



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"COMPORTAMIENTO DEL ^{80}mBr EN CRISTALES
DE BROMATO DE POTASIO"

420

JUAN SERRANO GOMEZ

QUIMICO

1976



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS. TOSII
ADQ. 1976
FECHA _____
PROC. M. T.
~~379~~ 398



QUINTA

PRESIDENTE LUIS GALVEZ CRUZ

Jurado asignado originalmente

V O C A L

JUAN LARTIGUE GORDILLO

SECRETARIO

CIELITA ARCHUNDIA DE LA ROSA

1er. SUPLENTE

GUILLERMINA BURILLO DE VELAZQUEZ

2o. SUPLENTE

LUIS CABRERA MOSQUEDA

Sitio donde se desarrolló el tema: Centro Nuclear de México, Salazar, Edo. de México.

Nombre completo y firma del sustentante: Juan Serrano Gómez

Nombre completo y firma del asesor del tema: Cielita Archundia de la Rosa

Nombre completo y firma del supervisor técnico: Silvia Bulbulian Garabedian.

Agradezco al Instituto Nacional de Energía Nuclear la ayuda económica proporcionada para la realización e impresión de esta tesis, misma que se elaboró en el Centro Nuclear de México; en - Salazar, Edo. de México.

A mis asesores, Dra. Silvia Bulbulian G. y M. en C. Cielita Archundia de la Rosa, mi gratitud más profunda por su orientación y consejos en el desarrollo de este trabajo; así como también, para mis maestros por su orientación en mi formación profesional.

A mis Padres y hermanos.

A Tí, Señor porque sé que existes.

INDICE

INTRODUCCION

CAPITULO I

EFFECTOS QUIMICOS DE LAS TRANSFORMACIONES NUCLEARES.

CAPITULO II

PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL BROMO

PROPIEDADES NUCLEARES DEL BROMO.

CAPITULO III

ANALISIS Y DETECCION DE LA RADIACION GAMMA.

CAPITULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

CAPITULO V

RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

INTRODUCCION

Los estudios de los efectos químicos de las transformaciones nucleares y de las reacciones de recocido térmico de los productos radiactivos de dichas transformaciones, continúan llamando poderosamente la atención y la presente investigación representa un intento por conocer la forma y naturaleza de las reacciones del ion o átomo en el que se encuentra el núcleo transformado.

Una vez ocurrida la transformación nuclear, por ejemplo la transición isomérica, la cual va acompañada de la emisión de electrones de conversión interna y de procesos Auger, el análisis químico del sistema en estudio pone de manifiesto un cambio en la forma química del átomo o ion que experimenta la transformación nuclear. Estos cambios químicos así producidos pueden revertirse, si el compuesto en el que se encuentra el núcleo atómico transformado se calienta antes de realizar el análisis químico. Un proceso de tal naturaleza se llama una reacción de recocido y generalmente conduce a un incremento de la retención, considerando a ésta como el porcentaje de átomos radiactivos que reaparecen en la forma química original después de ocurrida la transformación nuclear.

Al pretender conocer la variación de la retención en función del tiempo de calentamiento, se ha observado que la mayoría de los compuestos se comportan siguiendo un patrón determinado; es decir, se obtiene el mismo tipo de curva al graficar la retención contra el tiempo de calentamiento a una temperatura determinada. Sin embargo, en la actualidad se sabe que el sistema bromato representa una excepción a esta generalización, en vista de que la forma en que varía la retención en función del tiempo de calentamiento no sigue el modelo observado usualmente.

De esta manera, el objetivo del presente trabajo es estudiar los efectos químicos causados por la transición isomérica del ^{80m}Br a ^{80}Br

en cristales de bromato de potasio marcados con ^{80m}Br ; así como las reacciones de recocido térmico de los productos de la transición isomérica; y en esta forma poder observar y analizar el comportamiento nada usual del sistema bromato.

Por otro lado, la experiencia y los conocimientos adquiridos en esta clase de procesos pueden aplicarse principalmente en la preparación de radioisótopos de alta actividad específica, así como en la separación de isómeros nucleares.

CAPITULO I

LOS EFECTOS QUIMICOS DE LAS TRANSFORMACIONES NUCLEARES⁽¹⁾

Después del descubrimiento de Szilard y Chalmers en el año de 1934, de la ruptura del enlace C-I en el yoduro de etilo por la captura radiativa de neutrones térmicos, los variados efectos químicos causados por las transformaciones nucleares continúan llamando poderosamente la atención de los investigadores.

En una transformación nuclear, la energía cedida se pone de manifiesto en la energía cinética de la partícula formada como resultado del evento nuclear, ya sea en forma de radiación electromagnética, o en la ionización y excitación electrónica del átomo o molécula en los que se encuentra el núcleo transformado. La mayor parte de esta energía se disipa en el medio circundante produciendo cambios radiolíticos; pero además, el ion o átomo en el que se encuentra el núcleo transformado es una entidad altamente reactiva capaz de sufrir nuevas e interesantes reacciones. Si el producto nuclear es radiactivo puede actuar como su propio trazador y el curso de sus reacciones puede seguirse fácilmente, siendo de interés primordial el conocer la forma química final del átomo involucrado en la transformación.

Es de gran utilidad mencionar los eventos que conducen a la ruptura primaria de las moléculas y al subsecuente estado químico final de los fragmentos.

La ruptura primaria de las moléculas puede efectuarse por excitación electrónica, ionización o retroceso mecánico de tal magnitud que se produce la ruptura del enlace químico. La importancia relativa de los diferentes procesos, así como la naturaleza y propiedades de los fragmentos,

depende de la clase de eventos nucleares involucrados. De este modo, es conveniente clasificar a los eventos nucleares en dos grandes grupos:

- 1.- Procesos que involucran un cambio en el número atómico Z , como son el decaimiento alfa y beta.
- 2.- Procesos que no involucran un cambio en el número atómico Z , como son la captura radiativa de neutrones térmicos y la transición isomérica.

En el presente trabajo solo nos ocuparemos de aquellos procesos que no involucran un cambio en Z ; en vista de que la transformación nuclear que nos interesa, la transición isomérica, deja al número de protones en el núcleo sin experimentar ningún cambio.

Desde el punto de vista químico las transformaciones nucleares sin cambio en Z son muy interesantes, en vista de que el núcleo producto tiene la posibilidad de encontrarse en un estado de combinación química similar al del reactante.

En esta clase de procesos químicos podemos considerar separadamente a aquellos que producen una gran energía de retroceso mecánico y aquellos que dan una energía mucho menor. Este retroceso mecánico ocurre al salir del núcleo una partícula con una energía cinética dada, ya que el principio de la conservación de la energía exige que el núcleo que sufre la transformación nuclear, retroceda mecánicamente en la cantidad y dirección convenientes.

- 1.- Procesos con gran energía de retroceso mecánico.

Los procesos nucleares pertenecientes a esta categoría son las reacciones nucleares $(n, 2n)$ y (γ, n) . En cada caso, la energía de retroceso es enormemente más grande que la energía de enlace, lo cual conduce

invariablemente a la ruptura de dicho enlace, produciéndose así un cambio químico en el átomo que sufre el retroceso.

2.- Procesos con menor energía de retroceso nuclear.

Hay dos transformaciones nucleares que producen una energía de retroceso mecánico mucho más pequeña: la captura radiativa de neutrones térmicos y la transición isomérica.

Captura radiativa de neutrones térmicos.

En el caso de la captura de neutrones térmicos, reacción nuclear (n, γ) , la ruptura molecular debe asociarse con la cascada de fotones gamma por medio de la cual el núcleo capturador naciente elimina el exceso de energía que tiene al encontrarse en un estado energético superior, como resultado de su interacción con el neutrón térmico.

El retroceso mecánico del núcleo producido como consecuencia de la salida del fotón gamma, generalmente será suficiente para fragmentar un gran número de moléculas a las que el átomo capturador se encuentra unido por un enlace sencillo.

Transición isomérica⁽³⁾.

En la mayoría de los casos de desintegración gamma, como el descrito anteriormente, los períodos de semidesintegración o vidas medias son tan cortos que no pueden medirse. Sin embargo, se conoce un centenar de casos en los que aparece una transición gamma retardada de un estado excitado a otro de energía inferior, generalmente el estado fundamental y a los que corresponden períodos de semidesintegración entre 10^{-8} segundos y varios años; las transiciones de este tipo se llaman isoméricas, debiéndose a ellas la existencia de algunas parejas de especies nucleares que tienen los mismos números atómico y de masa, pero propiedades radiactivas diferentes. Estos núclidos se denominan isómeros nucleares y el fenómeno se conoce como isomería nuclear.

Las transiciones isoméricas⁽²⁾ pueden ser acompañadas o a veces desplazadas por otro proceso: la emisión de electrones de conversión interna. La conversión interna resulta de la interacción (puramente electromagnética) entre el núcleo y los electrones extranucleares, lo cual causa la emisión de un electrón con una energía cinética igual a la diferencia entre la energía de la transición nuclear involucrada y la energía de enlace del electrón en el átomo.

Un proceso de conversión interna deja al átomo con una vacancia en la capa donde se encontraba el electrón emitido. Esta vacancia se llena muy frecuentemente con un electrón de la siguiente capa superior.

Si un electrón cae de una capa superior a otra inferior, la diferencia entre las energías de enlace de la capa superior a la inferior puede emitirse como un rayo X característico o puede usarse en un proceso fotoeléctrico interno (véase el Cap. III), en el cual un electrón adicional de capas superiores, se emite con una energía cinética igual a la energía de los rayos X menos su propia energía de enlace; tales electrones se llaman electrones Auger.

De lo anterior, resulta obvio que la emisión de un electrón de conversión interna supone la reorganización del átomo, una vez concluido el proceso de desintegración, involucrando el reajuste total de un átomo pesado, muchas emisiones de rayos X y procesos Auger en capas sucesivamente superiores.

Debe hacerse notar que la cantidad de energía liberada por conversión interna es igual a la liberada por la emisión de radiación gamma, por lo que ambos procesos representan el mismo tipo de desexcitación nuclear.

Desde el punto de vista teórico ofrece gran interés la fre

cuencia relativa con que aparecen la emisión gamma y la conversión interna en un radionúclido dado, frecuencia que se expresa mediante una magnitud denominada coeficiente de conversión interna, definido como la relación entre el número de electrones de conversión interna y el de rayos gamma emitidos. Este coeficiente puede tomar valores entre cero e infinito, conociéndose estos valores para cada uno de los niveles energéticos atómicos K, L, M, etc., y aún para cada uno de los subniveles K_I , K_{II} , etc. de un gran número de elementos.

