría explicar la aparente (aunque pequeña) discordan

cia con los valores informados por Veljkovic y Harbottle, citados anteriormente (99).

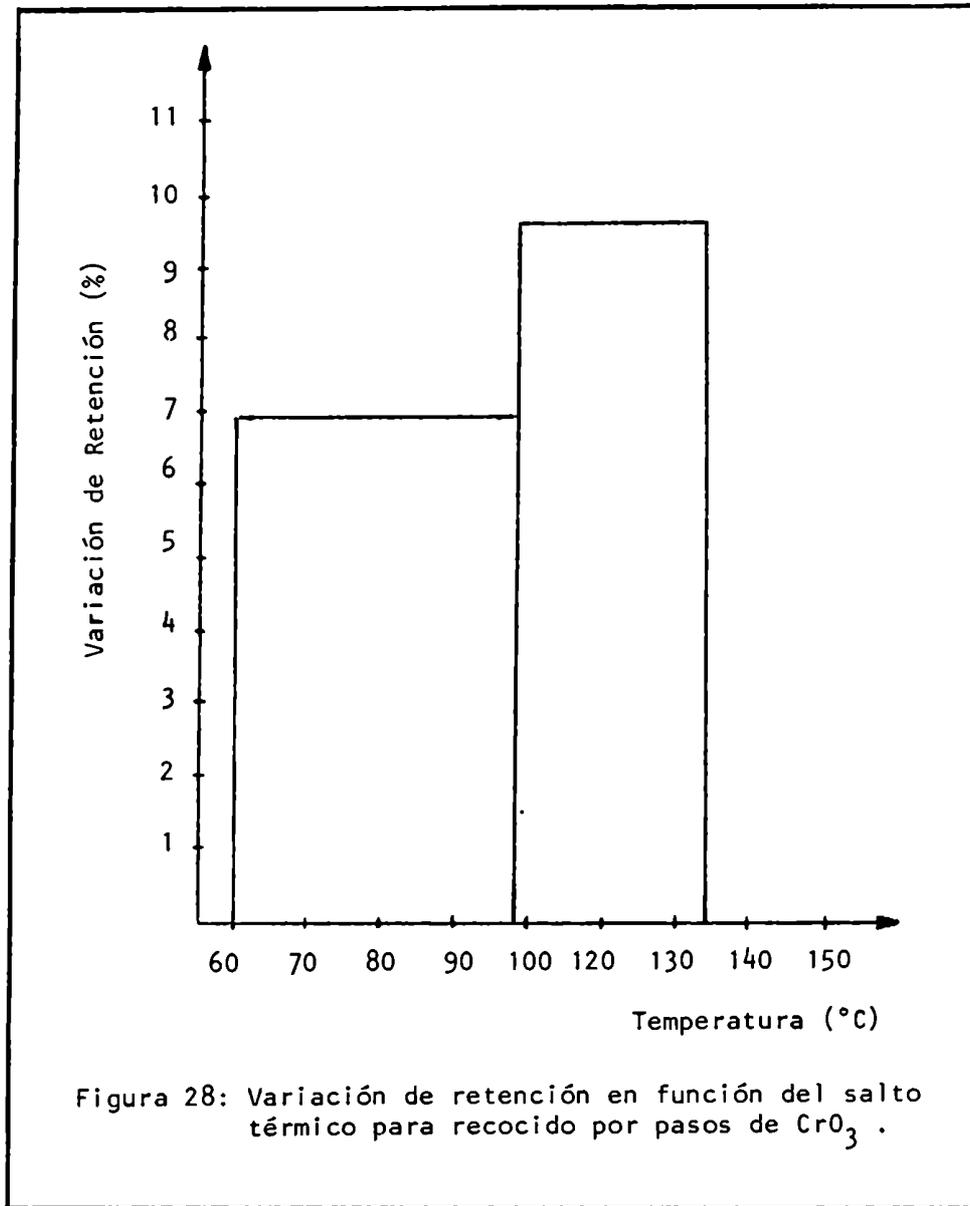
No se reportan en la literatura tratamientos de post-irradiación como el llevado a cabo en el presente trabajo, no existen datos de energía de activación para el recocido de defectos generados por reacción de captura radiante sobre este compuesto. Sí se han llevado a cabo varios estudios de recocido sobre cromatos cristalinos, en particular sobre cromato de potasio.

Andersen y Olesen (105) informan para ese com - puesto, dos valores de energía de activación, 0,8 eV (para procesos que tienen lugar en el rango 60-90°C) y 1,1 eV (pa - ra 120-140 °C). Para temperaturas similares, se han informado valores de 0,71 eV (110) , y 0,8-1,2 eV (99).

El valor obtenido en este estudio está próximo al informado para el proceso de mayor energía por esos investigadores. Esto sugiere que los fenómenos de recombinación que se verifican en el óxido son de igual naturaleza que los involucrados en el recocido de defectos en K_2CrO_4 .

Por último, si se analiza la variación de retención, que es una medida del número de especies reaccionantes, en función de la temperatura de recocido, en la Figura 28 se puede apreciar que, para la temperatura de 98 °C, el porcentaje de especies reaccionantes es de 6,9 %, mientras que este valor es mayor (9,6 %) para las especies que reaccionan en

el intervalo 98-124 °C.



Teniendo en cuenta los valores de constantes de velocidad para reacción de primer orden, se puede afirmar que la menor proporción de especies que reacciona, lo hace con mayor velocidad específica (la constante de velocidad para 98°C es un orden menor que la hallada para la reacción de recocido a 124 °C).

VI. Discusión de los resultados en base a los modelos propuestos para las reacciones de recocido

El aporte fundamental del presente trabajo consiste en la realización de un estudio sistemático de las reacciones de recocido en sólidos de elementos de transición, irradiados con neutrones, teniendo en cuenta la posición del átomo central en diferentes sitios de la estructura de una red cristalina. Un análisis global de los resultados obtenidos permite discutir los mecanismos propuestos para las reacciones de recocido.

A través de distintos estudios, se ha concentrado mucha atención en el rol que juegan los defectos del sólido, y la atmósfera en que se lleva a cabo el recocido, sobre el mecanismo por el cual se produce la reincorporación de átomos de retroceso a sus lugares en la red cristalina.

Maddock y Collins (107) propusieron, como posibles explicaciones para el proceso, la descarga de energía en la red a través de excitones, o una suma de pasos puramente electrónicos, determinados por los niveles de energía de pares electrón-hueco, y las propiedades semiconductoras del material.

