

00550

ESTAS TESIS NO SALAN  
DE LA BIBLIOTECA  
POSTULANTE



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**EL SISTEMA SULFATO FERROSO AMONIACAL SÓLIDO COMO DOSÍMETRO PARA  
PROCESOS A BAJAS TEMPERATURAS Y ALTAS DOSIS DE RADIACIÓN GAMMA**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

I.Q.I. JOSÉ MANUEL JUÁREZ CALDERÓN



Ciencias  
Químicas

TUTOR: DRA. ALICIA NEGRÓN MENDOZA  
DICIEMBRE DE 2005

0350051



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.

**BIÓL. FRANCISCO INCERA UGALDE**  
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado  
P r e s e n t e

Me es grato informarle que el alumno **JOSE MANUEL JUAREZ CALDERON**, con número de cuenta 99808284 y expediente 5991400, presentará su examen para optar por el grado de Maestro en Ciencias, quien defenderá el proyecto de investigación titulado: “El sistema sulfato ferroso amoniacal sólido como dosímetro para procesos a bajas temperaturas y altas dosis de radiación gamma”, ante el siguiente jurado:

Presidente	Dra. Guillermina Burillo Amezcua	Instituto de Ciencias Nucleares; UNAM
Vocal	Dr. Juan Manuel Navarrete Tejero	Facultad de Química, UNAM
Secretario	Dr. Emilio Bucio Carrillo	Inst. de Ciencias Nucleares, UNAM
Primer suplente	Dr. José Alanís Morales	ININ
Segundo suplente	M en C Virginia Gómez Vidales	Instituto de Química, UNAM

**Nota:** Se recuerda a los miembros del jurado que el plazo máximo para revisión de la tesis es de 30 días naturales a partir de la recepción de la misma.

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”

Cd. Universitaria, D.F. a 10 de agosto de 2005.

A t e n t a m e n t e.



**DR. GUILLERMO DELGADO LAMAS**  
Coordinador del Programa

c.c.p. Integrantes del Jurado  
Alumno  
Expediente  
Sección Escolar de la Coordinación de Posgrados, Facultad de Química

## **DEDICATORIA**

*A mis padres y hermanos, con cariño y agradecimiento  
por su entusiasmo y comprensión.*

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la  
UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el  
contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: JOSÉ MANUEL  
JUAREZ CALDERÓN  
FECHA: XIV / 14 / 2005  
FIRMA: *José Manuel Juárez*

*El presente trabajo se desarrolló en el Laboratorio de Química de  
Radiaciones y Radioquímica y en la Unidad de Irradiación del  
Instituto de Ciencias Nucleares de la  
Universidad Nacional Autónoma de México*

*Los resultados obtenidos se han presentado en los siguientes congresos:  
VII Conferencia Internacional. XVIII Congreso Nacional  
sobre Dosimetría de Estado Sólido. Zacatecas, Zac., septiembre de 2005.  
XL Congreso Mexicano de Química. Sociedad Química de México,  
Morelia, Mich., septiembre de 2005.*

---

## **AGRADECIMIENTOS**

*El autor expresa un profundo agradecimiento:*

*A la Dra. Alicia Negrón Mendoza, por la asesoría del trabajo experimental y por la dirección de esta tesis, que marca un peldaño más en mi vida profesional.*

*A la Universidad Nacional Autónoma de México, por la oportunidad que recibí al llevar a cabo estos estudios de posgrado para beneficio personal y académico.*

*Al Instituto Politécnico Nacional, por haberme brindado la oportunidad de desarrollar esta tesis en ejercicio de año sabático.*

*A la Dra. Guillermina Burillo A. del ICN-UNAM, al Dr. Manuel Navarrete T. de la Facultad de Química-UNAM, al Dr. Emilio Bucio C. del ICN-UNAM, al Dr. José Alanís M. del ININ, a la M. en C. Virginia Gómez V. del Instituto de Química-UNAM, al Dr. Sergio Ramos B. del ICN-UNAM, al Dr. Epifanio Cruz Z. del ICN-UNAM, a la Dra. Cristina Flores del Instituto de Física-UNAM, y al Dr. Juan Azorín N. de la UAM-I, por sus valiosas aportaciones, sugerencias y consejos recibidos durante el desarrollo del trabajo en el laboratorio y después de revisar el manuscrito.*

*A los técnicos académicos Quím. Claudia Camargo y Sr. José Luis Reza del Laboratorio de Química de Radiaciones, al Sr. Salvador Ham del taller de vidrio y al Fís. Francisco García F. de la Unidad de Irradiación del ICN, por el apoyo recibido durante el desarrollo de la parte experimental.*

*Al personal de la biblioteca del ICN, por su ayuda en la búsqueda y adquisición del material bibliográfico necesario para mis objetivos.*

---

<b>RESUMEN</b>	1
<b>ABSTRACT</b>	2
<b>INTRODUCCIÓN</b>	3
<b>CAPÍTULO 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	
1.1 Antecedentes históricos	5
1.2 Interacción de la radiación con la materia	8
1.2.1 La radiación gamma ( $\gamma$ )	11
1.3 El cobalto-60 ( $^{60}\text{Co}$ )	16
1.4 Química de radiaciones	19
1.5 Dosimetría	23
1.5.1 Sistemas dosimétricos	24
1.5.2 Dosimetría química	27
1.5.2.1 Características deseables de un dosímetro químico	28
1.5.2.2 Cálculo de la dosis absorbida	29
1.6 El dosímetro de Fricke	29
1.6.1 Preparación del dosímetro	33
1.6.2 Condiciones de irradiación	35
1.6.3 Extensión del intervalo de dosis para el dosímetro de Fricke	36
1.7 Medición de la producción de ión férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ )	36
1.8 Dosímetro de Fricke modificado	38
1.8.1 Procedimiento para preparar la solución	38
1.9 Otros dosímetros químicos	40
1.9.1 Dosímetros gaseosos	40
1.9.2 Dosímetros líquidos	40
1.9.3 Dosímetros sólidos	41
1.10 Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (RPE)	43
1.10.1 Técnicas de irradiación	46
1.10.2 RPE en iones de metales de transición	46
<b>CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	
2.1 La unidad de irradiación	48
2.2 Determinación de la absortividad molar del ión férrico	48
2.3 Dosimetría en la posición seleccionada	52
2.3.1 Dosimetría a temperatura ambiente	52
2.3.2 Dosimetría en el interior de un recipiente Dewar	53
2.3.3 Dosimetría en las condiciones de irradiación con el líquido refrigerante	54

2.3.4 Dosimetría en la posición donde se colocó el equipo de recirculación con el líquido refrigerante	55
2.4 Prueba de funcionamiento del equipo de recirculación	56
2.5 Descripción de las muestras (sales ferrosas)	58
2.5.1 Determinación de la concentración inicial de ión férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) en sales ferrosas	59
2.6 Procedimiento experimental	61

### **CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

3.1 Observaciones en el proceso de irradiación del sulfato ferroso heptahidratado sólido Fermont a 295 K, 263 K y 77 K	67
3.1.1 Resultados experimentales	67
3.2 Observaciones en el proceso de irradiación del sulfato ferroso heptahidratado sólido J.T. Baker a 295 K, 263 K y 77 K	72
3.2.1 Resultados experimentales	72
3.3 Observaciones en el proceso de irradiación del sulfato ferroso amoniacal Fermont a 295 K, 263 K y 77 K	79
3.3.1 Resultados experimentales	80
3.3.2 Relación entre dosis	98
3.3.3 Concentración de ión férrico	100
3.4 Observaciones en el proceso de irradiación el cloruro ferroso tetrahidratado sólido Fermont a 295 K	103
3.5 Discusión general de resultados	104

<b>CONCLUSIONES</b>	106
---------------------	-----

### **ANEXOS**

Anexo A. Hugo Fricke, 1892-1972	109
Anexo B. Propiedades físicas del sulfato ferroso	111
Anexo C. Propiedades físicas del dynalene HC-50	114
Anexo D. Irradiación a tiempos cortos	121
Anexo E. Cambio en la densidad y el pH de una solución de sulfato ferroso irradiado	123
Anexo F. Cálculo de la energía de activación	124
Anexo G. Análisis por RPE	126
Anexo H. Constancias de participación en congresos	137

<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	140
---------------------	-----

<b>ÍNDICE DE ILUSTRACIONES</b>	143
--------------------------------	-----

Para el desarrollo de este trabajo se han trazado tres objetivos.

El primero fue investigar si el sistema sulfato ferroso sólido puede ser utilizado como dosímetro químico similar al de Fricke (Fricke y Hart, 1966) a altas dosis de radiación gamma ( $\gamma$ ), provenientes de una fuente de  $^{60}\text{Co}$ . Se estudiaron cuatro tipos de sales: dos sulfatos ferrosos heptahidratados de diferente marca, un sulfato ferroso amoniacal hexahidratado y un cloruro ferroso tetrahidratado, todos de alta pureza. La respuesta lineal obtenida con base en datos reproducibles, indica que el sistema sulfato ferroso amoniacal hexahidratado sólido sí puede ser utilizado como dosímetro.

El segundo objetivo consistió en establecer el intervalo de dosis de radiación en el que puede ser utilizado este dosímetro. De acuerdo con la respuesta obtenida de densidad óptica vs. dosis de los datos experimentales, el intervalo estudiado está entre 0 y 300 kGy, aunque puede incrementarse mientras el dosímetro no muestre saturación en su respuesta.

El tercer objetivo ha sido determinar si la temperatura ejerce un efecto en la respuesta del dosímetro. Con este fin se llevo a cabo el proceso de irradiación a tres temperaturas: 295 K, 263 K y 77 K.

Se observó que sí hay un efecto aunque no muy significativo y que es preferible irradiar a bajas temperaturas porque la sal comienza a oxidarse y se forma el ión hierro III o férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ), más por el incremento en la temperatura que por el efecto de la radiación gamma.

Se calculó orden de reacción y energía de activación. Se hizo un estudio espectroscópico de resonancia paramagnética electrónica (RPE) para interpretar el cambio en la concentración del ión  $\text{Fe}^{3+}$  formado, en función de la dosis absorbida.

## ABSTRACT

---

This work presents the results obtained from the radiation-induced oxidation of crystalline ferrous ammonium sulfate with gamma rays at temperatures of 295 K, 263 K and 77 K and doses from 0 to 300 kGy. The radiation-induced decomposition of ferrous ammonium sulfate has been studied by the dissolution of the irradiated salt in 0,8N sulfuric acid. The main product is ferric ion ( $\text{Fe}^{3+}$ ) and its molar concentration was determined spectrophotometrically in the UV region at 304 nm. The optical density values showed a linear dependence with dose. Data obtained can be used to create a calibrating curve. Color in irradiated salt changes from blue to green, yellow and orange according to the absorbed dose. Accuracy and reproducibility were tested. Some other characteristics make possible the use of this system as a dosimeter, similar to Fricke's chemical dosimeter for studies and works at low temperatures and high doses.

# INTRODUCCIÓN

---

Los cambios químicos provocados por la radiación se deben a la interacción de la radiación de alta energía con la materia. Se considera alta energía, aquella mayor a la energía de ionización de átomos y moléculas que por lo general está en el intervalo comprendido entre 9 y 15 eV ( $1,3 \times 10^{-18}$  a  $2,4 \times 10^{-18}$  J) por cada átomo o molécula. En la práctica se emplean energías del orden de los kilo electronvoltios (keV) o de los mega electronvoltios (MeV) para trabajos de investigación y para procesos industriales de irradiación.

Las formas más comunes del uso de la radiación de alta energía son: a) la de tipo electromagnético gamma que proviene de una fuente de cobalto-60 o de cesio-137 y b) haces de electrones generados en un acelerador.

Muchos de los primeros estudios sobre los efectos de la radiación de alta energía fueron llevados a cabo en sistemas gaseosos y las fuentes de que se disponía eran débiles pero con energía suficiente para transformar un material dado en un nuevo producto en cantidades significativas. Los líquidos y los sólidos requieren mayor energía para producir cantidades de producto, susceptibles de ser medidas.

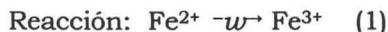
Actualmente los procesos de irradiación tienen amplias aplicaciones en investigación básica y en industria. La *dosimetría* constituye una forma efectiva de desarrollo y control de estos procesos.

Para evaluar los efectos que la radiación puede inducir a nivel molecular es importante determinar con precisión la cantidad de energía que se deposita sobre una muestra de un material dado (inorgánico, orgánico, biológico), es decir la *dosis*.

Desde su propuesta y establecimiento como dosímetro en 1925 por el Dr. Hugo Fricke (Fricke, 1966), el *dosímetro de Fricke*, de tipo químico, ha sido

ampliamente empleado para procesos a temperatura ambiente (20°C a 25°C) y bajas dosis (40 a 400 Gy).

Este sistema consiste en la preparación de una solución acuosa ácida de sulfato ferroso en la que la acción de la radiación gamma ( $\gamma$ ) provoca la oxidación del ión hierro II o ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) en presencia de oxígeno.



Una vez que la reacción de oxidación ocurre, es posible determinar la concentración molar del ión férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) por análisis espectrofotométrico en la región ultravioleta a 304 nanómetros (Bryant y Ridler, 1968).

El desarrollo de este trabajo propone la investigación del uso del sulfato ferroso en forma sólida como dosímetro químico para procesos con dosis en el orden de los kilo gray (kGy) y bajas temperaturas, es decir, menores a la temperatura ambiental (-10°C, -196°C).

Los resultados servirán para establecer una curva de calibración factible de ser utilizada para procesos o investigaciones que se lleven a cabo en condiciones con estas características, como por ejemplo, esterilización de alimentos, reacciones orgánicas y estudio de fenómenos de interfase en sistemas congelados.

# CAPÍTULO 1

## FUNDAMENTOS TEÓRICOS

---

### 1.1 ANTECEDENTES HISTÓRICOS

En 1895, en Alemania, W. Conrad Roentgen con sus trabajos en rayos X descubrió la acción química de la radiación ionizante porque observó los cambios producidos sobre sales de plata en una placa fotográfica, cambios similares a los obtenidos con acción de la luz visible. El siguiente descubrimiento fue el de la radiactividad por H. Becquerel en 1896 en Francia, al hacer notar la propiedad una los minerales de uranio consistente en impresionar placas fotográficas. Tanto los rayos X como los rayos de Becquerel hacen al aire conductor de la electricidad y por medio de la medida de la velocidad de descarga o de la carga de un electroscopio es posible estimar la intensidad de radiación. La comparación de la radiación producida por varios minerales y sales, condujo al descubrimiento del polonio y del radio por Pierre y Marie Curie en 1898 en París (foto No.1). El descubrimiento de estos dos elementos y el aislamiento del radio en cantidades apreciables como fuente de energía ionizante, fueron muy importantes porque abrieron la puerta al estudio de la química de radiaciones. Entre 1899 y 1903 los esposos Curie fueron los primeros en publicar sobre la coloración del vidrio y la porcelana, la formación de ozono a partir de oxígeno ordinario, la formación de oxígeno y de hidrógeno a partir de las soluciones acuosas de las sales de radio, la descomposición del algodón y los efectos biológicos en larvas de rana, todos, fenómenos debidos a la interacción de la radiación con la materia (Woods y Pikaev, 1994).



Foto No.1. Pierre y Marie Curie en su laboratorio. París, 1903.

Luego, en 1907 W. H. Bragg analizó los resultados de las reacciones inducidas por radón, efectuadas por Ramsay y Soddy, concluyendo que el número de moléculas de agua descompuestas era siempre igual al número de ionizaciones producidas por el radón en el aire. Hacia mediados de los años veinte se efectuaron varias investigaciones y estudios de los efectos de las radiaciones beta y gamma sobre moléculas orgánicas. Los trabajos de Lind se relacionaron con el efecto de las partículas alfa sobre gases y Mund fue probablemente el primero en estudiar los efectos sobre polímeros (Woods y Pikaev, 1994).

Estudios sistemáticos del efecto producido por los rayos X sobre soluciones acuosas fueron llevados a cabo en 1930 por Hugo Fricke y por el mismo tiempo se realizó la polimerización de monómeros sencillos con radiaciones X, gamma y por neutrones.

En la década de los cuarenta, debido al interés que generó el estudio de los efectos de tipo físico y químico producidos por la radiación, se desarrollaron programas en gran escala en el campo de la energía nuclear.

En el campo de la química, la motivación inicial fue identificar y medir los productos obtenidos en un gran número de sustancias irradiadas con diferentes tipos de energía de ionización (de aceleradores y de radioisótopos) bajo diferentes condiciones físicas. Se diseñaron experimentos para especular sobre los mecanismos de reacción y los productos intermedios que conducen a los cambios observados en los diferentes procesos.

Los sistemas acuosos fueron ampliamente estudiados por su asociación con los sistemas biológicos y por el extenso uso del agua como disolvente, como agente de transferencia de calor y como moderador en los reactores nucleares.

Entre 1960 y 1970 se examinaron en detalle los procesos físicos de absorción de energía y se desarrollaron mecanismos de *radiólisis*.

Un logro más reciente fue el descubrimiento de una nueva especie reductora, el “electrón hidratado” ( $e^-_{aq}$ ) en sistemas acuosos irradiados. El electrón hidratado muestra ser la principal especie reductora cuando el agua o las soluciones acuosas son irradiadas a un pH neutro o básico, mientras que el átomo de hidrógeno es el principal agente reductor en condiciones ácidas (Woods y Pikaev, 1994).

## 1.2 INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN CON LA MATERIA

El estudio de la interacción de la radiación de la materia es fundamental para entender los efectos que pueden ocurrir en el material con el que interacciona, para explicar el funcionamiento de los detectores y para calcular un blindaje.

La interacción radiación-materia se refiere a los mecanismos mediante los cuales la radiación cede energía a los átomos que se encuentran en su trayectoria.

Para el estudio de la interacción de la radiación ionizante con la materia, la radiación se clasifica en: 1) partículas cargadas, 2) radiación electromagnética y 3) neutrones.

En el vacío, las radiaciones continúan moviéndose indefinidamente, pero en un material todos los tipos de radiación depositan energía y es absorbida por el medio. La energía transferida a la materia puede ionizar a sus átomos, según el tipo de radiación y cantidad de energía disipada.

Las radiaciones ionizantes son clasificadas de acuerdo a la naturaleza de su interacción con la materia (ICRU, 1971) de la siguiente manera:

- a) Radiación directamente ionizante: partículas rápidas con carga como los protones, las partículas alfa y los electrones, que liberan su energía directamente a la materia.

- b) Radiación indirectamente ionizante: partículas sin carga (rayos X, rayos gamma y neutrones) que primero transfieren su energía a partículas cargadas y estas a su vez, en la materia.

Rayos X: radiación electromagnética emitida por partículas cargadas (por lo general, electrones) al cambiar su nivel de energía atómico (llamados rayos X característicos o fluorescentes) o frenadas en un campo de fuerza coulombiano (rayos X continuos o Bremsstrahlung).

Neutrones: partículas neutras obtenidas de reacciones nucleares (fuentes radiactivas, fisión).

Electrones rápidos: si tienen carga positiva son llamados positrones, si son emitidos de un núcleo son llamados rayos beta ( $\beta$ ) que pueden ser positivos o negativos y si son el resultado de una colisión carga-partícula son llamados rayos delta ( $\delta$ ).

Partículas pesadas con carga: se obtienen por procedimientos de aceleración por un campo de fuerza coulombiano en un Van de Graaf, en un ciclotrón o en un acelerador lineal. Se incluyen al protón, al deuterón, a los productos de fisión y a las partículas alfa ( $\alpha$ ) que también son emitidas por algunos núcleos radiactivos.

Ionización específica: es el número de pares de iónicos formados por unidad de longitud del material atravesado por la radiación. La ionización específica es función de la carga, masa y energía cinética de la radiación incidente, así como de la densidad y tipo de material. Varía proporcionalmente con la carga y masa e inversamente con la energía de la radiación. A mayor densidad del material, mayor ionización específica.

Alcance: como consecuencia de los procesos de pérdida de energía, una partícula alfa o beta incidente en un material dado va perdiendo su energía de manera casi continua, hasta que finalmente se detiene, si el espesor es suficiente para ello.

El alcance es el espesor necesario de un material para que las radiaciones alfa y beta sean absorbidas completamente.

#### Proceso de interacción de las partículas alfa.

Debido a que las partículas alfa son pesadas y grandes, cuando inciden sobre un átomo despiden a los electrones fuera de él. La trayectoria de las partículas alfa es muy corta debido a que su ionización específica es muy grande, es decir, pierden su energía en gran número de colisiones durante un corto trayecto.

Debido a que su alcance en cualquier material es muy pequeño, cualquier película metálica o de papel proporciona un blindaje para fuentes radiactiva emisoras alfa.

#### Proceso de interacción de las partículas beta.

Las partículas beta ( $\beta^-$ ) son más pequeñas y ligeras que las alfa y debido a que son emitidas con energías del orden de fracciones de MeV, se mueven más rápidamente que las partículas alfa. En consecuencia, causan una ionización específica menor y su trayectoria resulta más larga. Cuando una partícula beta cambia su trayectoria al pasar cerca de un núcleo, el cambio de velocidad y consecuente pérdida de energía, da lugar a la producción de radiación electromagnética llamada radiación de frenado o Bremsstrahlung, similar a los rayos X. esta radiación resulta más abundante cuando la radiación beta atraviesa materiales de alto número atómico.

Las partículas  $\beta^+$  o positrones, interaccionan con los electrones, produciendo radiación de aniquilación que consisten dos fotones gamma de 0,511 MeV cada uno, producidos cuando el positrón desaparece al mismo tiempo que el electrón con el que interacciona.

### 1.2.1 LA RADIACIÓN GAMMA ( $\gamma$ )

La radiación gamma es una radiación electromagnética ionizante de origen nuclear con longitud de onda comprendida entre  $3 \times 10^{-11}$  y  $3 \times 10^{-13}$  metros.

Es más conveniente describirla en términos de energía que en términos de longitud de onda. La relación es la siguiente:

$$E = \hbar c / \lambda \quad (2)$$

donde  $\hbar$  es la constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} = 4,136 \times 10^{-18} \text{ keV}\cdot\text{s}$ ),  $c$  es la velocidad de la luz ( $2,998 \times 10^8 \text{ m/s}$ ) y  $\lambda$  es la longitud de onda.

El producto  $\hbar c$  tiene un valor de  $1,24 \times 10^{-10} \text{ keV}\cdot\text{m}$  y para valores de  $\lambda$  anotados en metros,  $E$  resulta ser de 40 keV a 4 MeV.

Un electrón voltio (eV) es la energía cinética que un electrón u otra partícula sencilla cargada, gana cuando es acelerada con una diferencia de potencial de un voltio.

$$1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J} \quad (3)$$

La radiación gamma es emitida por isótopos radiactivos como el cobalto-60 ( $^{60}\text{Co}$ ) y el cesio-137 ( $^{137}\text{Cs}$ ) y el decaimiento gamma es la emisión de radiación electromagnética en la que la transición ocurre entre niveles de energía del mismo núcleo, desde un estado de alta energía a otro de baja energía.

$$E_\gamma = \hbar \nu = E_f - E_i \quad (4)$$

donde  $f$  e  $i$  se refieren a los estados final e inicial.

La radiación gamma es una radiación electromagnética similar a los rayos X, a la luz o a las ondas de radio, pero con menor longitud de onda y en consecuencia con mayor energía.

### Procesos de interacción de la radiación gamma.

La radiación electromagnética gamma no posee masa ni carga eléctrica, por lo que interacción con la materia no es por medio de atracción o repulsión eléctrica. Aunque existe un gran número de tipos de interacción de la radiación con la materia, solo tres tienen importancia en la detección de la radiación y en la protección radiológica.

Los tres mecanismos más importantes son: el efecto fotoeléctrico, el efecto Compton y la producción de pares.

#### Efecto fotoeléctrico.

El fotón interactúa con el material absorbente como un paquete de energía que es completamente absorbido. Como resultado de la energía absorbida, un electrón, llamado fotoelectrón, es expulsado de su órbita.

El fotoelectrón, a su vez, pierde energía causando producción de pares iónicos (figura No. 1).

Después de la salida del fotoelectrón, las capas electrónicas del átomo que cedió el electrón se reacomodan.

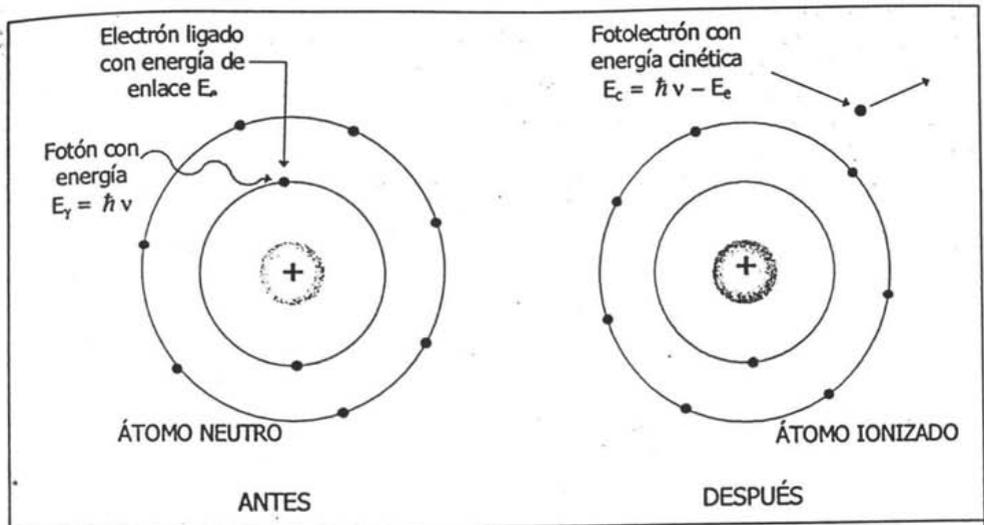


Figura No.1 Efecto fotoeléctrico

### Efecto Compton.

Cuando un fotón gamma tiene mayor energía no es completamente absorbido en una colisión. Al causar la expulsión de un electrón, desvía su trayectoria en un ángulo  $\Theta$  para continuar con menor energía, mayor longitud de onda y en consecuencia menor frecuencia, con mejor oportunidad de encontrar electrones en su camino a los cuales transferir su energía (figura No. 2).

Mientras mayor es el ángulo de desviación, mayor es la energía cedida al electrón. Esta energía va desde caso cero a grandes fracciones de la energía del rayo gamma.

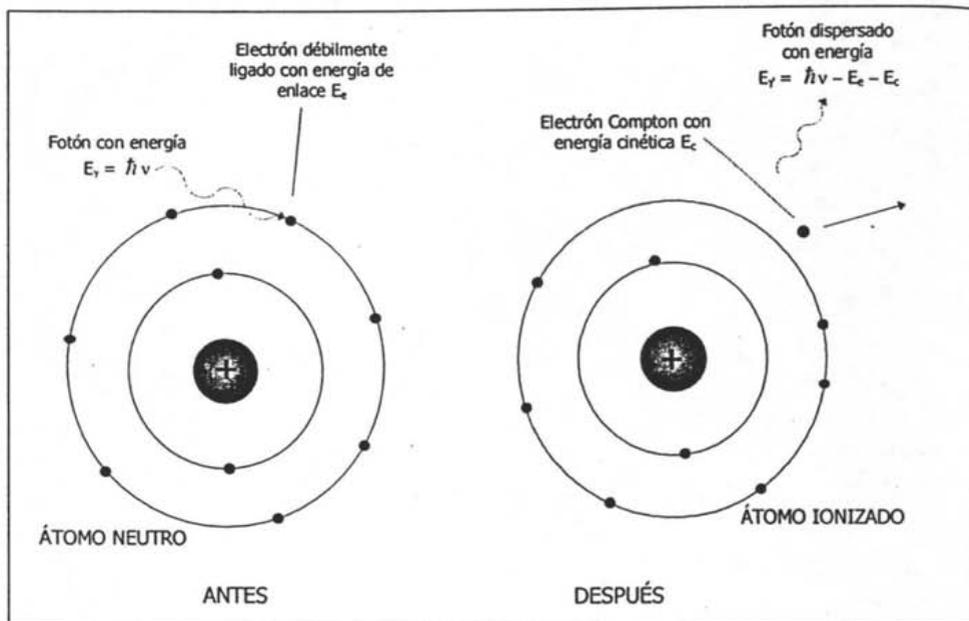


Figura No. 2. Efecto Compton

### Producción de pares.

Cuando la energía del fotón gamma incidente es muy alta, al ser absorbido por la materia, se transforma en masa y produce dos partículas  $\beta$ , una negativa y otra positiva. Como se generan dos partículas con masa igual a la del electrón, es necesario que el fotón tenga al menos una energía equivalente a sus masas en reposo ( $2 \times 0,511 = 1,022$  MeV). Si la energía del fotón incidente es mayor que este valor umbral, el exceso aparecerá como energía cinética del par formado (figura No. 3).

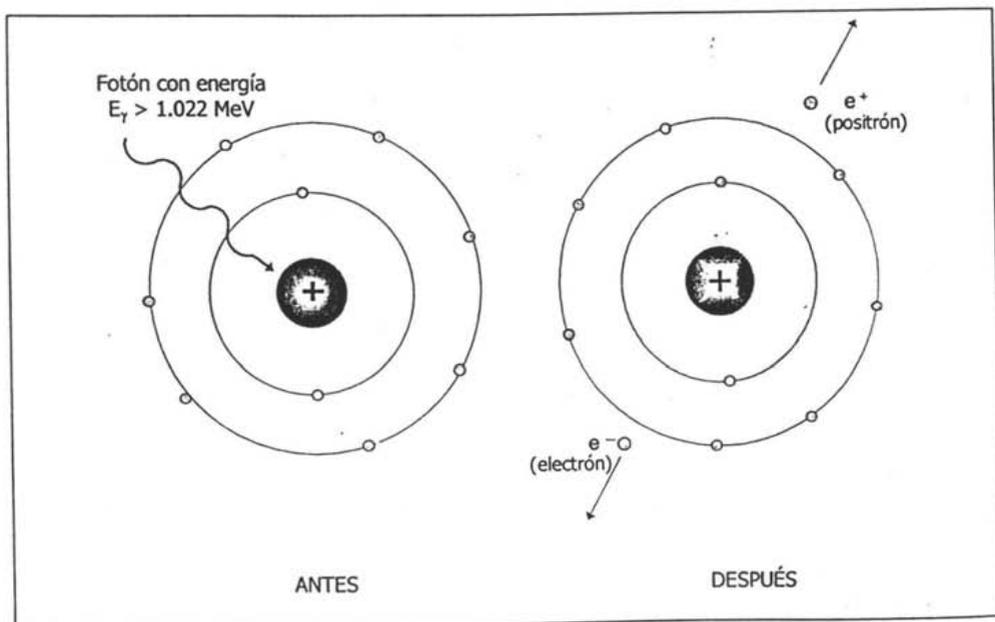


Figura No. 3. Producción de pares.

### Importancia relativa de los efectos.

El efecto fotoeléctrico es el predominante para fotones con energías menores a 60 keV cuando atraviesan aluminio y menores a 600 keV si el plomo es el medio de absorción. En otras palabras, el efecto fotoeléctrico es el modo predominante de interacción para rayos gamma o rayos X de baja energía y para materiales absorbente de alto número atómico.

El efecto Compton predomina para energías entre 60 keV y 1,5 MeV en aluminio y entre 600 keV y 5 MeV en plomo. Es decir, el efecto Compton es el mecanismo predominante de interacción en el intervalo de energías típicas que emiten los radioisótopos de interés en investigación, reactores nucleares y procesos industriales.

La producción de pares es el principal mecanismo de interacción para energías mayores al límite donde se produce principalmente el efecto Compton (figura No. 4).