En el decaimiento por transición isomérica⁽¹⁾, puesto que la salida de los fotones emitidos ocasiona un retroceso mecánico muy pequeño del núcleo que sufre la transformación, la ruptura del enlace químico no ocurrirá como una consecuencia de tal retroceso mecánico, sino que será la cascada Auger la causante de la fragmentación molecular, en vista de que aquella dará como resultado la ionización de la molécula; llegándose a distribuir esta ionización entre los átomos constituyentes y conduciendo, por lo tanto, a la fragmentación por repulsión electrostática, obteniéndose de este modo fragmentos que poseen una carga eléctrica dada.

Después de ocurrida la transformación nuclear, el análisis químico del sistema en estudio, invariablemente muestra que alguna proporción de los átomos radiactivos producto del evento nuclear está presente en la forma de las moléculas originales. El porcentaje de estos átomos radiactivos que reaparecen en la forma química original después de ocurrida la transformación nuclear, se llama la retención.

El proceso de recocido⁽¹⁾.

Los cambios químicos producidos por los eventos nucleares pueden revertirse ya sea de una manera total o parcial, por medio de un tratamiento apropiado del sistema en estudio. De este modo la retención generalmente se incrementa, si el compuesto en el que se encuentra el núcleo atómico que sufre la transformación se calienta antes de realizar el análisis.

sis químico. Un proceso que conduce a la reparación de los daños químicos causados por el evento nuclear, se llama una reacción de recocido. La mayoría de los sistemas sólidos irradiados con neutrones o que contienen en sus moléculas un núcleo activado por neutrones, parecen capaces de sufrir algún recocido, aún cuando las moléculas sean muy complicadas.

Recocido Térmico⁽¹⁾.

El proceso de recocido térmico se ha estudiado más ampliamente que cualquier otro, pero a pesar de esto y de que haya una similitud superficial en aproximadamente todos los procesos de recocido térmico, la forma en que ocurren sus reacciones, hasta ahora, no está completamente clara.

Se han propuesto varias hipótesis para explicar el mecanismo de recocido térmico, de las cuales la más atractiva y la más obvia es considerar el proceso de recocido térmico como una recombinación de fragmentos para regenerar la especie original. Sin embargo es necesario tener en cuenta que, en general, existen diferencias fundamentales entre un proceso de recocido y otro, por lo que es necesario proponer un mecanismo específico para cada uno de ellos.

Desde luego, es necesario asegurarse de que el proceso pueda describirse apropiadamente como una reacción de recocido o reformación y que no es simplemente una reacción de intercambio en la fase sólida, tal como



Tal proceso de intercambio, a primera vista parece improbable al menos por lo que se refiere a sustancias muy complejas, y solo recientemente se han hecho pruebas directas sobre su ocurrencia. Bastante inquietantes, estas pruebas han demostrado que los iones Cr^{3+} hidratados, embebidos en una matriz de CrO_4^{2-} , o yodo en yoduro, pueden intercambiarse al calentarse

cada una de las mezclas. Sin embargo, para este proceso son necesarias temperaturas más altas que las requeridas para las reacciones de recocido; de modo que parece probable que tales reacciones de intercambio no pueden explicar más que quizá, una pequeña parte del recocido.

Características del recocido térmico.

Después de someter un sólido, irradiado con neutrones térmicos o que contiene un núcleo activado por tales neutrones, al recocido térmico; se han obtenido curvas isotérmicas similares para una variedad muy amplia de compuestos al graficar la retención contra el tiempo de calentamiento, conociéndose hasta el presente solo unas cuantas excepciones.

En la figura 1 se muestra un grupo característico de isotermas de recocido para el cromato de potasio. De las curvas se observa que la retención crece primero rápidamente y después lo hace más lentamente. De este modo, la isoterma de recocido está dividida claramente en una porción que representa una reacción muy rápida, seguida por la pseudomeseta, o región de cambio muy lento.

Uno de los aspectos más interesantes y desconcertantes del proceso de recocido térmico es el cinético. Se han propuesto varios modelos para explicar la cinética de las reacciones de recocido térmico, sin que hasta ahora ninguno de ellos haya sido totalmente confirmado; rechazándose en cambio, algunos que no se ajustan a los datos experimentales conocidos.

La recombinación de pares de átomos productos de la transformación nuclear (átomos intersticiales) y de vacancias ha formado usualmente la base de los modelos para el recocido térmico. Para nuestros propósitos, una "vacancia" en un cristal complejo es un fragmento de cualquier especie capaz de reaccionar químicamente con un átomo intersticial. En algunos casos se ha supuesto que la vacancia es móvil y en otros, que la vacancia es una trampa fija o cavidad que tiene capacidad para un átomo intersticial y

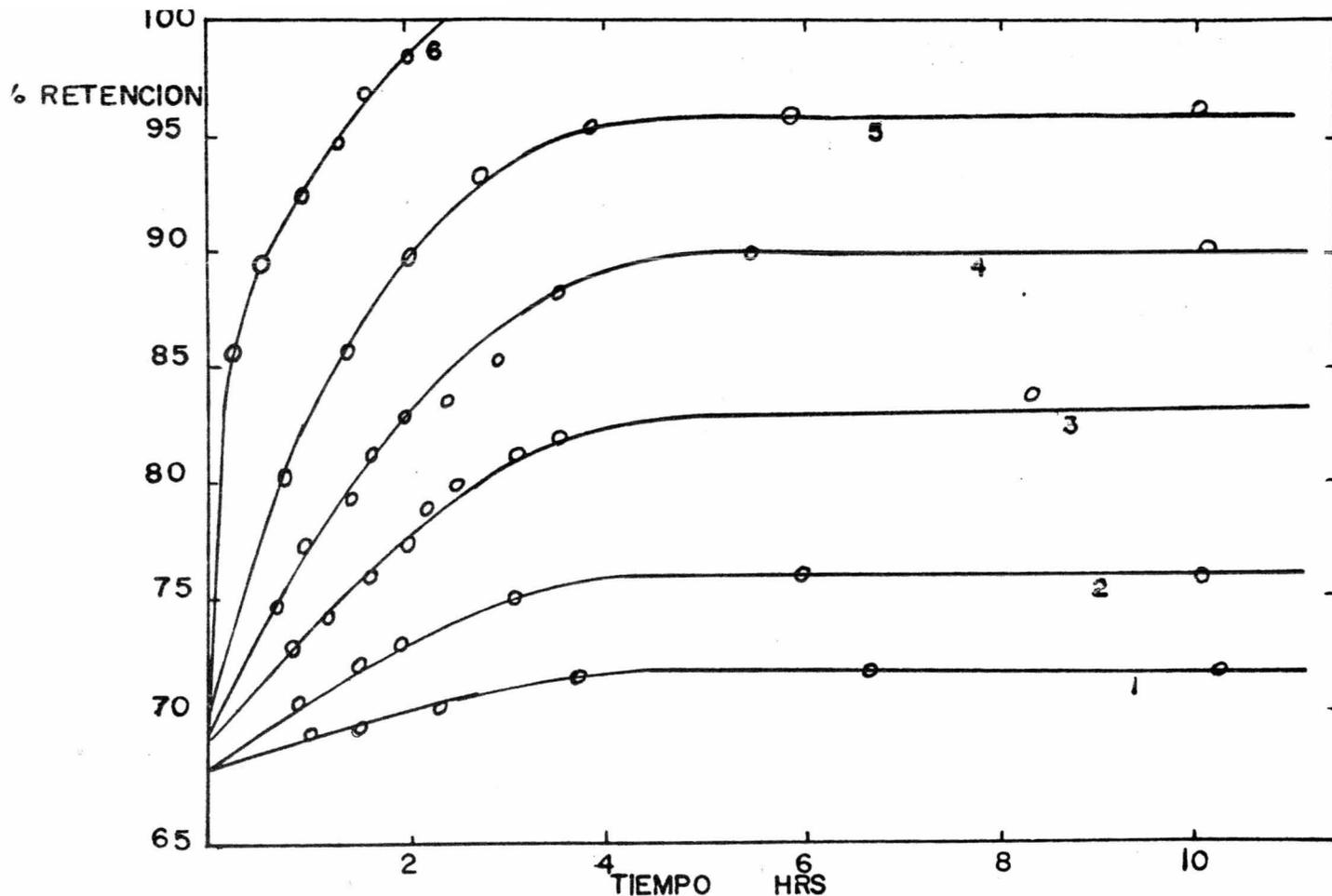


FIG.1 RECOCIDO TERMICO EN EL CROMATO DE POTASIO DESPUES DE LA REACCION NEUTRON — GAMMA
 CURVAS 1: 435°K, 2: 439°K, 3: 468°K, 4: 508°K, 5: 510°K, 6: 550°K,

que este último es móvil. Es importante mencionar que entre los modelos propuestos es de gran importancia la separación inicial de las especies que sufren las reacciones de recocido. Si, como usualmente es el caso con átomos activados por las reacciones (n, γ) , el alcance del átomo que experimentó la transformación nuclear es corto, habrá un alto grado de correlación entre los átomos intersticiales y las vacancias; o dicho de otro modo, los átomos radiactivos y los fragmentos con los cuales se combinan tendrán separaciones iniciales pequeñas.

Un modelo bastante exitoso⁽¹⁾ postula que la barrera de potencial (energía de activación), que impide la recombinación inmediata de los pares correlacionados de fragmentos, se reduce por una interacción atractiva entre los fragmentos. Tal interacción puede ser de origen electrostático para los fragmentos cargados opuestamente, pero aún para los fragmentos neutros, la excesiva tensión producida por estos defectos cristalinos conducirá a interacciones atractivas.

La ley de recombinación derivada de este modelo es

$$-\frac{dn}{dt} = n\nu \exp\left(-\frac{U}{KT}\right) \exp\left(\frac{V}{KTx}\right)$$

donde n es el número de fragmentos correlacionados, U la barrera de energía antes de la modificación de las fuerzas atractivas, V el potencial atractivo, x la distancia entre un par de fragmentos, t el tiempo, T la temperatura, ν un término de frecuencia, y K es la constante de Boltzman. Para aplicar esta relación es necesario suponer que todos los valores de x entre un valor mínimo x_0 , abajo del cual los fragmentos no están separados efectivamente, y algún valor superior x_∞ correspondiente al máximo alcance de los fragmentos son igualmente probables, entonces la ley de recombinación se convierte en

$$\frac{1}{R_\infty - R} = \nu \exp\left(-\frac{U}{KT}\right) \exp\left\{\frac{V}{cKT(\Delta R + S)}\right\}$$

donde c y S son constantes, R_{∞} es la máxima retención al calentar y $\Delta R = R - R_0$.