Venkateswarlu y Kishore (58), en su estudio sobre la influencia de la atmósfera de recocido en complejos de cobalto, proponen que el recocido es el resultado de una transferencia de energía por excitones: la migración de ex-

citones y la descomposición parcial o total de su energía en un sitio de daño de la red, podrá causar la excitación de especies de retroceso, que adquirirán así suficiente energía como para interactuar con el medio y volver a ocupar sus posiciones en la red. Estos autores explican la influencia de la atmósfera en términos de la formación de intermediarios, que contendrían puentes de oxígeno [Co-O-Co].

Vargas y Maddock (79) indican que no hay evidencia cierta sobre que el oxígeno penetre en el sólido tanto como este modelo implicaría. De todos modos, un mecanismo vía excitones presenta la ventaja de ser razonable aún en los casos en que no están involucrados procesos redox.

La hipótesis sobre formación de compuestos intermedios entre la especie de retroceso (tal como se detecta en solución) y la forma química original, ha sido desarrollada ampliamente para estudios sobre cromatos cristalinos irradiados (107-104-111-112). Este es un caso particular, ya que la fracción de rendimiento [$^{51}\text{Cr(III)}$] se puede detectar en solución en formas poliméricas; en la exposición de los resultados obtenidos en este trabajo, sobre el compuesto CrO_3 , se ha comentado que, en realidad, no se conoce exactamente la relación entre las formas poliméricas que se detectan en solución, y las especies que existen realmente en el sólido. Sin embargo, la suposición de existencia de algún tipo de "puente" entre átomos de retroceso en el sólido, parece razonable a la luz de los resultados de los aná-

lisis en solución.

El problema que presenta este modelo es que re quiere de la existencia de especies quelantes o potencial - mente "puenteables" en el sólido.

Las consecuencias de una reacción de captura radiante no se limitan sólo al problema de un átomo alejado de su lugar en la red. Los procesos relacionados con el mecanismo de frenado y desexcitación de un átomo de retroceso pueden producir una radiólisis local, y definir también una "zona caliente" de excitación electrónica. Esta puede caracterizarse por la presencia de defectos tales como centros F , y trampas electrónicas pobladas (niveles poblados de electrones, que aparecen en el cristal debido al daño de radiación).

El modelo electrónico para recocido de daños por irradiación neutrónica ha sido desarrollado por Nath(74) a partir de sus observaciones sobre la similitud del proceso de recocido térmico de daños Szilard-Chalmers, con el de intercambio isotópico de radiotrazadores, en fase sólida. El trabajo se desarrolla a partir de estudios sobre compuestos de cobalto.

Se postula la formación de trampas electrónicas de "profundidad variable" en el sólido, como consecuencia de la radiación recibida en el reactor nuclear, y la preexisten cia de imperfecciones en el sólido; también podrían formarse en el tramo de retroceso, como resultado de fragmentaciones

de enlaces, y por efecto de electrones Auger emitidos en virtud de procesos de conversión interna; estas "trampas" se poblarían por efecto de la radiación ionizante.

Según el modelo, durante el tratamiento térmico los electrones son elevados a la banda de conducción desde esas trampas pobladas; los electrones libres interactúan con los átomos de retroceso, y son capturados; entonces, los átomos de retroceso resultan excitados, e instantáneamente interactúan con moléculas inactivas del medio, produciendo el intercambio isotópico. En esta reacción consecutiva, el paso determinante de la velocidad, o sea, la liberación de electrones, deberá estar reflejado en la cinética del recocido térmico.

El modelo electrónico ha permitido explicar distintos hechos experimentales, tales como el efecto de hidratación (113), y de adición de impurezas catiónicas a sólidos, previo a su irradiación (114). Costea, Negoescu y Podanu lo han utilizado para interpretar el mecanismo de recocido en K_2CrO_4 dopado con PO_4^{3-} (115), y en el mismo compuesto dopado con La^{+3} (116). Por otra parte, Bonte y Martin (117) en su estudio sobre $Co(en)_3(NO_3)_3$, determinan energías de activación para el recocido, que atribuyen a la energía requerida para promover los electrones atrapados en diferentes niveles, hasta la banda de conducción.

El trabajo de Nath y colaboradores, a partir de cuyas conclusiones proponen el modelo electrónico, presenta

como resultados experimentales una serie de curvas de recocido isotérmico, pero no se facilitan datos sobre las energías características para la liberación de electrones, en los compuestos estudiados.

Como se ha visto en la sección de resultados, en este trabajo se han calculado parámetros (energías de activación y constantes de velocidad), con el objeto de caracterizar los procesos que se verifican en cada uno de los sólidos estudiados, y realizar una correlación entre ellos.

Es sabido que los efectos producidos por los "átomos calientes" en compuestos cristalinos, dependen de las especies químicas presentes en el entorno del sitio en que se produce el evento nuclear. El proceso primario de frenado del átomo de retroceso, está afectado por la masa de los átomos con los cuales colisiona; ya en niveles de menor energía, los factores que contribuyen predominantemente al estado final resultan ser los distintos tipos de enlaces químicos, así como fuerzas coulómbicas y de Van der Waals.

Dimotakis y Papadopoulos (118) han estudiado el caso de un complejo de cobalto con distintos contraiones, analizando los valores de retención inicial, y los valores de retención luego de ciertas condiciones constantes de recocido; estos investigadores encuentran diferencias significativas al variar el anión de $t-[Co(en)_2Cl_2]^+$, que atribuyen a la variación de estructura cristalina.

En el presente trabajo, se ha marcado varias ve

ces la interpretación que se da a la retención inicial para irradiación de sólidos a temperatura de reactor: es una indicación de procesos de recocido que pueden tener lugar a bajas energías. Utilizando este criterio, se pueden explicar los resultados de Dimotakis y Papadopoulos; lamentablemente, no se presentan parámetros característicos para el incremento en retención, posterior a la determinación de R° .

Un caso particular de estudios de ese tipo , lo constituye el desarrollado en este trabajo para los compuestos de cobalto estudiados.

Así, en el caso de $Ba[CoEDTA]_2 \cdot 4H_2O$, se puede afirmar que los principales procesos que se producen como consecuencia del recocido del sólido irradiado, pueden caracterizarse (Tabla 7, pág. 93) por energías de activación de 1,24 eV y 1,55 eV (que corresponden a variaciones de retención de 6,7 % y 4,8 %, respectivamente).