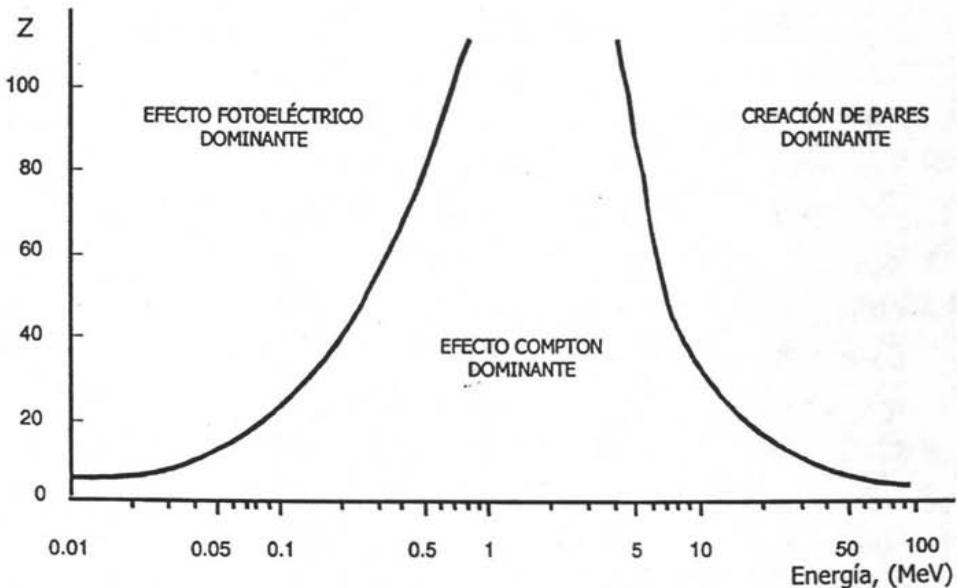


Figura No. 4. Tipos más comunes de interacción de fotones, Z el número atómico del material absorbente.

### 1.3 EL COBALTO-60 ( $^{60}\text{Co}$ )

El cobalto-60 es una fuente de radiación gamma ( $\gamma$ ) más ampliamente empleada que se produce por irradiación del isótopo estable  $^{59}\text{Co}$  (en forma de pequeñas esferas, lingotes o discos) en un reactor nuclear. La reacción llevada a cabo es  $^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}^*$  y es utilizada para el control del flujo de neutrones en la zona activa de reactores nucleares de tecnología de agua pesada, para esto se emplea cadmio. Reacción:  $^{59}\text{Co} + n \rightarrow ^{60}\text{Co}$ .

El radioisótopo producido puede alcanzar una actividad entre 50 y 100 Ci/g (Woods y Pikaev, 1994).

$$1 \text{ curie (Ci)} = 3,7 \times 10^{10} \text{ desintegraciones/segundo} = 3,7 \times 10^{10} \text{ becquerel (Bq)}$$

El cobalto es un metal insoluble en agua, con un alto punto de fusión que resulta muy eficaz como fuente de radiación gamma de alta intensidad.

Una fuente de este tipo debe estar confinada en un material de tal espesor que ofrezca protección al operador. Fuentes con actividades comprendidas entre los 100 y los 10 000 Ci se emplean con fines de investigación en universidades, laboratorios y procesos industriales, mientras que una fuente del orden de los 1000 Ci se emplea en terapia del cáncer.

El cobalto-60 ( $^{60}\text{Co}$ ) decae al isótopo estable  $^{60}\text{Ni}$  emitiendo radiación  $\beta^-$  de baja energía con un período de desintegración o vida media de 5,27 años.

El proceso se acompaña con la emisión de dos cuantos gamma con energías de 1,17 y 1,33 MeV. Reacción:  $^{60}\text{Co} \rightarrow ^{60}\text{Ni} + e^-$

En la figura No. 1 se observa en detalle que el  $^{60}\text{Co}$  decae esencialmente por negatrones de 0,313 MeV emitidos por más del 99% de los átomos y el resto; emite negatrones de 1,486 MeV. Luego, el  $^{60}\text{Ni}$  excitado o metaestable, alcanza su estado base por emisión de dos rayos gamma.

Las figuras Nos. 5 y 6 muestran el decaimiento del cobalto 60.

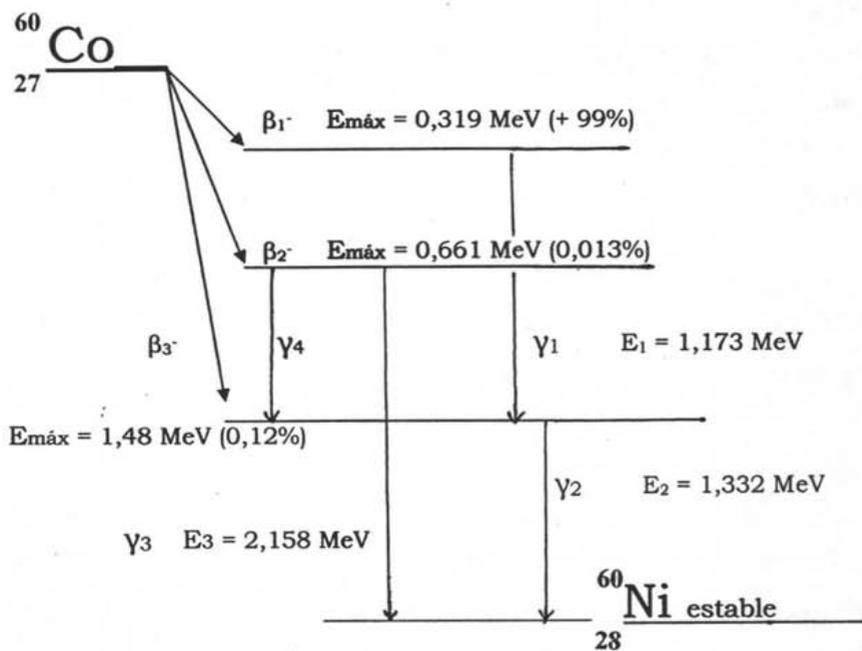


Figura No.5 Decaimiento del  $^{60}\text{Co}$

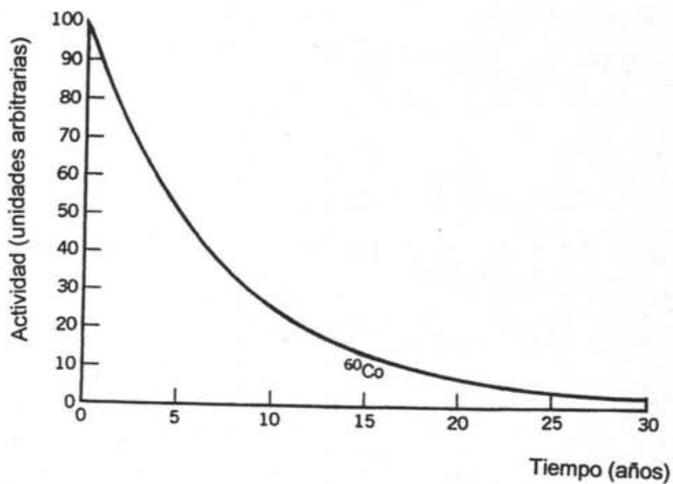


Figura No. 6. Actividad vs. tiempo en el decaimiento del  $^{60}\text{Co}$

El 80% del suministro de  $^{60}\text{Co}$  a nivel mundial proviene de Canadá y se suministra en contenedores de acuerdo con las especificaciones deseadas para su uso. La pared del contenedor sirve como filtro para la radiación  $\beta$  emitida y una vez colocada la fuente en su lugar para los trabajos a que va a ser destinada, debe contar con un blindaje o protección de un material denso de espesor adecuado. En el caso de estar en el interior de una cámara de irradiación, como la unidad Gammabeam 651 PT del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, las paredes serán de concreto con una entrada en forma de laberinto y la fuente se encontrará dispuesta por debajo del nivel del piso en un contenedor de agua. En esta cámara es posible irradiar diferentes volúmenes de materiales (en cajas, sacos, recipientes), mismos que se acomodan de manera manual frente a la fuente cuando ésta desciende al contenedor por medio de mecanismos neumáticos cuyos controles están localizados en el exterior de la cámara. Aunque la intensidad de la radiación disminuye con el cuadrado de la distancia hacia la fuente, una protección adicional con fines de seguridad es provista al personal técnico.

Algunos usos del cobalto-60 ( $^{60}\text{Co}$ ) son: esterilización de equipo médico, polimerización de monómeros para producir plásticos empleados en prótesis, irradiación de sangre para hacer trasplantes de órganos inhibiendo la proliferación de linfocitos, radiación externa en terapia del cáncer, formación y degradación de polímeros, determinación de la densidad de suelos para investigar su grado de compactación, creación de la gema llamada topacio "azul cobalto", radiotrazador en la industria del hierro y del acero con objeto de verificar la eficiencia de funcionamiento del alto horno, pruebas de resistencia para componentes y materiales para plantas nucleares, pruebas de resistencia de componentes electrónicos para aplicaciones espaciales y pruebas no destructivas o radiografías (Lowenthal y Airey, 2001).

#### 1.4 QUÍMICA DE RADIACIONES

Los efectos químicos debidos a la absorción de la radiación (energía en movimiento), fueron observados casi inmediatamente después del descubrimiento de los rayos X, pero fue hasta 1942 cuando este campo de estudio fue bautizado como "*química de radiaciones*" por Milton Burton y es en 1961, que S. C. Lind (Woods y Pikaev, 1994) define a la química de radiaciones como *la ciencia de los efectos químicos producidos en la materia por la absorción de la radiación ionizante*.

Estos estudios comenzaron de manera vigorosa después de la Segunda Guerra Mundial con el objetivo de comprender fundamentalmente las reacciones debidas a la interacción de la radiación con la materia, aunque Marie Curie había sugerido en 1910, un mecanismo general para explicar las reacciones inducidas, en el que la radiación de alta energía formaba los iones responsables de los efectos químicos observados.

André Debierne hizo estudios concernientes a la *radiólisis del agua* y sugirió la formación de radicales libres tales como  $H\bullet$  y  $OH\bullet$ .



Poco después, debido a los trabajos de S. C. Lind con gases, la notación  $M/N$  fue introducida como una medida cuantitativa del efecto de la radiación, donde  $N$  es el número de pares de iones formados y  $M$  es el número de moléculas transformadas, creadas o destruidas.

Sin embargo, esta notación no es del todo correcta porque supone que la ionización es independiente de la fase en la que se encuentra la sustancia en estudio.

La notación  $G$  para el *rendimiento radiolítico*, fue introducida por M. Burton en 1947 (Woods y Pikaev, 1994) y otros investigadores para denotar el número de especies producidas o destruidas por cada 100 eV de radiación ionizante absorbida, definida como una cantidad puramente experimental.

En el Sistema Internacional, las unidades para el término  $G$  son  $\text{mol/J}$ .

$$G (=) 1 \text{ molécula} / 100 \text{ eV} = 0,1036 \mu\text{mol/J} \quad (6)$$

También a M. Burton se debe la invención del símbolo  $w$  que se lee “*bajo la acción de la radiación ionizante*” sin implicar un mecanismo específico.

Se ha dicho que la química de radiaciones es un campo de la ciencia que estudia los cambios físicos y fisicoquímicos producidos cuando la radiación de alta energía (radiación ionizante) es absorbida por la materia pero su objeto de estudio es también el tipo de evento que ocurre en un tiempo de  $1 \times 10^{-15}$  segundos después del paso de una partícula ionizante para producir especies excitadas o ionizadas en el material irradiado, hasta el punto en que termina la reacción química, por lo general, algunos milisegundos o unos minutos después.

Muchos eventos que ocurren en menos de  $1 \times 10^{-15}$  segundos son descritos mejor por la física de radiaciones. Los cambios de tipo biológico, mismos que aparecen después de una larga exposición a la radiación, conciernen a la biología de radiaciones (tabla No.1).

Tiempo (segundos)	Tipo de proceso	Evento
$10^{-18}$ a $10^{-12}$	Deposición de energía	Formación de moléculas excitadas o ionizadas y de radicales libres
$10^{-14}$ a 1	Químico	Reacción entre radicales. Difusión de electrones hidratados. Cambios químicos en el sustrato.
$10^{-1}$ a $10^6$	Bioquímico	Daños a enzimas y membranas.
$10^4$ a $10^9$	Biológico	Daño genético, cáncer, esterilidad.

Tabla No.1 Escala en tiempo para los eventos que tienen lugar después de la interacción de la radiación ionizante con la materia (Woods y Pikaev, 1994).

Los humanos, los animales y las plantas están constantemente bajo el efecto de la radiación ambiental, pero muchas veces los efectos que ocurren debido a la radiación pueden ser observados en cuestión de horas, cuando la exposición es a una dosis masiva, o bien, puede ser en años para el caso de organismos expuestos a niveles bajos de radiación. Estos cambios observados en sistemas vivos son el resultado de cambios químicos como consecuencia del tiempo de irradiación.

De acuerdo con una estimación, la dosis de radiación al nivel del mar es de aproximadamente 1 miliroentgen/día, que es la misma que se produce por una dosis de rayos X o gamma sobre una unidad electrostática de carga de cualquier signo en 1 cm<sup>3</sup> de aire a condiciones normales de presión y temperatura. Aunque esta cantidad puede considerarse insignificante, se reconoce su importancia en periodos geológicos y en evolución genética (A. K. Pikaev, 1964).

Los cambios químicos y bioquímicos en el material que ha sido irradiado son generalmente el resultado de reacciones entre radicales libres o iones (positivos y negativos) que se mueven con gran velocidad y que se completan en poco tiempo (minutos o segundos) en sistemas gaseosos, líquidos y sólidos. En la mayoría de los sistemas sólidos, las reacciones son más lentas debido a la baja o limitada movilidad de los radicales formados. Sin embargo, algunos radicales atrapados pueden ser detectados en algunos sólidos irradiados semanas, meses o años después del proceso de irradiación. Radicales atrapados en sólidos congelados o en otras matrices sólidas han sido estudiados por medio de la *espectroscopia óptica* o por medio de la *espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica* (RPE), que proporcionan información útil acerca de los procesos que ocurren en la irradiación.

Por lo general, los sólidos dan un bajo rendimiento de productos de radiólisis ya que en la estructura del sólido debe alcanzarse en primer lugar una energía de disipación antes de que ocurran los cambios químicos, en comparación con los sistemas líquidos y gaseosos en los que el rendimiento es mayor debido a que existe fragmentación de los sustratos como radicales libres, difusión y eventualmente una recombinación.

La química de radiaciones puede estudiarse en tres direcciones: 1) investigación básica, 2) aspectos relacionados con la vida y 3) aplicaciones industriales (Mozumber, 1994).

En este trabajo, la atención se centra en la primera dirección porque desde un punto de vista de investigación básica, los experimentos en química de radiaciones son invaluable ya que las partículas cargadas imparten energía a una molécula, que es imposible de alcanzar por otros medios.

*La química de los iones, los estados excitados y los radicales*, aporta al investigador un conocimiento más profundo de la materia por su relación con otras ramas de la química convencional.

Actualmente la química de radiaciones ha adquirido un carácter interdisciplinario, enlazándose con la física, la química, la biología, y aplicaciones en la industria. Desde un punto de vista académico, la investigación en reacciones inducidas por la radiación tiende a concentrarse en moléculas y sistemas sencillos para explicar lo que ocurre en procesos complejos.

En la industria, la radiación se aplica como agente iniciador de reacciones y como mecanismo de control en diferentes sistemas, por ejemplo, para conservación de alimentos, esterilización de material quirúrgico, manufactura de plásticos, dosimetría y otros aspectos energéticos.

La radiación requerida en una aplicación particular está determinada por la naturaleza y tamaño del objeto a irradiar así como por el poder de penetración, ya que los diferentes tipos de radiación proporcionan diferentes perfiles de *profundidad vs. dosis*. Por ejemplo, un sistema en fase gaseosa puede irradiarse de manera uniforme y eficiente con electrones, mientras que para conseguir una irradiación uniforme en un sistema líquido en masa o en un sólido, se requiere de una radiación más penetrante como la gamma ( $\gamma$ ) o los rayos X (Woods y Pikaev, 1994).

Los cambios de tipo químico y biológico producidos por la exposición a la radiación ionizante son aproximadamente proporcionales a la cantidad de energía transferida desde el campo de radiación al material absorbente (*dosis absorbida*) y su determinación es la *dosimetría*.

### 1.5 DOSIMETRÍA

Solo la energía ionizante (como la de la radiación gamma) absorbida en una masa dada o en un medio específico, puede provocar cambios químicos. La *dosimetría* es una rama joven de la metrología de la radiación ionizante y tiene sus características propias de alcance y objetivos muy definidos, delimitados por las altas dosis y la gran variedad de condiciones que están involucradas en los procesos tecnológicos e industriales. La *dosis absorbida* es definida como *la cantidad de energía absorbida por unidad de masa de material irradiado*. La unidad de dosis establecida por el Sistema Internacional (SI) es el gray (Gy) que equivale a un Joule por kilogramo.

$$1 \text{ Gy} = 100 \text{ rad} = 1 \text{ J/ kg} \quad (7)$$

Esta unidad tiene su origen en el período comprendido entre 1953 y 1962, cuando la Comisión Internacional de Unidades de Radiación y Medidas (ICRU), fundada en 1925, como el organismo encargado de emitir las recomendaciones para la adopción de las cantidades y unidades de radiación y radiactividad, desarrolló y presentó sus definiciones para las cantidades de dosis absorbida, exposición, actividad y dosis equivalente, así como las correspondientes unidades especiales: el rad, el roentgen, el curie y el rem. Luego, con base en su reunión y resolución de 1975, la ICRU recomendó el abandono gradual de las unidades especiales de radiación, cambiándolas por las unidades internacionales, así que la unidad de actividad llamada curie se reemplazó por el becquerel y la de dosis absorbida, denominada rad pasó a ser el gray.

Un *dosímetro* es un dispositivo para medir la dosis de radiación ionizante, puede ser absoluto o secundario.

La dosimetría de la radiación ionizante es una necesidad fundamental en cualquier disciplina científica si se quiere utilizar las radiaciones en forma apropiada y segura, ya que de otra manera pueden obtenerse resultados poco confiables o insatisfactorios o bien pueden causar daño a los materiales expuestos o al personal (Azorín, 1987).

#### 1.5.1 SISTEMAS DOSIMÉTRICOS

Los sistemas dosimétricos comprenden el sensor o dosímetro, los métodos y dispositivos para determinar y evaluar la respuesta de dosis del sensor. Con base en la función de calibración que los caracteriza, de acuerdo con el principio de medición empleado, pueden ser físicos o químicos.

Si la variación es física, por ejemplo, cambio en la temperatura o cambio en una propiedad eléctrica, se tiene un sistema dosimétrico físico como es el caso de los sistemas calorimétricos, por cámara de ionización o de semiconductores.

Cuando el cambio es químico, por ejemplo, cambio en el equilibrio oxidación-reducción, radiólisis o roturas del enlace, el sistema dosimétrico es químico.

Los sistemas químicos se clasifican en: 1) soluciones acuosas de reactivos inorgánicos y 2) soluciones en materiales inorgánicos cristalinos o materiales orgánicos ordenados.

Un sistema dosimétrico de referencia se define como un sistema de alta calidad en la medición, que haya sido calibrado por un patrón de referencia en condiciones tales que su respuesta no se vea influida por factores externos. Dicha señal de respuesta debe ser factible de medirse con precisión y debe tener una relación funcional bien definida con la dosis absorbida. Pueden servir como sistemas dosimétricos de referencia, sistemas basados en la calorimetría, en la cámara de ionización y el sistema de sulfato ferroso de Fricke.

Otra forma de clasificar los dosímetros es la siguiente:

- 1) Primarios, en los que la cantidad de energía absorbida se determina por medio de una medición física como la temperatura o la ionización producida en un gas.
- 2) Secundarios, que incluyen sólidos, algunos polímeros y cristales orgánicos e inorgánicos, sistemas líquidos como las soluciones acuosas, geles de compuestos de metales de transición o de colorantes y soluciones conteniendo solutos orgánicos.

La tabla No.2 describe algunas características de los principales sistemas dosimétricos (Lowenthal y Airey, 2001).

La precisión de la dosimetría está asociada con la variación aleatoria de la respuesta del dosímetro para todos los tipos de sistemas dosimétricos. De ahí que la introducción o asimilación de un sistema dosimétrico exija los estudios de reproducibilidad para establecer su calibración en condiciones dadas (Fricke y Hart, 1966).

DOSÍMETRO	CLASIFICACIÓN	DOSIS ABSORBIDA (Gy) O RAZÓN DE DOSIS (Gy/s)	CARACTERÍSTICAS
Calorimetría	Dosímetro primario de referencia	0,2 a 2 Gy/s	Se mide a energía absorbida como calor por una masa aislada
Cámaras de ionización	Dosímetro de campo y de referencia	300 a 20 000 Gy/s	La radiación induce electrones secundarios en la pared de la cámara y la ionización del gas.
Dosímetro de Fricke (Solución estándar de sulfato ferroso)	Dosímetro químico, de referencia	2 a 200 Gy	Se mide la eficiencia en la formación de especies férricas debido a la radiación a partir del sulfato ferroso en solución ácida.
Dosímetro cérico	Dosímetro químico y dosímetro de transferencia	$1 \times 10^3$ a $5 \times 10^4$ Gy y posiblemente $1 \times 10^6$ Gy	Formación de iones ceroso inducidos por la radiación en soluciones acidificadas conteniendo iones cérico.
Dosímetro de alanina	Dosímetro de transferencia	1 a $1 \times 10^5$ Gy	La alanina mezclada con parafina, celulosa o poliestireno produce radicales libres por irradiación que son determinados por ESR.
Dosímetros plásticos	Dosímetros para trabajos de rutina	Varía, pero por lo general es de $1 \times 10^3$ a $1 \times 10^6$ Gy	Se presentan cambios en la absorción óptica de películas y polímeros coloreados (de incoloro a rojo o ámbar).
Dosímetros termoluminiscentes (TLD)	Dosímetros para trabajos de rutina	Varía, según el material. Ejemplos: CaF <sub>2</sub> :Mn $1 \times 10^{-6}$ a $1 \times 10^3$ Gy CaSO <sub>4</sub> :Dy $1 \times 10^{-1}$ a $5 \times 10^6$	El intervalo de dosis en el que se va a emplear depende del material.

Tabla No.2. Sistemas dosimétricos.

### 1.5.2 DOSIMETRÍA QUÍMICA

Las técnicas para medir la radiación ionizante se pueden dividir en primarias o absolutas y secundarias.

Las técnicas absolutas involucran una determinación directa a la exposición o dosis absorbida por medios físicos, por ejemplo, por calorimetría, la ionización producida en un gas o la carga inducida por un rayo de partículas cargadas de energía conocida. Estas técnicas no se emplean frecuentemente en trabajos de rutina, ya que en la práctica se prefiere el uso de dosímetros secundarios como los de tipo químico, cuya respuesta a la radiación es conocida por comparación con un dosímetro primario.

En la dosimetría química, la dosis absorbida es determinada por el cambio producido en una sustancia apropiada (líquida, sólida o gaseosa). El cálculo de la dosis absorbida requiere del conocimiento del rendimiento radiolítico ( $G$ ) para la reacción o producto que se mide, mismo que se encuentra por comparación con algún dosímetro primario.

Los dosímetros químicos son dosímetros secundarios empleados ampliamente por sus ventajas. La cantidad que se mide es el promedio de la dosis absorbida por el material de que está constituido el dosímetro, que a su vez puede convertirse en dosis absorbida en otros materiales. Cualquier error inherente al proceso de conversión se minimiza si en la medida de lo posible, el dosímetro seleccionado tiene la misma composición atómica y densidad que la muestra a irradiar. Así por ejemplo, los dosímetros en solución acuosa se emplean si la muestra está en solución acuosa, si es un material biológico o si se trata de una sustancia orgánica. La dosimetría de sistemas no homogéneos es más difícil de describir porque la deposición de la energía puede cambiar significativamente en las fronteras de las fases.

### 1.5.2.1 CARACTERÍSTICAS DESEABLES DE UN DOSÍMETRO QUÍMICO

En vista de que un gran número de sustancias pueden emplearse como sistemas químicos para su uso como dosímetros, es necesario enlistar algunas características deseables. La respuesta del dosímetro debe ser:

- a) proporcional a la dosis absorbida en un amplio intervalo (el interés en química de radiaciones está entre 1 y  $1 \times 10^6$  Gy, aunque un solo dosímetro no es capaz de cubrir todo este intervalo),
- b) independiente de la razón de dosis (desde unos cuantos gray/minuto hasta  $1 \times 10^{11}$  gray/segundo),
- c) independiente de la energía de radiación y de la temperatura
- d) reproducible, es decir, que para muchos fines, la precisión entre  $\pm 1\%$  y  $\pm 5\%$  es aceptable.

Asimismo, el dosímetro debe ser:

- e) estable en condiciones normales, tales como la exposición a la luz o al aire, antes y después de la irradiación,
- f) fácil de usar.

Dos características más son aplicables para los dosímetros químicos:

- g) el dosímetro debe ser fácil de preparar a partir de reactivos y disolventes, debe ser insensible a pequeñas cantidades de impurezas, sin requerir una elaborada purificación de los reactivos y por conveniencia no debe requerir eliminación o purga de sustancias gaseosas,
- h) la respuesta no debe depender de cambios mínimos en la composición del dosímetro, por ejemplo, pequeñas cantidades en la composición de los reactivos o pH de la solución.

En la práctica, ningún dosímetro cumple con todas estas características, sin embargo, el dosímetro de Fricke, de sulfato ferroso, es el que más se acerca y es probablemente el más estudiado.

### 1.5.2.2 CÁLCULO DE LA DOSIS ABSORBIDA

Para cualquier dosímetro en el que la radiación induce un cambio químico, la dosis absorbida en un cierto volumen está dada por:

$$D = \text{rendimiento del producto (mol/kg)} / \text{rendimiento radiolítico (mol/J)} (=) \text{Gy} \quad (8)$$

El *rendimiento radiolítico* se representa por el símbolo "G" y para el caso específico del ión férrico que es el producto, la notación resulta ser  $G(\text{Fe}^{3+})$ . Las unidades pueden ser mol/J o moléculas/100eV. Puesto que los dosímetros acuosos consisten generalmente en soluciones diluidas, se puede suponer que la radiación interactúa con el agua produciendo especies primarias y activas en un tiempo de  $1 \times 10^{-10}$  segundos o menos.

Estas especies, incluyendo radicales libres como  $\text{H}\cdot$ ,  $\text{OH}\cdot$ , productos moleculares como  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  se distribuyen de manera heterogénea cerca de las partículas cargadas eléctricamente. En  $1 \times 10^{-6}$  segundos después de la interacción inicial, la distribución espacial de estos productos primarios tiende a homogeneizarse debido a la difusión, simultáneamente con sus interacciones químicas con los solutos presentes en la solución.

### 1.6 EL DOSÍMETRO DE FRICKE

La oxidación de soluciones acuosas de sulfato ferroso inducida por radiación es uno de los sistemas más estudiados en química de radiaciones y es la base para el estudio del dosímetro propuesto por el Dr. Hugo Fricke (foto No. 2). Puesto que el mecanismo es bien conocido, la reacción sirve para obtener información acerca de los radicales formados por irradiación y del rendimiento molecular de la reacción en agua.

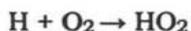
El sistema tiene muy buena señal de respuesta, siendo la concentración del ión férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) producido, prácticamente proporcional a la dosis de absorción pero en un intervalo limitado de dosis (40 a 400 Gy) aunque por medio de procedimientos especiales es posible extender este intervalo a un límite inferior de 4 Gy y a un límite superior de  $4 \times 10^3$  Gy (Attix, 1986).

El estudio de esta oxidación se hace invariablemente en medio ácido para evitar la precipitación básica de compuestos de hierro y el disolvente empleado más frecuentemente es el ácido sulfúrico 0,4 M ( $\text{pH} = 0,46$ ).

Normalmente las soluciones se saturan con oxígeno o con aire y el rendimiento de iones férrico decrece una vez que el oxígeno se ha consumido. La irradiación con rayos gamma de  $^{60}\text{Co}$  da un rendimiento  $G(\text{Fe}^{3+}) = 15,5 \pm 0,2$  y  $8,2 \pm 0,1$  iones o moléculas/100 eV en presencia y en ausencia de oxígeno, respectivamente.

El oxígeno se consume durante la irradiación pero el rendimiento de ión férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) no es afectado significativamente por el cambio en la concentración de oxígeno hasta que este elemento prácticamente se agota y el rendimiento baja rápidamente al valor característico de los sistemas que están libres de oxígeno. El valor de  $G(\text{Fe}^{3+})$  también es influenciado por factores como el pH, la dosis absorbida con muy elevada razón de dosis y la concentración de ión férrico y es independiente de la temperatura entre  $5^\circ\text{C}$  y  $70^\circ\text{C}$ .

El mecanismo de reacción es el siguiente:



Cálculo de G:  $G(\text{Fe}^{3+}) = 2 G(\text{H}_2\text{O}_2) + 3 G(\text{H}) + G(\text{OH}) = 15,58$  (9)

Este valor se obtiene al sustituir  $G(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,78$  ,  $G(\text{H}) = 3,7$  y  $G(\text{OH}) = 2,92$ .

En el anexo A se presenta una semblanza biográfica del Dr. Hugo Fricke, pionero en la química de radiaciones quien describió el uso de las soluciones de sulfato ferroso como dosímetro para rayos X a finales de los años veinte.

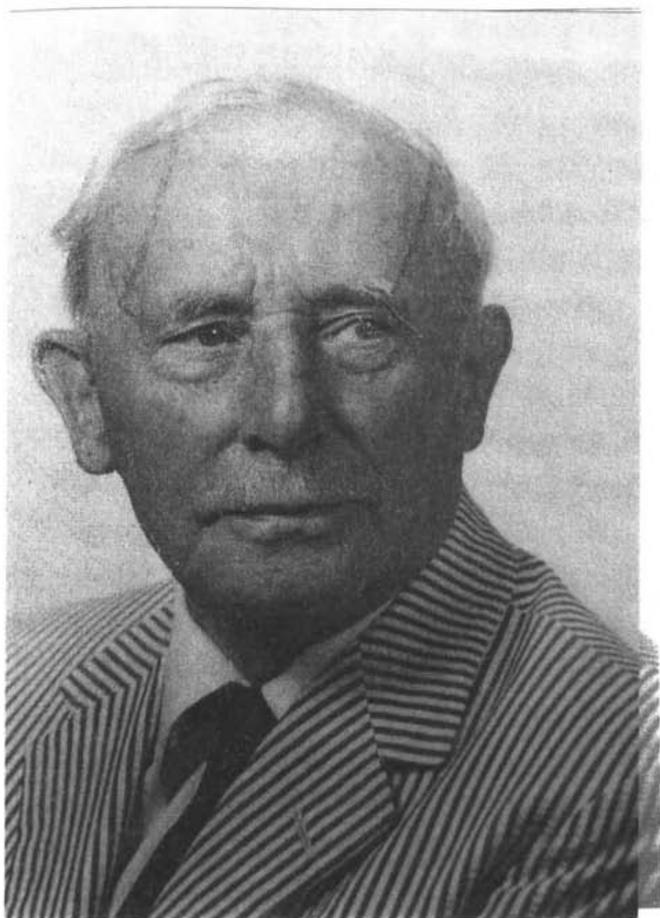


Foto No.2. Dr. Hugo Fricke

### 1.6.1 PREPARACIÓN DEL DOSÍMETRO

Este dosímetro, como la mayoría de los dosímetros en estado líquido, es sensible a las trazas de impurezas, particularmente de material orgánico, que conducen a un valor mayor de rendimiento radiolítico  $G(\text{Fe}^{3+})$ , dando lugar a dosis bajas y erróneas. Puede adicionarse cloruro de sodio en concentración 0,001 M para eliminar el efecto debido a la presencia de impurezas orgánicas, además de emplear agua tridestilada y reactivos de muy alta pureza. El límite máximo que puede determinarse con este dosímetro es de 2 kGy (Woods y Pikaev, 1994).