Esta expresión explica la forma de las curvas de recocido isotérmico. A cualquier temperatura dada, el segundo término domina la segunda etapa de la cinética, mientras haya pares de fragmentos aún no recombinados y no muy separados. Sin embargo, tan pronto como éstos se han recombinado, el segundo término llega a ser aproximadamente 1, porque $V/cKT(\Delta R + S)$ llega a ser muy pequeño, y el cambio posterior en R está determinado por el primer término exponencial, el cual si U es grande, conduce al cambio muy lento que corresponde a la meseta de la curva de recocido isotérmico.

Otras formas de recocido⁽¹⁾.

Recocido por radiación ionizante.

Probablemente el primer caso de recocido fue un ejemplo de recocido por radiación ionizante. Desde entonces, aún cuando no se ha estudiado tan extensivamente como el recocido térmico, se ha probado que la mayoría de los sistemas investigados son más o menos sensibles al recocido causado por radiaciones ionizantes.

Fotorrecocido.

En algunos compuestos, tales como los fosfatos, el recocido también puede inducirse por irradiación con luz ultravioleta. Sin embargo, el proceso no parece ocurrir tan comúnmente como el recocido térmico y por radiación ionizante. Otras formas de recocido, que tampoco son usuales, son el realizado por compresión y el efectuado por cambio de fase o por hidratación o deshidratación.

CAPITULO II

PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS

DEL BROMO

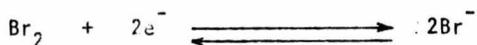
El bromo ⁽¹¹⁾, Br₂, de peso molecular 159.83 y número atómico 35, es un elemento no metálico, el único que es líquido a presión y temperatura ordinarias.

En la naturaleza, el bromo tiene dos isótopos estables: el ⁷⁹Br y el ⁸¹Br, cuyas abundancias son 50.5% y 49.5%, respectivamente.

Propiedades físicas.- La Tabla I muestra las características físicas del Br₂.

Propiedades químicas.- El bromo se encuentra en la familia VII y el período tres del sistema periódico. Los estados de valencia más estables del bromo en sus sales son -1 y +5, pero se conocen valencias positivas de 1 y 3.

Reacciones.- Las reacciones del bromo tienen carácter oxidante ya que en el sistema acuoso



el potencial normal de oxidación es -1.087 Volts.

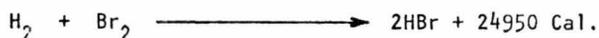
Las reacciones del bromo pueden clasificarse como sigue:

1) Por adición o combinación directa con otro elemento o grupo

TABLA I

Edo. Físico a PTS	Líquido	Calor de Fusión a -7.2°C	16.14 cal/g
Color	Rojo ambarino oscuro	Calor de vaporización a 59°C	44.8 cal/g
Olor	Intensamente irritante	Temperatura crítica	311°C
Punto de Fusión	-7.2°C	Presión crítica	107 Atm.
Punto de ebullición	58.80°C	d_4^{20}	3.1193
n_D^{25}	1.6428	Densidad de vapor a 15°C	5.515
Viscosidad a 10°C	0.99 Centipoises	Tensión superficial a 20°C	41.5 dinas/cm
Calor Específico		Coefficiente de dilatación a $20-30^{\circ}\text{C}$	0.0011 por $^{\circ}\text{C}$
Cristales a -20.7°C	0.0898 cal/g		
Líquido a $0-57^{\circ}\text{C}$	0.1071 cal/g	Coefficiente de compresibilidad (0-100 megabares) a 20°C	62.5×10^{-6}
Vapor a $83-278^{\circ}\text{C}$	0.0553 cal/g		
Solubilidad del Br_2 en agua			
Temperatura $^{\circ}\text{C}$	Solubilidad g/100g de solución	Temperatura $^{\circ}\text{C}$	Solubilidad g/100g de solución
0	2.31	20	3.41
3	3.08	25	3.35

de elementos. Como ejemplo tenemos la unión directa del bromo gaseoso con el hidrógeno.

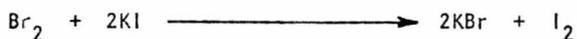


Por medio de una reacción como la anterior, el bromo se combina por adición con varios de los no metales, por ejemplo, con el fósforo forma PBr_3 y PBr_5 y también con varios de los elementos metálicos como el aluminio, potasio, etc., produciéndose los bromuros correspondientes.

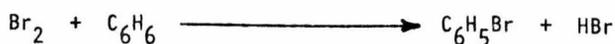
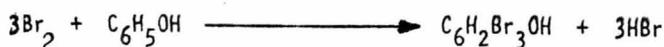
En el campo orgánico, el bromo se combina directamente con los alquenos y forma productos de adición como los dibromuros:



2) Por sustitución, en las cuales el bromo reemplaza a otro elemento en una molécula. En química inorgánica se utilizan muy poco las reacciones de sustitución del bromo, entre éstas podemos mencionar a la determinación yodométrica del bromo libre:



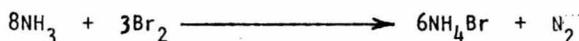
Las reacciones de sustitución en el campo orgánico son más importantes. El bromo reemplaza al hidrógeno unido al carbono, rápidamente cuando el hidrógeno está en posición orto o para con respecto a un grupo polar en un compuesto aromático, menos rápidamente en los compuestos aromáticos y con grupos no polares, y con menos facilidad aún en los hidrocarburos alifáticos.





Bromuros:

Los bromuros alcalinos pueden prepararse directamente partiendo del bromo y de un carbonato alcalino, o algo más sencillamente, tratando un hidróxido o un carbonato alcalino con ácido bromhídrico, o con bromo y un reductor como el amoníaco. Los bromuros alcalino-térreos se preparan de manera análoga. El bromuro de amonio se forma tratando el sulfato o el carbonato de amonio con bromuro de bario, o bien por reacción directa del bromo con amoníaco acuoso; o de este último con el ácido bromhídrico. Para los dos últimos casos las reacciones correspondientes son:



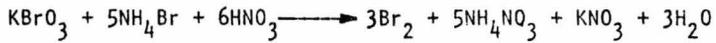
Para esta última reacción se debe poner algún exceso de amoníaco.

El peso molecular del bromuro de amonio es 97.96, cristaliza en el sistema cúbico y sublima a temperaturas altas. El bromuro de amonio es más soluble que el cloruro y tiene las siguientes solubilidades en gramos por 100 gramos de agua:

Temperatura °C	Bromuro (g)	Temperatura °C	Bromuro (g)
0	60.6	60	107.8
20	75.5	80	126.0
40	91.1	100	145.6

El bromuro de amonio se comporta como un agente reductor cuan

do reacciona con el bromato de potasio en medio ácido, la reacción que se efectúa es la siguiente:



Bromatos:

Los bromatos son estables en las condiciones ordinarias. Se preparan haciendo pasar vapor de bromo por una solución caliente del carbonato alcalino o del hidróxido alcalino-térreo correspondiente y se forma simultáneamente el bromuro. Por lo general, el bromato es menos soluble que el bromuro, de modo que puede cristalizarse enfriando la solución.

El bromato de potasio, de peso molecular 167.01 forma gránulos o cristales blancos o incoloros, se descompone aproximadamente a 670 °C y su solubilidad en agua es 7.53 g por 100 gramos de solución a 25 °C y 25.4 g a 80 °C.

Los bromatos alcalinos se usan como oxidantes, liberan oxígeno por el calor y liberan bromo cuando se tratan con un bromuro y un ácido, como se muestra en la reacción anterior.

PROPIEDADES NUCLEARES DEL BROMO

En la actualidad se conocen 22 radioisótopos del bromo, ninguno de los cuales se encuentra en la naturaleza, todos son radioisótopos artificiales obtenidos ya sea a partir de diferentes tipos de reacciones nucleares o de la fisión del ^{235}U con neutrones térmicos. De todos ellos, los más interesantes para el estudio aquí realizado son los obtenidos a partir de la reacción nuclear (n, γ) , en particular el $^{80\text{m}}\text{Br}$ y su producto de decaimiento el ^{80}Br que se encuentran en la Tabla II. En ella se muestra el modo de activación de cada isótopo estable del bromo, así como el núcleo radiactivo producido, la sección eficaz σ de cada uno de estos isótopos estables para neutrones térmicos y para la formación del radioisótopo correspondiente (dada en barns) y el tiempo de vida media de cada radioisótopo obtenido.

) Decaimiento de los radioisótopos del bromo (6)

La Tabla III muestra la forma de decaimiento de los radioisótopos del bromo, la energía de las radiaciones emitidas (en Mev), así como su principal forma de producción y el tiempo de vida media de cada radioisótopo.

Decaimiento del par de isómeros $^{80\text{m}}\text{Br}$ y ^{80}Br (3)

El $^{80\text{m}}\text{Br}$ con un tiempo de vida media de 4.5 h se desintegra para dar el isómero de 17.6 minutos de tiempo de vida media, emitiendo dos rayos gamma en cascada con energías de 0.049 y 0.037 Mev. El isómero con un período de semidesintegración de 17.6 minutos, identificado como el ^{80}Br en su estado fundamental, se desintegra por emisión de negatrones (92%) transformándose en ^{80}Kr y por emisión de positrones (3%) y captura electrónica (5%) formando el ^{80}Se .