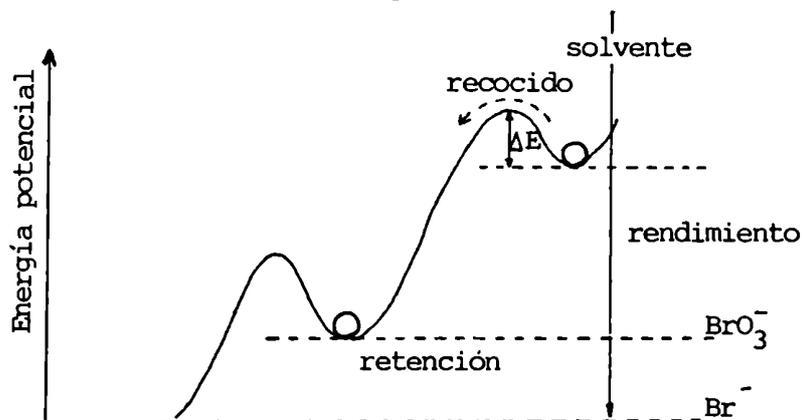
Ahora, podemos plantear una pregunta fundamental: qué significado físico tienen las energías de activación calculadas?

Supongamos que no se conoce, en este momento , ninguno de los planteos aportados por Nath en su modelo para reacciones de recocido.

Entonces, la respuesta más lógica a la pregunta planteada es: el valor determinado corresponde a la energía necesaria para que un átomo de cobalto intersticial pueda ven

cer la barrera de potencial inherente, y volver a su posición en la red.

Müller (22), para el caso de efecto Szilard-Chalmers en bromatos, visualiza el proceso en la siguiente forma: (aquí, ΔE es la energía a la que nos referimos)



Si ahora se analiza el comportamiento de los átomos de cobalto de retroceso en la especie CoEDTA^- , para el sólido $t\text{-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2][\text{CoEDTA}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (tabla 12, pág. 129), puede apreciarse que el único valor de energía de activación es sensiblemente superior, 1,78 eV (y corresponde a un ΔR de 6,5 %).

Como se ha discutido, la energía de retroceso impartida a un átomo de ^{60}Co en virtud de la reacción nuclear (n, γ) es relativamente pequeña, y el desplazamiento calculado es del orden de unas pocas distancias interatómicas.

Si se analiza la estructura del anión CoEDTA^- , (119) puede concluirse que desplazamientos del orden de 2 o

3 distancias interatómicas, llevarán al átomo de cobalto a otra posición, pero, muy probablemente, dentro de los límites de la estructura del anión quelato. Así, no deberían apreciarse diferencias tan grandes como las observadas, entre las energías de activación para el recocido en el sólido simple y en el doble.

Es evidente que el cambio en la red cristalina, que involucra la sustitución del ion Ba^{+2} por el complejo $t[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$, lleva consigo un notorio cambio en el comportamiento del sistema frente a las reacciones post-irradiación.

Un efecto totalmente análogo puede apreciarse si se analiza el comportamiento del átomo de cobalto central, en la especie $t-[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$. En el sólido simple, se ha podido caracterizar (Tabla 10, pág. 114) un proceso con energía de activación de 1,35 eV, que corresponde a una variación de retención de 8,5 %. Por otra parte, en el compuesto doble (tabla 13, pág. 130), se encuentra un proceso con una energía aproximada de 1,2 eV, y otro con un valor de 1,73 eV.

De acuerdo a lo expresado anteriormente, este corrimiento hacia mayores energías de los procesos de recocido, no tiene una explicación directa, desde el punto de vista de la ubicación espacial del átomo de retroceso.

Los resultados presentados pueden avalar el modelo propuesto por Nath (74), ya que los valores hallados, son asimilables a la energía necesaria para liberar electro

nes de las trampas formadas en el sólido. Esto explica que los valores sean coincidentes, al pasar del sólido simple al doble, ya que los defectos electrónicos involucrados en el recocido no están circunscriptos a las estructuras moleculares de cada especie, sino que representan un fenómeno global en el sólido.

Otro hecho experimental avala esta conclusión: las constantes de velocidad determinadas para el recocido de las dos especies de cobalto, en el sólido que contiene a ambas, son casi coincidentes (dentro del error experimental).

De esta forma, se puede afirmar que la cinética de recocido está gobernada por la velocidad de liberación de los intermediarios del proceso (los electrones ubicados en los niveles adecuados de las bandas del cristal), y los requerimientos energéticos, entonces, vienen dados por la "profundidad de las trampas electrónicas".

Una situación muy diferente se presenta en el caso del compuesto nitroprusiato de sodio. Para las tres situaciones estudiadas (muestra formada por cristales de regular tamaño, muestra finamente dividida y muestra deshidratada) se han podido caracterizar dos reacciones de recocido, con energías prácticamente iguales (dentro del error experimental) (Tablas 19 y 21, pag. 163 y 172).

Sin embargo, de los resultados presentados en la Tabla 21, puede apreciarse que para muestra deshidratada,

las reacciones de recocido se verifican a temperaturas diferentes de las halladas para el hidrato, y, si bien hay variaciones en los valores de constantes de velocidad, las ener-gías de activación resultan coincidentes.

Si se aceptara como totalmente general el razo-namiento expuesto en el caso de los sólidos de cobalto, las energías determinadas serían las necesarias para producir la liberación de los electrones de sus trampas. A la luz de los resultados, esto implicaría que tanto el proceso de molido como el de deshidratación de la muestra, no ejercen influencia alguna sobre las características de las trampas electrónicas generadas en el cristal. No es lógico suponer que esta afir-mación corresponda a los fenómenos que ocurren en el sólido bajo estudio.

La nueva evidencia experimental, lleva a revi-sar otra vez los conceptos en los que se basa el modelo electrónico de daños por efecto Szilard-Chalmers.

En sus estudios sobre K_2CrO_4 dopado con $^{51}Cr(III)$ Apers, Collins, Ghos y Capron (120) utilizan el término de "recocido por transferencia", para describir el proceso glo-bal que resulta en la reincorporación de actividad del radiotrazador, a partir de especies con distinto estado de oxida-ción respecto de la forma química original. Según estos autores, el proceso puede o no involucrar una oxidación o reduc-ción de las especies trazadoras. El recocido por transfe-ren-

cia no es necesaria y únicamente un fenómeno de intercambio isotópico, aunque puede serlo, y se han detectado similitudes entre ambos mecanismos. Existen evidencias (121) que sugieren incluso que el intercambio isotópico tiene lugar vía vacancias, más que según un movimiento cooperativo, en anillo, de los dos átomos involucrados.

No es fácil determinar la situación espacial real de un átomo de retroceso en la red cristalina, pero sí se puede afirmar que se encuentra en una posición normalmente no ocupada en el cristal, y que el proceso de recocido lo lleva a reubicarse en ella.

Ya que el medio de identificación del fenómeno se debe a la medición de actividad reincorporada a su forma química original (retención), lo que se está evaluando es que un átomo radiactivo reaparece en un lugar característico en la estructura del sólido; sin embargo, no resulta tan sencillo afirmar inequívocamente si ese lugar contenía un átomo radiactivo (y se produjo un intercambio con un átomo inactivo), o si la posición de interés estaba vacante y fue ocupada (hecho que resulta probable dadas las características del fenómeno Szilard-Chalmers).