Una formulación típica para su preparación es la siguiente: 0,28 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (ó 0,39 g de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 0,06 g de NaCl y 22 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (95 a 98%) por cada litro de solución y los reactivos deben ser grado analítico. De esta forma, la solución estándar resulta ser  $1 \times 10^{-3}$  M en sulfato ferroso o en sulfato ferroso amoniacal,  $1 \times 10^{-3}$  M en cloruro de sodio y si se satura con aire, la concentración en oxígeno será  $2,5 \times 10^{-4}$  M. La concentración de los componentes no es tan crítica y pequeñas variaciones no afectan los resultados, que son aceptables. En general, la composición de la solución es: 96% peso de agua y el resto, los otros solutos.

Una vez preparada la solución de Fricke, no debe almacenarse por muchos días porque se oxida formando sulfato férrico  $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ . Este proceso puede hacerse muy lento si se almacena en la oscuridad y en un refrigerador. Lo recomendable es llevar un registro o control de las lecturas obtenidas cuando se ha preparado la solución y en su momento, será mejor preparar una solución nueva antes de usarse para conseguir mejores resultados.

Como otros sistemas acuosos preparados con compuestos inorgánicos, expuestos a la radiación ionizante, la respuesta del dosímetro se ve afectada por la presencia de trazas de material orgánico.

Para evitar este problema se toman en cuenta dos aspectos:

1) además de utilizar reactivos de alto grado de pureza, el agua empleada en la preparación de la solución del dosímetro, debe ser exhaustivamente purificada. Todos los materiales y contenedores deben limpiarse cuidadosamente.

2) la presencia del cloruro de sodio elimina la acción de sustancias orgánicas y no tiene efecto en la producción de iones  $Fe^{3+}$ .

El procedimiento clásico de purificación del agua seguido por los químicos en radiaciones ha sido el de destilar este líquido a partir de una solución ácida de bicromato de potasio. Luego, de una solución alcalina de permanganato de potasio y una tercera destilación sin ningún reactivo para obtener "agua tridestilada", que si se considera, puede tener otro tratamiento consistente en hacerla pasar por un tubo caliente de cuarzo con objeto de destruir por pirolisis, los componentes orgánicos remanentes o bien, irradiar previamente y luego exponer a la radiación ultravioleta para destruir los posibles peróxidos que se hayan formado.

Además del cuidado que debe tenerse en cuenta con el manejo de los reactivos y el agua, el manejo del material de vidrio es muy importante y en este sentido, los materiales deben estar exentos de compuestos orgánicos contaminantes. Para tal fin es necesario un lavado con agentes oxidantes, agua tridestilada y una pre-irradiación o un calentamiento a  $550^{\circ}C$  durante una hora para destruir trazas de sustancias orgánicas.

Un material recomendado para los recipientes empleados que van a contener o almacenar las soluciones irradiadas, es el cuarzo o sílice fundida (Vycor,  $SiO_2$ ). Otra alternativa es emplear una celda o recipiente plástico (de lucita o poli estireno) con agua tridestilada, luego irradiarlo a una dosis comprendida entre  $1 \times 10^3$  y  $1 \times 10^4$  Gy, desalojarlo y llenarlo con la solución dosímetro.

De acuerdo con el material que se trate, la pared del recipiente que contiene la solución dosímetro, provoca una atenuación de la energía recibida, por ejemplo, en el caso del poliestireno, cuya densidad es  $1,04 \text{ g/cm}^3$ , muy parecida a la del agua, el efecto de atenuación es despreciable y más aún si la pared es muy delgada. En el caso de la lucita, su densidad es de  $1,18 \text{ g/cm}^3$  y una pared de  $1 \text{ mm}$  de espesor provoca una atenuación del  $0,04\%$ . Sin embargo para el cuarzo, cuya densidad es mayor ( $2,2 \text{ g/cm}^3$ ) un espesor delgado de pared debe incluir un factor de corrección debido a la atenuación (Attix, 1986).

Cálculo de la dosis absorbida por la solución dosímetro (Attix, 1986):

$$D = \Delta M / \rho G(x) \quad (=) \text{ J/kg } (=) \text{ Gy} \quad (10)$$

Donde  $\Delta M$  es el cambio en la concentración molar del producto X debido a la radiación en mol/L

$\rho$  es la densidad de la solución en kg/L

$G$  es el rendimiento radiolítico y se relaciona con la producción de la especie X en el intervalo  $\Delta M$  en mol/J

### 1.6.2 CONDICIONES DE IRRADIACIÓN

La solución debe estar saturada con aire durante la irradiación para que la reacción  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  proceda con el valor esperado de  $G$  (*rendimiento radiolítico*). Agitar la muestra o burbujear aire a través de ésta durante la irradiación puede ser necesario para evitar el agotamiento del oxígeno en caso de que la irradiación no sea homogénea. El sistema es independiente de la razón de dosis al menos por arriba de  $2 \times 10^6 \text{ Gy/s}$  y el valor de  $G(\text{Fe}^{3+})$  tiene un coeficiente de temperatura probablemente entre  $0$  y  $0,1\%/^{\circ}\text{C}$ , es decir, la variación del valor  $G$  con respecto a un cambio en la temperatura, lo que indica que puede ignorarse cuando la solución se mantiene a temperatura ambiente y en lugar con aire acondicionado.

### 1.6.3 EXTENSIÓN DEL INTERVALO DE DOSIS PARA EL DOSÍMETRO DE FRICKE

El límite máximo que se alcanza en el sistema de Fricke puede extenderse de 400 a 4000 Gy por incremento en el contenido de sulfato ferroso de un valor establecido como 0,001 M a 0,05 M, con burbujeo de oxígeno a través de la solución durante el proceso de irradiación. El valor de  $G$  (*rendimiento radiolítico*) es el mismo que en la solución estándar. Sin embargo, el efecto fotoeléctrico en el hierro y en el azufre, eleva el coeficiente de absorción de energía por encima del coeficiente del agua en 4% a 0,1 MeV y 21% a 0,01 MeV.

El límite inferior en el intervalo de dosis en el sistema estándar de Fricke puede ser reducido a 4 Gy simplemente por incremento del paso de luz espectrofotométrica a 10 cm.

### 1.7 MEDICIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE IÓN FÉRRICO ( $\text{Fe}^{3+}$ )

El cambio en la concentración molar ( $\Delta M$ ) del ión férrico formado puede hacerse por titulación, comparando una muestra irradiada con otra no irradiada, sin embargo, es más conveniente por su sensibilidad, la determinación de la densidad óptica que requiere tan solo de 1 cm<sup>3</sup> de muestra y por lo general, se emplea una celda de 1 cm de longitud ( $l$ ) para el paso de una haz de luz ultravioleta a una longitud de onda de 304 nm en una cámara a temperatura constante (25°C) con lo que el coeficiente de extinción molar o absorptividad ( $\epsilon$ ) resulta ser de 2187 L/mol·cm.

La relación entre la intensidad de la luz transmitida a través de la muestra irradiada y la no irradiada es (Attix, 1984):

$$I = I_0 \times 10^{-\Delta(D.O.)} \quad (11)$$

Donde  $\Delta(D.O.)$  es el correspondiente incremento en la densidad óptica, dado por

$$\Delta(D.O.) = \epsilon l \Delta M \quad (12)$$

Se despeja  $\Delta M$  y se sustituye en la expresión del cálculo de dosis y el resultado es

$$D = \Delta(D.O.) / \varepsilon l \rho G(Fe^{3+}) \quad (13)$$

Donde  $\varepsilon = 2187 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$  a  $304 \text{ nm}$  y  $25^\circ\text{C}$

$l = 1 \text{ cm}$  (longitud del paso de luz en la celda de análisis)

$\rho = 1,024 \text{ kg/L}$  para la solución estándar de Fricke

$G(Fe^{3+}) = 15,5 \text{ moléculas/100 eV}$  ó  $1,607 \times 10^{-6} \text{ mol/J}$

para radiación gamma de cobalto-60

Si es necesario hacer una corrección por temperatura, la ecuación se modifica de la siguiente forma:

$$\text{Dosis} = D / [1 + 0,007(t - 25)] \quad (14)$$

Donde  $t$  es la temperatura a la que se lleva a cabo la dosimetría en grados Celsius.

La figura No.7 muestra el valor de  $G(Fe^{3+})/100 \text{ eV}$  en función de la energía de los fotones en MeV. Obsérvese que para energías comprendidas entre 1,17 y 1,33 MeV el valor promedio de  $G(Fe^{3+})$  es 15,5 moléculas/100 eV.

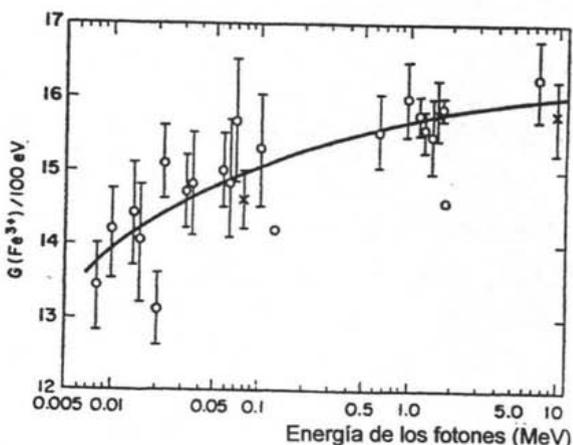
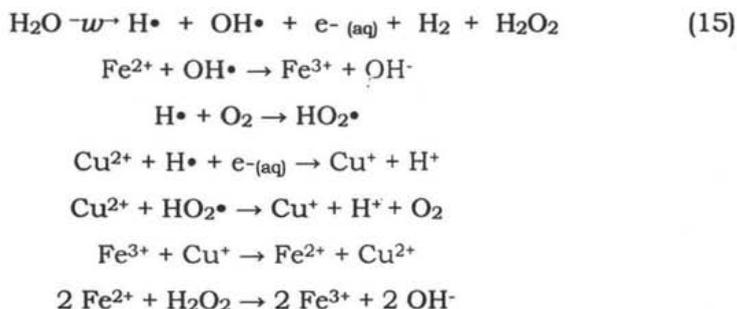


Figura No.7. Valores de  $G(Fe^{3+})$  en función de la energía de los fotones.

## 1.8 DOSÍMETRO DE FRICKE MODIFICADO

Una modificación al dosímetro de H. Fricke es la inclusión de sulfato cúprico en concentración 0,01 M. De esta forma el ión ferroso es oxidado sin el consumo de oxígeno, lo que permite extender el límite de dosis a 5 kGy y aún hasta 30 kGy por aumento en la concentración de los iones ferroso y cúprico.

En este sistema el valor  $G(\text{Fe}^{3+})$  es de 0,66 y se explica por la siguiente serie de reacciones que inicia con la radiólisis del agua:



En la reacción total no se consume oxígeno y el ión cuproso formado por las especies reductoras reduce un ión férrico producido por las especies oxidantes.

### 1.8.1 PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR LA SOLUCIÓN

Se disuelven 0,075 mL de ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 0,070 g de sulfato ferroso heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) y 0,625 g de sulfato cúprico ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) en suficiente cantidad de agua tridestilada para aforar a 250 mL de solución. Así, las concentraciones resultantes son:  $5 \times 10^{-3}$  M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $1 \times 10^{-3}$  M en  $\text{FeSO}_4$  y  $1 \times 10^{-2}$  M en  $\text{CuSO}_4$ .

La dosis absorbida por el dosímetro se determina por análisis espectrofotométrico del ión férrico formado ( $\text{Fe}^{3+}$ ), en la región ultravioleta a 304 nm ya que a esta longitud de onda no absorbe el ión ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ).

Ecuación de cálculo (según informe técnico del ICN de la UNAM, 1987):

$$\text{Dosis} = (N)(\text{D.O.})(100) / (\epsilon)(l)(\rho)(1 \times 10^3)(G)(f) \quad \text{en rad} \quad (16)$$

Donde: N = número de Avogadro =  $6,02 \times 10^{23}$  moléculas/mol

D.O. = densidad óptica o absorbancia, leída en el equipo de UV

$\epsilon$  = absorptividad molar del ión  $\text{Fe}^{3+}$  = 2160 a 2250 L/mol·cm

l = longitud de paso de la luz en la celda de análisis = 1 cm

$\rho$  = densidad de la solución = 1,024 g/mL (1 L =  $1 \times 10^3$  mL)

G = rendimiento radiolítico = 0,66 moléculas/100 eV

f = factor de conversión =  $6,24 \times 10^{13}$  rad/eV

La precisión que se alcanza con este cálculo es de  $\pm 1\%$  y para hacer la conversión del resultado obtenido a gray (Gy), se tiene que 1 Gy = 100 rad.

La tabla No. 3 muestra las propiedades físicas de tres de los dosímetros en solución acuosa, con base en el sistema propuesto por H. Fricke.

Propiedad	Dosímetro 1	Dosímetro 2	Dosímetro 3
Soluto	$\text{FeSO}_4$	$\text{FeSO}_4$	$\text{FeSO}_4$ y $\text{CuSO}_4$
Disolvente	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (aq)	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (aq) , $\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (aq)
Espectrofotometría de análisis	UV	UV	UV
Razón de dosis (Gy/s)	$< 1 \times 10^6$	$< 1 \times 10^7$	$< 1 \times 10^6$
Intervalo, dosis absorbida (Gy)	20 a 200	40 a 2000	500 a 5005
Precisión	1%	1%	2%
Referencia	Fricke, 1966	Sehested, 1970	Bjergbakke, 1970

Tabla No. 3 Propiedades físicas del dosímetro de Fricke.

## 1.9 OTROS DOSÍMETROS QUÍMICOS

Una variedad de otros dosímetros químicos ha sido descrita por Fricke y Hart (1966) y otros autores. En particular, un dosímetro acuoso que cubre el intervalo de 0,2 a 50 Gy es el sistema fluorescente de ácido benzoico. Otro sistema versátil es el de cianuro con un colorante radiocrómico y otros más en forma de geles, películas, soluciones de polímeros y cristales que han sido expuestos a la radiación gamma del cobalto-60 se muestran en la tabla No. 4.

### 1.9.1 DOSÍMETROS GASEOSOS

Los dosímetros gaseosos (de  $N_2O$ ,  $H_2S$  y  $C_2H_4$ ) son raramente empleados porque los líquidos y los sólidos son generalmente más convenientes. La dosis absorbida es calculada a partir de cambios en la presión después de separar productos condensables o por la determinación de los productos vía cromatografía de gases.

### 1.9.2 DOSÍMETROS LÍQUIDOS

Dos sistemas en fase líquida han sido investigados exhaustivamente por los químicos en radiaciones, el de sulfato ferroso y el de sulfato cérico, preparados en solución 0,4 M de ácido sulfúrico, para los que se ha determinado el valor de  $G$  en diferentes condiciones. El dosímetro de Fricke se usa como referencia para calibrar otros dosímetros empleados en trabajos de rutina. El dosímetro de sulfato cérico tiene como base la reacción de reducción  $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$  y puede alcanzar un límite de dosis de 100 kGy. Otro dosímetro, consistente en una solución acuosa de glucosa, con base en su descomposición radiolítica dando como resultado un decremento en la rotación óptica es utilizado en Rusia.

### 1.9.3 DOSÍMETROS SÓLIDOS

Muchos dosímetros sólidos se encuentran disponibles comercialmente porque ofrecen algunas ventajas sobre los sistemas líquidos para trabajos de rutina porque resisten un manejo rudo y su almacenamiento resulta más conveniente. Estos sistemas son de tipo secundario y deben calibrarse contra un dosímetro primario o contra un dosímetro secundario muy bien caracterizado. Los dosímetros sólidos pueden presentarse en forma de películas delgadas como algunos polímeros pero también pueden afectarse por condiciones tales como la temperatura durante la irradiación, el almacenaje, la humedad relativa y la razón de dosis, lo que lleva a no contar con un valor definido de  $G$ .

Desde un punto de vista físico, los sólidos dieléctricos (vidrio, cerámica, cristales inorgánicos, polímeros) presentan diversos fenómenos complejos cuando son irradiados, por ejemplo, los de tipo óptico (coloración y luminiscencia) y los de tipo magnético. La presencia de impurezas e imperfecciones en la geometría de la red cristalina provoca cambios al paso de la radiación ionizante debido a que se producen electrones libres, defectos, huecos y centros de color, entre otros fenómenos, que al cambiar una propiedad del sólido se aprovecha para su medición o dependencia en función de la dosis absorbida. Ejemplos: el centelleo (observado en halogenuros alcalinos, NaI con Tl), la termoluminiscencia (observado en cristales como  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ ,  $\text{CaF}_2:\text{Mn}$  y  $\text{LiF}:\text{Mg,Na}$ ), la absorción UV en lucita y la espectroscopia de resonancia de espín electrónico (observado en dosímetros de alanina). El dosímetro de alanina, constituido por un aminoácido [ $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ ], al descomponerse por la radiación, forma radicales libres con electrones desapareados que quedan atrapados en la matriz del sólido, estables por largos periodos; ha sido empleado para hacer comparación de mediciones entre diferentes laboratorios.

Material	Estado físico	Efecto de la radiación y valores de $G$	Método de medición	Dosis absorbida (Gy)	Precisión (%)
Óxido nitroso a 300 K y 0,13 a 1,3 atm	gas	$N_2O \rightarrow N_2, O_2, NO, NO_2$ $G = 12,3$	Medición de la presión o cromatografía de gases	$500 a 2 \times 10^4$	$\pm 5$
Sulfuro de hidrógeno	gas	$H_2S \rightarrow H_2 + S$ $G = 7,2$	Medición de la presión después de separar productos condensables	$3 \times 10^3 a 1 \times 10^5$	$\pm 7$
Etileno	gas	Formación de $H_2$ $G = 1,35$	Medición de la presión	$5 \times 10^3 a 2 \times 10^5$	$\pm 5$
Sulfato ferroso en $H_2SO_4$ (ac)	líquido	$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ $G = 15,5$	Espectrofotometría a 304 nm	40-350	$\pm 1$
Sulfato cérico en $H_2SO_4$ (ac)	líquido	$Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ $G = 2,41$	Espectrofotometría a 320 nm o titulación del ión $Ce^{4+}$	$1 \times 10^2 a 1 \times 10^5$	$\pm 3$
Dicromato de potasio (ac)	líquido	$Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$ $G = 0,38$	Espectrofotometría a 440 nm	$5 a 4 \times 10^4$	$\pm 1$
Clorobenceno en etanol	líquido	$C_6H_5Cl \rightarrow HCl +$ otros $G = 4 a 7$	Espectrofotometría o titulación de $H^+$ o de $Cl^-$	$50 a 1 \times 10^6$	$\pm 3$
Colorante radiocrómico leuco en solvente orgánico	líquido	El indicador leuco es incoloro y luego adquiere coloración	Espectrofotometría, región visible	$1 \times 10^1 a 1 \times 10^4$	$\pm 3$
Ácido oxálico (ac)	líquido	Disminución en la concentración del ácido $G = 5$	Espectrofotometría o titulación con permanganato	$1 \times 10^4 a 1 \times 10^6$	$\pm 3$
Glucosa D(+) al 5% (ac)	líquido	Degradación del azúcar	Polarimetría	$2 \times 10^4 a 2 \times 10^6$	$\pm 5$
Colorante radiocrómico leuco en película plástica	sólido	El indicador leuco es incoloro y luego adquiere coloración	Espectrofotometría, región visible	$1 \times 10^2 a 1 \times 10^5$	$\pm 3$
Poli (metilmetacrilato) PMMA	sólido	Degradación del material y formación de centros de color	Espectrofotometría a 260-345 nm	$1 \times 10^3 a 6 \times 10^4$	$\pm 2 a 5$
Alanina	sólido	Formación de radicales atrapados en la red cristalina	Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica	$1 \times 10^1 a 1 \times 10^5$	
Antraceno (polvo compactado o gelatina)	sólido	Degradación (pérdida de alanina)	Fluorescencia a 440 nm	$5 \times 10^3 a 5 \times 10^5$	
Vidrio de cobalto	sólido	Formación de centros de color	Espectrofotometría	$1 \times 10^2 a 1 \times 10^4$	$\pm 2$
Vidrio de silicato activado con níquel	sólido	Formación de centros de color	Espectrofotometría a 360 o 745 nm	$1 \times 10^2 a 1 \times 10^4$	
Cuarzo fundido	sólido	Formación de centros de color	Espectrofotometría a 550 nm o Densitometría	$3 \times 10^3 a 1 \times 10^5$	
Fluoruro de calcio dopado con magnesio	sólido	Formación de electrones atrapados en huecos positivos	Termoluminiscencia, medición de fluorescencia a 500 nm ( $T = 260^\circ C$ )	$1 \times 10^{-3} a 3 \times 10^3$	$\pm 2 a 3$

Tabla No. 4. Características de diferentes tipos de dosímetros.

## 1.10 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (RPE).

La resonancia de espín electrónico fue observada por primera vez en 1944 por el físico ruso Eugeny Konstantinovich Zavoisky. El fenómeno de resonancia tiene muchos ejemplos de aplicación, entre ellas, las espectroscópicas, que se basan en observar la fuerte absorción de radiación que se produce cuando hay una igualación perfecta de energía (Al'tshuler, 1964). En la *espectroscopia de resonancia de espín electrónico* (REE), conocida también por el nombre más general de *espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica* (RPE), cuando participa más de un espín, la diferencia de energía entre los niveles se ocasiona aplicando un campo magnético fuerte a las especies que contienen electrones desapareados. Hay dos maneras de alinear los espines electrónicos en el campo, y por lo tanto hay dos energías. Se produce resonancia cuando la frecuencia de la radiación corresponde a la energía fotónica que es igual a la diferencia entre los niveles energéticos. La radiación requerida en experimentos de este tipo en general corresponde a la región de microondas del espectro electromagnético, ya que la diferencia de energía es muy pequeña (Laidler, 1997).

En la figura No.8 se representa un diagrama del equipo que se emplea en la RPE. Las microondas se generan en un oscilador llamado tubo Klystron y se dirigen a la muestra que se investiga mediante una guía de ondas metálica hueca, de un tamaño adecuado para contener la longitud de onda de radiación. En general, el tubo se mantiene al vacío para reducir el ensanchamiento de líneas, que de lo contrario se producirían debido a las colisiones. La muestra se mantiene en un recipiente de vidrio o de cuarzo soportado entre los polos de un electromagneto que funciona aproximadamente a 0,3 tesla.

El tubo de Klystron normalmente funciona a frecuencias fijas y se hace variar el campo magnético hasta alcanzar la resonancia.

La tesla (T) es la unidad de densidad de flujo magnético en el sistema internacional. La antigua unidad, el gauss (G), equivale a  $1 \times 10^{-4} \text{T}$ .

$$1 \text{ T} = 1 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{A}^{-1} = 1 \text{ V} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2} \quad (17)$$

La especie que se investigue en RPE debe tener por lo menos un electrón desapareado para presentar el fenómeno de resonancia, como los metales de transición, especies orgánicas con carga como  $\text{C}_6\text{H}_6^{\bullet-}$ , radicales libres como  $\text{H}^{\bullet}$ ,  $\text{CH}_3^{\bullet}$  y moléculas como el óxido nítrico (NO) que tiene número impar de electrones.

La teoría de la RPE tiene como base el efecto Zeeman electrónico y la ecuación que proporciona la energía de un electrón *orbital* en un campo magnético donde B es la densidad de flujo magnético, es de acuerdo con Al'tshuler, 1964:

$$E = \mu_B m_l B \quad (18)$$

En la resonancia de espín electrónico (REE) es importante el momento magnético que surge del espín del electrón para cual el número cuántico del espín  $m_s$ , tiene los valores posibles  $+\frac{1}{2}$  y  $-\frac{1}{2}$

La ecuación de energía es ahora:

$$E = g \mu_B m_s B \quad (19)$$

El coeficiente  $g$  recibe el nombre de *factor g* y para un electrón totalmente libre, el valor promedio de  $g$  es de 2,0023 (1,9 a 2,1). Sin embargo, los complejos de los metales *d* (metales de transición), tienen un intervalo mucho más amplio, que va de 0 a cerca de 4. Como resultado, se pueden efectuar determinaciones precisas de los valores  $g$  para identificar radicales. La resonancia se produce a la frecuencia dada por:

$$\nu = g \mu_B B / h \quad (20)$$

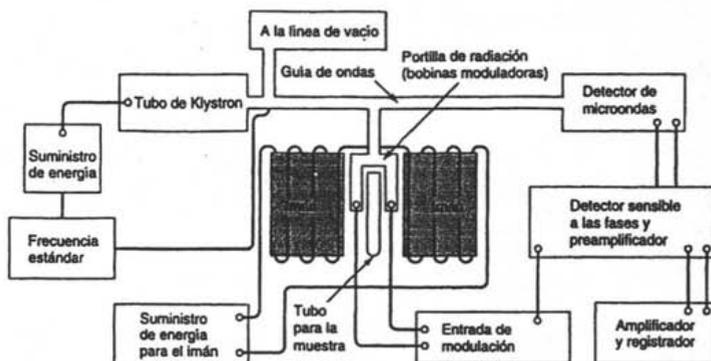


Figura No.8. Esquema de un equipo de RPE.

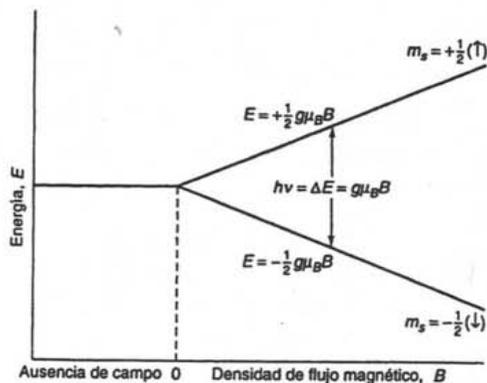


Figura No.9. Variación de la energía del espín del electrón con la densidad del flujo magnético

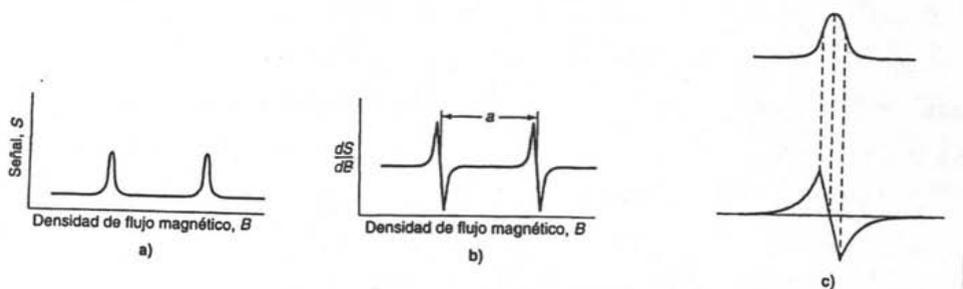


Figura No.10. Curva de absorción o espectro de RPE.

La figura No. 9 representa la variación de la energía del espín del electrón con la densidad del flujo magnético y la figura No.10 muestra en (a) una curva de absorción de RPE en la cual, la señal  $s$  es función de la densidad de flujo magnético. En (b) la primera derivada de la señal  $ds/dB$  y en (c) la relación entre los gráficos (a) y (b).

#### 1.10.1 TÉCNICAS DE IRRADIACIÓN.

Dosis típicas empleadas en el estudio de los efectos o daños derivados de la radiación, por RPE son del orden de los megarad. La energía absorbida a una exposición dada depende del tipo de radiación y de la naturaleza del material. Se han empleado fuentes convencionales de radiación como unidades de rayos X y cobalto-60 en estudios de RPE relacionados con los efectos producidos por radiación en sólidos aunque por medio de técnicas especiales también se han hecho estudios de RPE para la observación de radicales libres producidos en solución. El control de la temperatura en las muestras es importante y habitualmente se trabaja a bajas temperaturas (4,2 K a 77 K) para mantener estables los productos obtenidos en el proceso de radiación del sólido (Box, 1977).

#### 1.10.2 RPE EN IONES DE METALES DE TRANSICIÓN

Los espectros de RPE con iones de metales de transición (*en orbital d*) se obtienen de cristales, complejos químicos y biomoléculas. Las muestras pueden estar en forma de cristales, polvos, soluciones o soluciones congeladas. Los experimentos se llevan a cabo de manera rápida tanto a bajas como a altas temperaturas y algunas veces a altas presiones.

La primera serie de iones paramagnéticos observados fue:  $V^{4+}$ ,  $VO^{2+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ . Todos ellos tienen un número impar de electrones y cierta importancia en procesos biológicos (Box, 1977).

El ión férrico ( $Fe^{3+}$ ) tiene electrones de tipo  $3d^5$ , presenta alto y bajo espín en función del arreglo electrónico en el orbital. Sus propiedades se muestran en la tabla No. 5.

## **CAPÍTULO 2**

### **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

---

#### **2.1 LA UNIDAD DE IRRADIACIÓN**

En el Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México se tiene una unidad de irradiación de alta intensidad denominada Gammabeam 651 PT con una fuente de cobalto-60 ( $^{60}\text{Co}$ ), diseñada para trabajos de investigación y servicio externo con una actividad de 27 338 Ci al 1 de noviembre de 2004 y de 25 598 Ci al 1 de mayo de 2005, periodo en el que se llevó a cabo la experimentación.

La unidad tiene nueve lápices de acero inoxidable que contienen encapsulado al radioisótopo, arreglados en forma de "V" y almacenados en un contenedor de agua desmineralizada que se llevan a la posición de irradiación mediante un sistema de aire comprimido.

Las muestras que se van a irradiar se exponen frente a la fuente en una posición fija seleccionada previamente. Como la intensidad de dosis depende de esta posición, antes de iniciar un estudio o una investigación es necesario determinar la razón de dosis en el punto elegido.

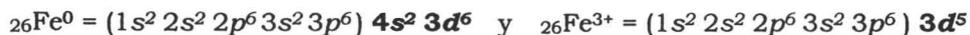
La fotografía No. 3 muestra la posición seleccionada para este trabajo.

#### **2.2 DETERMINACIÓN DE LA ABSORTIVIDAD MOLAR DEL IÓN FÉRRICO**

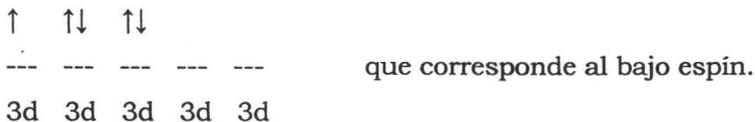
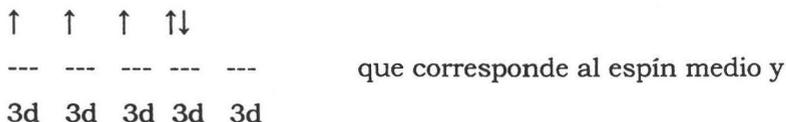
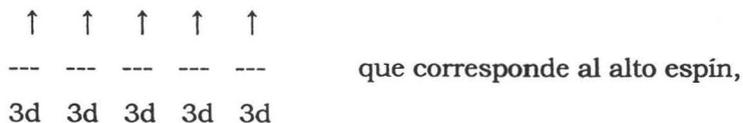
El coeficiente de extinción molar o absorptividad del ión hierro III o férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) está comprendido entre 2 160 y 2 250 L/mol $\cdot$ cm, cuando se lee entre 304 y 305 nanómetros de longitud de onda en el espectrofotómetro de UV (Eggermont et al., 1977).

Con objeto de verificar este valor para utilizarlo con propósitos de cálculo, se procedió a su determinación experimental.

Configuraciones electrónicas:



A su vez, las posibilidades de arreglo electrónico para el orbital  $3d^5$  son:



TIPO DE ESPÍN	PROPIEDADES Y EJEMPLOS
Alto espín	Presente en cristales cúbicos octaédricos, tetraédricos y con poca simetría, tungstatos, vidrios y hemoproteínas. $g = 4,3$
Bajo espín	Presente en hemoproteínas, hemoglobina y porfirinas.

Tabla No. 5 Propiedades del ión férrico en función de su espín.



Foto No.3. Posición seleccionada en la cámara de irradiación para el desarrollo de este trabajo. Las muestras se colocan sobre el soporte metálico.