Sea cual fuere la forma de desintegración del ^{80}Br , el proceso puede dejar al núcleo producto ya sea en su estado fundamental o más frecuen_

TABLA II (4)

ISOTOPO	σ (BARN)	MODO DE ACTIVACION	TIEMPO DE VIDA MEDIA
$^{79}_{35}\text{Br}$	2.5	$(n, \gamma) ^{80}\text{Br}$	17.6 min
	2.9	$(n, \gamma) ^{80m}\text{Br}$	4.5 h
$^{81}_{35}\text{Br}$	3.0	$(n, \gamma) ^{82m}\text{Br}$	6.0 min
		$(n, \gamma) ^{82}\text{Br}$	35.0 h

TABLA III (6)

ISOTOPO	TIEMPO DE VI DA MEDIA	PRINCIPAL MODO DE PRODUCCION	TIPO DE DE CAIMIENTO	RADIACIONES E (Mev)
$^{74}_{35}\text{Br}$	26 min	$^{65}\text{Cu}(^{12}\text{C}, 3n)$	β^+	4.7
			γ	0.64
$^{75}_{35}\text{Br}$	1.6 h	$^{74}\text{Se}(d, n)$	CE (10%)	
			β^+ (90%)	1.7
			γ	0.285 0.511
$^{76}_{35}\text{Br}$	16 h	$^{75}\text{As}(\alpha, 3n)$	β^+ (62%)	3.1 3.6
			CE (38%)	
			γ	0.56-3.57
$^{77}_{35}\text{Br}$	58 h	$^{75}\text{As}(\alpha, 2n)$	CE (99%)	
			β^+ (1%)	0.34
			γ	0.25-1.00

TABLA III (6) (continuación)

^{77m}Br	4.2 min	$^{76}\text{Se}(p, \gamma)$	Tl	
			e^-	0.94 0.106
			γ	0.108
^{78}Br	6.4 min	$^{75}\text{As}(\alpha, n)$	$\beta^+(92\%)$	2.5 1.9
			CE(8%)	
			γ	0.511 0.62
^{79m}Br	4.8 s	$^{78}\text{Se}(p, \gamma)$	Tl	0.21
^{80}Br	17.6 min	$^{79}\text{Br}(n, \gamma)$	$\beta^-(92\%)$	2.5 1.9
			CE(5.7%)	
			$\beta^+(2.6\%)$	0.87
			γ	0.511 0.618 0.640 0.666
^{80m}Br	4.5 h	$^{79}\text{Br}(n, \gamma)$	Tl	0.024-0.048
^{82}Br	35.5 h	$^{81}\text{Br}(n, \gamma)$	β^+	0.44
			γ	0.55-1.47
^{82m}Br	6.05 min	$^{81}\text{Br}(n, \gamma)$	Tl(97.6%)	
			$\beta^-(2.4\%)$	3.138
			γ	0.046 0.777 1.475

TABLA III⁽⁶⁾ (continuación)

^{83}Br	2.4 h	$^{82}\text{Se}(n, \gamma)$ $^{83}\text{Se}(\beta^-)$	β^- a $^{83\text{m}}\text{Kr}$	0.94
			γ	0.530
^{84}Br	32 min	$^{87}\text{Rb}(n, \alpha)$ Fisión	β^-	4.68
			γ	0.81-3.9
$^{84\text{m}}\text{Br}$	6.0 min	Fisión	β^-	1.9
			γ	0.44-1.89
^{85}Br	54 s	Fisión	β^-	2.5
^{86}Br	54 s	Fisión	β^-	7.1
			γ	1.29-2.76
^{87}Br	55 s	Fisión	β^-	2.6
				8.0
			γ	1.44-5.2
			n	
^{88}Br	16 s	Fisión	β^-	0.76
^{89}Br	4.5 s	Fisión	β^-	0.5
^{90}Br	1.6 s		β^-	

temente, en su estado excitado. En este último caso el núcleo excitado puede ceder su energía de excitación emitiendo radiación gamma, para pasar así a su estado fundamental como se observa en la figura No. 2 en la que se muestra el esquema de decaimiento del ^{80}Br (6).

Decaimiento del $^{80\text{m}}\text{Br}$ en los cristales de bromato de potasio.

La figura No. 2b muestra esquemáticamente el decaimiento del $^{80\text{m}}\text{Br}$ a ^{80}Br por transición isomérica y el cambio químico producido.

Como resultado de la emisión de fotones gamma durante la transición isomérica del $^{80\text{m}}\text{Br}$, este núclido experimenta un retroceso mecánico. Sin embargo, a diferencia de una reacción nuclear (n, γ) por ejemplo, el retroceso mecánico es tan pequeño que no puede causar la ruptura de enlaces químicos sencillos, pero sí el fotón gamma se convierte internamente pueden emitirse electrones extranucleares de los primeros niveles electrónicos, con la consecuente creación de vacancias electrónicas en ellos. Cuando se llenan estas vacancias y ocurren los procesos Auger, la molécula se ioniza fuertemente como consecuencia de estos últimos y se fragmenta por repulsión electrostática al distribuirse la carga eléctrica que soporta, entre los átomos que la constituyen, produciéndose así el cambio químico.

El cambio químico causado por la transición isomérica del $^{80\text{m}}\text{Br}$ en cristales de bromato de potasio consiste en la reducción de la valencia del bromo al aparecer éste en su forma química más reducida después de ocurrida la transformación nuclear.

Es conveniente aclarar que el número de átomos de bromo que sufren el cambio químico es muy pequeño y que para poder conocer la magnitud de este cambio químico es necesario separar estas trazas de ^{80}Br que se encuentran en forma de iones bromuro, lo cual se realizó en la parte experimental del presente estudio.

As⁸⁰ (15.3 s):
 β^- : 6.0 acint spect (MeaRF59)
 γ : γ_1 0.66 (I_v100), γ_2 0.78, γ_3 0.84 (I_v($\gamma_2 + \gamma_3$)), γ_4 1.22 (I_v9),
 γ_5 1.64 (I_v10), γ_6 1.77 (I_v4), γ_7 1.84 (I_v1.3), γ_8 2.35 (I_v0.9)
 scint spect, YY coinc (MeaRF59)

Sc⁸⁰:
 μ : #0 atomic spect, microwave (Lindg164)
 0.666 level of Se⁸⁰: $t_{1/2}$ 8×10^{-12} s Coulomb excit (StoIP62)
 1.0×10^{-11} s Coulomb excit (TemG56a, AndrP0c, AndrC60a)
 others (GanY62a)

Br⁸⁰ (17.6 m):
 I: μ : #0.5138, q : #0.19 atomic beam (Lindg164)
 β^- : β_1 1.99 (I 85), β_2 1.38 (I 15) mag spect, $\beta\gamma$ coinc (LabJ56, LabJ54a, LabJ54, LabJ53, LabJ52, LabJ51) others (FalS52)
 β^+ : 0.87 mag spect (LabJ56, LabJ54, LabJ54a, LabJ53, LabJ52, LabJ51) others (DzhB49)
 γ with β^- : γ_1 0.6175 (I_v100), γ_2 0.640 (I_v3.5), γ_3 0.707 (I_v7), γ_7 1.258 (I_v1), semicon spect (RamayA66)
 γ_4 0.678 (I_v100), γ_2 0.64 (I_v2.9), γ_3 0.71 (I_v2.1), γ_7 1.26 (I_v1.3), 1.33 (I_v0.3) scint spect, YY coinc (TrehP62)
 γ with EC: γ_3 0.6667 (I_v15), γ_4 0.681 (I_v0.4), γ_5 0.816 (I_v0.5) α micron spect (RamayA66) others (SchuG53, LabJ56, TrehP62)
 0.037 level of Br⁸⁰: $t_{1/2}$ 7.4×10^{-9} s delay coinc (FlaW64, HubnA65)

Br^{80m} (4.38 h):
 I: S , μ : (1.3171), q : #0.72 atomic beam (Lindg164)
 γ : γ_1 0.03705 α ray spect (ChupF58b)
 γ_1 0.037 (I_v100), c_K/γ 1.6), γ_2 0.049 (I_v0.9), $r_{K/\gamma} = 298$ scint spect, scint spect coinc (SchuW60)
 γ_2 0.049 (I_v100) III 1.0) mag spect conv (MihJ52a) others (HofP50, ValtG39)
 $\gamma\gamma(0)$: (ShakP55, BreiF56, BreiE54)

Rb⁸⁰ (34 s):
 β^+ : 4.1 scint spect (HofP61)
 γ : 0.62 (~40%), 0.72 ~ (weak) scint spect, YY⁺, $\gamma\gamma$ coinc (HofP61)

Sr⁸⁰ (1.7 h):
 γ : 0.58 scint spect (HofP61)

- References
- Se (MeaRF59, TemG56, MGow162, TrehP62, PoljP65, LinE65a, RamayA66)
 - Br (SchuW60)
 - Kr (HofP159, HofP61, HDS)
 - Rb (HofP61)