El mecanismo electrónico propone una explicación aceptable de cómo obtener la energía necesaria para el proceso de recocido. Esto está probablemente más relacionado con los intermediarios del proceso. Pero, intrínsecamente, se debe evaluar en qué posición se encuentra el átomo de retroce-

so, y cuánta energía (independientemente de su origen) necesita para volver a su lugar en la red. El análisis de las constantes de velocidad que rigen los fenómenos estudiados, puede involucrar a los intermediarios; las energías de activación determinadas no deben ser asignadas a un único proceso.

En base a los resultados obtenidos para el análisis del fenómeno Szilard-Chalmers en nitroprusiato de sodio, se puede concluir que la energía determinada es la resultante de los procesos que involucran la liberación de electrones, y también la transferencia de un átomo de hierro intersticial a una posición original en la red, o su interacción con el medio para dar una reacción de intercambio isotópico.

Meriadec y Milman' (96) sugieren que un mecanismo puramente electrónico no parece estar directamente involucrado en la reacción de recocido, si ésta no involucra un paso redox. En el caso de nitroprusiato de sodio, la importancia del paso electrónico de la reacción de recocido se aprecia en las diferencias halladas para las temperaturas características y para las constantes de velocidad determinadas. Pero, a la luz de los valores de energía de activación, y, si fuera necesario elegir una única posibilidad, esos valores parecerían estar más relacionados con las barreras de potencial que deben atravesar los átomos de hierro intersticiales, ubicados en el espacio total delimitado por la estructura del

ión nitroprusiato.

A la luz de los planteos presentados, se pueden analizar distintas hipótesis. Supongamos que es posible discriminar claramente dos "barreras" o requerimientos energéticos para un proceso de recocido: a) la energía necesaria para promover un electrón a la banda de conducción del cristal (E_a), y b) la barrera que debe vencer un átomo intersticial para volver a su lugar en la red (E_b). Suponemos además que el proceso a) es indispensable para que una reacción de recocido tenga lugar, y que, una vez promovido el electrón, éste excitará al átomo de retroceso para que finalmente se reincorpore a la red.

Si E_a es apreciablemente mayor que E_b , esa será la energía determinada en un tratamiento de recocido.

Si puede aportarse la energía E_a , pero, posteriormente, la excitación de la especie de retroceso no es suficiente como para lograr vencer la barrera E_b , no podrán apreciarse fenómenos de recocido.

Una última posibilidad es que E_b pueda ser provista por intermediarios obtenidos con diferentes E_a , pero que el factor determinante resulte siempre el primero. En ese caso, la energía determinada en un estudio de recocido sería E_b .

Una de las evidencias fundamentales a favor del modelo electrónico viene dada por el trabajo de Andersen y Olesen (105). Estos investigadores determinaron la energía de

activación para reacciones de recocido en cromato de potasio y, además, estudiaron las curvas de termoluminiscencia en el mismo compuesto, irradiado con neutrones. Para los procesos de termoluminiscencia, obtuvieron las energías características de 0,9 eV, 1,15 eV y 1,36 eV (analizando la emisión azul en la región 4750-4900 Å). Por otra parte, calcularon las energías de activación para las reacciones de recocido, que resultaron 0,90 eV, 1,15 eV y 1,37 eV. Esta es una evidencia de un caso equivalente a uno de los anteriormente mencionados, o sea, donde E_a es la determinante del fenómeno de recocido. Los autores remarcan que la liberación de electrones atrapados o agujeros, puede explicar tanto la termoluminiscencia como los cambios químicos en el sólido, que dan lugar al aumento en la retención.

Por otra parte, en un trabajo posterior, Andersen, Lundager Madsen y Olesen (122) estudiaron el efecto de irradiación neutrónica en bromato de potasio, analizando además las curvas de termoluminiscencia. Los valores de energía determinados para este último proceso fueron 0,69 eV, 0,77 eV, 1,05 eV, 1,20 eV, 1,32 eV y 1,50 eV; a partir de las curvas de recocido térmico, por otra parte, se obtuvieron para las reacciones de recocido, valores de 1,05 eV, 1,30 eV y 1,49 eV. Como puede apreciarse, hay valores que podrían asimilarse a lo definido como E_a , que no tienen un paralelo con lo apreciado en las reacciones de recocido.

Si bien en la discusión posterior, los autores

comentan que pueden caracterizarse reacciones que llevarían a la obtención de especies intermedias, con energías correspondientes a los dos primeros valores determinados para las curvas de termoluminiscencia, la situación planteada avala una de las hipótesis expuestas anteriormente: puede ser que se entregue la energía suficiente E_a , pero que un proceso de recocido no tenga lugar.

El aporte del último trabajo citado, radica en mencionar otra opción de comportamiento del átomo de retroceso: en ciertos casos, para redes cuya composición química lo permita, un átomo de retroceso excitado podría disponer de reacciones de recocido alternativas, algunas de las cuales podrían no reflejarse en un aumento de la retención.

Para cerrar esta discusión final, resta analizar el caso del sólido más simple de los estudiados, CrO_3 .

El estudio de las características de los óxidos sólidos ha sido desarrollado principalmente en el campo de la física: ellos resultan sistemas relativamente simples, con propiedades (tales como la conductividad eléctrica) que pueden medirse con alta precisión. También se les ha prestado mucho interés, en el campo de los estudios sobre electroli - tos sólidos, puros y mixtos (123).

Para encarar un estudio Szilard-Chalmers, y con los métodos de análisis disponibles para este trabajo, era necesario que se cumpliera una condición indispensable: el átomo de retroceso debería poder hallarse en un estado de oxi

dación diferente al original; esto es en principio factible para cualquier elemento que posea más de un estado de oxidación. El CrO_3 fue elegido porque cumple con esta condición, y porque se presenta la posibilidad de comparar resultados con los obtenidos para estudios Szilard-Chalmers en cromatos y dicromatos cristalinos.

Ya se ha discutido que el valor de energía de activación determinado para el recocido de defectos es similar al hallado (para temperaturas comparables) por recocido de cromato de potasio irradiado con neutrones.

Esto avala una vez más los resultados obtenidos mediante el tratamiento de recocido por pasos utilizado.

VII. CONCLUSIONES

Los estudios Szilard-Chalmers, que tratan con defectos aislados producidos por eventos nucleares, resultan complementarios de las investigaciones en física del estado sólido sobre recocido de daños que requieren el uso de altas dosis de radiación.

Básicamente, el método consiste en observar los defectos a través del cambio en el estado químico del átomo responsable de esos defectos.