Se prepararon seis soluciones diluidas de sulfato ferroso en ácido sulfúrico 0,8 N y se llevaron al espectrofotómetro UV-Vis Cary 100 de la firma Varian para su lectura a 304 nm, empleando como solución blanco, ácido sulfúrico 0,8 N.

De acuerdo con la ley de Lambert y Beer (Laidler y Meiser, 1997)

$$D.O. = \epsilon bc \quad (21)$$

donde: D.O. es la lectura de densidad óptica o absorbancia

$\epsilon$  es la absorptividad molar en L/mol•cm

$b$  es la longitud del paso de luz en la celda de análisis en cm

$c$  es la concentración molar del ión  $Fe^{3+}$

Una vez leído el valor de densidad óptica y conocida la concentración molar del ión férrico se calculó la absorptividad  $\epsilon$ .

La ecuación  $D.O. = \epsilon bc$  representa una recta de la forma  $y = mx$  donde  $x$  es el producto  $bc$  y la pendiente  $m = \epsilon$ . El valor de  $b$  es de 1 cm.

La tabla No. 6 muestra los resultados obtenidos en correspondencia con la gráfica No. 1 en la que la pendiente es el valor buscado,  $\epsilon = 2160$  L/mol•cm.

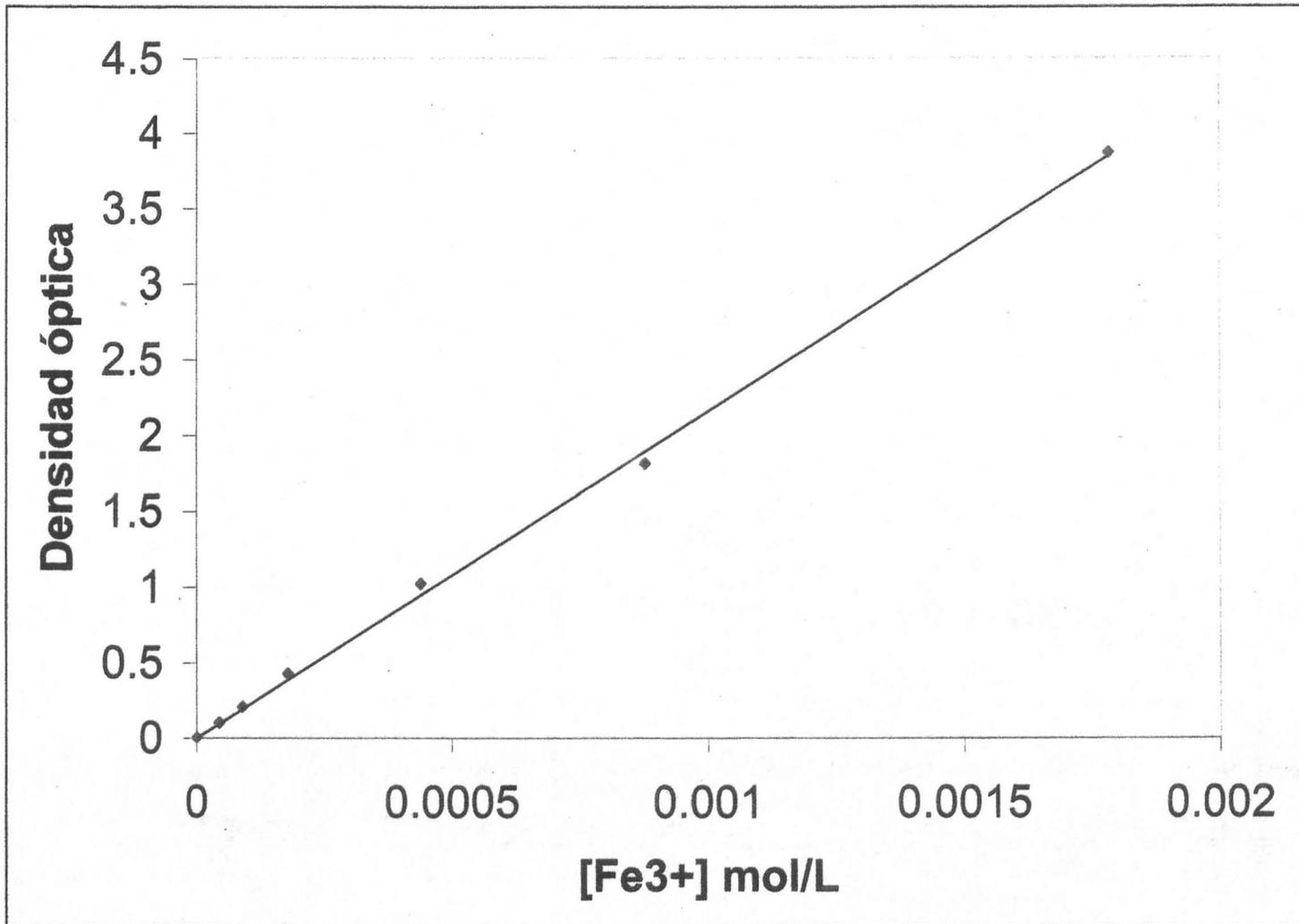
Ejemplo de cálculo.

Si  $c = 0,0000439$  mol/L,  $b = 1$  cm y  $D.O. = 0,0999$

entonces  $\epsilon = D.O. / bc = 0,0999 / (0,0000439)(1) = 2\ 275$  L/mol•cm

Concentración molar $c$ de ión $Fe^{3+}$	Densidad óptica $D.O.$ a 304 nm	Absorptividad $\epsilon$ en L/mol•cm
0,0000439	0,0999	2 275
0,0000892	0,2054	2 303
0,0001783	0,4242	2 379
0,0004390	1,0225	2 329
0,0008780	1,8116	2 063
0,0017830	3,8699	2 170

Tabla No. 6. Datos para determinar la absorptividad molar del ión  $Fe^{3+}$ .



Gráfica No.1. Absortividad molar del ión  $\text{Fe}^{3+}$ . Ecuación de la recta:  $Y = 2159,9 X$

### 2.3 DOSIMETRÍA EN LA POSICIÓN SELECCIONADA

En la fotografía No. 3 se observa el arreglo que se dispuso para irradiar tanto la solución de Fricke con fines de determinación de la razón de dosis, como las muestras de las sales ferrosas.

Se utilizó un soporte metálico de 40 cm de altura y al centro del mismo se colocaron las muestras en frascos de vidrio de 5 cm de altura y 2,5 cm de diámetro.

Para determinar la razón de dosis en ese punto se preparó un vaso conteniendo aproximadamente 50 mL de solución de Fricke modificada.

La solución se irradió por espacio de tres horas, extrayendo dos muestras de 5 mL cada una a intervalos de sesenta minutos para su análisis por espectrofotometría.

Observaciones.

- 1) Una vez preparada la solución de Fricke se cubrió con hoja de aluminio para evitar el contacto con la luz.
- 2) La muestra tomada para su análisis se mide con pipeta y se lleva en tubo de ensayo (16 x 150 mm) cubierto con hoja de aluminio.
- 3) La lectura de densidad óptica se hizo inmediatamente a la toma de la muestra.
- 4) Inicialmente la solución es ligeramente azul y se decolora después del proceso de irradiación.

#### 2.3.1 DOSIMETRÍA A TEMPERATURA AMBIENTE

La temperatura de la solución irradiada fue de 25°C, por lo que no fue necesario hacer una corrección por efecto de la temperatura en el cálculo de la dosis absorbida.

Se tomaron lecturas de densidad óptica, se efectuó el cálculo de dosis absorbida y se hizo un promedio para establecer el dato de razón de dosis.

La ecuación de cálculo es la número 16 que se ha explicado en la sección 1.8.1 del capítulo anterior.

Ejemplo de cálculo.

Lectura a los 60 minutos.

Densidad óptica: 0,4582

Dosis =  $(6,02 \times 10^{23})(0,4582)(100) / (2160)(1)(1,024)(1 \times 10^3)(0,66)(6,24 \times 10^{13})$

Dosis = 302 960 rad

Razón de dosis: (302 960 rad/h) (1 Gy/100 rad) (1 h /60 min) = 50,5

Razón de dosis: 50,5 Gy/min.

Lectura a los 120 minutos.

Densidad óptica: 0,9310 Razón de dosis: 615 267 rad/2h = 51,2 Gy/min

Lectura a los 180 minutos.

Densidad óptica: 1,3609 Razón de dosis: 899 374 rad/3h = 49,9 Gy/min

Promedio:  $(50,5 + 51,2 + 49,9) / 3 = 50,5$

Razón de dosis: 50,5 Gy/min.

### 2.3.2 DOSIMETRÍA EN EL INTERIOR DEL RECIPIENTE DEWAR

Se colocó un vial de vidrio con solución de Fricke modificada en el interior de un recipiente Dewar con objeto de conocer la razón de dosis para el experimento en el que se ocupó nitrógeno líquido (foto No.8).

## Resultados.

Lectura a los 60 minutos.

Densidad óptica: 0,4428      Razón de dosis: 292 777 rad/h = 48,8 Gy/min

Lectura a los 120 minutos.

Densidad óptica: 0,8176      Razón de dosis: 270 297 rad/h = 45,0 Gy/min

Lectura a los 180 minutos.

Densidad óptica: 1,1841      Razón de dosis: 260 974 rad/h = 42,7 Gy/min

Razón de dosis promedio: 45,5 Gy/min.

### 2.3.3. DOSIMETRÍA EN LAS CONDICIONES DE IRRADIACIÓN CON EL LÍQUIDO REFRIGERANTE

Se prepararon tres viales con solución de Fricke modificada dentro de un vaso de precipitados con líquido refrigerante dynalene HC-50 (como baño externo a los viales) y se tomaron tres lecturas a 25°C para cada tiempo de irradiación.

## Resultados.

Lectura a los 60 minutos.

Densidad óptica = 0,4221      Razón de dosis: 274 000 rad/h = 45,6 Gy/min

Lectura a los 120 minutos.

Densidad óptica = 0,7819      Razón de dosis: 254 100 rad/h = 42,3 Gy/min

Lectura a los 180 minutos.

Densidad óptica = 1,1366      Razón de dosis: 246 200 rad/h = 41,0 Gy/min

Razón de dosis promedio: 43 Gy/min.

### 2.3.4 DOSIMETRÍA EN LA POSICIÓN DONDE SE COLOCÓ EL EQUIPO DE RECIRCULACIÓN CON EL LÍQUIDO REFRIGERANTE

Se determinó la cantidad de radiación que existe en el lugar en el que se colocó el equipo de recirculación de líquido refrigerante (dynamene HC-50). Con base en este dato se preparó la protección con hojas y bloques de plomo. La figura No. 11 muestra la posición (x) en la que se hizo la dosimetría con solución de Fricke modificada, un pasillo a 4 metros fuera del área de irradiación. Se calculó el valor de la dosis promedio con datos de tres lecturas a intervalos de 60 minutos a 25°C.

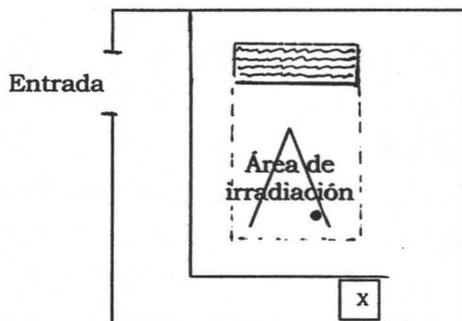


Figura No. 11. Posición en la que se colocó el equipo de recirculación del líquido refrigerante, marcado por la X.

#### Resultados.

Lectura a los 60 minutos.

Densidad óptica = 0,0075      Dosis: 4 800 rad/h = 0,8 Gy/min

Lectura a los 120 minutos.

Densidad óptica = 0,0143      Dosis: 4 600 rad/h = 0,76 Gy/min

Lectura a los 180 minutos.

Densidad óptica = 0,0215      Dosis: 4 560 rad/h = 0,76 Gy/min

Razón de dosis promedio: 0,773 Gy/min.

#### 2.4 PRUEBA DE FUNCIONAMIENTO DEL EQUIPO DE RECIRCULACIÓN

Una de las temperaturas a las que se efectuó la irradiación de las sales ferrosas fue  $-10^{\circ}\text{C}$  y para tal propósito se utilizó un equipo con recirculación de líquido refrigerante con pH alcalino denominado dynalene HC-50.

Este líquido ataca el cobre y la soldadura de estaño-plomo, formando productos de color azul-verdoso. Por esta razón no pudo emplearse un recipiente de cobre que funciona como intercambiador de calor para otros trabajos.

En su lugar se utilizó un recipiente de vidrio con "camisa o chaqueta". En el interior se colocaron dos frascos con las muestras de los sulfatos y por la "camisa" circuló el dynalene HC-50 desde el equipo de recirculación programado a una determinada temperatura.

El sistema quedó aislado dentro de un recipiente de poliestireno expandido (foto No. 4) y el líquido se hizo fluir a través de una manguera de hule látex cubierta con material plástico de tipo esponja y cinta aislante para evitar la ganancia de calor desde el exterior, impidiendo así que eleve su temperatura.

Se hicieron pruebas de funcionamiento del sistema en el área de laboratorio antes de llevar el equipo a la cámara de irradiación en la unidad Gammabeam PT 651 con objeto de hacer los ajustes necesarios, en particular: a) observar la no existencia de fugas o derrames de líquido refrigerante y b) control en la temperatura.

Cuando en el programa del equipo de recirculación se establecen o se fijan  $-12^{\circ}\text{C}$ , en el intercambiador de calor (donde se colocan la muestras) se alcanzan  $-10^{\circ}\text{C}$  que es el objetivo para los fines del experimento.



Foto. No. 4. Preparación del sistema sulfato ferroso sólido para irradiación a baja temperatura. El intercambiador de calor de vidrio queda aislado dentro de un recipiente de poliestireno.

Estas pruebas de funcionamiento fueron necesarias para observar el comportamiento del equipo durante varias horas (cuatro a seis por día, durante una semana) para poder detectar alguna falla y corregir en su momento.

Una vez dentro de la cámara de irradiación (fotos Nos. 5 a 7), el sistema manguera-equipos de recirculación se protegió con hojas de plomo de 3 mm de espesor y pared de bloques de plomo con objeto de impedir al máximo, el efecto de la radiación gamma sobre el líquido y sobre los circuitos electrónicos.

El líquido refrigerante es una solución acuosa de una sal orgánica de potasio y con objeto de saber si la radiación afectó a este producto, se tomó una pequeña muestra y se irradió durante unas horas. Se le hicieron pruebas de densidad, viscosidad y espectro infrarrojo. Los resultados se pueden ver en el anexo C.

## 2. 5 DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS (SALES FERROSAS)

El trabajo se llevó a cabo con cuatro sales diferentes, adquiridas recientemente, porque se decidió no utilizar reactivos del almacén del laboratorio ya que la acción del tiempo provocó un cambio físico en el sulfato ferroso heptahidratado. Ésta sal no se observó como cristales de color azul sino como polvo de color blanco, indicando la presencia de ión férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) debido a la oxidación del ión ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) "in situ" y esto altera de manera significativa la lectura de densidad óptica.

Las sales adquiridas fueron:

- 1) Sulfato ferroso heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) marca Fermont de 98,2% de pureza (material insoluble: 0,008%,  $\text{PO}_4^{3-}$  = 0,008%,  $\text{Cl}^-$  = 0,0008%, precipitado de  $\text{NH}_4\text{OH}$  = 0,03%,  $\text{Cu}$  = 0,0005%,  $\text{Mn}$  = 0,003%,  $\text{Zn}$  = 0,001% y  $\text{Fe}^{3+}$  = 0,08%).

- 2) Sulfato ferroso heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) marca J. T. Baker de 99,2% de pureza (material insoluble = 0,002%,  $\text{PO}_4^{3-}$  = 0,005%,  $\text{Cl}^-$  < 0,0005%, precipitado de  $\text{NH}_4\text{OH}$  = 0,01%,  $\text{Cu}$  = 0,0005%,  $\text{Mn}$  = 0,03%,  $\text{Zn}$  < 0,0005% y  $\text{Fe}^{3+}$  < 0,01%).
- 3) Sulfato ferroso amoniacal hexahidratado ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) marca Fermont de 98,6% de pureza (material insoluble = 0,008%,  $\text{PO}_4^{3-}$  = 0,002%, precipitado de  $\text{NH}_4\text{OH}$  = 0,03%,  $\text{Cu}$  = 0,002%,  $\text{Mn}$  = 0,0003%,  $\text{Zn}$  = 0,002% y  $\text{Fe}^{3+}$  = 0,0006%).
- 4) Cloruro ferroso tetrahidratado ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) marca Fermont de 98,13% de pureza.

Sus propiedades físicas, riesgos a la salud y forma de manejarlas se describen en el anexo B.

### 2.5.1 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE IÓN FÉRRICO ( $\text{Fe}^{3+}$ ) EN SALES FERROSAS

Se prepararon 10 mL de solución de cada sal ferrosa con 0,0552±0,0001 gramos en agua destilada y se hizo una prueba cualitativa de adición de sulfocianuro de potasio en cristales y en solución. Se observó que en el caso de los sulfatos ferrosos heptahidratados, de ambas marcas, apareció una ligera coloración naranja. El sulfato ferroso amoniacal no dio coloración y el cloruro ferroso presentó una coloración ligeramente roja debido a la reacción que da lugar a la formación del complejo de sulfocianuro férrico.



Con base en lo anterior se procedió a hacer una determinación analítica por volumetría para conocer la concentración inicial de ión férrico en la sal nueva sin irradiar.

### Técnica de análisis para determinar iones $\text{Fe}^{2+}$ y $\text{Fe}^{3+}$ mezclados.

- 1) La solución problema se preparó disolviendo 0,05 gramos de la sal en agua destilada y se aforó en un matraz volumétrico de 50 mL.
- 2) Se midió una alícuota de 10 mL y se llevó a un matraz Erlenmeyer de 50 mL.
- 3) Se adicionaron 5 mL de solución de ácido sulfúrico 1:4 y se procedió a titular con solución 0,05N de permanganato de potasio hasta la aparición de una coloración rosa permanente. Ecuación de reacción:  
$$2 \text{KMnO}_4 + 10 \text{FeSO}_4 + 8 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{MnSO}_4 + 5 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 8 \text{H}_2\text{O}$$
(23)
- 4) Luego se adicionaron 10 mL de ácido sulfúrico 1:1 y 0,7 gramos de granalla de cinc, se calentó ligeramente la solución hasta que dejó de dar coloración roja con el sulfocianuro de potasio.
- 5) Se calentó la solución hasta disolución total del metal y se dejó enfriar fuera del contacto del aire.
- 6) Nuevamente se tituló con solución de permanganato de potasio.
- 7) Para efectos de cálculo, el primer volumen consumido de permanganato corresponde al ión ferroso presente en la muestra y la diferencia en los volúmenes corresponde a la sal ferrosa que originalmente contenía ión férrico.

### Resultados.

Disolución problema: 0,0507 gramos de sulfato ferroso heptahidratado marca Fermont en 50 mL.

Primera alícuota: 10 mL de disolución problema

$V_1 = 0,85 \text{ mL}$        $V_2 = 0,85 \text{ mL}$  de  $\text{KMnO}_4$  0,05N       $\Delta V = 0 \text{ mL}$

Segunda alícuota: 10 mL de disolución problema

$V_1 = 0,85 \text{ mL}$        $V_2 = 0,85 \text{ mL}$  de  $\text{KMnO}_4$  0,05N       $\Delta V = 0 \text{ mL}$

Tercera alícuota: 10 mL de disolución problema

$V_1 = 0,80 \text{ mL}$        $V_2 = 0,80 \text{ mL}$  de  $\text{KMnO}_4$  0,05N       $\Delta V = 0 \text{ mL}$

De acuerdo con estos resultados, en la muestra no se detectó la presencia de ión  $\text{Fe}^{3+}$  antes de ser irradiada, sin embargo, en la etiqueta del fabricante se indica que está presente en un 0,08% peso y de los tres tipos de sulfato en estudio, éste es el de mayor contenido en este ión. Se concluyó que la concentración debe ser tan baja que no puede detectarse cuantitativamente por este procedimiento y puede considerarse despreciable para efectos de cálculo.

## 2.6 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

- 1) En frascos de vidrio, limpios y secos, se pesaron  $17,00 \pm 1,5$  gramos de cada sal, se taparon y se llevaron a la cámara de irradiación en la unidad Gammabeam en la posición previamente fijada, en las condiciones de temperatura para cada caso ( $22^\circ\text{C}$ ,  $-196^\circ\text{C}$  y  $-10^\circ\text{C}$ ).
- 2) Se tomaron en un tubo de ensayo cubierto con hoja de aluminio, muestras de  $0,35 \pm 0,1$  gramos de cada sal (sulfato ferroso J.T. Baker y sulfato ferroso Fermont, sulfato ferroso amoniacal Fermont y cloruro ferroso Fermont) a diferentes intervalos de tiempo, dejando el resto del material en la misma posición para continuar con el proceso y aumentar la dosis absorbida.
- 3) De esta cantidad de muestra se pesaron  $0,0552 \pm 0,001$  gramos, se disolvieron en ácido sulfúrico 0,8N y se aforaron en matraz volumétrico de 10 mL para su análisis por espectrofotometría. También se preparó una solución blanco con igual masa de sal no irradiada y ácido sulfúrico 0,8N. Para evitar el contacto con la luz, los matraces aforados se cubren con hoja de aluminio.
- 4) El análisis espectrofotométrico se hizo inmediatamente después de preparar las disoluciones.

- 5) Se registraron los datos de densidad óptica a 304 nanómetros y se procedieron a efectuar los cálculos necesarios y el trazo de las gráficas correspondientes.
- 6) Con objeto de estudiar un poco más el efecto de la temperatura en la respuesta densidad óptica-dosis para el sulfato ferroso amoniacal, se prepararon dos experimentos más, uno a  $-4^{\circ}\text{C}$  y otro a  $40^{\circ}\text{C}$ .
- 7) Los tres primeros procesos (a  $22^{\circ}\text{C}$ , a  $-10^{\circ}\text{C}$  y a  $-196^{\circ}\text{C}$ ) se repitieron el número de veces que fue necesario hasta la confirmación de la reproducibilidad de los datos.
- 8) El proceso de irradiación en cada caso se suspendió hasta el momento de haber alcanzado una dosis absorbida de 270 kGy.

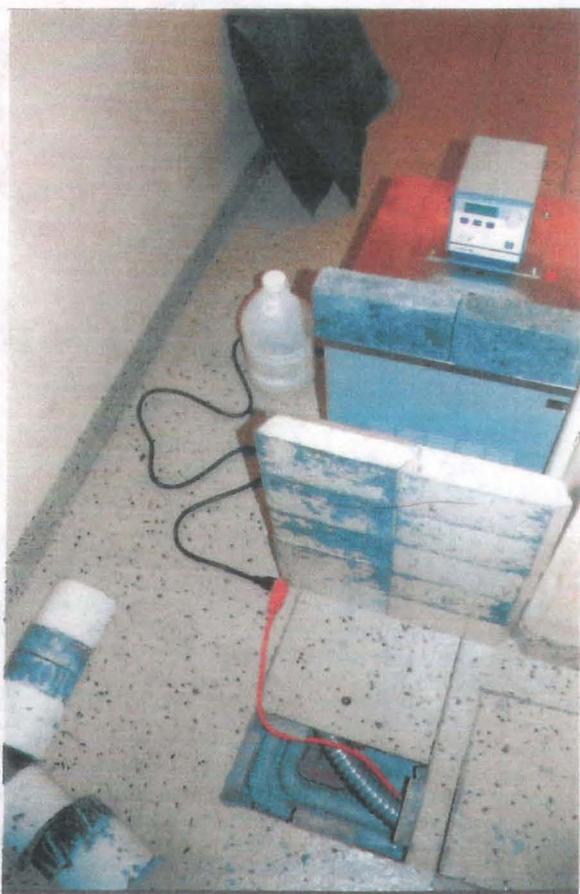


Foto No.5. Equipo de recirculación de líquido refrigerante. Se observan las hojas y bloques de plomo para su protección de la radiación.

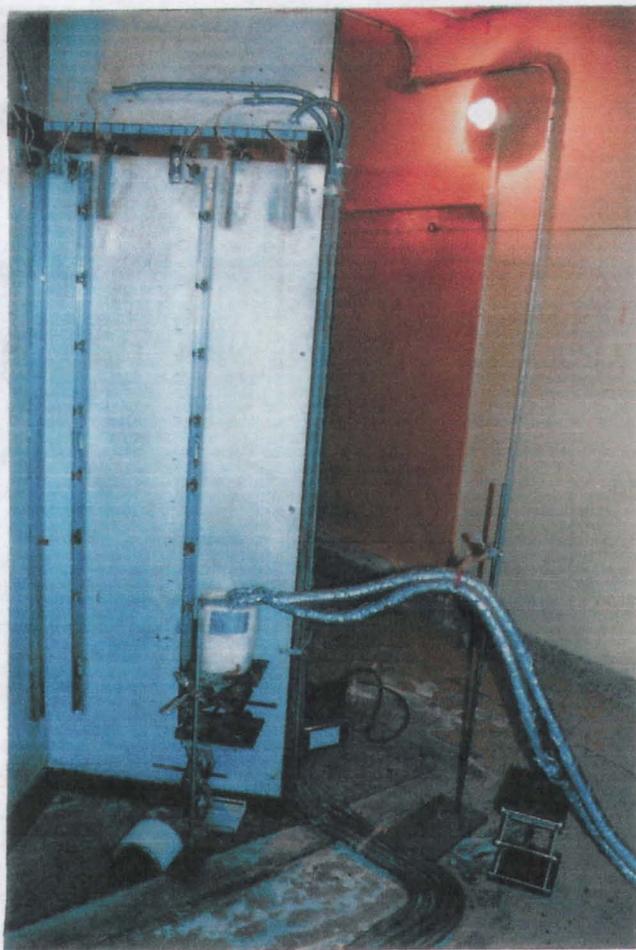


Foto No.6. Montaje en el interior de la cámara para la irradiación a baja temperatura.

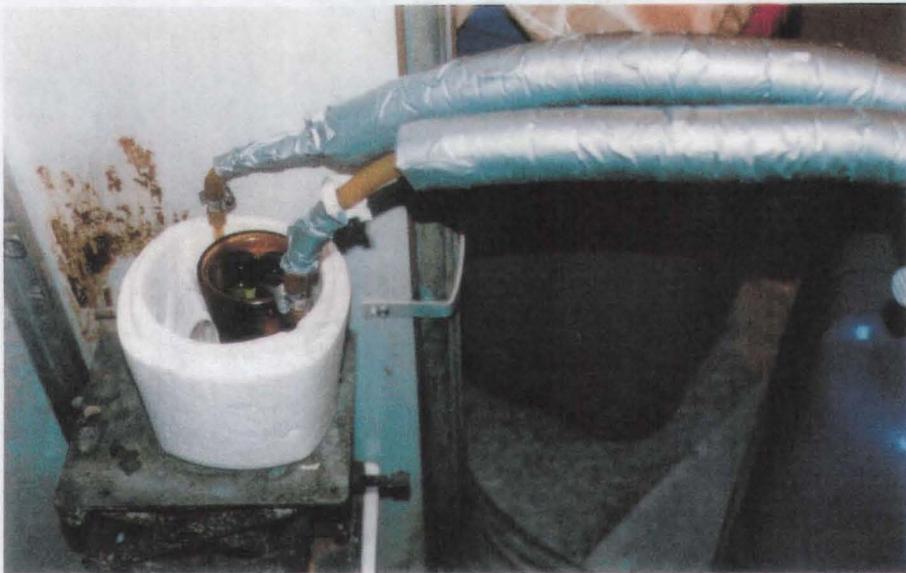


Foto No.7. Las sales ferrosas contenidas en los viales están en el intercambiador de calor por el que fluye el líquido refrigerante.



Foto No.8. Los viales con las sales congeladas están fuera del recipiente Dewar, para tomar una muestra para su análisis.

## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

#### 3.1 OBSERVACIONES EN EL PROCESO DE IRRADIACIÓN DEL SULFATO FERROSO HEPTAHIDRATADO SÓLIDO FERMONT A 295 K Y 77 K.

Cuando se disolvió la muestra de sal irradiada en ácido sulfúrico, se observó el desprendimiento de burbujas de gas ( $H_2$ ).

Esta sal cambió de color conforme aumentó la dosis absorbida, de azul a amarillo, pero una vez irradiada no "guardó" por mucho tiempo la información debida a la radiación porque entre tres y siete días, el valor obtenido para el dato de densidad óptica (nuevamente preparada la solución), cambió significativamente, en unos casos aumentó y en otros disminuyó, comparado con el dato obtenido en la primera vez que se determinó.

Después de una semana la muestra de sal irradiada pierde el color que adquiere y comienza a transformarse en un polvo blanco cuya concentración en ión férrico es alta, de acuerdo con una prueba cualitativa que se hizo con sulfocianuro de potasio. Este polvo blanco también se produjo cuando se calentó la sal entre  $35^{\circ}C$  y  $45^{\circ}C$  por espacio de 5 a 10 minutos. La prueba con sulfocianuro de potasio dejó ver la presencia del ión férrico en alta proporción.

Cada proceso de irradiación se repitió tres veces, sin embargo, los resultados no fueron reproducibles y no se observó la respuesta lineal esperada de densidad óptica-dosis. Por esta razón, se decidió no llevar a cabo el proceso de irradiación a  $-10^{\circ}C$  con esta sal.

#### 3.1.1 RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los resultados experimentales se presentan en las tablas Nos.7 y 8 en correspondencia con las gráficas Nos. 2 y 3.

Tiempo (minutos)	Dosis (kGy)	Densidad Óptica
0	0	0
156	7,88	-0,09
456	23,02	0,28
786	39,69	0,42
1 026	51,81	0,14
1 386	69,99	0,63
1 636	82,62	0,66
1 956	98,78	0,57
2 616	132,11	0,76
2 796	141,19	0,88
3 156	159,38	0,81
3 636	183,62	1,10
3 826	193,21	0,51
4 096	206,85	0,83
4 326	218,46	0,82
4 566	230,58	0,99
4 800	242,40	1,04

Tabla No.7. Datos experimentales para el sulfato ferroso heptahidratado Fermont irradiado a 295 K (22°C) con una razón de dosis de 50,5 Gy/min.