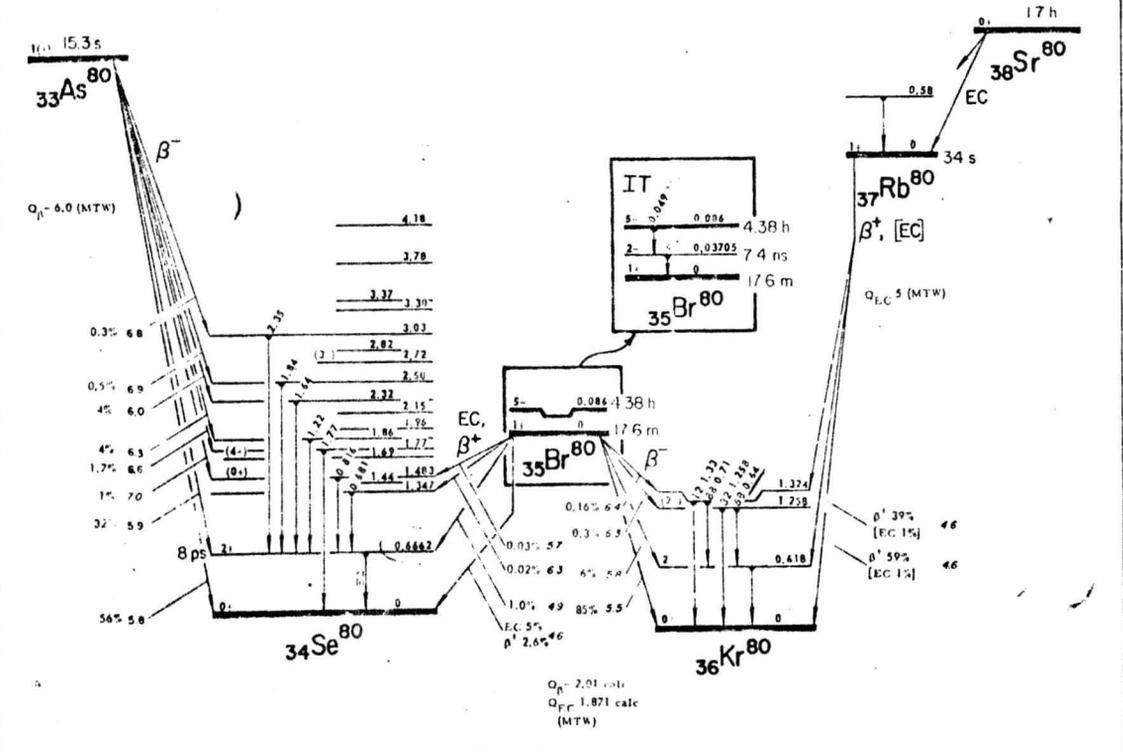


Figura No. 2

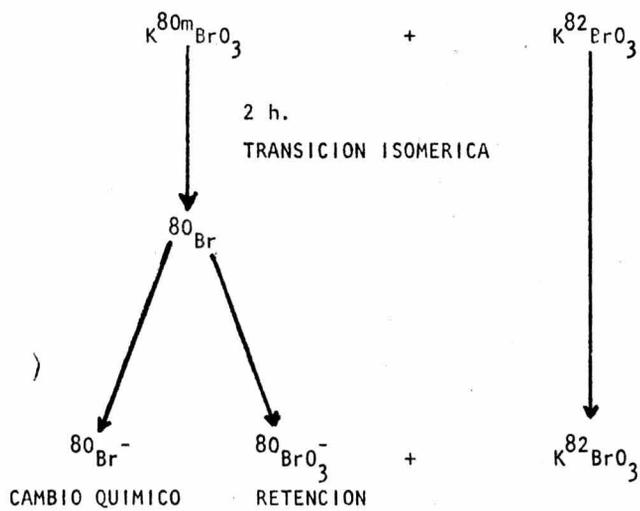


FIG. 2b) DECAIMIENTO DEL $^{80\text{m}}\text{Br}$ EN CRISTALES DE BROMATO DE POTASIO.

CAPITULO III

ANALISIS Y DETECCION DE LA RADIACION GAMMA.

Puesto que en el presente trabajo es de gran interés conocer la forma química final del ^{80}Br , producto de la transición isomérica del $^{80\text{m}}\text{Br}$ en cristales de $\text{K}^{80\text{m}}\text{BrO}_3$, es necesario poder usar una técnica que nos permita conocer esta forma química y cuantificarla. Afortunadamente, el ^{80}Br es radiactivo, de modo que podemos aprovechar esta particularidad suya para lograr nuestros fines, haciendo uso de la detección y medición de su radiactividad.

Todos los métodos de detección y medida de la radiactividad se basan en la interacción de las partículas o rayos gamma con la materia que atraviesan. Siendo la radiación gamma el medio usado para detectar y medir la radiactividad del ^{80}Br , es necesario conocer las formas en que esta radiación interacciona con la materia.

La interacción de la radiación gamma con la materia⁽³⁾ ocurre de tres formas, según sea la energía del fotón gamma:

1.- Efecto fotoeléctrico.

En el proceso fotoeléctrico, toda la energía del fotón incidente ($h\nu$), se cede a un electrón ligado a un átomo, que resulta expulsado del mismo con una energía cinética $T=h\nu-I$, donde I es el potencial de ionización del electrón. El efecto fotoeléctrico predomina cuando la energía de los rayos gamma es baja.

2.- Efecto Compton.

A medida que aumenta la energía de la radiación el efecto Compton sustituye al fotoeléctrico. En el proceso Compton el fotón incidente

resulta dispersado por uno de los electrones atómicos, separándose este último de su átomo, alejándose el fotón dispersado según una dirección distinta a la original y con menor energía que la que poseía antes de la dispersión.

3.- Formación de pares,

A energías suficientemente elevadas, los efectos fotoeléctrico y Compton dejan de tener importancia en comparación con la formación de pares. Como consecuencia de este proceso, un rayo gamma de energía suficiente puede desaparecer en el campo electrostático de un núcleo, creándose un electrón y un positrón; la energía total del par es igual a la energía $h\nu$ del rayo gamma incidente y la energía cinética T del par corresponde a $T=h\nu-2m_0c^2$. Por debajo de la energía $2m_0c^2$ (1.02 Mev), que es la equivalente a la masa en reposo de las dos partículas, no es posible la formación de pares. Además, para que se conserve la carga eléctrica, deben ser opuestas las de ambas partículas; y para que el momento p del fotón (dado por la relación $h\nu/c$) se conserve, es necesario que el núcleo involucrado y las dos partículas producidas se muevan en la cantidad y dirección convenientes. Es obvio que en los casos 1 y 2 también debe conservarse el momento p del fotón incidente.

Para detectar y medir la radiactividad del ^{80}Br se usó un detector semiconductor de Ge-Li. Estos detectores semiconductores presentan muchas ventajas sobre otros detectores de la radiación gamma, como son su linealidad en la respuesta como una función de la energía de la radiación incidente, sus tiempos cortos para la salida de los pulsos y la buena resolución de energías.

En particular, los detectores de Ge-Li⁽²⁾ se usan ampliamente como espectrómetros de rayos gamma debido a que el número atómico del Ge relativamente más alto que el de otros materiales semiconductores, hace a estos detectores mucho más sensibles a los rayos gamma, ya que la energía requerida para crear un par hoyo-electrón es más baja para el Ge. Así mismo, las impurezas de Li, las cuales actúan como acarreadores de cargas positivas y que se

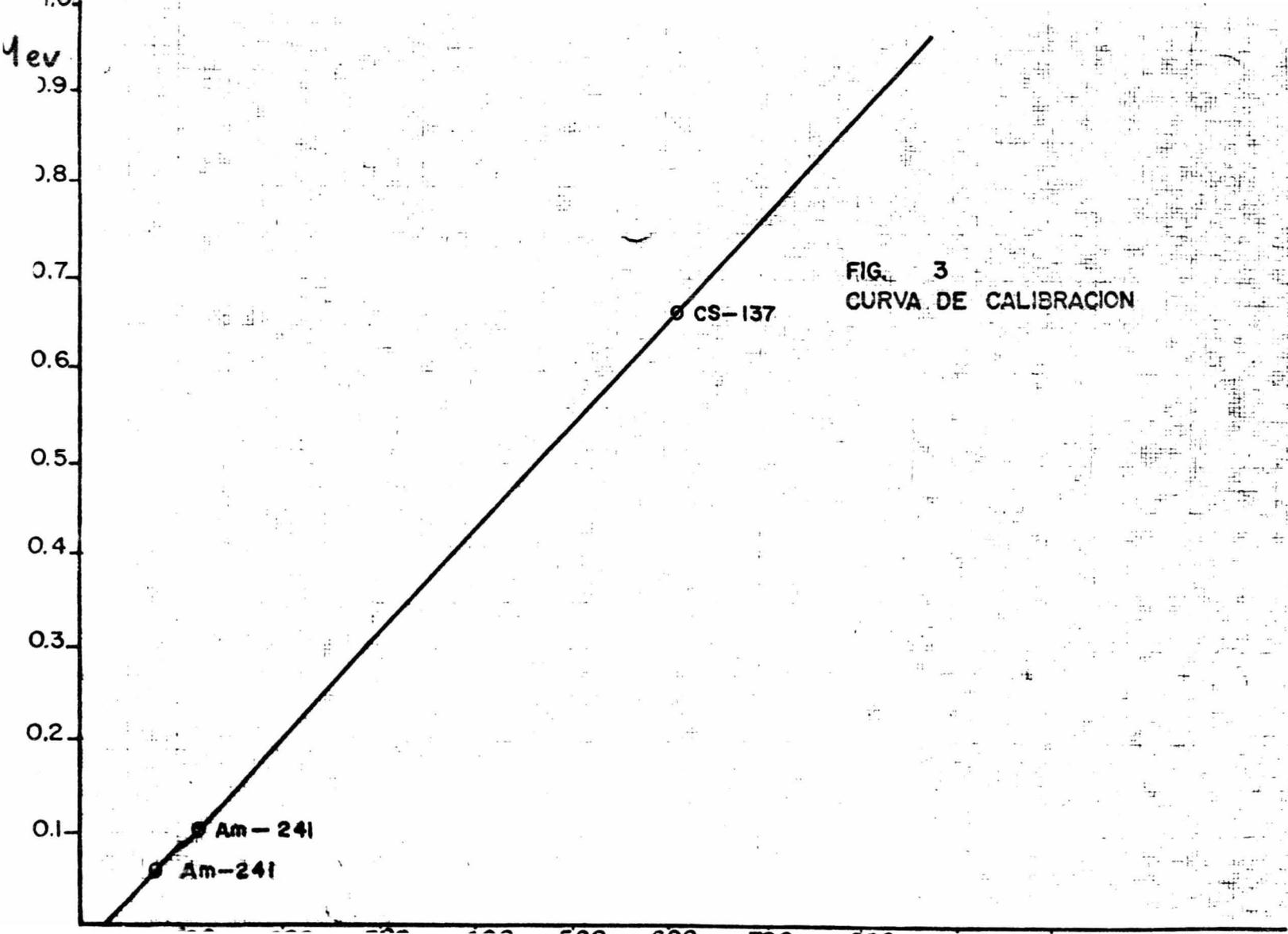
encuentran dispersas dentro del material semiconductor, hace que tales detectores sean más eficientes que otros para la detección de la radiación gamma.

En el detector, el material semiconductor se encuentra colocado entre dos electrodos metálicos, a los cuales se aplica un potencial V . Al llegar la radiación ionizante al material semiconductor, eleva los electrones a la banda de conducción y entonces estos electrones viajan hacia el electrodo positivo con movilidades muy altas creándose así un pulso eléctrico. Las cargas positivas (hoyos electrónicos) viajan en la dirección opuesta, no por movimiento de los iones a través del cristal, sino por movimiento de electrones entre átomos vecinos.

Los pulsos salidos del detector semiconductor son del orden de mV y por consiguiente se requieren amplificadores para hacer a los pulsos adecuados para su medición. Estos pulsos se conducen a un analizador multicanal el cual posee discriminadores cuya función es analizar la altura del pulso, en función de voltajes y alturas prefijados y que elimina aquellos pulsos que no poseen una altura determinada; los pulsos que no son rechazados son enviados a una serie de dispositivos eléctricos llamados canales cada uno de los cuales acepta y acumula pulsos de una energía determinada.

Posteriormente, la información proveniente del analizador multicanal se traduce en un espectro de energías, el cual se forma de acuerdo a los pulsos que cada canal haya acumulado. De este modo, el espectro de energía gamma obtenido presentará uno o varios máximos, según el radionúclido en estudio, cada uno de los cuales corresponderá a una energía determinada, midiéndose esta última en Kev o Mev. En la figura No. 4 se muestran los espectros gamma del ^{80}Br y del ^{82}Br .