Como es sabido, los fenómenos son observables únicamente en virtud de la radiactividad inducida en los átomos estudiados, ya que su proporción es extremadamente pequeña. La determinación de actividad específica de los sólidos de cobalto estudiados en el presente trabajo, demuestra que aproximadamente el $5 \cdot 10^{-5}$ % de los átomos de cobalto presentes en las muestras, son radiactivos.

Teniendo en cuenta lo antedicho, puede considerarse que la determinación de parámetros característicos en el recocido de sólidos irradiados, puede ser una buena aproximación al estudio de sólidos complejos, que no es fácilmente realizable por métodos puramente físicos.

El método de análisis químico empleado en este trabajo, que implica la disolución de las muestras irradiadas, puede llevar a la pérdida de alguna información acerca del estado real de los átomos de retroceso en el cristal.

Ciertos productos en el sólido pueden no sobrevivir de igual forma en solución; por otra parte, las formas atómicas pueden reaccionar por disolución. Además, el análisis radioquímico puede no ser lo suficientemente rápido como para poder visualizar los cambios que ocurrirían por disolución de especies metaestables.

A pesar de ello, se ha comprobado que las determinaciones de retención (parámetro a través de cuyas variaciones se evaluaron las propiedades características de cada uno de los sistemas en estudio) no están afectadas por estos hechos. Aun cuando lo estuvieran, no parece irrazonable pensar que los efectos se verificarían de igual forma en todas las determinaciones a lo largo de un recocido térmico. Los resultados, entonces, son verdaderamente indicativos de los fenómenos estudiados.

Distintos investigadores remarcan las ventajas de irradiaciones a baja temperatura o, en su defecto, del almacenamiento de las muestras a la menor temperatura posible, inmediatamente después de finalizada la irradiación neutrónica. Estas facilidades no estuvieron disponibles para la realización del presente trabajo.

Posiblemente se haya perdido alguna información sobre los sistemas estudiados, debido a este hecho; las diferencias más significativas podrían hallarse en los valores de retención inicial (ya que al irradiar y almacenar las diferentes muestras a temperaturas relativamente altas, proce

sos de baja energía que pudieran verificarse a bajas temperaturas, ya deberían haber tenido lugar)

Un efecto similar está dado por la irradiación gamma que reciben las muestras en el reactor nuclear (en los sistemas estudiados, se puso especial cuidado en tratar de a asegurar idénticas condiciones de irradiación para los sólidos a comparar).

Estas consideraciones no invalidan la información obtenida sobre reacciones de recocido a temperaturas superiores a 100 °C.

El método de recocido por pasos utilizado ha posibilitado la caracterización de procesos individuales en los sólidos estudiados. Una comparación final como la realizada tendría mucha menor validez si sólo se tratara de analizar valores medios para energías de activación, y no permitiría discutir valores individuales de constantes de velocidad.

Aún para sistemas relativamente simples (y con más razón para algunos de los sólidos complejos estudiados), es razonable suponer la existencia de distintos tipos de defectos. La posibilidad de su diferenciación y caracterización está limitada por las técnicas de estudio y detección aplicadas para el estudio de las especies de retroceso.

Dentro de estas limitaciones, tratamientos de recocido por pasos como el desarrollado en el presente trabajo, presentan claras ventajas en cuanto a la disponibilidad de información sobre los procesos de recocido.

La discusión llevada a cabo sobre el **significa-**
do de los parámetros calculados ha permitido revisar crítica
mente el modelo actualmente más aceptado para el mecanismo de
recocido de daños Szilard-Chalmers, obteniéndose - a la luz
de los resultados presentados - una interpretación física que
probablemente pueda encaminar al desarrollo de nuevas expe -
riencias en el marco de estos estudios, y permitan arribar a
nuevas conclusiones al respecto.

A lo largo de la indispensable revisión biblio -
gráfica realizada para encarar y desarrollar el presente es -
tudio, se ha podido apreciar que menos del 20 % de los traba -
jos desarrollados abordan la investigación con el objeto de
determinar parámetros característicos para el recocido de de
fectos.

Harbottle (124), en una discusión sobre el avan -
ce de la investigación sobre los efectos químicos de trans -
formaciones nucleares en sólidos, remarca la necesidad de pro
fundizar los estudios tendientes a obtener **resultados cuanti**
tativos -tales como constantes de velocidad y energías de
activación- para las reacciones de recocido.

El presente trabajo intenta ser una contribu -
ción en ese sentido.



VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1/ L.Szilard,T.A.Chalmers, Nature,134, 462(1934)
- 2/ E.Amaldi,O.D'Agostino,E.Fermi,B.Pontecorvo,F.Rasetti,E. Segre, Proc.Roy.Soc.(London),A149,522(1935)
- 3/ D.E.Lea, Nature,133,24(1934)
- 4/ N.Bohr, Nature,137,344(1936)
- 5/ C.O.Muehlhause, Phys.Rev.,79,277(1950)
- 6/ L.V.Groshev,V.N.Lutsenko,A.M.Demidov,V.I.Pelekhov, "Atlas of Gamma-Ray Spectra from Radiative Capture of Thermal Neutrons", Pergamon Press,N.Y.(1959)
- 7/ J.W.Cobble,G.E.Boyd, J.Am.Chem.Soc.,74,1282(1952)
- 8/ K.J.McCallum,A.G.Maddock, Trans.Far.Soc.,49,1150(1953)
- 9/ J.Cifka, Radiochim.Acta,1,125(1963)
- 10/ W.F.Libby, J.Am.Chem.Soc.,69,2523(1947)
- 11/ L.Friedman,W.F.Libby, J.Chem.Phys.,17,647(1949)
- 12/ J.M.Miller,J.W.Gryder,R.W.Dodson, J.Chem.Phys.,18,579(1950)
- 13/ J.M.Miller,R.W.Dodson, J.Chem.Phys.,18,865(1950)
- 14/ J.E.Willard, Ann.Rev.Nuclear Sci.,3,193,(1953)
- 15/ G.Harbottle,N.Sutin, J.Phys.Chem.,62,1344(1958)
- 16/ F.Seitz,J.S.Koehler, "Solid State Physics",2,305. Academic Press,N.Y.,(1956)
- 17/ G.H.Kinchin,R.S.Pease, J.Nucl.Energy,1,200(1955)
- 18/ J.Neufeld,W.S.Snyder, Phys.Rev.,99,1326(1955)
- 19/ W.S.Snyder,J.Neufeld, Phys.Rev.,97,1636(1955)
- 20/ H.Müller, J.Inorg.Nucl.Chem.,27,1745(1965)
- 21/ G.H.Vineyard, Discuss.Far.Soc.,31,7(1961)