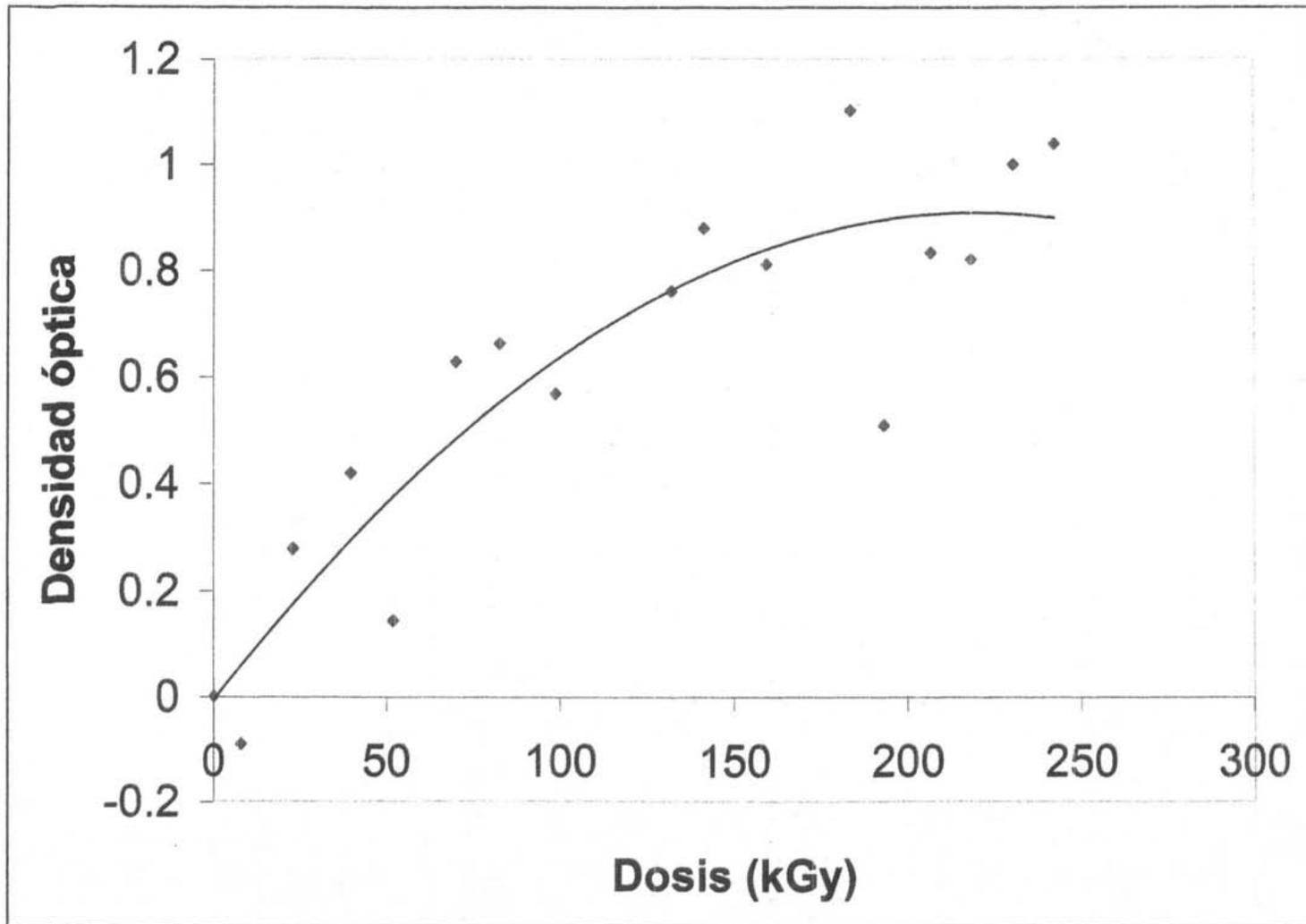
#### CÁLCULO DE LA DOSIS ABSORBIDA

$$\text{Dosis} = (\text{Razón de dosis})(\text{Tiempo})/1000 (=) \text{kGy}$$

#### INTERPRETACIÓN DE LA GRÁFICA No. 2

“Respuesta densidad óptica-dosis para el sulfato ferroso heptahidratado marca Fermont, irradiado a 295 K (22°C)”

No existe una dependencia lineal de la densidad óptica en función de la dosis absorbida. La curva que aparentemente se observa no es reproducible por lo menos en tres ocasiones en las que se llevó a cabo el experimento.



Gráfica No.2. Respuesta densidad óptica-dosis para el sulfato ferroso heptahidratado marca Fermont irradiado a 295 K (22°C)

Tiempo (minutos)	Dosis (kGy)	Densidad Óptica
0	0	0
156	7,09	0,2378
456	20,75	0,4676
786	35,76	0,4711
1026	46,68	0,0589
1386	63,06	0,1996
1636	74,44	0,4011
1956	88,99	0,2784
2616	119,03	0,2006
2796	127,22	0,3592
3156	143,59	0,4504
3636	165,44	0,4622
3826	174,08	0,6556
4096	186,37	0,9125
4326	196,83	0,6148
4566	207,75	0,8621
4800	218,40	0,5100

Tabla No.8. Datos experimentales para el sulfato ferroso heptahidratado Fermont irradiado a 77 K (-196°C) con una razón de dosis de 45,5 Gy/min.

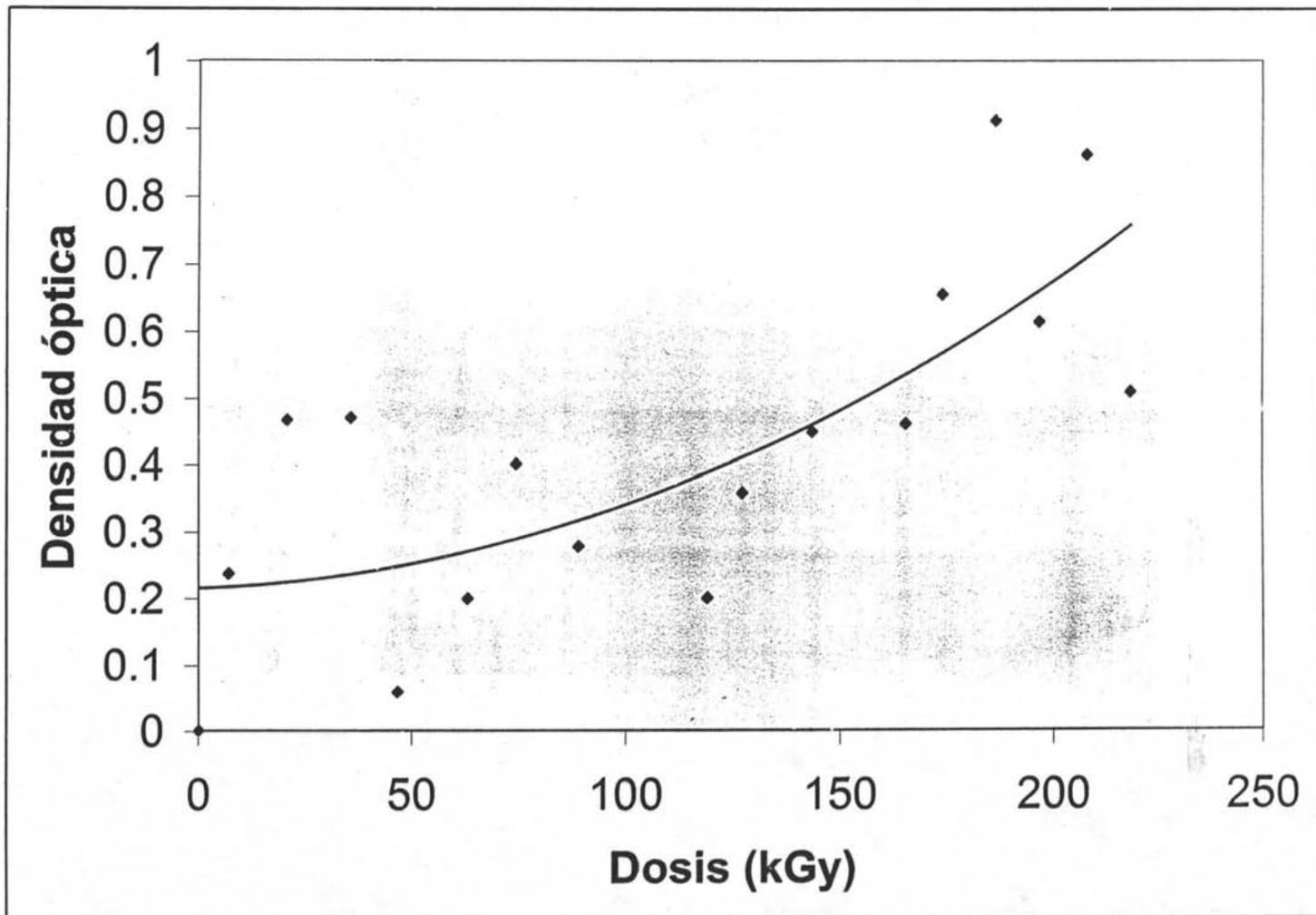
#### CÁLCULO DE LA DOSIS ABSORBIDA

Dosis = (Razón de dosis)(Tiempo)/1000 (=) kGy

#### INTERPRETACIÓN DE LA GRÁFICA No. 3

“Respuesta densidad óptica-dosis para el sulfato ferroso heptahidratado marca Fermont, irradiado a 77 K (-196°C)”

No existe una dependencia lineal de la densidad óptica en función de la dosis absorbida. La curva que aparentemente se observa no es reproducible por lo menos en tres ocasiones en las que se llevó a cabo el experimento.



Gráfica No.3. Respuesta densidad óptica-dosis para el sulfato ferroso heptahidratado marca Fermont irradiado a 77 K (-196°C)

### 3.2 OBSERVACIONES EN EL PROCESO DE IRRADIACIÓN DEL SULFATO FERROSO HEPTAHIDRATADO SÓLIDO J T. BAKER A 295 K, 263 K Y 77 K

Cuando se disolvió la muestra de sal irradiada en ácido sulfúrico, se observó el desprendimiento de burbujas de gas ( $H_2$ ).

De manera similar al sulfato Fermont, esta sal cambió de color conforme aumentó la dosis absorbida, de azul a amarillo, pero una vez irradiada no "guardó" por mucho tiempo la información debida a la radiación porque entre tres y siete días, el valor obtenido para el dato de densidad óptica (nuevamente preparada la solución), cambió significativamente, en unos casos aumentó y en otros disminuyó, comparado con el dato obtenido en la primera vez que se determinó.

Después de una semana la muestra de sal irradiada pierde el color que adquiere y comienza a transformarse en un polvo blanco cuya concentración en ión férrico es alta, de acuerdo con una prueba cualitativa que se hizo con sulfocianuro de potasio.

Con el paso de los meses esta sal comenzó a oxidarse de igual forma que el sulfato ferroso Fermont, en su envase de adquisición, porque se observaron cristales de color café-rojizo. Esto indicó la presencia de sulfato férrico, producido por factores como la luz, la humedad y la temperatura ambiente,

Cada proceso de irradiación se repitió tres veces, sin embargo, los resultados no fueron reproducibles y no se observó la respuesta lineal esperada de densidad óptica-dosis.

#### 3.2.1 RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los resultados experimentales se presentan en las tablas Nos. 9, 10 y 11 en correspondencia con las gráficas Nos. 4, 5 y 6.

Tiempo (minutos)	Dosis (kGy)	Densidad Óptica
0	0	0
156	7,88	0,14
456	23,03	0,18
786	39,69	0,25
1026	51,81	0,14
1386	69,99	0,24
1636	82,62	0,37
1956	98,78	0,30
2616	132,11	0,51
2796	141,19	0,41
3156	159,38	0,49
3636	183,62	0,56
3826	193,21	0,48
4096	206,85	0,57
4326	218,46	0,70
4566	230,58	0,69
4800	242,40	0,79

Tabla No.9. Datos experimentales para el sulfato ferroso heptahidratado J. T. Baker irradiado a 295 K (22°C) con una razón de dosis de 50,5 Gy/min.

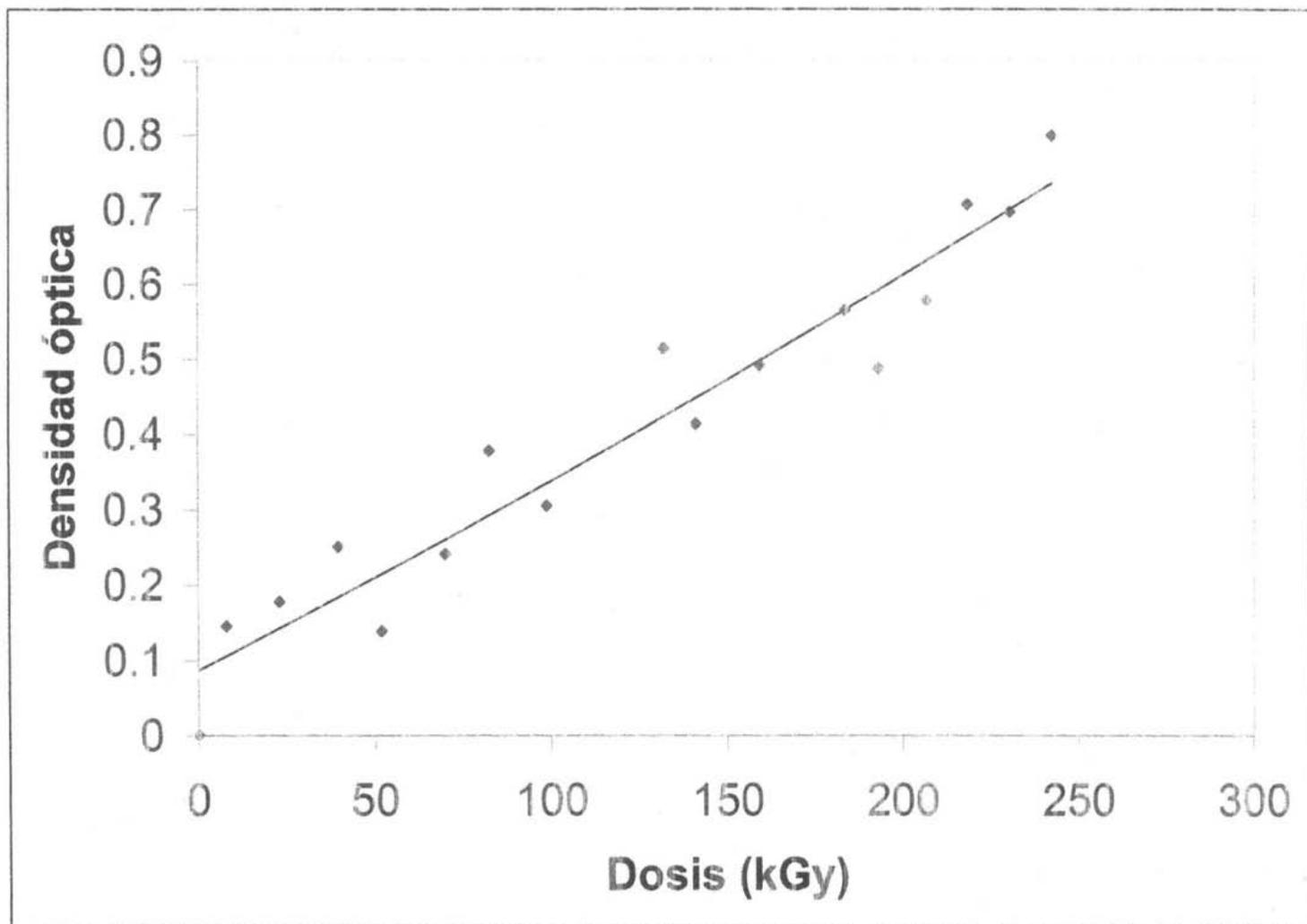
#### CÁLCULO DE LA DOSIS ABSORBIDA

$$\text{Dosis} = (\text{Razón de dosis})(\text{Tiempo})/1000 (=) \text{kGy}$$

#### INTERPRETACIÓN DE LA GRÁFICA No. 4

“Respuesta densidad óptica-dosis para el sulfato ferroso heptahidratado marca J.T. Baker, irradiado a 295 K (22°C)”

No existe una dependencia lineal de la densidad óptica en función de la dosis absorbida, con origen en la intersección de los ejes. La ecuación de la curva es de segundo orden pero no es reproducible por lo menos en tres ocasiones en las que se llevó a cabo el experimento.



Gráfica No.4. Respuesta densidad óptica-dosis para el sulfato ferroso heptahidratado marca J. T. Baker irradiado a 295 K (22°C). Ecuación de la curva:  $1 \times 10^{-6}x^2 + 0,0024x + 0,0868$

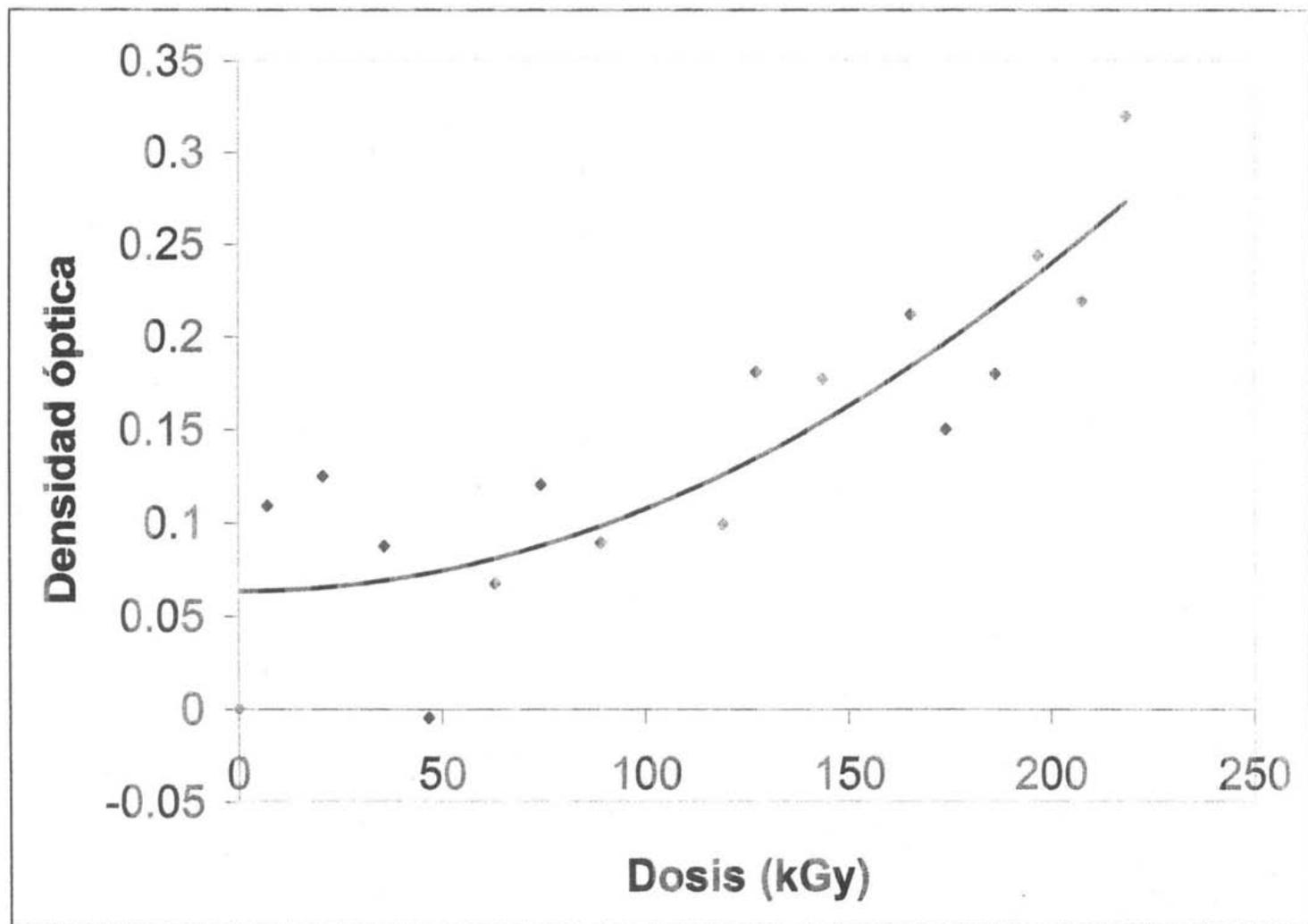
Tiempo (minutos)	Dosis (kGy)	Densidad Óptica
0	0	0
156	7,09	0,11
456	20,75	0,12
786	35,76	0,08
1026	46,68	0,00
1386	63,06	0,07
1636	74,44	0,12
1956	88,99	0,09
2616	119,03	0,10
2796	127,22	0,18
3156	143,59	0,17
3636	165,44	0,21
3826	174,08	0,15
4096	186,37	0,18
4326	196,83	0,24
4566	207,75	0,22
4800	218,40	0,32

Tabla No.10. Datos experimentales para el sulfato ferroso heptahidratado J.T. Baker irradiado a 77 K (-196°C) con una razón de dosis de 45,5 Gy/min.

#### INTERPRETACIÓN DE LA GRÁFICA No. 5

“Respuesta densidad óptica-dosis para el sulfato ferroso heptahidratado marca J. T. Baker, irradiado a 77 K (-196°C)”

No existe una dependencia lineal de la densidad óptica en función de la dosis absorbida, con origen en la intersección de los ejes. La ecuación de la curva es de segundo orden pero no es reproducible por lo menos en tres ocasiones en las que se llevó a cabo el experimento.



Gráfica No.5. Respuesta densidad óptica-dosis para el sulfato ferroso heptahidratado marca J. T. Baker irradiado a 77 K (-196°C). Ecuación de la curva:  $Y = 4 \times 10^{-6} X^2 + 4 \times 10^{-6} X + 0.0634$

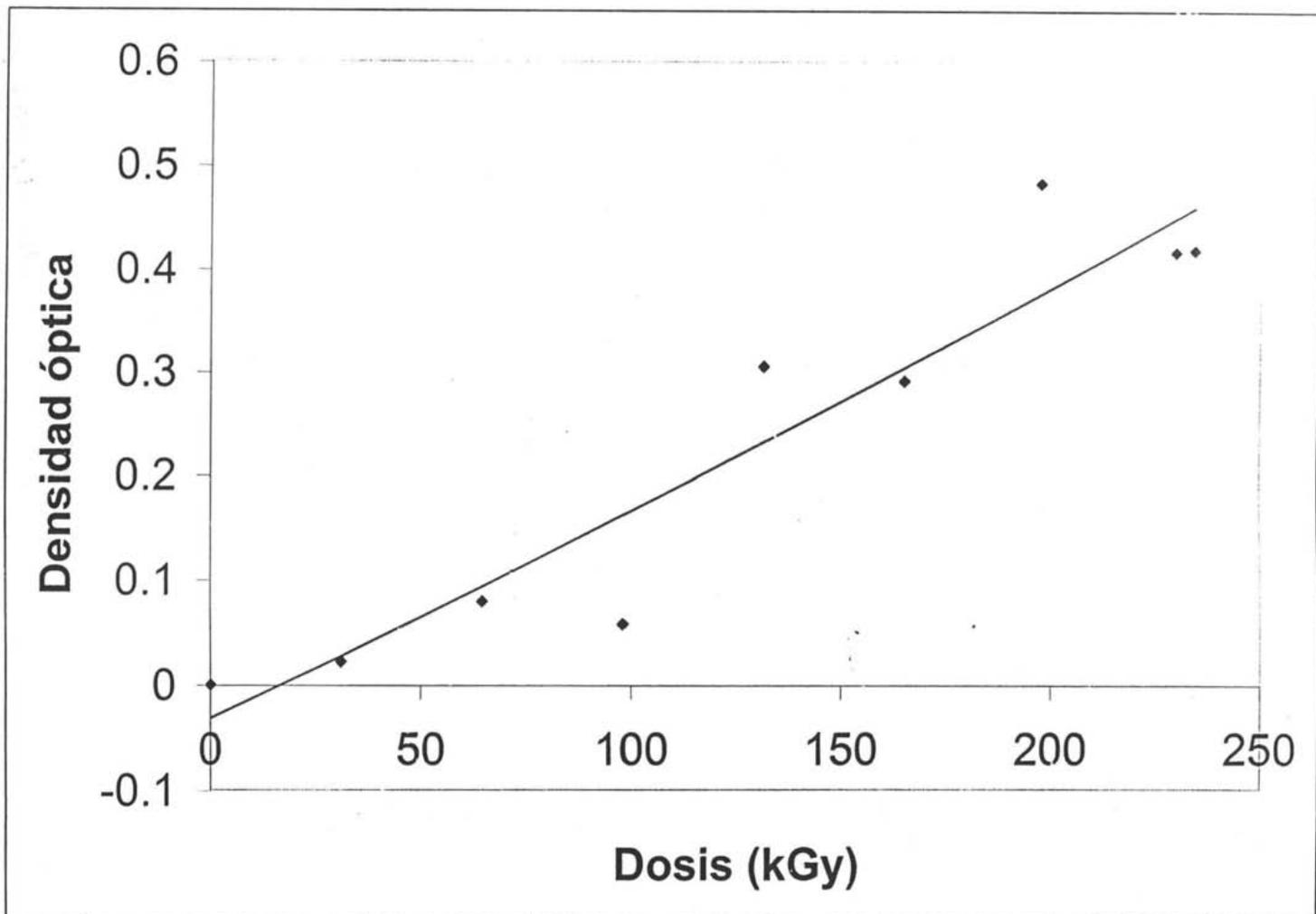
Tiempo (minutos)	Dosis absorbida (kGy)	Densidad óptica
0	0	0
720	30,96	0,02
1500	64,50	0,08
2280	98,04	0,06
3060	131,58	0,30
3840	165,12	0,29
4590	197,36	0,48
5340	229,62	0,42
5445	234,13	0,42

Tabla No. 11. Datos experimentales para el sulfato ferroso heptahidratado J. T. Baker irradiado a 263 K (-10°C) con una razón de dosis de 43 Gy/min.

#### INTERPRETACIÓN DE LA GRÁFICA No. 6

No se observa una respuesta lineal de densidad óptica-dosis.

Los puntos no tienen origen en la intersección de los ejes y el modelo matemático que se asocia a la curva trazada es el de una ecuación de segundo grado.



Gráfica No. 6. Respuesta densidad óptica-dosis para el sulfato ferroso heptahidratado marca J. T. Baker irradiado a 263 K (-10°C). Ecuación de la curva:  $Y = 9 \times 10^{-7} X^2 + 0,0019X - 0,0314$

### 3.3 OBSERVACIONES EN EL PROCESO DE IRRADIACIÓN DEL SULFATO FERROSO AMONIACAL FERMONT A 295 K, 263 K y 77 K

Las fotografías Nos. 3 a 8 ilustran en forma general el montaje experimental para los procesos de irradiación de esta sal a diferentes temperaturas. Cuando se disolvió la muestra de sal irradiada en ácido sulfúrico, se observó el desprendimiento de burbujas de gas ( $H_2$ ).

Inicialmente la sal tiene un color azul pero cambió gradualmente a verde, amarillo y naranja conforme se incrementó la dosis absorbida (foto No.9).

Cada muestra de sal irradiada conservó la información debida a la radiación porque entre siete y diez días después de haber hecho la primera lectura de densidad óptica, una solución preparada con la sal a ese tiempo, registró prácticamente el mismo valor, con variaciones en el orden de las milésimas, por comparación con el dato inicial.

Asimismo, las muestras de sal no perdieron el color adquirido, aún después de dos o tres meses de haber sido irradiadas.

Los procesos de irradiación se repitieron tres veces y en todos los casos se obtuvieron resultados reproducibles, con la respuesta lineal esperada de densidad óptica-dosis.

La irradiación a temperatura de  $-196^{\circ}C$  se hizo colocando los viales con las muestras en el interior de un recipiente Dewar con nitrógeno líquido. Fue necesario cambiar este elemento cada cuatro horas con el fin de evitar la formación de óxidos de nitrógeno, (gases de color azul) con carácter explosivo.

El equipo con recirculación de líquido de transferencia de calor para el proceso a  $-10^{\circ}C$  se instaló en la unidad de irradiación y permaneció trabajando por espacio de 12 a 14 horas durante varias noches. De esta forma el efecto de la radiación gamma hacia las muestras a baja temperatura fue continuo para permitir el incremento en la dosis absorbida.

Para establecer otras líneas de respuesta densidad óptica-dosis y observar el efecto de la temperatura en el proceso de oxidación del ión ferroso en el sulfato amoniacal, se llevaron a cabo dos experimentos más, uno a  $-4^{\circ}\text{C}$  y otro a  $40^{\circ}\text{C}$  con el equipo de recirculación de líquido de transferencia de calor (dynalene HC-50).

Se compararon lecturas de densidad óptica entre una solución de Fricke modificada (preparada con sulfato ferroso amoniacal) y cada una de las sales sólidas a tiempos cortos de irradiación (0-12 minutos) a temperatura ambiente. Los resultados se discuten en el anexo D.

Algunas propiedades físicas cambiaron para una solución preparada con sulfato ferroso amoniacal después de haber sido irradiado, como la densidad y el pH. Los resultados se reportan en el anexo E.

Se calculó la energía de activación con dos datos de temperatura y la respuesta lineal obtenida para  $[\text{Fe}^{3+}]$  versus dosis. La secuencia de cálculo se presenta en el anexo F.

Con base en el hecho de que el ión férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) tiene electrones con espín desapareado, se efectuó un estudio de RPE en el Instituto de Química para observar el incremento en la concentración del ión formado por efecto de la radiación. Los resultados se muestran en el anexo G.

A diferencia de los sulfatos ferrosos heptahidratados de ambas marcas, al paso de ocho meses, el sulfato ferroso amoniacal en su envase de adquisición no formó cristales de color café-rojizo. Esto indica que no se oxidó el ión ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) en cantidad apreciable. En otras palabras, esta sal es muy estable como compuesto.

### 3.3.1 RESULTADOS

Los resultados experimentales se presentan en las tablas Nos.12 a 18 en correspondencia con las gráficas Nos. 7 a 18.



Foto No.9. Sulfato ferroso amoniacal hexahidratado sólido, irradiado a  $-10^{\circ}\text{C}$ . De izquierda a derecha el color se relaciona con los siguientes datos de dosis absorbida: 0 kGy, 35,5 kGy, 70,9 kGy, 144,7 kGy, 286,6 kGy y 546 kGy. Se observa que la gama de colores coincide con el orden del espectro de la luz visible.

Para la elaboración de las tablas y construcción de las gráficas, se ha considerado lo siguiente:

1) La dosis absorbida es el producto obtenido de multiplicar la razón de dosis (Gy/min) por el tiempo (en minutos) y al dividir por mil, el dato se transforma en kilo gray (kGy).  $Dosis = (Gy/min) \cdot (min) (=) Gy$  (24)

2) La concentración molar de ión férrico  $[Fe^{3+}]$  se obtiene a partir de la ecuación de la ley de Lambert y Beer, en la siguiente forma:

$$[Fe^{3+}] = (D.O.) / (l)(\epsilon) = D.O./2160 (=) mol/L \quad (25)$$

Tiempo (minutos)	Dosis (kGy)	Densidad Óptica:	$[Fe^{3+}] \cdot 10^4$ (mol/L)
0	0	0	0
156	7,88	0,03	0,14
456	23,03	0,09	0,44
786	39,69	0,12	0,54
1026	51,81	0,12	0,54
1386	69,99	0,19	0,93
1636	82,62	0,18	0,85
1956	98,78	0,25	1,15
2616	132,11	0,31	1,43
2796	141,19	0,33	1,56
3156	159,38	0,35	1,62
3636	183,62	0,43	2,00
3826	193,21	0,41	1,90
4096	206,85	0,45	2,07
4326	218,46	0,46	2,12
4566	230,58	0,46	2,12
4800	242,40	0,49	2,28

Tabla No. 12. Datos experimentales para el sulfato ferroso amoniacal irradiado a 295 K (22°C) con una razón de dosis de 50,5 Gy/min.