El analizador multicanal marca HEWLETT.PACKARD usado en este trabajo se calibró con muestras patrón de ^{137}Cs y ^{241}Am . La figura No. 3 muestra la curva de calibración empleada.



CAPITULO IV

PARTE EXPERIMENTAL.

En esta parte se expone la secuencia del trabajo efectuado en el laboratorio para la separación analítica de los iones $^{80}\text{Br}^-$ radiactivos, producto de la transición isomérica del $^{80\text{m}}\text{Br}$, de los iones $^{80}\text{BrO}_3^-$ radiactivos pertenecientes a la molécula original. El método empleado para la separación de los iones $^{80}\text{Br}^-$ fue el de su precipitación como AgBr .

FUNDAMENTOS.

Es importante hacer notar que la actual investigación pudo efectuarse gracias a las secciones eficaces para neutrones térmicos de los isótopos estables del Br y a las propiedades radiactivas de sus radioisótopos, como sus períodos de semidesintegración y sus formas de decaimiento, las cuales cumplen con los requerimientos básicos para la realización de un estudio como el presente. Estos requerimientos son esencialmente:

1) El tiempo de vida media del isómero metaestable debe ser lo suficientemente grande como para permitir la preparación del compuesto químico que se estudia. En el caso presente el $^{80\text{m}}\text{Br}$ con un período de semidesintegración de 4.5 h permite holgadamente la preparación de los cristales de $\text{K}^{80\text{m}}\text{BrO}_3$.

2) El isómero nuclear en su estado fundamental debe ser radiactivo a fin de que pueda detectarse sin dificultad. El ^{80}Br producto del decaimiento

miento del ^{80m}Br es radiactivo y se desintegra por emisión de electrones, positrones y rayos gamma.

3) El tiempo de vida media del isómero nuclear en su estado base no debe ser demasiado corto para que el análisis químico del sistema en estudio no requiera de manipulaciones excesivamente rápidas que le restarían eficiencia. El ^{80}Br tiene un período de semidesintegración de 17.6 minutos, que si bien es relativamente corto y requiere de manipulaciones rápidas, permite que se le maneje sin dificultad.

4) La radiación de los isómeros nucleares debe ser fácil de detectar y diferenciar. Para el caso presente sólo es indispensable que el ^{80}Br cumpla con este requisito ya que el objetivo de la investigación es conocer su forma química final, después de ocurrida la transformación nuclear del ^{80m}Br en los cristales de $\text{K}^{80m}\text{BrO}_3$.

5) Las impurezas debido a la presencia de otros radioisótopos deben ser nulas o mínimas, lo que puede lograrse dejando decaer a la muestra irradiada durante un tiempo conveniente para eliminar a los radioisótopos de período de semidesintegración corto. Los isótopos de período de semidesintegración largo se eliminan, en los casos en que sea posible, por adsorción en carbón activado.

Con el propósito de tener una idea más clara de la parte experimental, se da a continuación una serie de explicaciones sobre la misma:

a) La muestra de NH_4Br irradiada en el reactor se deja decaer durante una hora en la piscina del mismo, con el objeto de eliminar al ^{80}Br (tiempo de vida media de 17.6 minutos) y ^{82m}Br (tiempo de vida media de 6 minutos) formados directamente por las reacciones nucleares $^{71}\text{Br}(n,\gamma)^{80}\text{Br}$ y $^{81}\text{Br}(n,\gamma)^{82m}\text{Br}$.

b) Al final del intercambio isotópico, además del bromato de potasio marcado con ^{80m}Br , se obtiene también bromato de potasio marcado con ^{82}Br ; puesto que el NH_4Br irradiado y utilizado en el intercambio isotópico contiene también al ^{82}Br que no puede eliminarse por decaimiento de la muestra debido a su período de semidesintegración relativamente largo: 35 h.

c) El análisis químico del sistema en estudio permitirá evaluar el cambio químico producido en la transformación nuclear del ^{80m}Br en los cristales de $\text{K}^{80m}\text{BrO}_3$. Es conveniente realizar este análisis en el menor tiempo posible en vista de que el radioisótopo de interés, el ^{80}Br , tiene un tiempo de vida media de apenas 17.6 minutos.

d) Se usó una solución portadora de KBr inerte al 0,26% con el objeto de poder precipitar efectivamente a los iones $^{80}\text{Br}^-$ los cuales existen en el sistema en estudio en un número del orden de 10^{10} . Con la solución portadora se aumenta la concentración de los iones Br^- totales en el sistema, con lo cual al agregar los iones Ag^+ se supera rápidamente el producto de solubilidad del AgBr (7.7×10^{-13}) y ocurre la precipitación de este último, precipitándose simultáneamente los iones Br^- inertes y $^{80}\text{Br}^-$ radiactivos.

e) El pH de la solución portadora en la que se disuelven los cristales de $\text{K}^{80m}\text{BrO}_3$ impide la coprecipitación excesiva de los iones $^{80}\text{BrO}_3^-$ durante la precipitación de los iones $^{80}\text{Br}^-$, disminuyendo sensiblemente la contaminación de estos últimos.

f) La fracción de $^{80}\text{Br}^-$ separada como AgBr se redissuelve en una solución concentrada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ para tener la misma geometría en el detector.

g) La detección y cuantificación de la actividad del ^{80}Br en cada fracción química se realizó por espectrometría gamma, contándose durante un minuto en un detector de Ge-Li acoplado a un analizador multicanal. Las radiaciones gamma emitidas por el ^{80}Br poseen energías de 0.511, 0.618, 0.640 y 0.666

Mev, las que se muestran en el espectro correspondiente en la fig. 4a.

h) En todos los experimentos se permitió que el ^{80m}Br y el ^{80}Br alcanzaran el equilibrio radiactivo en las muestras de $\text{K}^{80m}\text{BrO}_3$ a temperatura ambiente, antes de que se realizara el recocido térmico o el análisis químico. Para tal efecto se dejó reposar a los cristales de $\text{K}^{80m}\text{BrO}_3$ durante dos horas.

i) El recocido térmico de los cristales se realizó calentándolos a la temperatura de 250°C durante 10, 60, 90 y 120 minutos, analizándose la muestra inmediatamente después de terminado el tiempo de calentamiento.

j) Para evaluar el cambio químico se midió la actividad para un mismo fotopico y se calculó utilizando la siguiente expresión:

$$\% \text{Cambio químico} = \frac{\text{Actividad del Ag } ^{80}\text{Br.}}{\text{Actividad del Ag } ^{80}\text{Br} + \text{Actividad del } ^{80}\text{BrO}_3^-}$$

El fotopico utilizado para medir la actividad del ^{80}Br en cada fracción química fue el de 0.511 Mev.

k) El valor relativo de la retención del ^{80}Br como bromato se estimó por medio de la ecuación

$$\% \text{Retención} = 100 - \% \text{Cambio químico.}$$

METODO.

Se irradiaron muestras de bromuro de amonio natural de 10 mg cada una, en el reactor TRIGA MARK III del Centro Nuclear de México, con un flujo aproximado de 2×10^{12} neutrones/cm²xseg durante 10 minutos. Enseguida se dejó decaer a la muestra durante una hora en la piscina del reactor.

Después de lo anterior, se prepararon⁽⁵⁾ cristales de bromato de potasio marcado con ^{80m}Br por medio de un intercambio isotópico en un medio acuoso ácido usando el bromuro de amonio irradiado y bromato de potasio inerte. Para ésto, la mezcla resultante contenida en un frasco totalmente cerrado se calienta durante una hora en un baño de vapor; después de lo cual y por recristalización se obtiene el bromato de potasio marcado con ^{80m}Br.

Los cristales de K^{80m}BrO₃ obtenidos⁽⁴⁾ se dejan reposar a temperatura ambiente durante dos horas, tiempo durante el cual ocurre la transición isomérica del ^{80m}Br a ⁸⁰Br y que es suficiente para que se alcance el equilibrio radiactivo entre el par de isómeros.

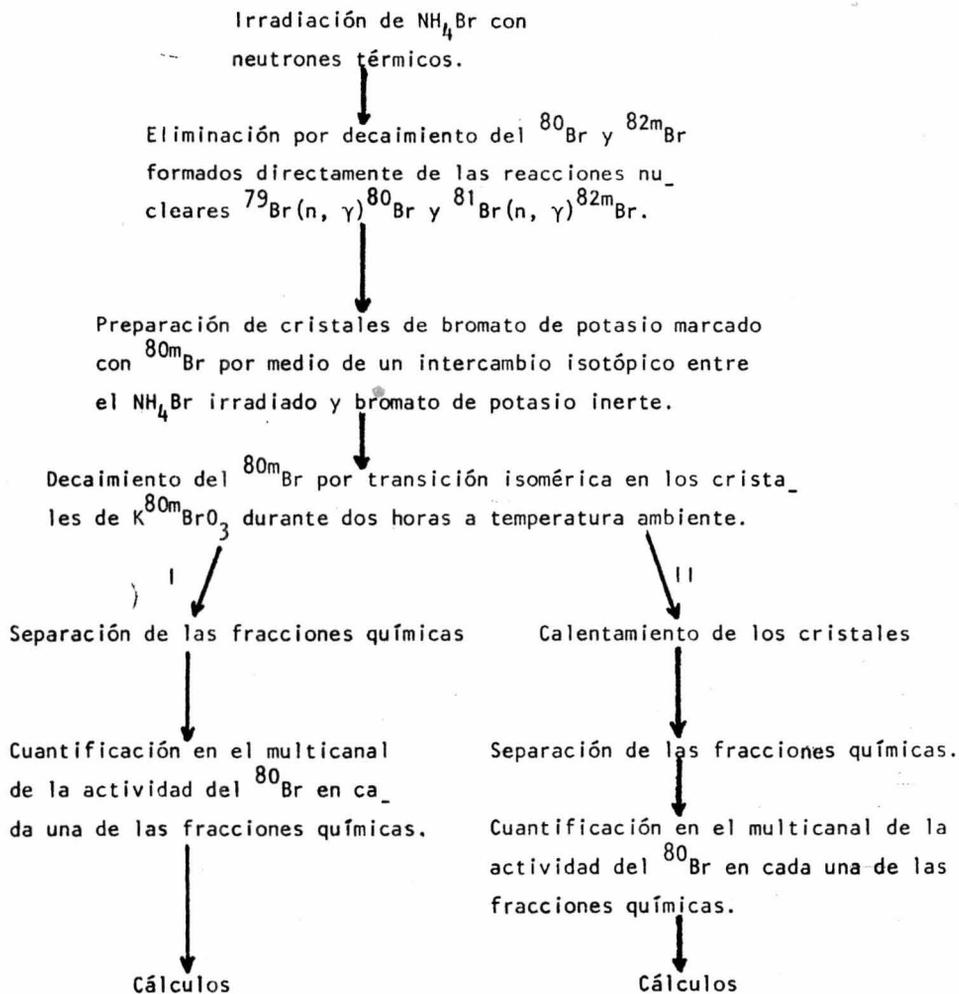
Las muestras se calentaron durante 10, 60, 90 y 120 minutos a la temperatura de 250°C, disolviéndose inmediatamente al término del calentamiento (vía II del diagrama). En los primeros experimentos realizados, las muestras no fueron sometidas al recocido térmico, sino que se disolvieron inmediatamente después de que se alcanzó el equilibrio radiactivo (vía I del organigrama).