- 22/ H.Muller, Angew.Chem.Internat.Edit., 6, 133(1967)
- 23/ J.Cifka, Radiochim.Acta, 5, 140(1966)
- 24/ A.V.Zuber, H.E.Rauscher, J.M.Miller, N.Sutin, "Chem.Effects of Nucl. Transformations", Proceedings Symp.O.I.E.A., 1, 359(1961)
- 25/ P.Dimotakis, A.G.Maddock, idem 24/ , 1, 365(1961)
- 26/ H. Rauscher, N.Sutin, J.M.Miller, J.Inorg.Nucl.Chem., 12, 378(1960)
- 27/ G.Harbottle, "Chemical Effects of Nuclear Transformations in Inorganic Systems", North-Holland Publ.Co., 3, 66(1979)
- 28/ N.Saito, T.Tominaga, H.Sano, Nature (Lond), 194, 466(1962)
- 29/ N.Ikeda, N.Saito, K.Tsuji, Radiochim.Acta, 13, 90(1970)
- 30/ T.Andersen, A.G.Maddock, Trans.Far.Soc., 59, 1641(1963)
- 31/ R.F.C.Claridge, A.G.Maddock, Trans.Far.Soc., 57, 1392(1961)
- 32/ N.Getoff, Nature, 199, 593(1963)
- 33/ R.R.Williams, J.Phys.Chem., 52, 603(1948)
- 34/ J.H.Green, A.G.Maddock, Nature, 164, 788(1949)
- 35/ W.L.Brown, R.C.Fletcher, S.Machlup, Phys.Rev., 90, 709(1953)
- 36/ R.C.Fletcher, W.L.Brown, Phys.Rev., 92, 585(1953)
- 37/ V.Vand, Proc.Phys.Soc.(london), 55, 222(1943)
- 38/ W.Primak, Phys.Rev., 100, 1677(1955)
- 39/ T.Andersen, K.Olesen, Trans.Far.Soc., 61, 781(1965)
- 40/ P.Gutlich, G.Harbottle, Radiochim.Acta, 8, 30(1967)
- 41/ A.W.Overhauser, Phys.Rev., 90, 393(1953)
- 42/ S.Kirschner, Inorganic Syntheses, V, 186(1957)
- 43/ D.H.Busch, J.C.Bailard, Jr., J.Am.Chem.Soc., 75, 4574(1953)
- 44/ P.Osvath, A.Graham Lappin, Inorganic Chem., 26, 195(1987)

- 45/ H.F.Holtzclaw,Jr.,D.P.Sheetz,B.D.Mc Carty, Inorganic Syntheses,IV,176(1953)
- 46/ A.Werner, Berichte,34,1706(1901)
- 47/ F.Basolo, J.Am.Chem.Soc.,72,4393(1950)
- 48/ M.L.Morris,D.H.Busch, J.Am.Chem.Soc.,82,1521(1960)
- 49/ E.Lazzarini,A.L.Fantola-Lazzarini, J.Inorg.Nucl.Chem.,35,2653(1973)
- 50/ P.T.Manoharan,H.B.Gray, J.Am.Chem.Soc.,87,3340(1965)
- 51/ J.H.Swinehart, Coord.Chem.Rev.,2,385(1967)
- 52/ M.M.Chamberlain,A.F.Green,Jr., J.Inorg.Nucl.Chem.,25,1471(1963)
- 53/ F.A.Cotton,G.Wilkinson, "Química Inorgánica Avanzada",2a.Ed.,Ed.Limusa,p.860(1974)
- 54/ C.M.Lederer,J.M.Hollander,I.Perlman,"Table of Isotopes",Sixth Ed.,John Willey,N.Y.(1967)
- 55/ W.Seelman-Eggebert,G.Pfenning,H.Munzel,H.Klewe-Nebenius,"Nuklidkarte",5a.Ed.(1981)
- 56/ J.Shankar,S.B.Srivastava,R.Shanker,"Chem.Effects Nucl. Tranf.",Proc.Symp.,I.A.E.A.,Prague,1,393(1961)
- 57/ T.R.Bhat,M.Krishnamurthy, J.Inorg.Nucl.Chem.,25,1147(1963)
- 58/ K.S.Venkateswarlu,K.Kishore, Radiochim.Acta,15,70(1971)
- 59/ A.G.Maddock,C.Collins, Canad.J.Chem.,46,3924(1968)
- 60/ M.Maki, Japan Analyst,4,217(1955)
- 61/ J.B.Work, Inorganic Syntheses,II,221(1946)
- 62/ N.Saito,T.Tominaga,H.Sano, J.Inorg.Nucl.Chem.,24,1539(1962)
- 63/ J.C.Bailar,Jr., Inorganic Syntheses,II,222(1946)
- 64/ A.Werner, Berichte,44,1890(1911)
- 65/ G.Harbottle,"Chem.Effects Nucl.Transf.",Proc.Symp.,I.A.E.A. Prague,1,301(1961)

- 66/ E.P.Harbulak,M.J.Albinak, Inorganic Syntheses,VIII,196(1966)
- 67/ A.V.Zuber,H.B.Rauscher,J.M.Miller,N.Sutin,"Chem.Effects Nucl. Transf.",Proc.Symp.,I.A.E.A.,Prague,1,359(1961)
- 68/ H.E.Rauscher,N.Sutin,J.M.Miller, J.Inorg.Nucl.Chem.,17,31 (1961)
- 69/ R.I-San Lin,A.S.Lefohn,C.S.Garner, J.Inorg.Nucl.Chem.,29,1553 (1967)
- 70/ R.Jagannathan,H.B.Mathur, J.Inorg.Nucl.Chem.,30,1663(1968)
- 71/ P.N.Dimotakis,A.G.Maddock,"Chem.Effects Nucl.Transf.",Proc. Symp.,I.A.E.A.,Prague,1,365(1961)
- 72/ G.K.Wolf, Radiochim.Acta,6,39(1966)
- 73/ H.E.Rauscher,N.Sutin,J.M.Miller, J.Inorg.Nucl.Chem.,12,378 (1960)
- 74/ A.Nath,S.Khorana,P.K.Mathur,S.Sarup, Indian J.Chem.,4,51(1966)
- 75/ E.Lazzarini,A.L.Fantola-Lazzarini, Nuovo Cimento-Lett.,Ser.2, 2,541(1971)
- 76/ E.Lazzarini,A.L.Fantola-Lazzarini, J.Inorg.Nucl.Chem.,34,817 (1972)
- 77/ E.Lazzarini,A.L.Fantola-Lazzarini, J.Inorg.Nucl.Chem.,36,3673 (1974)
- 78/ E.Lazzarini,A.L.Fantola-Lazzarini, J.Inorg.Nucl.Chem.,35,681 (1973)
- 79/ J.I.Vargas,A.G.Maddock,"Chemical Effects of Nuclear Transformations in Inorganic Systems",North-Holland Publ.Co.,26,465 (1979)
- 80/ T.Yasukawa, J.Inorg.Nucl.Chem.,28,17(1966)
- 81/ T.Costea,I.Negoescu, J.Inorg.Nucl.Chem.,28,323(1966)
- 82/ P.N.Dimotakis,S.S.Kontis, Radiochim.Acta, 2,85(1963)
- 83/ P.N.Dimotakis,A.G.Maddock, J.Inorg.Nucl.Chem.,26,1503(1964)