#### INTERPRETACIÓN DE LAS GRÁFICAS Nos. 7 a 15

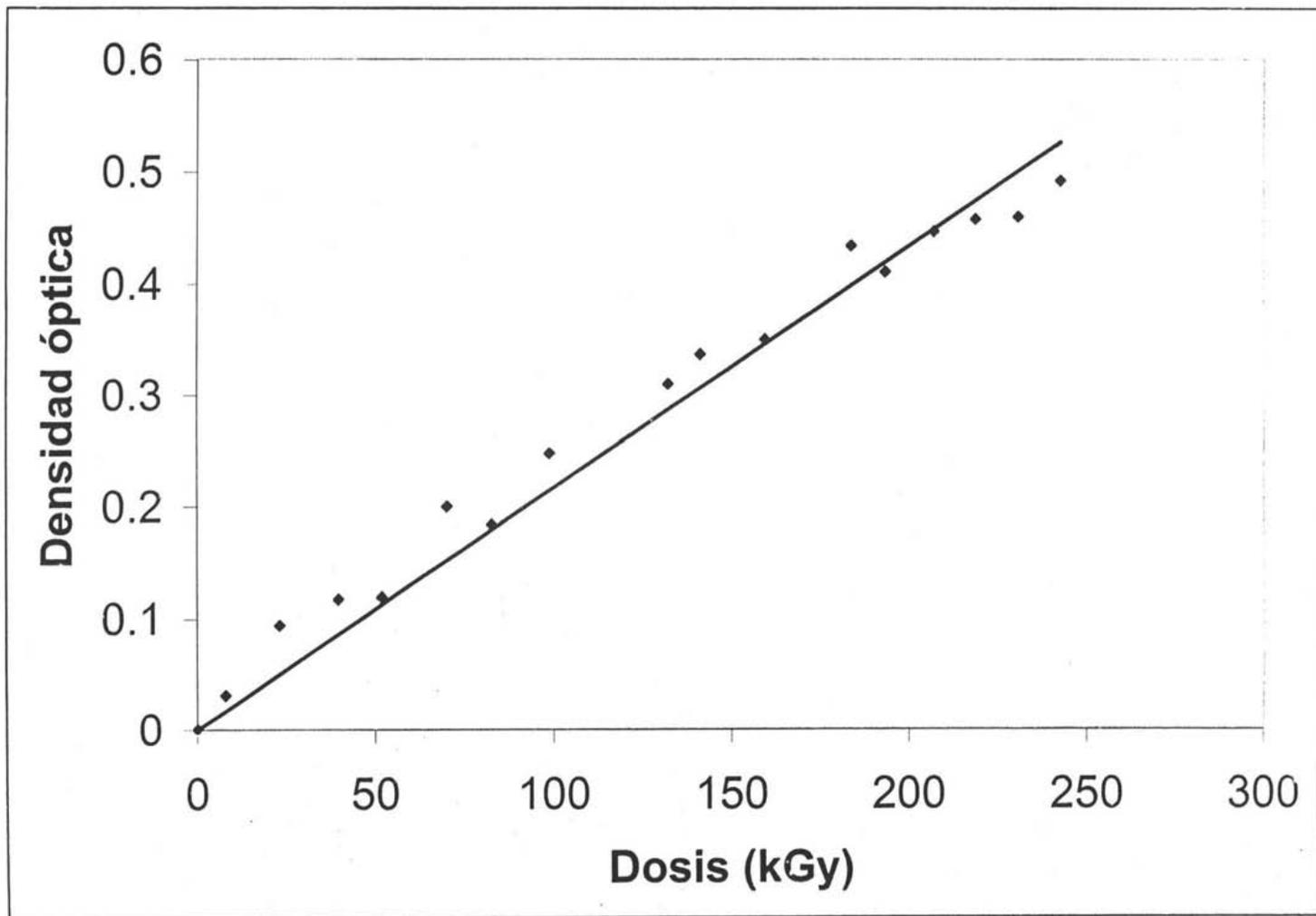
Se observa una respuesta lineal de densidad óptica vs. dosis a cada temperatura. El coeficiente de relación  $R^2$  es 0,973 a 22°C, 0,997 a -10°C y 0,995 a -196°C.

Tiempo (minutos)	Dosis (kGy)	Densidad óptica	[Fe <sup>3+</sup> ]•10 <sup>4</sup> (mol/L)
0	0	0	0
720	30,96	0,08	0,35
1500	64,50	0,15	0,68
2280	98,04	0,20	0,92
3060	131,58	0,26	1,20
3840	165,12	0,34	1,56
4590	197,36	0,39	1,81
5340	229,62	0,45	2,11
5445	234,13	0,46	2,12
6300	270,90	0,53	2,46

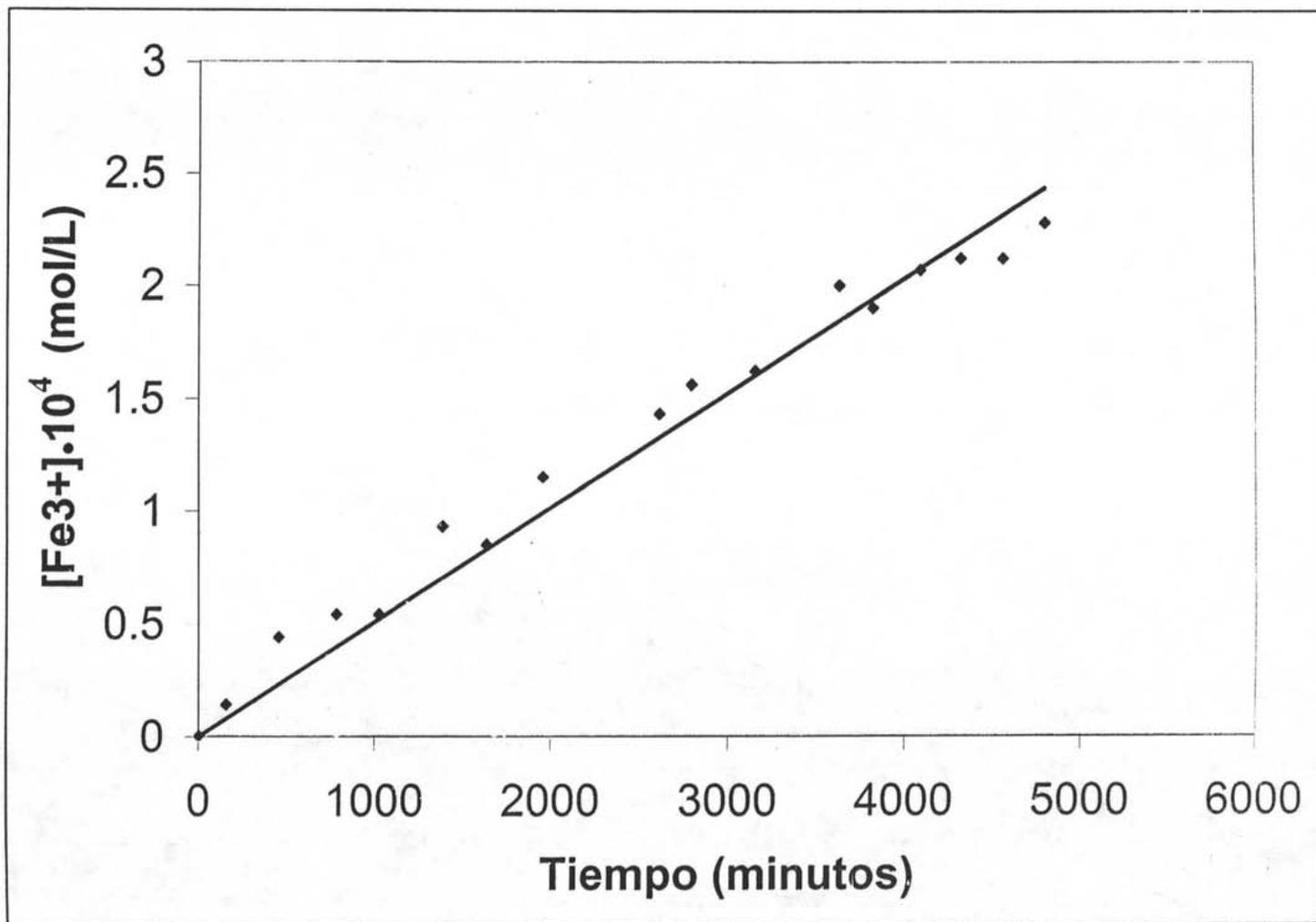
Tabla No. 13. Datos experimentales para el sulfato ferroso amoniacal irradiado a 263 K (-10°C) con una razón de dosis de 43 Gy/min.

Tiempo (minutos)	Dosis (kGy)	Densidad Óptica	[Fe <sup>3+</sup> ]•10 <sup>4</sup> (mol/L)
0	0	0	0
156	7,09	0,01	0,05
456	20,75	0,04	0,20
786	35,76	0,07	0,34
1026	46,68	0,08	0,37
1386	63,06	0,13	0,58
1636	74,44	0,13	0,58
1956	88,99	0,16	0,75
2616	119,03	0,19	0,92
2796	127,22	0,25	1,15
3156	143,59	0,26	1,21
3636	165,44	0,30	1,38
3826	174,08	0,31	1,43
4096	186,37	0,34	1,58
4326	196,83	0,37	1,71
4566	207,75	0,37	1,71
4800	218,40	0,39	1,81

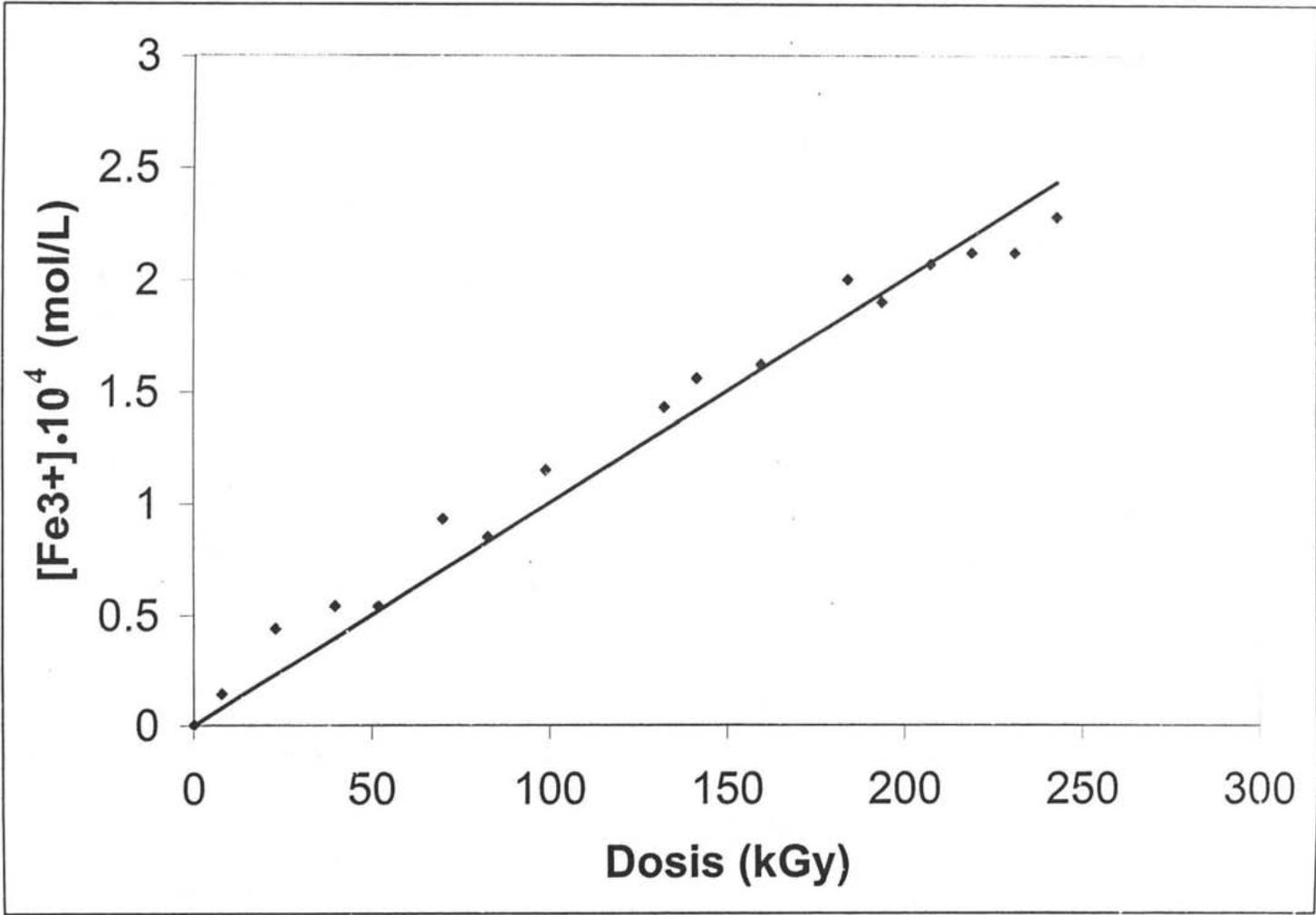
Tabla No. 14. Datos experimentales para el sulfato ferroso amoniacal irradiado a 77 K (-196°C) con una razón de dosis de 45,5 Gy/min



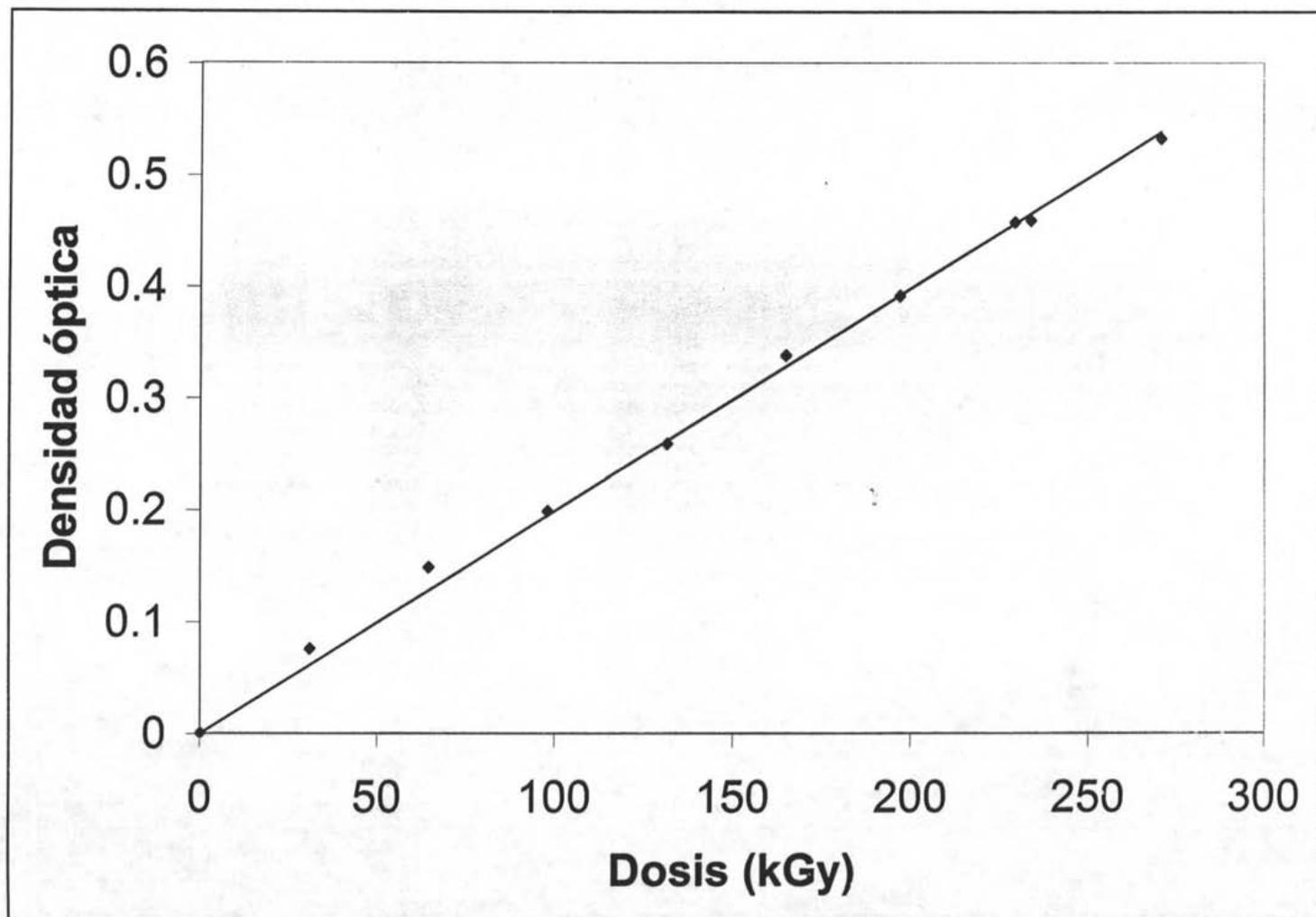
Gráfica No. 7. Respuesta densidad óptica-dosis para el sulfato ferroso amoniacal hexahidratado marca Fermont irradiado a 295 K (22°C). Ecuación de la recta:  $Y = 0,0022 X$



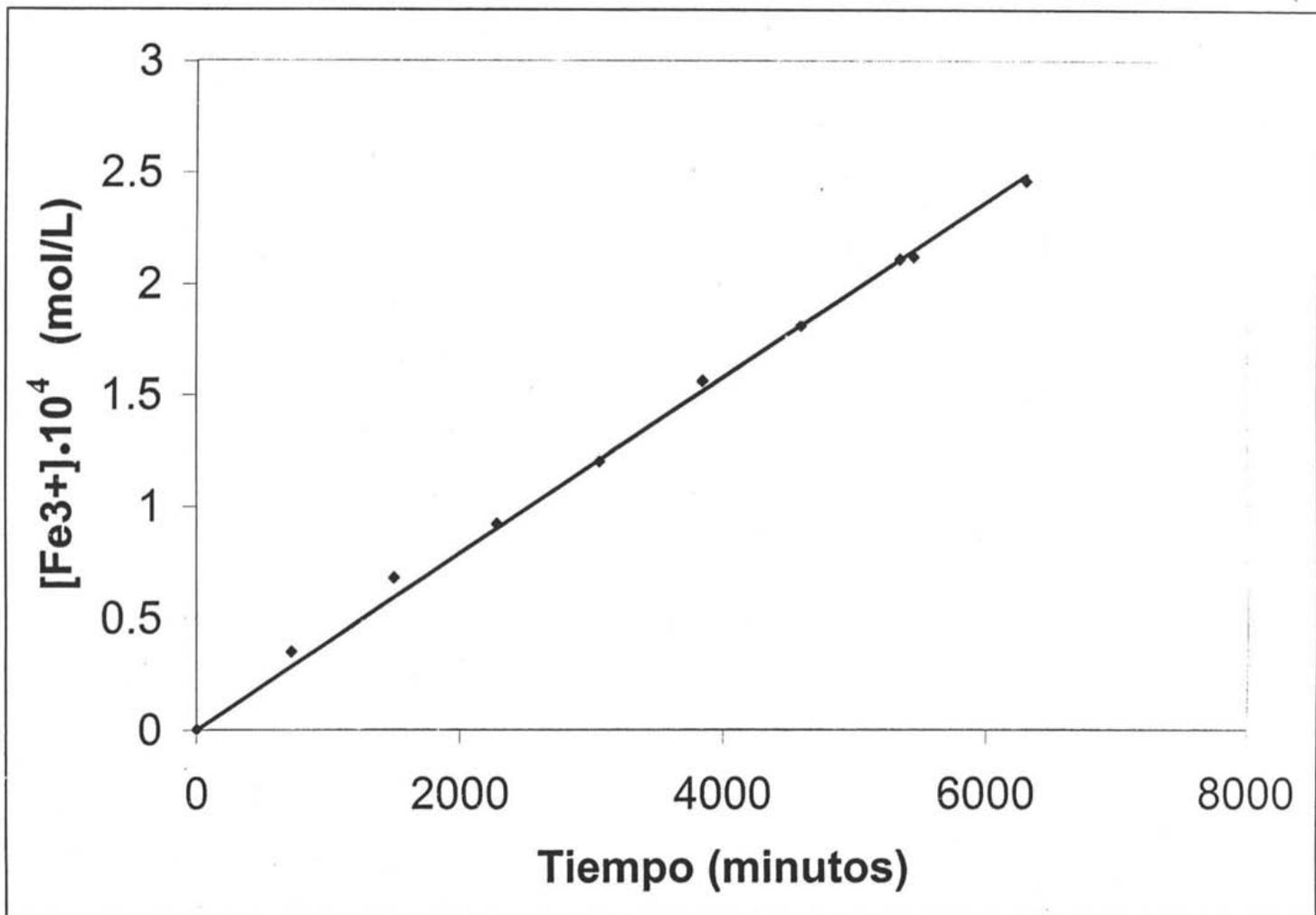
Gráfica No.8. Concentración molar de ión  $Fe^{3+}$  vs. tiempo para el sulfato ferroso amoniacal hexahidratado marca Fermont, irradiado a 295 K (22°C)



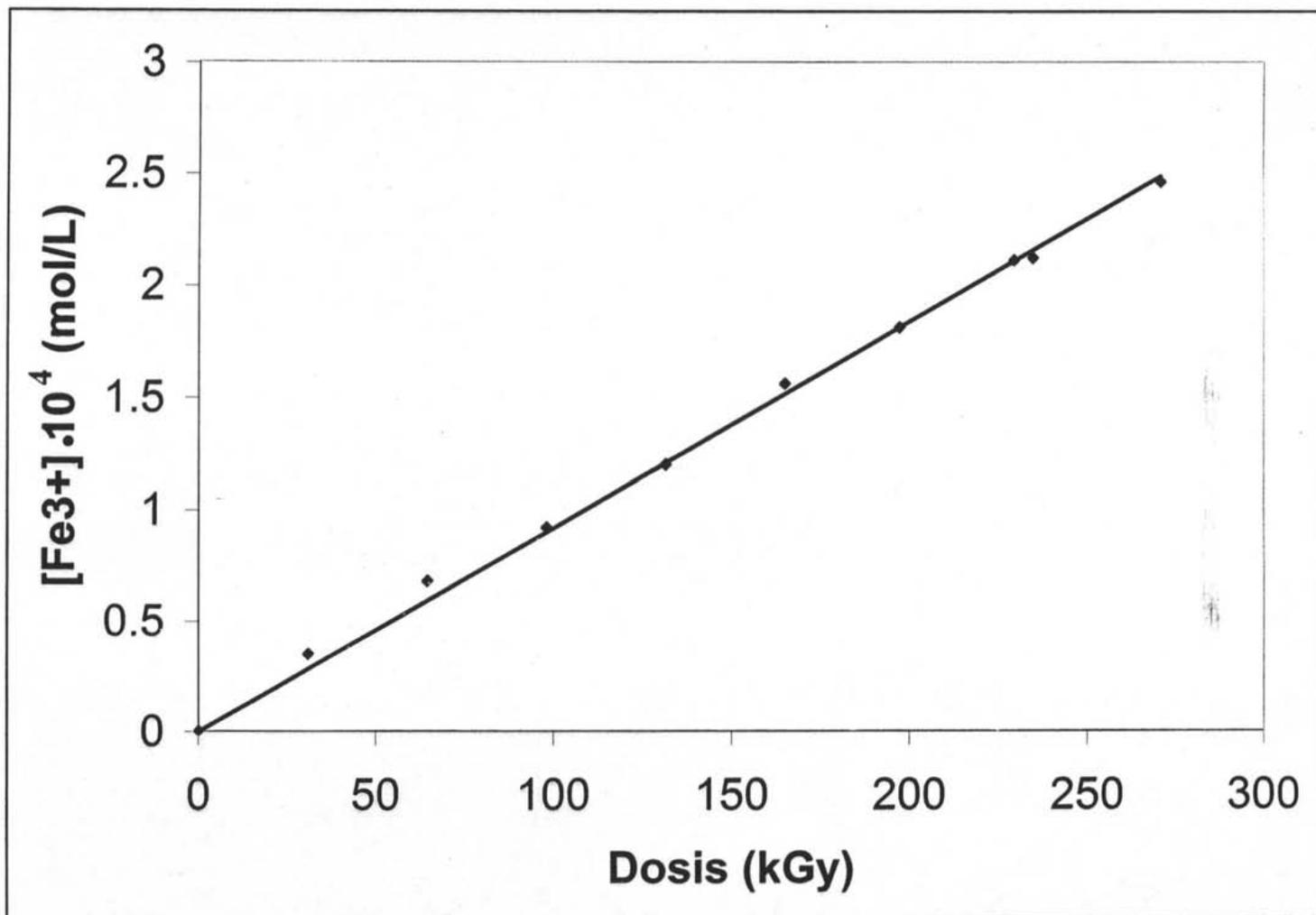
Gráfica No.9. Concentración molar de ión Fe<sup>3+</sup> vs. dosis para el sulfato ferroso amoniacal hexahidratado marca Fermont, irradiado a 295 K (22°C)



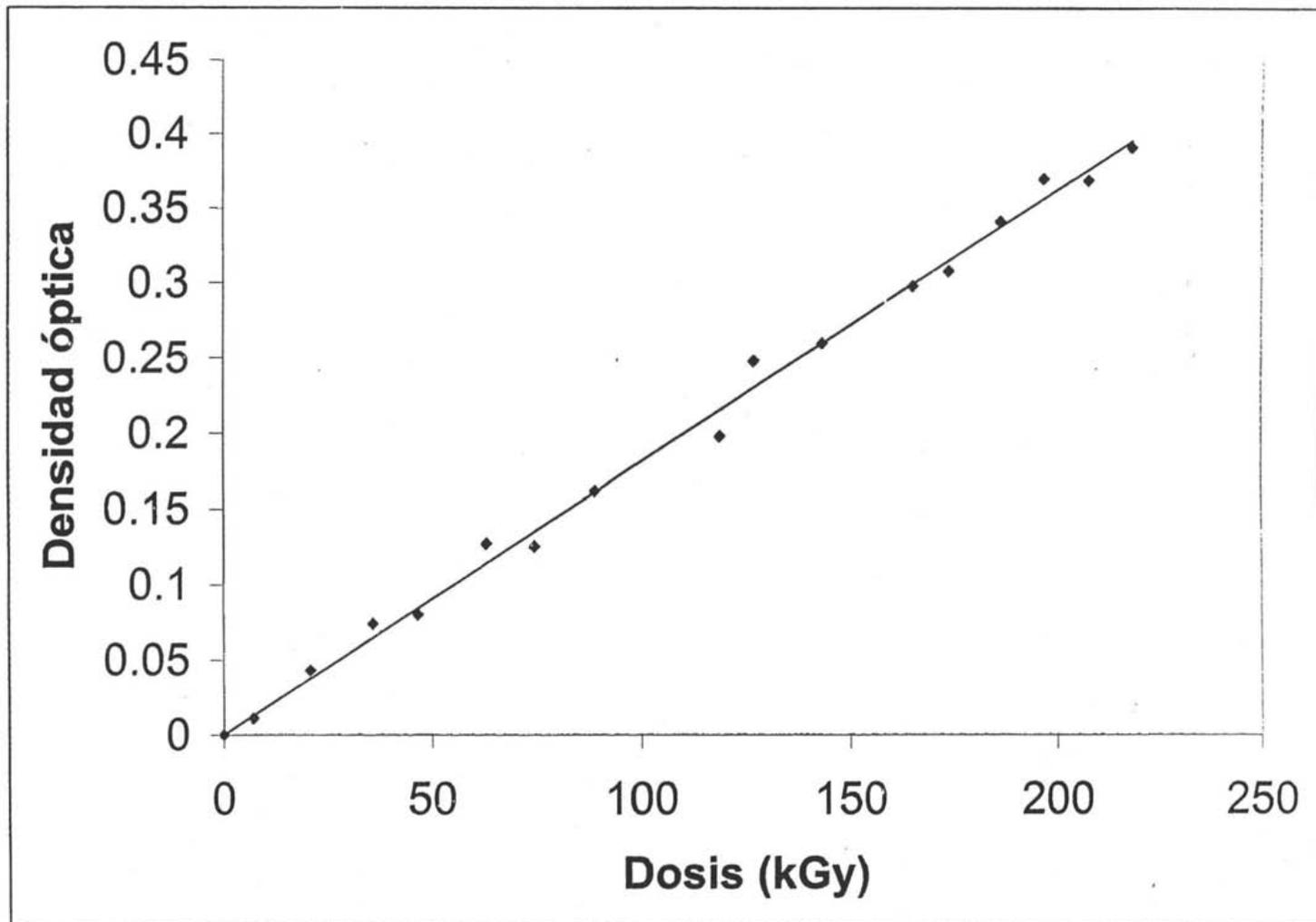
Gráfica No. 10. Respuesta densidad óptica-dosis para el sulfato ferroso amoniacal hexahidratado marca Fermont irradiado a 263 K (-10°C). Ecuación de la recta:  $Y = 0,002 X$



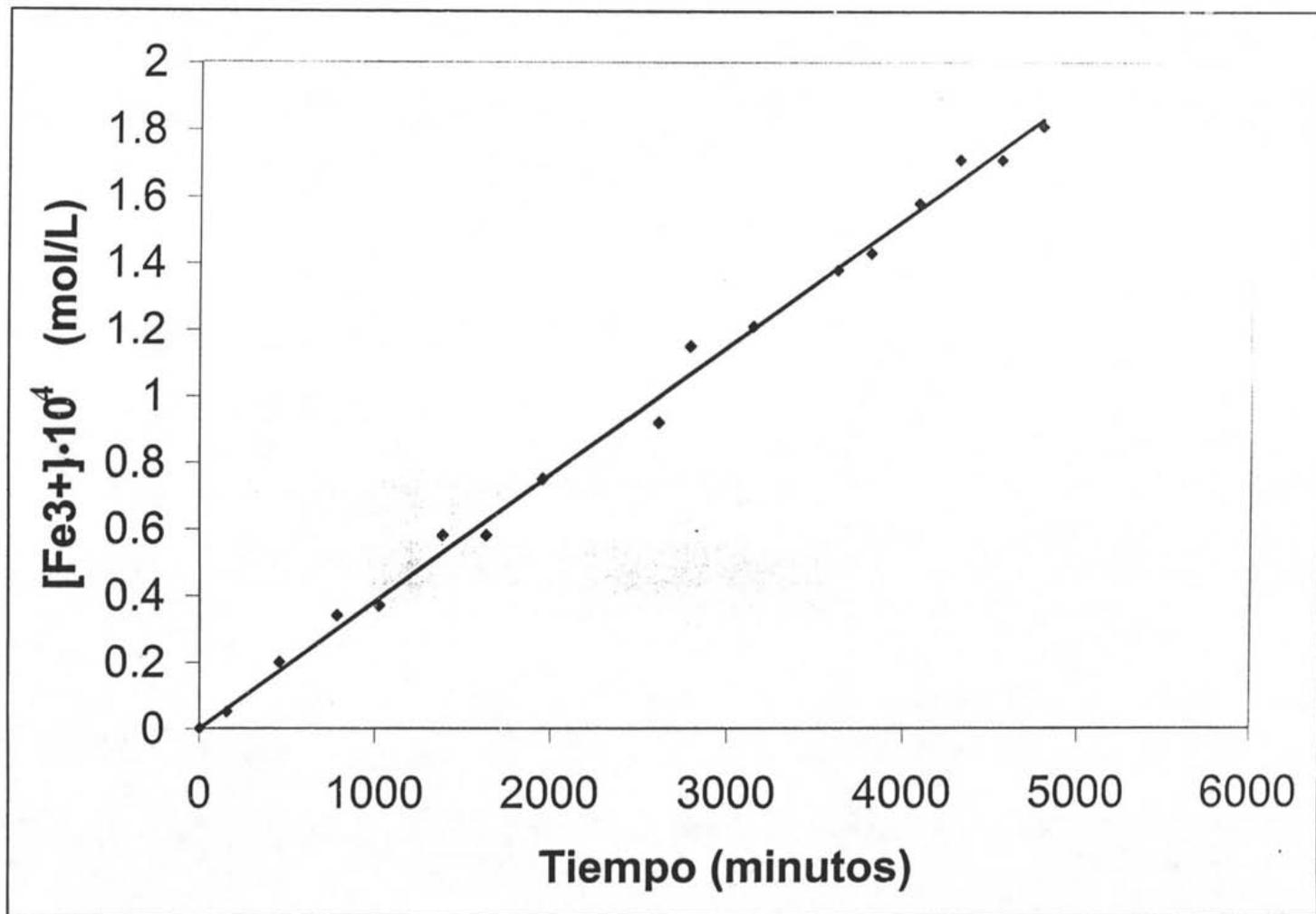
Gráfica No.11. Concentración molar de ion  $\text{Fe}^{3+}$  vs. tiempo para el sulfato ferroso amoniacal hexahidratado marca Fermont, irradiado a  $263\text{ K}$  ( $-10^\circ\text{C}$ )



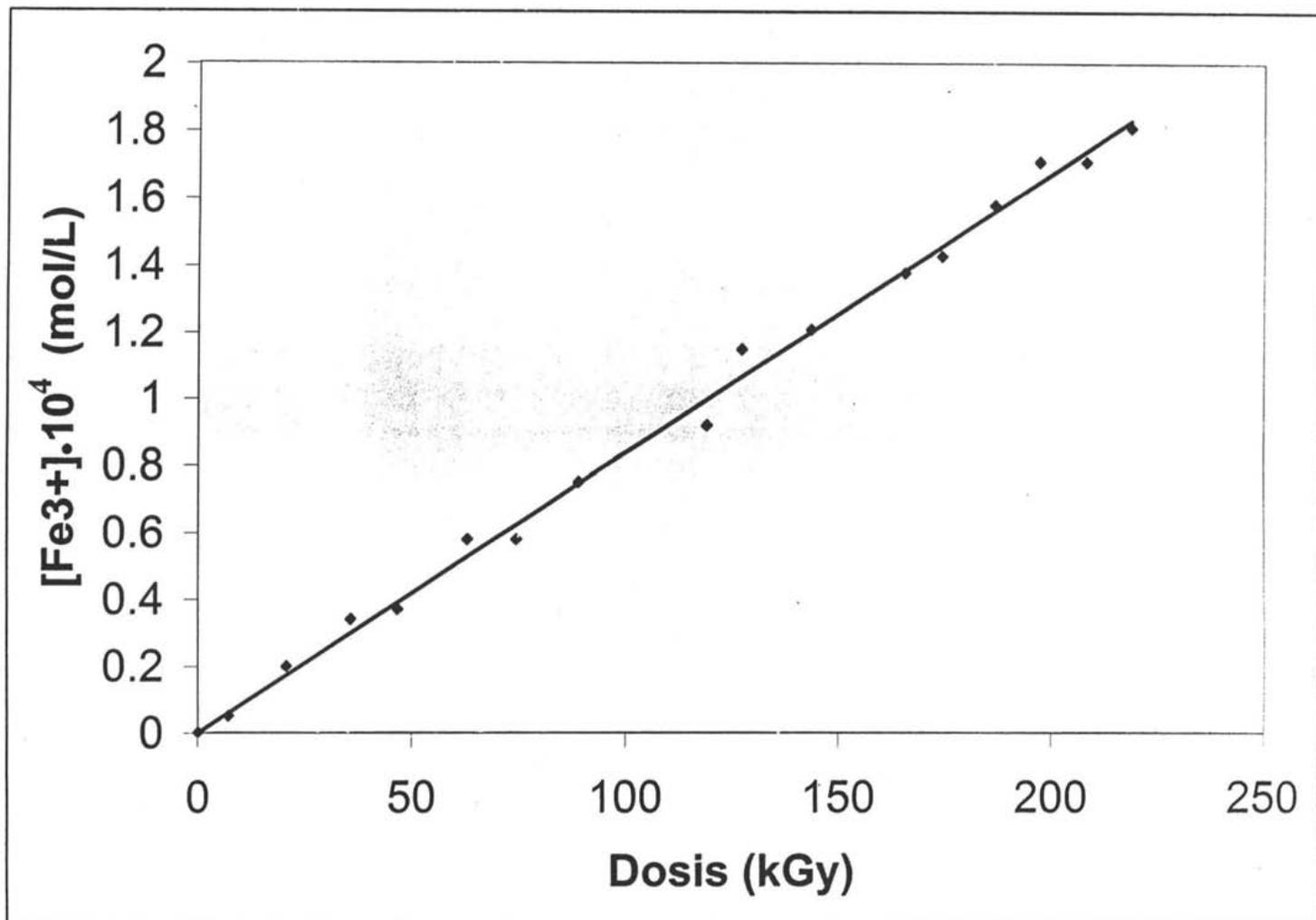
Gráfica No.12. Concentración molar de ión  $\text{Fe}^{3+}$  vs. dosis para el sulfato ferroso amoniacal hexahidratado marca Fermont, irradiado a 263 K (-10°C)



Gráfica No.13. Respuesta densidad óptica-dosis para el sulfato ferroso amoniacal hexahidratado marca Fermont irradiado a 77 K (-196°C). Ecuación de la recta:  $Y = 0,0018 X$



Gráfica No.14. Concentración molar de ión  $\text{Fe}^{3+}$  vs. tiempo para el sulfato ferroso amoniacal hexahidratado marca Fermont, irradiado a  $77\text{ K}$  ( $-196^\circ\text{C}$ )



Gráfica No.15. Concentración molar de ión Fe<sup>3+</sup> vs. dosis para el sulfato ferroso amoniacal hexahidratado marca Fermont, irradiado a 77 K (-196°C)

Tiempo (minutos)	Dosis absorbida (kGy)	Densidad óptica
0	0	0
780	33,54	0,07
1560	67,08	0,13
2340	100,6	0,20

Tabla No.15. Respuesta densidad óptica vs. dosis para el sulfato ferroso amoniacal Fermont irradiado a  $-4^{\circ}\text{C}$ . Razón de dosis: 43 Gy/min.