Separación de las fracciones químicas.

Los cristales de bromato de potasio se disuelven en una solución portadora de bromuros y bromatos a un pH de 13 y a una temperatura de 40-50°C, separándose inmediatamente las trazas de ⁸⁰Br que se encuentran en forma de bromuros, precipitándolas como AgBr. Este precipitado se separa rápidamente por fil_

tración y se redisuelve en el menor tiempo posible con una solución concentrada de tiosulfato de sodio. Mientras tanto, a la otra fracción de ^{80}Br que se encuentra en forma de bromatos en solución se le mide su actividad por espectrometría gamma durante un minuto en un detector de Ge-Li acoplado a un analizador multi canal, e inmediatamente y en las mismas condiciones se midió la actividad del ^{80}Br separado como AgBr y redisuelto en la solución concentrada de tiosulfato de sodio.

DIAGRAMA DE LA PARTE EXPERIMENTAL.



CAPITULO V

RESULTADOS.

En las figuras 4a y 4b se observan los espectros gamma del ^{80}Br obtenidos en cada una de las fracciones químicas separadas.

En el espectro gamma obtenido en la fracción de bromatos se observa el espectro del ^{80}Br ; así como también el del ^{82}Br . La presencia de este último espectro en la fracción de bromatos se debe a que durante el intercambio isotópico las moléculas de bromato de potasio se marcaron también con ^{82}Br , que por tener un período de semidesintegración relativamente largo aún se encuentra presente al término del proceso analítico.

En la fracción de bromuros se puede observar el espectro gamma del ^{80}Br , así como los fotopicos correspondientes al ^{82}Br disminuidos considerablemente. La presencia del espectro gamma del ^{82}Br en la fracción de bromuros se traduce como una contaminación química causada por la coprecipitación de los iones bromato durante la precipitación de los iones bromuro. Experimentalmente se encontró que el valor de esta contaminación era mínimo cuando el pH de la solución portadora era de 13.

0.618 Mev
0.619 Mev

Fig. 4a) Espectro gamma obtenido en la fracción de bromuros.

Espectro gamma del ^{80}Br (0.511 Mev, 0.618 Mev, 0.640 Mev, 0.666 Mev).

Espectro gamma del ^{82}Br (0.554 Mev, 0.619 Mev, 0.698 Mev, 0.777 Mev, 0.828 Mev, 1.04 Mev)

0.511 Mev

0.554 Mev

0.666 Mev

0.777 Mev

0.640 Mev

0.698 Mev

0.828 Mev.

1.04 Mev

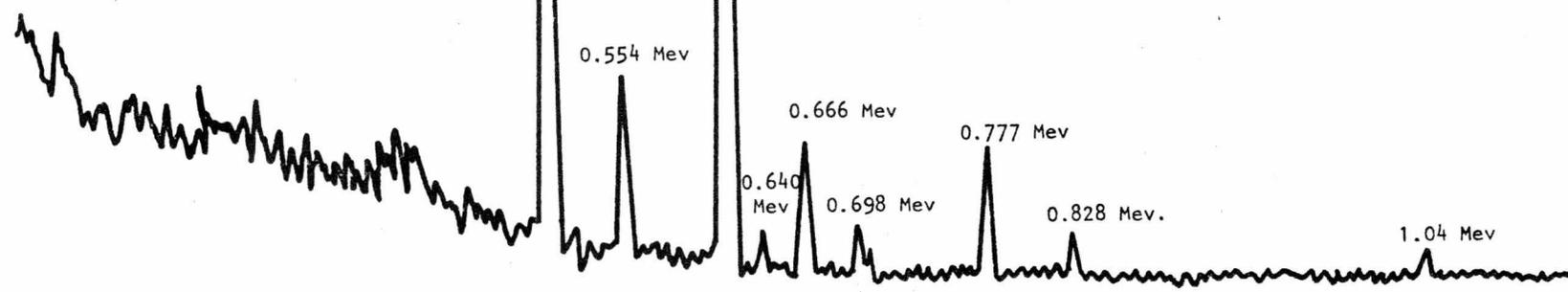
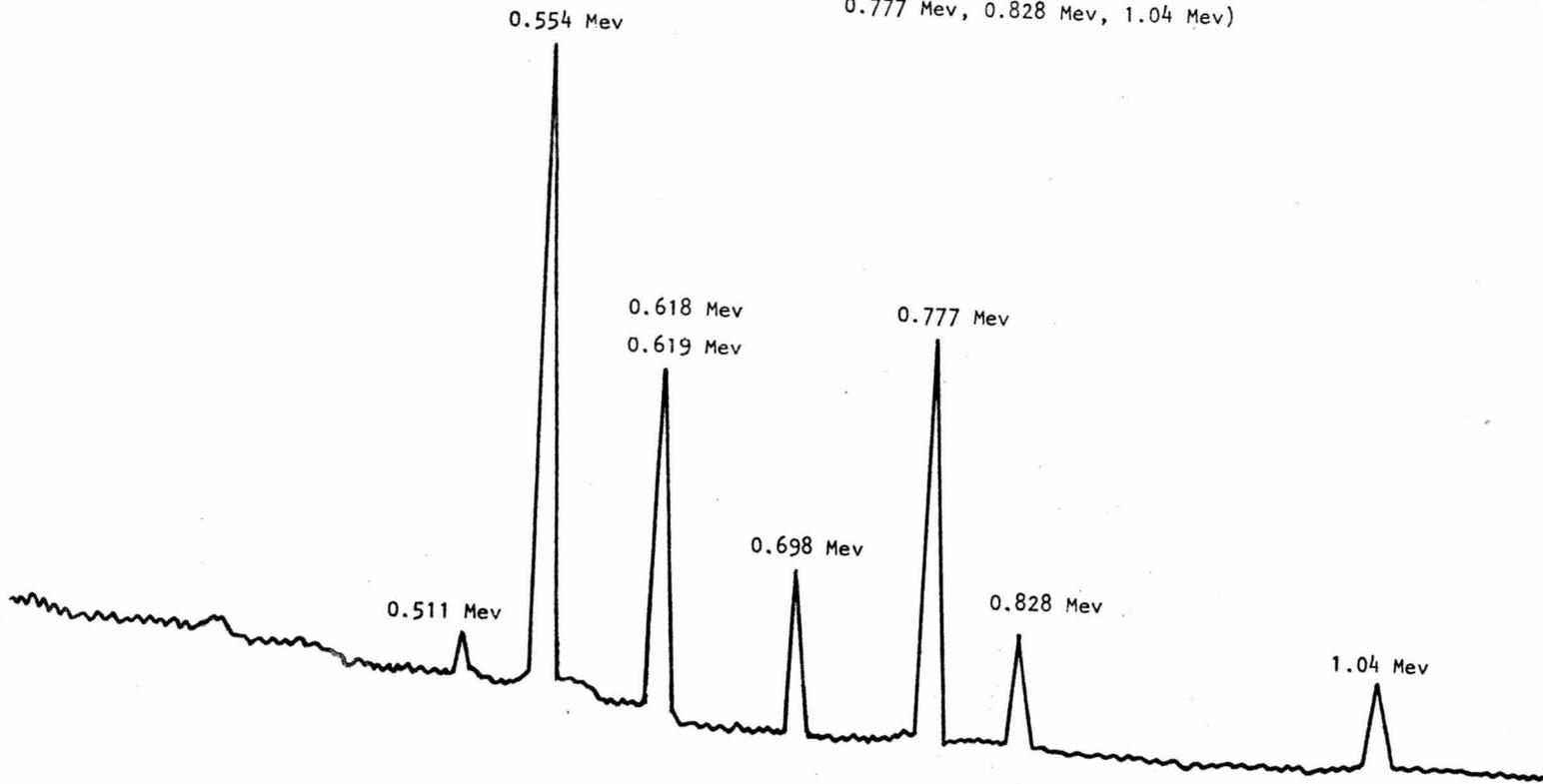
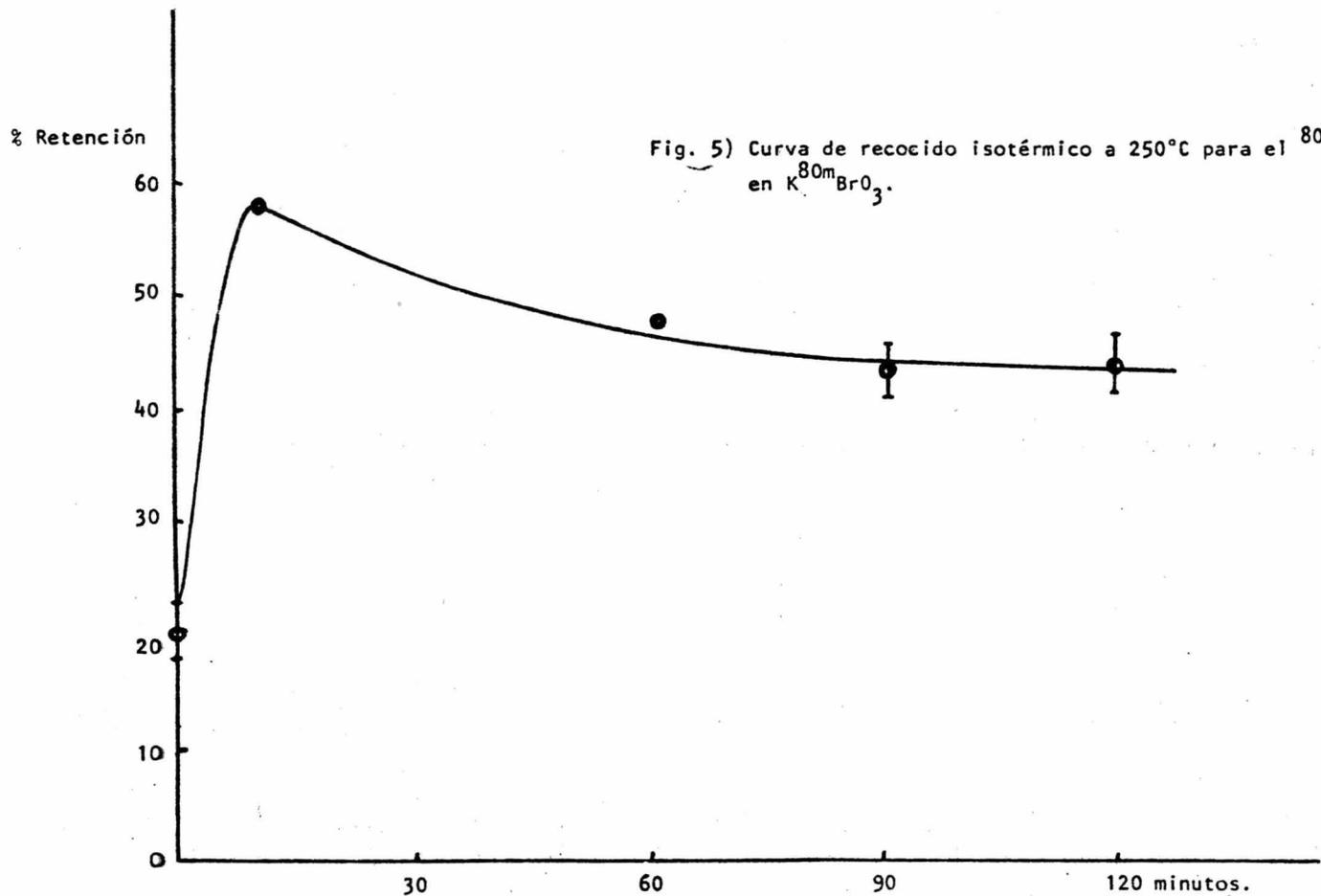