- 84/ H.A.Laitinen,W.E.Harris,"Chemical Analysis",2a.Ed.,Mac Graw-Hill Kog. Ltd.,p.210(1975)
- 85/ F.A.Cotton,R.R.Monchamp,R.J.Henry,R.C.Young, J.Inorg.Nucl. Chem.,10,28(1959)
- 86/ A.G.Sharpe,"The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals",Academic Press,N.Y.,7(1976)
- 87/ J.E.Huheey,"Química Inorgánica:Principios de Estructura y Reactividad",Ed. Harla,México,9(1981)
- 88/ A.G.Maddock,J.I.Vargas, Nature,184,1931(1959)
- 89/ A.G.Maddock,R.M.Mirsky,"Chemical Effects of Nucl. Transf.", Proc.Symp.,I.A.E.A.,2,41(1965)
- 90/ M.H.Yang,K.Yoshihara,N.Shibata, Radiochim.Acta,14,16(1970)
- 91/ J.Shankar,A.Nath,S.P.Vaish, Radiochim.Acta,1,162(1965)
- 92/ K.A.Rao, Radiochim.Acta,12,11(1969)
- 93/ A.G.Maddock,P.N.Dimotakis,B.Vassos, Radiochim.Acta,8,38(1967)
- 94/ A.Rusi,A.Calusaru, Radiochim.Acta,4,206(1965)
- 95/ B.Meriadec,M.Milman, J.Inorg.Nucl.Chem.,30,2853(1968)
- 96/ B.Meriadec,M.Milman, J.Inorg.Nucl.Chem.,33,915(1971)
- 97/ J.H.Green,G.Harbottle,A.G.Maddock, Trans.Far.Soc.,49,1413 (1953)
- 98/ G.Harbottle, J.Chem.Phys.,22,1083(1954)
- 99/ S.R.Veljkovic,G.Harbottle, J.Inorg.Nucl.Chem.,24,1517(1962)
- 100/ P.N.Dimotakis,M.I.Stamouli, J.Inorg.Nucl.Chem.,30,23(1968)
- 101/ T.Costea,G.Podeanu, J.Inorg.Nucl.Chem.,29,2101(1967)
- 102/ T.Andersen,A.G.Maddock, Radiochim.Acta,2,93(1963)
- 103/ P.Gütlich,G.Harbottle, Radiochim.Acta,5,70(1966)
- 104/ P.Gütlich,K.Fröhlich,S.Odar, J.Inorg.Nucl.Chem.,33,307(1971)
- 105/ T.Andersen,K.Olesen, Trans.Far.Soc.,61,781(1965)

- 106/ R.E.Ackerhalt,C.H.Collins,K.E.Collins, Trans.Far.Soc.,67,1459
(1971)
- 107/ A.G.Maddock,K.E.Collins, Can.J.Chem.,46,3924(1968)
- 108/ G.Harbottle,A.G.Maddock, J.Inorg.Nucl.Chem.,5,249(1958)
- 109/ R.E.Ackerhalt,C.H.Collins,K.E.Collins, Radiochim.Acta,14,49
(1970)
- 110/ R.O.Marqués,R.A.Wolschrijn, Radiochim.Acta,12,169(1969)
- 111/ G.L.Stucky,R.W.Kiser, Radiochim.Acta,11,5(1969)
- 112/ P.Gütlich,K.Fröhlich,S.Odar, J.Inorg.Nucl.Chem.,33,621(1971)
- 113/ J.M.P.Cabral,A.G.Maddock, J.Inorg.Nucl.Chem.,29,1825(1967)
- 114/ S.Sen Gupta, Indian J.Chem.,7,818(1969)
- 115/ T.Costea,I.Negoescu,G.Podeanu, Radiochim.Acta,16,86(1971)
- 116/ T.Costea,I.Negoescu,G.Podeanu, Radiochim.Acta,14,87(1970)
- 117/ J.L.Bonte,D.S.Martin, J.Inorg.Nucl.Chem.,39,1481(1977)
- 118/ P.N.Dimotakis,B.P.Papadopoulos, Radiochem.Radioanal.Lett.,42,
159(1980)
- 119/ H.A.Weakliem,J.L.Hoard, J.Am.Chem.Soc.,81,549(1959)
- 120/ D.J.Apers,K.E.Collins,C.H.Collins,Y.F.Ghoos,P.C.Capron, Radiochim.Acta,3,18(1964)
- 121/ E.Lazzarini,A.L.Fantola-Lazzarini, J.Inorg.Nucl.Chem.,37,407
(1975)
- 122/ T.Andersen,H.E.Lundager Madsen,K.Olesen, Trans.Far.Soc.,62,
2409(1966)
- 123/ T.H.Etsell,S.N.Flengas, Chem.Rev.,70,339(1970)
- 124/ G.Harbottle, "Chemical Effects of Nuclear Transformations in
Solid Systems",G.Harbottle,A.G.Maddock,Editors, North-Holland
Pu.Co.,p504(1979)

INDICE DE FIGURAS

N°	TITULO	Pág.
1	Típicas curvas de recocido térmico	25
2	Función de recocido isotérmico	34
3	Esquema de desarrollo del proceso de recocido, según el modelo de Vand-Primak	34
4	Típica curva de recocido por pasos	39
5	Espectro gamma de una muestra de $Ba[CoEDTA]_2 \cdot 4H_2O$, irradiada con neutrones	53
6	Espectro gamma de una muestra de $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$, irradiada con neutrones	58
7	Espectro gamma de una muestra de CrO_3 , irradiada con neutrones	60
8	Típico histograma obtenido para la separación electroforética de especies generadas por irradiación neutrónica de $Ba[CoEDTA]_2 \cdot 4H_2O$	79
9	Histograma obtenido para la separación electroforética de especies presentes en $Ba[CoEDTA]_2 \cdot 4H_2O$, irradiado con neutrones durante 96 horas	86
10	$Ba[CoEDTA]_2 \cdot 4H_2O$. CURVA DE RECOCIDO POR PASOS	90
11	Variación de retención en función del salto térmico, para recocido por pasos de $Ba[CoEDTA]_2 \cdot 4H_2O$	96
12	Típico histograma obtenido para la separación electroforética de especies generadas por irradiación neutrónica de $t-[Co(en)_2(NO_2)_2]Cl$	99
13	$t-[Co(en)_2(NO_2)_2]Cl$. CURVA DE RECOCIDO POR PASOS	113
14	Variación de retención en función del salto térmico, para recocido por pasos de $t-[Co(en)_2(NO_2)_2]Cl$	116