#### INTERPRETACIÓN DE LA GRÁFICA No. 16

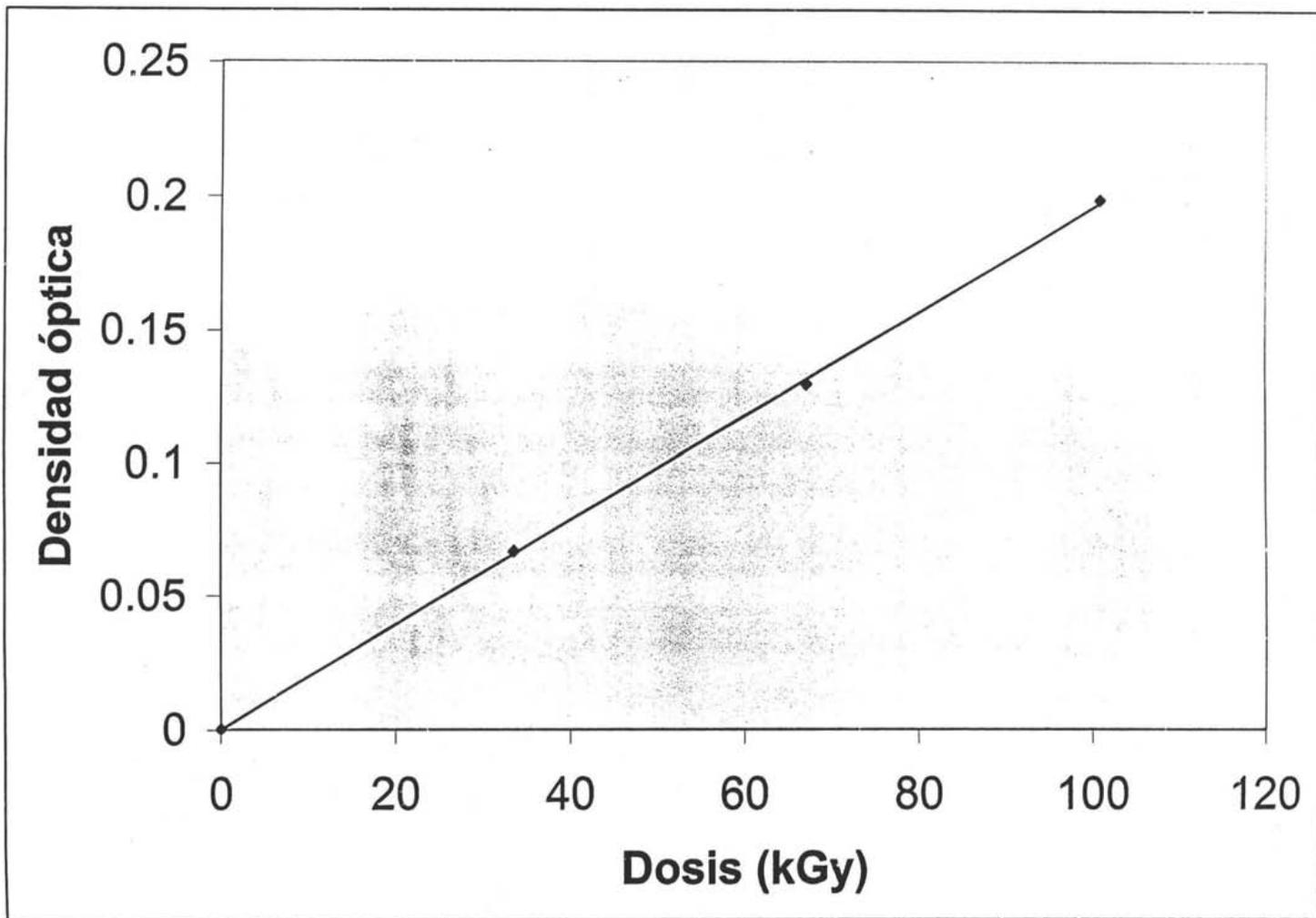
Se observa una respuesta lineal de densidad óptica vs. dosis cuando la sal se irradia a  $-4^{\circ}\text{C}$  y la pendiente de la recta es la misma que se obtuvo para el proceso de irradiación a 263 K ( $-10^{\circ}\text{C}$ ).

Tiempo (minutos)	Dosis absorbida (kGy)	Densidad óptica
0	0	0
840	36,12	0,12
1680	72,24	0,16
2250	108,36	0,22

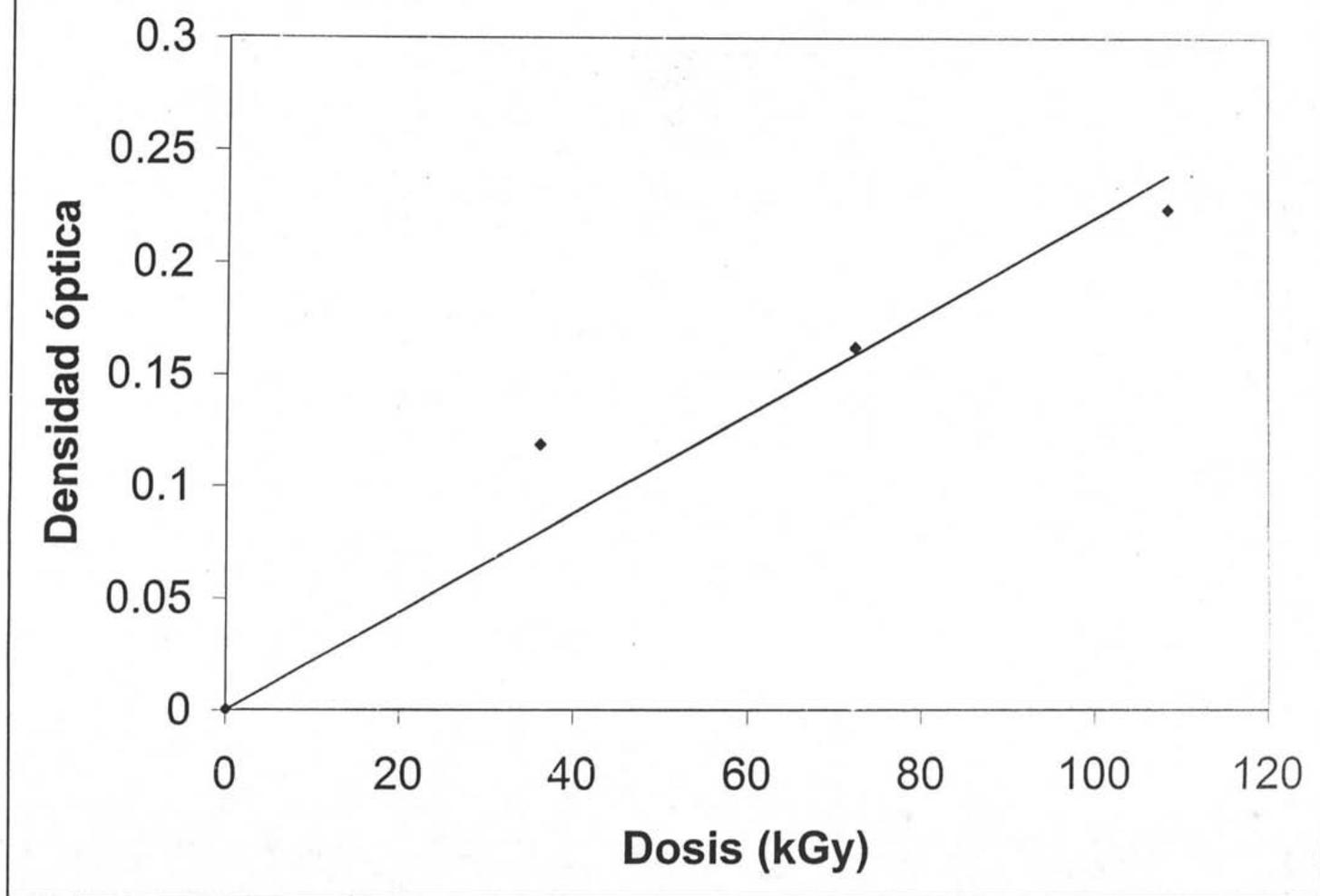
Tabla No.16. Respuesta densidad óptica vs. dosis para el sulfato ferroso amoniacal Fermont irradiado a  $40^{\circ}\text{C}$ . Razón de dosis: 43 Gy/min.

#### INTERPRETACIÓN DE LA GRÁFICA No. 17

Se observa una respuesta lineal de densidad óptica vs. dosis cuando la sal se irradia a  $40^{\circ}\text{C}$  y la pendiente de la recta es la misma que se obtuvo para el proceso de irradiación a 295 K ( $22^{\circ}\text{C}$ ).



Gráfica No.16. Respuesta densidad óptica-dosis para el sulfato ferroso amoniacal hexahidratado marca Fermont irradiado a 269 K (-4°C). Ecuación de la recta:  $Y = 0,002 X$



Gráfica No.17. Respuesta densidad óptica-dosis para el sulfato ferroso amoniacal hexahidratado marca Fermont irradiado a 313 K (40°C). Ecuación de la recta:  $Y = 0,0022 X$

Dosis absorbida (kGy)	Densidad óptica (ión Fe <sup>3+</sup> ) T = 77 K	Densidad óptica (ión Fe <sup>3+</sup> ) T = 263 K	Densidad óptica (ión Fe <sup>3+</sup> ) T = 295 K
0	0	0	0
33,54	0,07	0,07	0,07
67,08	0,12	0,13	0,15
100,60	0,18	0,20	0,22
136,74	0,25	0,27	0,30
159,40	0,28	0,32	0,35
183,20	0,33	0,37	0,43
218,50	0,39	0,44	0,46
234,13	0,42	0,47	0,51
270,90	0,48	0,53	0,59

Tabla No. 17. Datos experimentales: dosis de radiación gamma y densidad óptica a 304 nm para el sulfato ferroso amoniacal irradiado a diferentes temperaturas.

#### INTERPRETACIÓN DE LA GRÁFICA No.18

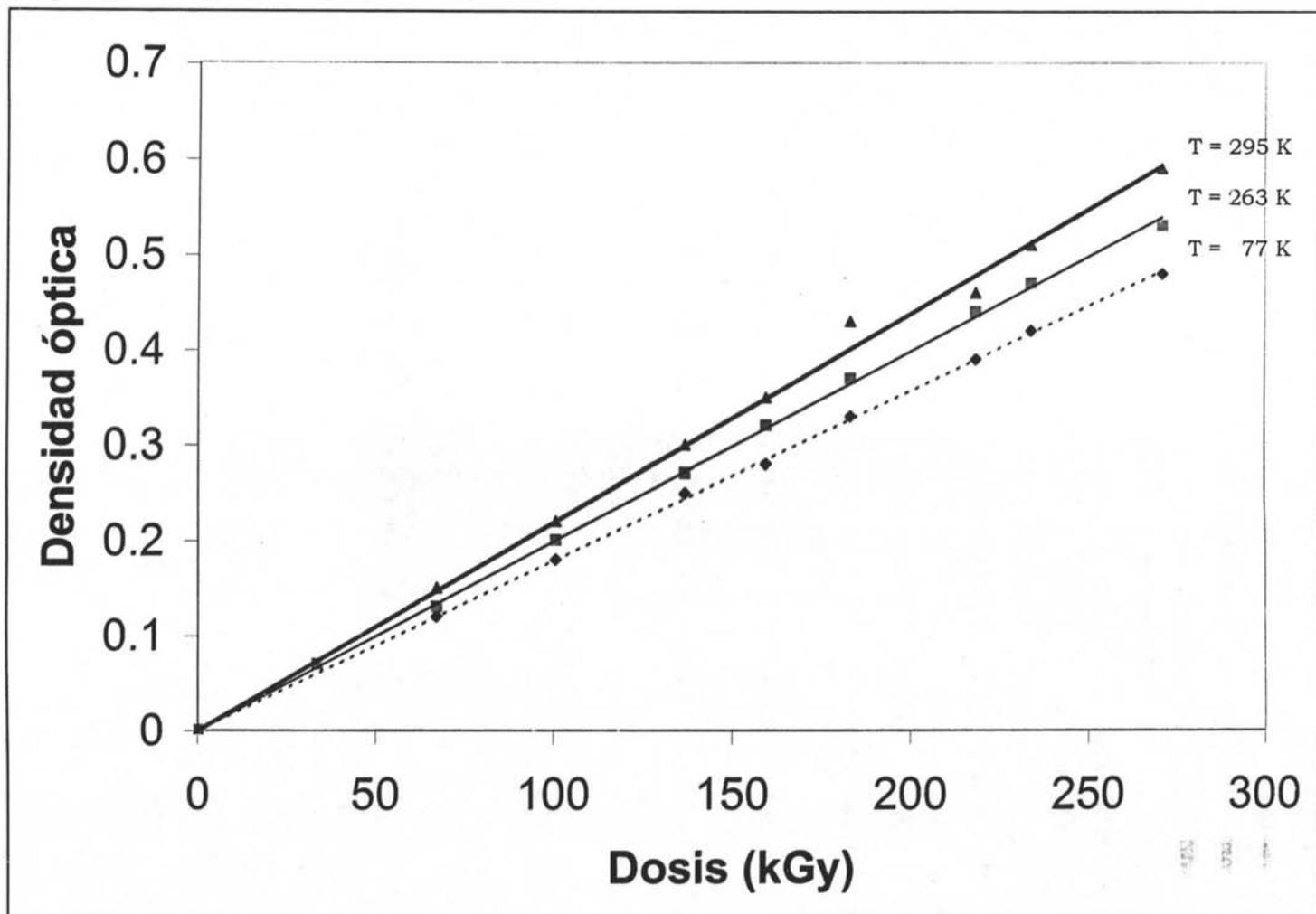
Se presenta un resumen de los datos experimentales obtenidos de acuerdo con la tabla No.17 para el sulfato ferroso amoniacal sólido irradiado a tres diferentes temperaturas.

La respuesta densidad óptica-dosis es lineal, con datos reproducibles.

A 295 K (22°C) la ecuación de la recta es  $Y = 0,0022 X$

A 263 K (-10°C) la ecuación de la recta es  $Y = 0,002 X$

A 77 K (-196°C) la ecuación de la recta es  $Y = 0,0018 X$



Gráfica No.18. Respuesta densidad óptica-dosis para el sulfato ferroso amoniacal hexahidratado marca Fermont irradiado a diferentes temperaturas.

### 3.3.2. RELACIÓN ENTRE DOSIS

Las rectas en la gráfica No. 18 se trazaron con datos de la tabla No.17, y con esta información es posible preguntarse ¿a qué dosis debe irradiarse el sulfato ferroso amoniacal para alcanzar la misma concentración de ión férrico ( $Fe^{3+}$ ) a una y otra temperatura?

La relación de dosis responde a esta pregunta y los resultados se observan en la tabla No. 18 porque al igualar el dato de densidad óptica para cada temperatura, se iguala la concentración molar del ión férrico ( $Fe^{3+}$ ).

En otras palabras, para elaborar la tabla No. 18 se trazó una línea horizontal desde el eje Y en un valor dado de densidad óptica hacia la derecha hasta cruzar las tres rectas. A partir de la intersección en cada recta (en cada temperatura), se traza una línea vertical hacia el eje X.

Densidad óptica a 304 nm	Dosis a 295 K (kGy)	Dosis a 263 K (kGy)	Relación de dosis 263K/295K	Dosis a 77 K (kGy)	Relación de dosis 77K/295K
0,05	22,5	25,3	1,12	28,0	1,24
0,10	45,5	54,5	1,19	56,0	1,23
0,15	69,0	74,4	1,07	83,5	1,21
0,20	92,5	101,5	1,09	110,5	1,19
0,25	115,0	127,3	0,90	139,0	1,21
0,30	138,5	153,0	1,10	167,0	1,19
0,35	161,5	177,7	1,10	194,0	1,20
0,40	180,3	200,0	1,10	219,7	1,21
0,50	222,7	243,9	1,09	271,2	1,21

Tabla No. 18. Relación entre dosis para el sulfato ferroso amoniacal irradiado a diferentes temperaturas.

## RESULTADOS

a) Relación de dosis promedio entre 77 K y 295 K.

$$(Dosis a 77 K / Dosis a 295 K) = 1,2$$

Este es el mismo resultado que se obtiene cuando se relacionan las pendientes de las rectas.

$$(Pendiente a 295 K / Pendiente a 77 K) = (0,0022 / 0,0018) = 1,2$$

b) Relación de dosis promedio entre 263 K y 295 K.

$$(Dosis a 263 K / Dosis a 295 K) = 1,1$$

Este es el mismo resultado que se obtiene cuando se relacionan las pendientes de las rectas.

$$(Pendiente a 295 K / Pendiente a 263 K) = (0,0022 / 0,002) = 1,1$$

Lo anterior significa que para alcanzar una misma concentración de ión férrico ( $Fe^{3+}$ ) por irradiación a 263 K (-10°C), se debe multiplicar por el factor 1,1 la dosis absorbida a 295 K (22°C).

De igual forma, para alcanzar la misma concentración de ión férrico ( $Fe^{3+}$ ) por irradiación a 77 K (-196°C), se debe multiplicar por el factor 1,2 la dosis absorbida a 295 K (22°C).

### 3.3.3 CONCENTRACIÓN DE IÓN FÉRRICO

A partir del dato de densidad óptica se calculó concentración molar de ión férrico y luego, porcentaje mol.

Esto proporcionó un parámetro más de tipo cuantitativo para observar el avance de la reacción de transformación del sulfato ferroso amoniacal.

#### EJEMPLO DE CÁLCULO

Sea una dosis de 270,9 kGy a 295 K (22°C).

El dato de densidad óptica que le corresponde es de 0,596 de acuerdo con la tabla No. 17.

Si la densidad óptica es 0,596 entonces

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0,596/2160 = 2,7592 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

La disolución en estudio fue aforada a 10 mL y esto implica que hay

$$(2,759 \times 10^{-4} \text{ mol/L})(1 \text{ L}/1000 \text{ mL})(10 \text{ mL}) = 2,7592 \times 10^{-6} \text{ moles de ión Fe}^{3+}$$

Puesto que la reacción es 1:1, se habrá transformado igual número de moléculas de ión  $\text{Fe}^{2+}$ . Reacción:  $\text{Fe}^{2+} \xrightarrow{w} \text{Fe}^{3+}$

$$\% \text{ mol de Fe}^{3+} = (\text{moles de Fe}^{3+} / \text{moles iniciales de Fe}^{2+})(100) \quad (26)$$

Cálculo del número de moles iniciales (n) de  $\text{Fe}^{2+}$  en 10 mL de solución.

La masa de sal que contiene la solución es de 0,0552 gramos.

$$n \text{ Fe}^{2+} = n \text{ FeSO}_4 = (\text{masa de FeSO}_4) / \text{PMFeSO}_4 \quad (27)$$

$$n \text{ Fe}^{2+} = [0,0552 \text{ g Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}](0,986)(0,3874) / 152]$$

$$n \text{ Fe}^{2+} = 1,3872 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

donde: 0,986 es el factor de corrección por pureza de la sal, 0,3874 representa la fracción peso correspondiente solo al  $\text{FeSO}_4$  sin considerar agua ni sulfato de amonio y 152 es el peso molecular del  $\text{FeSO}_4$ .

Cálculo del % mol de  $Fe^{3+}$  en esas condiciones de dosis y temperatura.

$$\% \text{ mol } Fe^{3+} = [(2.7592 \times 10^{-6}) / (1,3872 \times 10^{-4})](100) = 1,98\%$$

## RESULTADOS

La tabla No. 19 muestra los resultados obtenidos en términos de % mol de ión férrico alcanzado a diferentes dosis y diferentes temperaturas, cuando el reactivo inicial es sulfato ferroso amoniacal, en correspondencia con la gráfica No. 19.

Se observó que el incremento en el porcentaje mol de ión férrico está de acuerdo con la relación de dosis que se encontró y que se reporta en la tabla No.18.

### Ejemplo

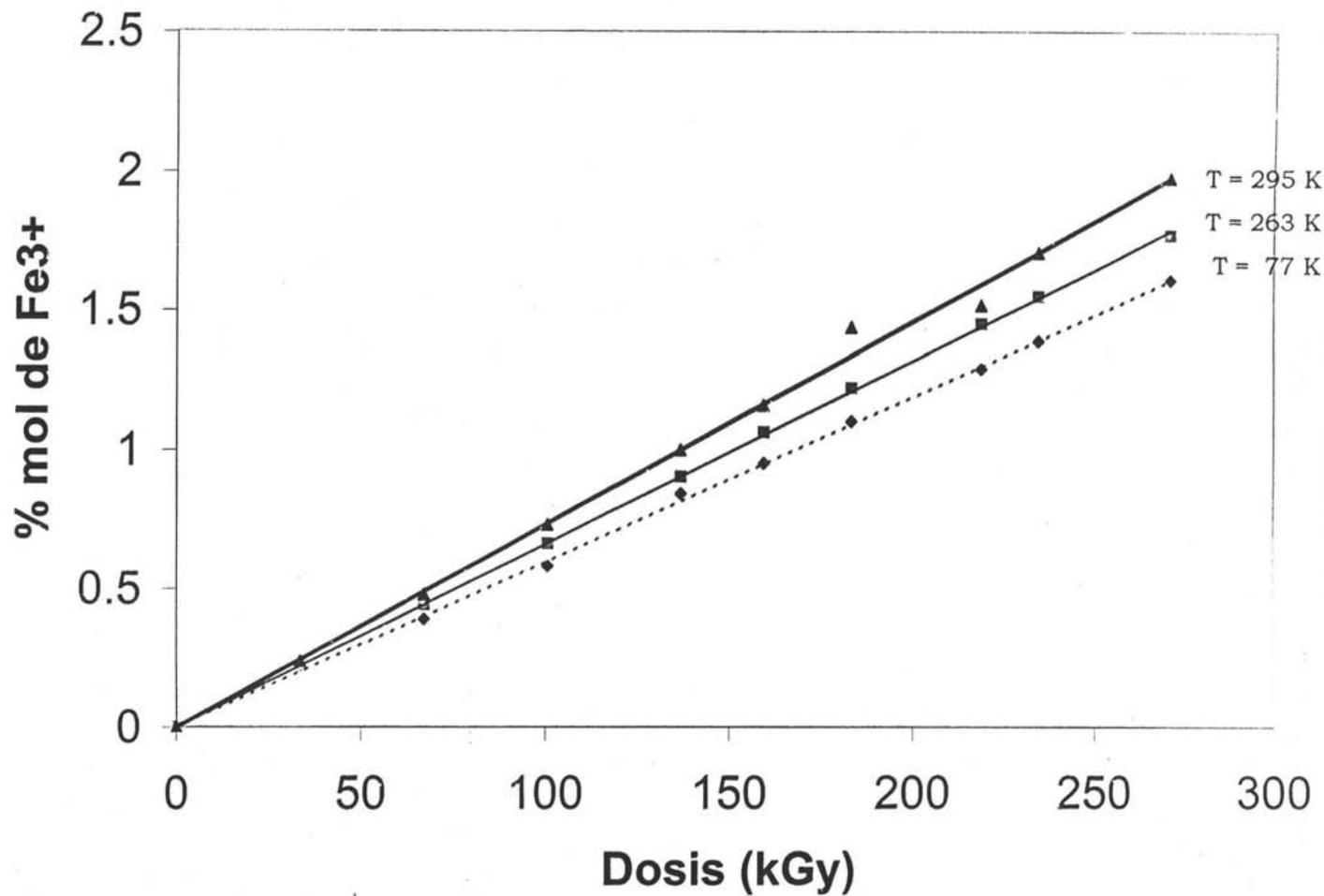
Considérese la máxima dosis reportada a cada temperatura.

$$\% \text{ mol } Fe^{3+} \text{ a } 295 \text{ K} / \% \text{ mol } Fe^{3+} \text{ a } 77 \text{ K} = 1,98 / 1,61 = 1,2$$

$$\% \text{ mol } Fe^{3+} \text{ a } 295 \text{ K} / \% \text{ mol } Fe^{3+} \text{ a } 263 \text{ K} = 1,98 / 1,77 = 1,1$$

Dosis absorbida (kGy)	% mol $Fe^{3+}$ a 77 K	% mol $Fe^{3+}$ a 263 K	% mol $Fe^{3+}$ a 295 K
0	0	0	0
33,54	0,22	0,22	0,24
67,08	0,39	0,44	0,48
100,6	0,58	0,66	0,73
136,74	0,84	0,90	1,00
159,40	0,95	1,06	1,16
183,20	1,10	1,22	1,44
218,50	1,29	1,45	1,52
234,13	1,39	1,55	1,71
270,90	1,61	1,77	1,98

Tabla No. 19. Porcentaje mol de ión férrico alcanzado en las diferentes condiciones de irradiación del sulfato ferroso amoniacal.



### 3.4 OBSERVACIONES EN EL PROCESO DE IRRADIACIÓN DEL CLORURO FERROSO TETRAHIDRATADO SÓLIDO FERMONT A 295 K

A diferencia de los sulfatos, el cloruro ferroso no se disolvió totalmente en ácido sulfúrico 0,8N ni en ácido clorhídrico 0,8N.

Su solución quedó turbia y esto impidió su análisis por espectrofotometría. Después de filtrar y secar, se determinó que el material insoluble representa un 25 a 30% del peso total inicial del cloruro ferroso, antes y después de irradiarlo.

Por estas razones, después de la segunda toma de muestra, se decidió suspender el proceso de irradiación de esta sal.

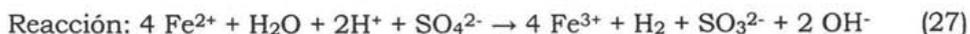
### 3.5 DISCUSIÓN GENERAL DE RESULTADOS

El sulfato ferroso heptahidratado sólido no resultó ser buen sistema dosimétrico porque no se consiguió una respuesta lineal de densidad óptica vs. dosis, que es una de las características deseables de todo dosímetro químico. La oxidación o envejecimiento de este compuesto en su envase de adquisición ocurre a temperatura ambiente en el transcurso de varios meses. Al ser utilizado para preparar una solución de Fricke, da lugar a resultados erróneos aunque se obtenga una respuesta lineal porque la pendiente de la recta es mayor por la alta concentración de ión férrico ya existente. También es posible que las impurezas contenidas en el material de origen, algunos factores externos como la luz y la humedad e inclusive fenómenos debidos a mecanismos complejos en la superficie del sólido (dada su geometría molecular) al momento de irradiar, influyan para que la reacción de oxidación del ión ferroso no proceda de la manera esperada.

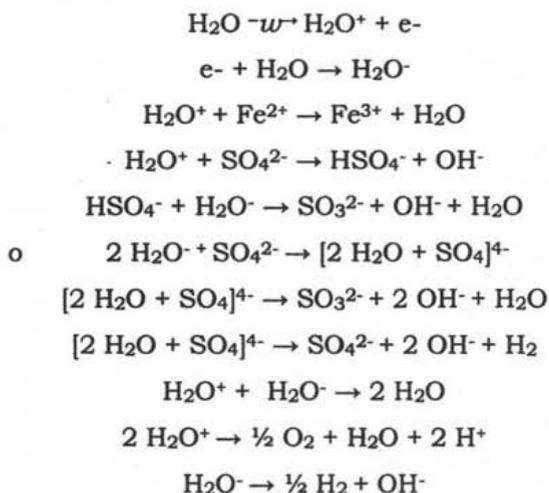
El sulfato ferroso amoniacal resultó ser un compuesto más estable y por esta razón ha sido en particular, el tipo de sal con el que se han llevado a cabo los estudios para el desarrollo de este trabajo.