Fig. 4b) Espectro gamma obtenido en la fracción de bromatos.
Espectro gamma del ^{80}Br (0.511 Mev, 0.618 Mev)
Espectro gamma del ^{82}Br (0.554 Mev, 0.619 Mev, 0.698 Mev,
0.777 Mev, 0.828 Mev, 1.04 Mev)





Análisis de la curva de retención contra el tiempo de calentamiento⁽⁴⁾.

Campbell y Jones⁽⁷⁾ investigaron el recocido térmico de los productos de decaimiento del ^{80m}Br formado por la reacción nuclear (n, γ) en bromato de sodio y observaron que el calentamiento de los cristales antes de la irradiación con neutrones inhibía la subsecuente reacción de recocido térmico post-neutrónica; siendo observado este mismo fenómeno por Jones y Warren⁽⁸⁾ en los cristales de ácido telúrico marcados con ^{131m}Te . De lo anterior se desprende que el recocido de los cristales antes de la formación de los productos de decaimiento en el cristal, tiene un efecto muy marcado en el curso de las subsecuentes reacciones de recocido térmico.

El fenómeno anterior puede entenderse si se piensa⁽⁹⁾ que los electrones y hoyos positivos atrapados en las vacancias, intersticios o impurezas en el cristal toman parte en la reacción de recocido cuando se calientan los cristales. Los defectos del cristal en los que se encuentran atrapados los electrones y hoyos positivos pueden existir como una propiedad inherente de la red cristalina y los electrones y hoyos positivos que ocupan estos defectos pueden tener su origen en la radiación ionizante absorbida por el cristal durante el bombardeo neutrónico o el decaimiento radiactivo. Al calentar los cristales en seguida de la irradiación o del decaimiento, los electrones y hoyos positivos pueden vaciarse de sus trampas (defectos cristalinos) a velocidades gobernadas por su energía de activación e interaccionar con los fragmentos producidos por el decaimiento radiactivo, dando como resultado la reacción de recocido a través de uno de varios posibles mecanismos, entre los cuales se puede incluir la recombinación de fragmentos. Realmente en la actualidad aún permanecen como puntos oscuros la comprensión detallada de la naturaleza y papel de los defectos involucrados en este proceso, así como también el mecanismo real de la etapa de recocido mismo.

Teniendo en mente la discusión anterior, examinemos ahora los resultados del presente trabajo. La característica interesante de los datos de recocido térmico del ^{80}Br producto de la transición isomérica del $^{80\text{m}}\text{Br}$ en cristales de $\text{K}^{80\text{m}}\text{BrO}_3$ se encuentra en el máximo que exhibe la curva de recocido isotérmico mostrada en la figura 5. A fin de comprender⁽¹⁰⁾ la forma de esta curva de recocido isotérmico, es necesario darse cuenta que en este sistema los productos de decaimiento presentes están en equilibrio radiactivo transitorio durante el período de recocido térmico. Este sistema difiere entonces, de aquel observado normalmente cuando, por ejemplo se estudia el recocido térmico post-neutrónico en cristales irradiados con neutrones. En el último caso, todos los átomos productos del evento nuclear están ya presentes en el cristal al comienzo del experimento de recocido y no se forman más átomos radiactivos durante este período. En el caso $^{80\text{m}}\text{Br} \xrightarrow{\text{T. I.}} ^{80}\text{Br} \xrightarrow{\text{Br}^-}$ se están produciendo continuamente átomos de ^{80}Br y continuamente están decayendo conforme el experimento del recocido se realiza. Ahora podemos examinar el efecto que tiene este hecho sobre la retención del ^{80}Br como bromato observada como una función del tiempo de calentamiento.

Al principio del período de recocido está presente una población en equilibrio de átomos de ^{80}Br y las trampas inherentes en el cristal estarán ocupadas parcialmente por electrones y hoyos positivos generados en el decaimiento radiactivo. Al calentar los cristales, los electrones y los hoyos positivos son promovidos de sus trampas y ocurre el recocido de los fragmentos de ^{80}Br produciéndose un incremento en la retención como bromato, siendo eliminados al mismo tiempo los defectos del cristal. De este modo, conforme el tiempo de calentamiento se incrementa, decrece el número de electrones y de hoyos positivos (y también el número de trampas) que pueden participar en las reacciones de recocido, por lo que al final de las dos horas de calentamiento quedarán muy pocas trampas cristalinas que puedan participar en el proceso de recocido. Mientras tanto, las especies de $^{80\text{m}}\text{Br}$ habrán decaído y habrán sido desplazadas por átomos de ^{80}Br , que a su vez están decayendo, formados después de que el proceso de desaparición de defectos haya ocurrido, teniendo ésto como consecuencia el que

estos últimos átomos de ^{80}Br no sean recocidos efectivamente y que la retención como bromato disminuya hasta un cierto valor, alcanzándose entonces la pseudo_meseta o región de cambio muy lento.

COMENTARIOS.

Uno de los aspectos más importantes de un estudio como el aquí desa_ rrollado, es el poder establecer una técnica que permita la separación cuantita_ tiva de las fracciones químicas producidas durante la transformación nuclear del isómero metaestable, para lo cual es necesario tener en cuenta la naturaleza de estas fracciones. Así mismo, esta técnica debe permitir la separación rápida de tales fracciones ya que el tiempo de vida media del ^{80}Br presente en cada una de ellas es de 17.6 minutos, un período de semidesintegración relativamente corto.

También es importante considerar cual es la mejor forma de medir la actividad del isómero nuclear en su estado fundamental en cada una de las frac_ ciones químicas. Para ésto debe considerarse cual es el estado físico más ade_ cuado para el manejo de las muestras radiactivas, y así evitar p_érdidas durante su procesamiento y, por supuesto, tal estado físico debe estar también en fun_ ción del sistema de detección de la radiación de que se disponga en el laborato_ rio.

CONCLUSIONES.

De los resultados obtenidos puede concluirse que:

- 1) La transición isomérica del ^{80m}Br en cristales de $\text{K}^{80m}\text{BrO}_3$ produce un cambio químico en el átomo de bromo que experimenta la transformación nuclear y por tanto, también en las moléculas de bromato de potasio.
- 2) Estos cambios químicos pueden ser revertidos por el recocido térmico de los fragmentos producidos durante el decaimiento del ^{80m}Br .
- 3) La magnitud de esta reversión depende del tiempo de calentamiento.
- 4) El máximo valor del porcentaje de retención se encontró después de un recocido térmico de 250°C durante 10 minutos.
- 5) Se observó que conforme aumenta el tiempo de recocido el porcentaje de retención disminuye (60 minutos), hasta obtenerse un valor aproximadamente constante que indica que ya no se produce una reversión apreciable del cambio químico (90 a 120 minutos).

BIBLIOGRAFIA

- 1) A. G. Maddock and R. Wolfgang, The Chemical Effects of Nuclear Transformations, Chapter 8 en Nuclear Chemistry, Volume II, L. Yaffe Editor, Academic Press (1968).
- 2) E. Friedlander, J. W. Kennedy and J. M. Miller. Nuclear and Radiochemistry 2nd. Ed. John Wiley and Sons (1964).
- 3) I. Kaplan. Nuclear Physics 2nd. Ed. Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- 4) C. H. W. Jones. Radiochimica Acta 14 (1976) 1
- 5) G. Harbottle. J.A.C.S. 82 (1960) 805
- 6) C. M. Lederer, J. M. Hollander and I. Perlman. Tables of Isotopes 6th. Ed. John Eiley and Sons, Inc. (1967).
- 7) I. G. Campbell and C. H. W. Jones, Radiochim. Acta 9 (1968) 1
- 8) C. H. W. Jones and J. L. Warren, J. Inorg. Nucl. Chem. 30 (1968) 2289

- 9) G. Harbottle, Ann. Rev. Nucl. Ser. 15 (1965) 89
- 10) C. H. W. Jones, Inorg. Nucl. Chem. Letters 3 (1967) 363
- 11) Enciclopedia de Tecnología Química,
R. E. Kirk y D. F. Othmer,
Tomo III,
1a. Edición,
Editorial Hispano-Americana (1961).