N°	TITULO	Pag.
15	Típico histograma obtenido para la separación electroforética de especies generadas por irradiación neutrónica de $t\text{-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2][\text{CoEDTA}]\cdot\text{H}_2\text{O}$. (Electrolito : ácido acético-acetato de sodio , 0,05 M)	120
16	Típico histograma obtenido para la separación electroforética de especies generadas por irradiación neutrónica de $t\text{-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2][\text{CoEDTA}]\cdot\text{H}_2\text{O}$. (Electrolito : oxalato de amonio, 0,05 M)	122
17	$t\text{-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2][\text{CoEDTA}]\cdot\text{H}_2\text{O}$. CURVA DE RECOCIDO POR PASOS	128
18	Variación de retención en función del salto térmico , para recocido por pasos de $t\text{-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2][\text{CoEDTA}]$	133
19	Retención en $t[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]^+$ en función de retención en $[\text{CoEDTA}]^-$, a lo largo del recocido por pasos de $t\text{-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2][\text{CoEDTA}]\cdot\text{H}_2\text{O}$	136
20	Energías de activación para reacciones de recocido en función de la temperatura	147
21	Típico histograma obtenido para la determinación de retención en el compuesto nitroprusiato de sodio, irradiado con neutrones	153
22	$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. CURVA DE RECOCIDO POR PASOS	162
23	Variación de retención en función del salto térmico, para recocido por pasos de nitroprusiato de sodio	164
24	$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$. CURVA DE RECOCIDO POR PASOS	171
25	Variación de retención en función del salto térmico, para recocido por pasos de $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$	173

N°	TITULO	Pág.
26	Típico histograma obtenido para la determinación de retención en CrO_3 irradiado con neutrones	180
27	CrO_3 irradiado con neutrones. CURVA DE RECOCIDO POR PASOS	185
28	Variación de retención en función del salto térmico, para recocido por pasos de CrO_3	190

INDICE DE TABLAS

N°	TITULO	Pág.
1	Nucleídos que pueden producirse mediante reacción (n,γ) por irradiación neutrónica de Ba[CoEDTA] ₂ .4H ₂ O	51
2	Nucleídos que pueden producirse mediante reacción (n,γ) por irradiación neutrónica de los isótopos estables del elemento cloro	54
3	Nucleídos que pueden producirse mediante reacción (n,γ) por irradiación neutrónica de los isótopos estables de los elementos hierro y sodio	56
4	Nucleídos que pueden producirse mediante reacción (n,γ) por irradiación neutrónica de los isótopos estables del elemento cromo	59
5	Resultados obtenidos para el recocido isotérmico por pasos de Ba[CoEDTA] ₂ .4H ₂ O	89
6	Resultados obtenidos de los tratamientos térmicos a 173 °C de Ba[CoEDTA] ₂ .4H ₂ O	91
7	Recocido por pasos de Ba[CoEDTA] ₂ .4H ₂ O . PARAMETROS DETERMINADOS	93
8	Variación por recocido en el porcentaje de especies detectadas en t-[Co(en) ₂ (NO ₂) ₂]Cl	110
9	Resultados obtenidos para el recocido isotérmico por pasos de t-[Co(en) ₂ (NO ₂) ₂]Cl	112
10	Recocido por pasos de t-[Co(en) ₂ (NO ₂) ₂]Cl .PARAMETROS DETERMINADOS	114
11	Resultados obtenidos para el recocido isotérmico por pasos de t-[Co(en) ₂ (NO ₂) ₂][CoEDTA].H ₂ O	126
12	Recocido por pasos de t-[Co(en) ₂ (NO ₂) ₂][CoEDTA].H ₂ O. PARAMETROS DETERMINADOS. Especie: CoEDTA ⁻	129

N°	TITULO	Pág.
13	Recocido por pasos de $t\text{-[Co(en)}_2\text{(NO}_2\text{)}_2\text{][CoEDTA].H}_2\text{O}$. PARAMETROS DETERMINADOS. Especie: $t\text{-[Co(en)}_2\text{(NO}_2\text{)}_2\text{]}^+$	130
14	Resultados obtenidos por tratamiento térmico a 178 °C de una muestra de $t\text{-[Co(en)}_2\text{(NO}_2\text{)}_2\text{][CoEDTA].H}_2\text{O}$	132
15	Resumen de parámetros determinados para el recocido de los tres compuestos de cobalto irradiados con neutrones	142
16	Datos del espectro IR de $\text{Na}_2\text{[Fe(CN)}_5\text{NO].2H}_2\text{O}$	156
17	Resultados obtenidos para el recocido isotérmico por pasos de $\text{Na}_2\text{[Fe(CN)}_5\text{NO].2H}_2\text{O}$ (cristales)	160
18	Resultados obtenidos para el recocido isotérmico por pasos de $\text{Na}_2\text{[Fe(CN)}_5\text{NO].2H}_2\text{O}$ (muestra finamente dividida)	161
19	Recocido por pasos de $\text{Na}_2\text{[Fe(CN)}_5\text{NO].2H}_2\text{O}$. PARAMETROS DETERMINADOS	163
20	Resultados obtenidos para el recocido isotérmico por pasos de $\text{Na}_2\text{[Fe(CN)}_5\text{NO]}$ (muestra finamente dividida)	169
21	Recocido por pasos de $\text{Na}_2\text{[Fe(CN)}_5\text{NO]}$. PARAMETROS DETERMINADOS	172
22	Resultados obtenidos para el recocido isotérmico por pasos de CrO_3 .	184
23	Recocido por pasos de CrO_3 . PARAMETROS DETERMINADOS	186

El desarrollo del presente trabajo ha dado origen
a las siguientes publicaciones:

- "Comportamiento del átomo de retroceso en complejos
aniónicos, catiónicos y dobles de cobalto"
C. Di Risio, R.O. Marques, An.Asoc.Quím.Argent.,72,103(1984)

- "Isothermal step-annealing study of neutron irradiated
sodium nitroprusside"
C. Di Risio, R.O.Marques, J.Radioanal.Nucl.Chem.,L,
94,191(1985)

- "The role of hydration water in isothermal step annealing
of neutron irradiated sodium nitroprusside"
C. Di Risio, R.O. Marques, J.Radioanal.Nucl.Chem.,L.,
96,399(1985)

- "Determination of activation energies in the annealing of
cobalt recoil atoms in single and double complexes"
C. Di Risio, R.O. Marques, J.Radioanal.Nucl.Chem.,L.,
(en prensa)