Se recomienda que el sulfato ferroso amoniacal sea el compuesto que deba emplearse en trabajos de rutina al preparar solución de Fricke en el laboratorio y no sulfato ferroso heptahidratado por las razones que ya se han expuesto.

Se sabe que los productos observados después de disolver en agua el sulfato ferroso irradiado son, además del ión férrico, el radical sulfito e hidrógeno molecular y que el rendimiento aumenta de forma lineal al incrementarse la dosis pero llega un momento en el que comienza a decrecer a muy altas dosis.



El mecanismo propuesto es el siguiente:



La explicación a estos resultados tiene como base la baja velocidad de migración y la recombinación local de los radicales inducidos por la radiación que involucran la reacción total  $\text{Fe}^{2+} \xrightarrow{-w} \text{Fe}^{3+}$ . El mecanismo anterior no explica lo que pasa en el caso del sulfato ferroso amoniacal, porque hace falta incluir el radical amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) o la molécula de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ).

Aunque la información sobre descomposición de sulfatos por efecto de la radiación ionizante es muy limitada, no ha sido objeto principal de este trabajo el establecimiento del mecanismo de reacción por el cual se transforma el sulfato ferroso amoniacal.

La idea principal de los experimentos fue estimar la dosis absorbida por una muestra sólida para trazar una curva de calibración y utilizar esta sustancia como dosímetro químico.

Los resultados mostraron que con el sulfato ferroso amoniacal se consigue buena reproducibilidad a cada temperatura. El factor de correlación de los datos en las gráficas ( $R^2$ ) está entre 0,973 y 0,997.

## CONCLUSIONES

---

Todo estudio en química de radiaciones consta, por una parte, de la determinación de los efectos producidos y por otra, de la cantidad de radiación absorbida por la muestra irradiada, es decir, la dosimetría.

La dosimetría de la radiación ionizante es fundamental porque ofrece el único modo de desarrollar un proceso en el laboratorio, introducirlo en la práctica, transferirlo a la industria y finalmente, establecer el control tecnológico del proceso, con seguridad tanto para el material expuesto como para el personal.

En este trabajo se ha investigado la posible utilización de una sal ferrosa de alta pureza en estado sólido como dosímetro químico similar al de Fricke, para procesos a bajas temperaturas y altas dosis de radiación gamma.

Para definir el uso de esta sustancia como dosímetro se consideró la respuesta "densidad óptica vs. dosis" con la correspondiente reproducibilidad de los datos a tres temperaturas diferentes (295 K, 263 K y 77 K) y dosis comprendidas en el intervalo 0 a 300 kGy.

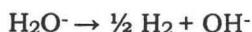
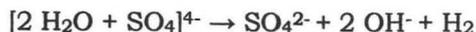
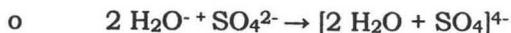
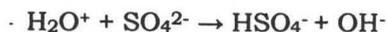
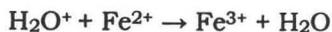
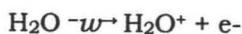
Se estudiaron tres sales ferrosas: cloruro ferroso tetrahidratado, sulfato ferroso heptahidratado y sulfato ferroso amoniacal hexahidratado.

El estudio con cloruro ferroso se suspendió por no ser totalmente soluble en el disolvente (ácido sulfúrico 0,8N).

Se encontró que con el sulfato ferroso heptahidratado no se obtiene una respuesta lineal de densidad óptica vs. dosis y por esta razón no se propone su uso para el fin que se pretende. Sin embargo, con el sulfato ferroso amoniacal hexahidratado sí se alcanza el objetivo trazado.

La temperatura de irradiación ejerce un efecto sobre la respuesta del dosímetro, aunque no de manera muy significativa.

El mecanismo propuesto es el siguiente:



La explicación a estos resultados tiene como base la baja velocidad de migración y la recombinación local de los radicales inducidos por la radiación que involucran la reacción total  $\text{Fe}^{2+} \xrightarrow{-w} \text{Fe}^{3+}$ . El mecanismo anterior no explica lo que pasa en el caso del sulfato ferroso amoniacal, porque hace falta incluir el radical amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) o la molécula de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ).

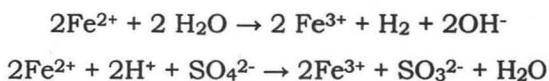
Aunque la información sobre descomposición de sulfatos por efecto de la radiación ionizante es muy limitada, no ha sido objeto principal de este trabajo el establecimiento del mecanismo de reacción por el cual se transforma el sulfato ferroso amoniacal.

La idea principal de los experimentos fue estimar la dosis absorbida por una muestra sólida para trazar una curva de calibración y utilizar esta sustancia como dosímetro químico.

Los resultados mostraron que con el sulfato ferroso amoniacal se consigue buena reproducibilidad a cada temperatura. El factor de correlación de los datos en las gráficas ( $R^2$ ) está entre 0,973 y 0,997.

Desde un punto de vista fisicoquímico, el sulfato ferroso amoniacal es un compuesto iónico y como a todo sólido irradiado, la energía absorbida le causa algún tipo de daño. Además de un cambio en el color del cristal y la formación de una nueva especie química, se observa una configuración electrónica alterada, identificada de manera cualitativa por medio de los espectros de RPE. La interpretación de estos espectros permite ver el cambio en la concentración de ión hierro III o férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) con el incremento en la dosis absorbida. Reacción:  $\text{Fe}^{2+} \xrightarrow{-w} \text{Fe}^{3+}$

Aunque no ha sido objeto de estudio el aspecto cinético del proceso de transformación de esta sal por efecto de la radiación, se han calculado orden de reacción y energía de activación. El proceso puede ser representado de la forma siguiente simplificada para explicar la oxidación del ión hierro II o ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) por acción de la radiación ionizante en presencia de oxígeno.



Muchas son las características deseables en un dosímetro ideal de tipo químico y el sulfato ferroso amoniacal presenta varias, entre ellas: amplio intervalo de dosis, rapidez en la determinación dosimétrica, buen tamaño y facilidad de ubicación aunque no se puede usar varias veces. No necesita un empaque especial, ofrece buen almacenamiento de la información (no ocurre desvanecimiento en corto tiempo). El rendimiento radiolítico es constante con la dosis e independiente de la temperatura y la reproducibilidad de los resultados obtenidos es buena. Asimismo, se trata de una sustancia estable, antes, durante y después del proceso de irradiación.

Con base en lo anterior, se concluye que el sulfato ferroso amoniacal hexahidratado sólido, puede ser utilizado como dosímetro químico para procesos a bajas temperaturas y altas dosis de radiación gamma.

## ANEXO A

### *HUGO FRICKE, 1892-1972*

---

El Dr. Hugo Fricke nació en Aarhus, Dinamarca, en 1892 y murió el 5 de abril de 1972 en Long Island, Estados Unidos de Norteamérica.

Estudió física en la Universidad de Copenhague entre 1910 y 1916. Por un tiempo trabajó como asistente de Niels Bohr en el desarrollo de la teoría atómica. Durante un año trabajó en espectroscopia de rayos X en Suecia con Siegbahn, un futuro Premio Nóbel. Luego se trasladó a Estados Unidos de Norteamérica, donde permaneció el resto de su vida. Por corto tiempo trabajó con Lyman en investigaciones básicas en la región ultravioleta lejana y después de esto pasó a la Clínica de Cleveland donde fue invitado a organizar un laboratorio de biofísica que le sirvió de mucho para construir las bases de su trabajo científico. En 1928, H. Fricke fue a Cold Spring Harbor en Long Island donde estableció el Laboratorio de Biofísica Walter B. James en el Laboratorio de Biología Marina. Sus intereses eran amplios, incluyendo la investigación en métodos biofísicos de medición relacionados con cambios en la circulación sanguínea, estudios en la velocidad del metabolismo, propiedades dieléctricas de materiales biológicos y hemólisis. Sin embargo, el Dr. Fricke será recordado, además de estas significativas investigaciones, por su monumental contribución al estudio de las acciones físicas, químicas y biológicas de la radiación ionizante.

Fue pionero en el campo de la dosimetría, contribuyó al establecimiento de las bases teóricas de las cámaras de ionización. Participó con la firma Victoreen Instrument Company para la comercialización de su dosímetro de rayos X de "aire equivalente".

Este fue en particular, un periodo de su vida como investigador y a menudo se dice que los estudios cuantitativos detallados en la química de radiaciones de muchos sistemas acuosos fueron llevados a cabo sin el beneficio de tecnología sofisticada y sin la teoría de los radicales libres, misma que hoy en día es aceptada sin discusión.

La química de radiaciones debe mucho su exitoso desarrollo a los primeros trabajos del Dr. Fricke y colaboradores.

El dosímetro que lleva su nombre es tan familiar para los químicos en el área de radiaciones como el dosímetro de ionización es para los físicos. La oxidación del ión ferroso en ácido sulfúrico 0,8N ha sido estudiada en gran detalle con tal éxito que, en 1925, H. Fricke sugirió que este sistema fuera adoptado como dosímetro químico. Este sistema, exento de muchos problemas asociados con la dosimetría química ha sido desde entonces, objeto de numerosas publicaciones y ni ha existido un dosímetro similar en los últimos ochenta años. Su uso regular como dosímetro en trabajos de rutina es un justo homenaje a un científico original.

Su colaboración con E. J. Hart, su asistente de los años treinta, continuó a través de su asociación con las divisiones de química y matemáticas del Argonne National Laboratory de Illinois. Participó en varios proyectos en el área de la química de radiaciones en el Atomic Energy Research Establishment de Risø en Dinamarca. Poco antes de su muerte, el Dr. Fricke fue el primero en recibir la Medalla Weiss, un premio otorgado bajo los auspicios de la Association for Radiation Research del Reino Unido. Sin embargo, su enfermedad le impidió asistir a la ceremonia durante el encuentro de la asociación en enero de 1972, en Manchester.

## ANEXO B

# PROPIEDADES FÍSICAS DEL SULFATO FERROSO

### 1) SULFATO FERROSO HEPTAHIDRATADO

FÓRMULA:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

PESO MOLECULAR: 277,91 g/mol

DESCRIPCIÓN: Esta sal se presenta como cristales monoclinicos o gránulos inodoros de color azul-verde claro. También recibe el nombre de vitriolo verde, irosul y feosol. Se oxida al contacto con el aire húmedo, formando una capa café pardo de sulfato férrico. Es soluble en agua y prácticamente insoluble en alcohol. Las soluciones acuosas se oxidan lentamente con el aire en frío pero rápidamente en aire caliente. La velocidad de oxidación aumenta por adición de un álcali o por acción de la luz. Su densidad es de 1,897 g/cm<sup>3</sup>. La dosis letal en ratones es LD<sub>50</sub> = 1,52 g/kg. Sus principales aplicaciones están en la preparación de baños para recubrimientos metálicos, para la producción de fertilizantes, como agente reductor en procesos químicos, para la producción de tintas para escritura y procesos de litografía, como colorante del cuero, como agente para el tratamiento del agua, como catalizador en procesos de polimerización, para preparar dosímetros en procesos de irradiación, como astringente y como agente terapéutico para disminuir deficiencia de hierro.

### 2) SULFATO FERROSO AMONIACAL HEXAHIDRATADO

FÓRMULA:  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

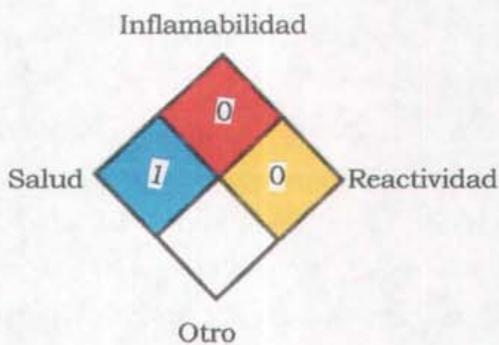
PESO MOLECULAR: 392,05 g/mol

DESCRIPCIÓN: Esta sal se presenta como cristales o polvo de color azul-verde claro. Se le conoce también como sal de Mohr. Se oxida lentamente por acción del aire. Debe mantenerse protegida de la luz.

Es soluble en agua y prácticamente insoluble en alcohol. Su densidad es de 1,86 g/cm<sup>3</sup>. La dosis letal en ratas es LD<sub>50</sub> = 3,25 g/kg. Sus principales aplicaciones son: estándar analítico, catalizador en reacciones de polimerización, dosimetría y fotografía.

NOTA: Las siguientes propiedades aplican por igual para ambos sulfatos.

CÓDIGO DE RIESGO:



ETIQUETA DE ALMACENAJE: color verde.

MANEJO Y ALMACENAJE: Procúrese una ventilación adecuada en el lugar de trabajo. Almacene a temperatura de 25°C o inferior. Manténgase lejos de la luz del sol. Durante su uso, evite el contacto con ojos, piel o ropa.

EQUIPO DE PROTECCIÓN: lentes, bata y guantes.

ÓRGANOS QUE AFECTA: ojos, piel, hígado y riñones.

PRIMEROS AUXILIOS:

Ojos: lave con agua corriente o con solución salina por quince minutos.

Inhalación: Remueva a la víctima al aire fresco, manténgala en descanso.

Si existe problema de respiración, proporciónela artificialmente. El oxígeno (O<sub>2</sub>) puede ayudar.

Ingestión: Enjuague la boca con agua; si lo ingirió y está conciente diluya con agua e induzca el vómito.

Piel: Remueva la ropa y calzado contaminados. Lávese con agua y jabón.

ATENCIÓN: Este material se oxidará si es expuesto a temperaturas más elevadas de 24°C aún durante períodos cortos, las consecuencias pueden ser devastadoras. Guarde el envase herméticamente cerrado. El material debe ser embarcado en camión con refrigeración. En caso de emergencia: llame al médico.

## ANEXO C

### PROPIEDADES FÍSICAS DEL DYNALENE HC-50

---

USO: fluido de transferencia de calor

INTERVALO RECOMENDADO: -15° C a 60°C

COMPOSICIÓN: 50% agua y 50% liquido orgánico (sal de potasio)

GRAVEDAD ESPECÍFICA: 1,29 (agua = 1)

SOLUBILIDAD EN AGUA: soluble.                      pH: 8 a 9

PRESIÓN DE VAPOR A 20°C: 23 mbar

APARIENCIA Y COLOR: líquido incoloro, transparente e inodoro

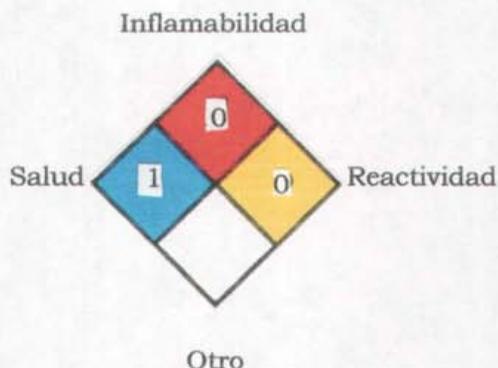
VELOCIDAD DE EVAPORACIÓN: similar al agua

PUNTO DE SOLIDIFICACIÓN: > -56°C.      PUNTO DE EBULLICIÓN: 100°C.

CALOR ESPECÍFICO: 3,5 a 3,6 J/g°C

CONDUCTIVIDAD TÉRMICA: 1,17 a 1,29 mJ/cm\*s\*K

CÓDIGO DE RIESGOS:



TOXICIDAD: aunque no es un agente que pueda causar cáncer, una prolongada exposición causa irritación en la piel, pero el síntoma se disminuye al reducir la exposición. El contacto con los ojos causa irritación y en casos muy severos, quemaduras. La inhalación de sus vapores causa irritación en nariz, en mucosas y sistema respiratorio pero los síntomas se reducen al reducir la exposición.

MANEJO: emplear áreas ventiladas y almacenar en envase original cerrado, en lugar seco.

OTRAS: Si el producto se expone a muy altas temperaturas, puede descomponerse, generando monóxido o bióxido de carbono y derivados del potasio.

No hay riesgo de polimerización.

Evitar el contacto con agentes oxidantes fuertes y la exposición a altas temperaturas.

#### *CAMBIO EN LAS PROPIEDADES FÍSICAS DEL DYNALENE HC-50*

---

Con objeto de investigar si la radiación gamma afecta al líquido refrigerante, en cuanto a estructura y propiedades físicas, se llevaron a cabo tres determinaciones: a) densidad, b) viscosidad y c) espectroscopia en la región infrarroja con una muestra de 70 mL en vaso de precipitados.

##### A) DENSIDAD

A una temperatura de 25°C se midió 1 mL del dynalene HC-50 con una pipeta volumétrica y se pesó dentro de un vaso de precipitados de 5 mL.

$$\text{Cálculo: densidad} = \text{masa} / \text{volumen} \qquad \rho = m/v \qquad (28)$$

## Resultados

Muestra de Dynalene HC-50 a 25°C	Masa (gramos)	Volumen (mL)	Densidad (g/mL)
Nuevo	1,3299	1	1,3299
Irradiado 6 horas	1,3321	1	1,3321
Irradiado 160 horas	1,3456	1	1,3456

### B) VISCOSIDAD

Se registró el tiempo que tardó en pasar una muestra del líquido en estudio, entre dos marcas del viscosímetro de Ostwald a 25°C y se comparó con el tiempo que tardó en pasar el agua destilada, (foto No.10).

$$\text{Cálculo: } \eta_{\text{dynalene}} = (\rho \cdot \Theta_{\text{dynalene}}) (\eta_{\text{agua}}) / (\rho \cdot \Theta_{\text{agua}}) \quad (29)$$

Donde:  $\eta$  es la viscosidad en milipoise  
 $\rho$  es la densidad en g/mL a 25°C  
 $\Theta$  es el tiempo en segundos

## Resultados

Determinación de la viscosidad para el Dynalene HC-50 nuevo.

$$\eta_{\text{agua}} = 9,0455 \text{ milipoise}$$

$$\eta_{\text{dynalene}} = ? \text{ milipoise}$$

$$\rho_{\text{agua}} = 0,9970 \text{ g/mL}$$

$$\rho_{\text{dynalene}} = 1,3299 \text{ g/mL}$$

$$\Theta_{\text{agua}} = 33 \text{ segundos}$$

$$\Theta_{\text{dynalene}} = 69 \text{ segundos}$$

$$\eta_{\text{dynalene}} = (1,3299)(69)(9,0455) / (0,9970)(33) = 25,22 \text{ milipoise}$$



Foto No.10. Determinación de la viscosidad del líquido refrigerante.

Determinación de la viscosidad para el Dynalene HC-50 irradiado 6 horas.

$$\eta_{\text{agua}} = 9,0455 \text{ milipoise}$$

$$\eta_{\text{dynalene}} = ? \text{ milipoise}$$

$$\rho_{\text{agua}} = 0,9970 \text{ g/mL}$$

$$\rho_{\text{dynalene}} = 1,3321 \text{ g/mL}$$

$$\Theta_{\text{agua}} = 33 \text{ segundos}$$

$$\Theta_{\text{dynalene}} = 73 \text{ segundos}$$

$$\eta_{\text{dynalene}} = (1,3321)(73)(9,0455) / (0,9970)(33) = 26,73 \text{ milipoise}$$

Determinación de la viscosidad para el Dynalene HC-50 irradiado 160 horas.

$$\eta_{\text{agua}} = 9,0455 \text{ milipoise}$$

$$\eta_{\text{dynalene}} = ? \text{ milipoise}$$

$$\rho_{\text{agua}} = 0,9970 \text{ g/mL}$$

$$\rho_{\text{dynalene}} = 1,3456 \text{ g/mL}$$

$$\Theta_{\text{agua}} = 33 \text{ segundos}$$

$$\Theta_{\text{dynalene}} = 80 \text{ segundos}$$

$$\eta_{\text{dynalene}} = (1,3456)(80)(9,0455) / (0,9970)(33) = 29,59 \text{ milipoise}$$

### C) ESPECTRO INFRARROJO (IR)

Con esta prueba se verificó si hubo algún cambio en la estructura química del líquido refrigerante.

Se colocó una muestra equivalente a una gota muy pequeña en la celda del aparato de IR de la firma Perkin Elmer, se hicieron los ajustes necesarios en cuanto a línea base, eliminación de la señal de ruido, altura y ancho de la gráfica. El análisis se hizo con técnica de ATR.

## OBSERVACIONES

Después de cien horas de irradiación el líquido adquiere una coloración amarilla pero continuó siendo transparente.

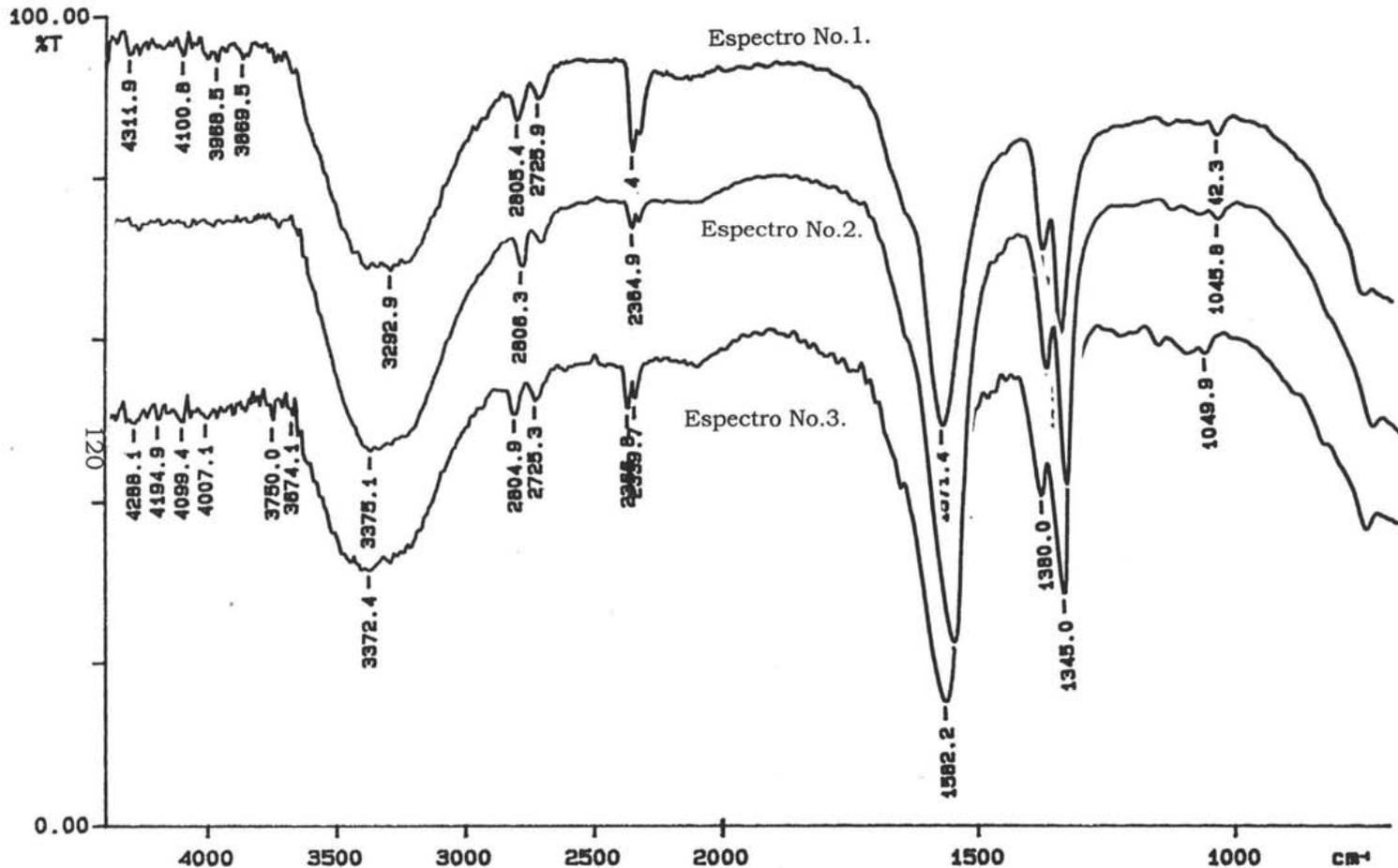
La densidad cambió de 1,3299 a 1,3456 g/mL, la viscosidad cambió de 25 a 29 milipoise y los espectros de IR son prácticamente iguales cuando se compara la muestra del producto nuevo sin irradiar con las muestras irradiadas durante 6 y 160 horas. Por lo que se observa, no se tiene un caso de polimerización, dada la composición del líquido (agua = 50%, sal orgánica = 50%).

Con base en lo anterior, se concluyó que el cambio en las propiedades físicas del líquido refrigerante no fue significativo, por esta razón se utilizó en el experimento de irradiación del sulfato ferroso amoniacal a  $-10^{\circ}\text{C}$  durante cien horas.

## RESULTADOS

En el gráfico C.1 los espectros Nos. 1 a 3 muestran los resultados para el dynalene HC-50 irradiado 6 horas y 160 horas, comparados con el producto nuevo, sin irradiar.

PERKIN ELMER



04/10/22 10:31

X: 16 scans, 4.0cm⁻¹, smooth, abex

Gráfico C.1. Espectros IR para el Dynalene HC-50.  
Arriba: Espectro No.1. Dynalene nuevo, sin irradiar.  
Centro: Espectro No.2. Dynalene irradiado 6 horas.  
Abajo: Espectro No. 3. Dynalene irradiado 160 horas

## ANEXO D

# IRRADIACIÓN A TIEMPOS CORTOS

---

Se comparó la lectura de densidad óptica entre una solución de Fricke modificada y la obtenida con la solución de una sal ferrosa irradiada a temperatura ambiente.

El objetivo de este experimento fue justificar el hecho de que los sólidos que se emplean como dosímetros tienen características y comportamiento muy diferente a los dosímetros químicos en solución acuosa para los mismos tiempos de irradiación o para la misma dosis absorbida.

Una de las explicaciones que justifican este hecho es la movilidad de los iones en uno y otro medio así como la gran cantidad de iones existentes en un volumen de sólido comparado con un mismo volumen de solución.

Para preparar la solución de Fricke se utilizó el sulfato ferroso amoniacal dado el mejor resultado obtenido cuando fue irradiado en estado sólido.

La tabla muestra los resultados obtenidos cuando la razón de dosis, calculada a partir de la solución de Fricke resulta ser de 45 Gy/min.

Procedimiento experimental.

- 1) Se pesó 1 gramo de cada sal y se colocó en un vial de vidrio limpio y seco.
- 2) En otro vial se prepararon 20 mL de la solución de Fricke.
- 3) Se establecieron tiempos de irradiación de 4, 8 y 12 minutos.
- 4) El análisis por espectrofotometría se hizo inmediatamente a la toma de la muestras (5 mL de solución y 0,1 g de sal).
- 5) El procedimiento seguido para preparar soluciones blanco y solución a analizar es el descrito en el capítulo 2.

La tabla D.1 muestra los resultados obtenidos.

Muestra	D.O. a 4 min.	D.O. a 8 min.	D.O. a 12 min.
Solución Fricke	0,0673	0,0892	0,1016
Sulfato ferroso Fermont	- 0,0876	0,0762	0,0069
Sulfato ferroso J. T. Baker	0,0114	-0,089	-0,1745
Sulfato ferroso amoniacal	- 0,0304	-0,0060	0,0058

Tabla D.1. Lectura de densidad óptica para una solución de Fricke y para tres sales ferrosas a tiempos cortos de irradiación.

#### INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS

La solución de Fricke mostró una respuesta lineal y con base en ello se calculó la razón de dosis en esa posición en la que se llevó a cabo este proceso.

Las sales en estado sólido muestran valores negativos de densidad óptica para las soluciones preparadas con ellas, situación que no tiene razón de ser pues no hay concentración negativa de ión  $Fe^{3+}$ .

Es tan bajo el tiempo de irradiación y a su vez, la dosis absorbida, que la reacción  $Fe^{2+} \xrightarrow{w} Fe^{3+}$  no ha avanzado lo suficiente como para generar una concentración de ión férrico capaz de ser detectada en el espectrofotómetro.

## ANEXO E

# DENSIDAD Y pH DE UNA DISOLUCIÓN DE SULFATO FERROSO AMONICAL IRRADIADO

Se observaron cambios en dos propiedades de una disolución preparada con sulfato ferroso amoniacal irradiado, la densidad y el pH.

Procedimiento experimental.

1) Se pesaron 0,2 gramos de la sal nueva sin irradiar y misma cantidad de la sal irradiada a diferentes dosis, se disolvieron en agua destilada y se aforó a 50 mL.

2) Se pesó 1 mL de disolución para determinar su densidad.

3) Para el resto de la solución se registró el pH con un potenciómetro.

4) También se hizo una prueba con solución 0,2N de sulfocianuro de potasio (KSCN) y se obtuvo en todos los casos una coloración rojiza, confirmando la presencia del ión férrico ( $Fe^{3+}$ ) que se produjo por efecto de la radiación gamma.

Los resultados se presentan en la tabla E.1

### OBSERVACIONES

La densidad disminuyó y la acidez aumentó conforme aumentó la dosis, independientemente de la temperatura de irradiación.

Muestra de sulfato ferroso amoniacal en disolución acuosa	Dosis (kGy)	Densidad (g/mL)	pH
Nuevo, sin irradiar	0	1,0021	4,8
Irradiado a 22°C durante 124,5 horas	377,2	0,9962	3,9
Irradiado a 22°C durante 299 horas	905,9	0,9877	3,8
Irradiado a -10°C durante 105 horas	270,9	0,9984	4,0
Irradiado a -196°C durante 80 horas	218,4	0,9961	4,2

Tabla E.1. Densidad y pH en una disolución de la sal irradiada.

## ANEXO F

# CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

Se calculó la energía de activación para el proceso de oxidación del ión ferroso a ión férrico en el sulfato ferroso amoniacal con base en los datos obtenidos a 22°C y a -196°C.

Antes de aplicar la ecuación de Arrhenius y Van't Hoff (32), se calculó la constante específica de velocidad a cada temperatura.

A) A 22°C se tiene la siguiente serie de datos, de acuerdo con las gráficas Nos. 7, 8 y 9 (capítulo 3).

Densidad Óptica	[Fe <sup>3+</sup> ]•10 <sup>4</sup> mol/L	Tiempo en minutos
0,1	0,46293	891
0,2	0,92592	1782
0,3	1,38889	2693
0,4	1,85185	3584

La ecuación de velocidad de reacción de acuerdo con Laidler y Meiser (1997) es:

$$-dC_A/d\theta = k[A]^n \quad (30)$$

Sea  $n = 0$  el orden de reacción, entonces  $-dC_A = k d\theta$  y después de integrar se tiene

$$k = - \frac{\text{concentrac ión final} - \text{concentrac ión inicial}}{\text{tiempo final} - \text{tiempo inicial}} \quad (31)$$

$$k_1 = (1,38889 - 1,85185) \times 10^{-4} / (2693 - 3584) = 5,196 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \cdot \text{min}$$

$$k_2 = (0,92592 - 1,38889) \times 10^{-4} / (1782 - 2693) = 5,082 \times 10^{-8} \quad "$$

$$k_3 = (0,46293 - 0,92592) \times 10^{-4} / (891 - 1782) = 5,196 \times 10^{-8} \quad "$$

$$k_4 = (0,462963 - 1,85185) \times 10^{-4} / (891 - 3584) = 5,157 \times 10^{-8} \quad "$$

$$k_{\text{promedio a 22°C}} = 5,158 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \cdot \text{min}$$

B) A  $-196^{\circ}\text{C}$ , se tienen los siguientes datos, de acuerdo con las gráficas Nos. 13,14 y 15, (capítulo3).

Densidad óptica	$[\text{Fe}^{3+}] \cdot 10^4 \text{ mol/L}$	Tiempo (minutos)
0,1	0,46293	1231
0,2	0,92592	2461
0,3	1,38889	3703
0,4	1,85185	4945

Se propone el mismo orden de reacción,  $n = 0$  y se tiene que:

$$k_1 = (1,38889 - 1,85185) \times 10^{-4} / (3703 - 4945) = 3,727 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \cdot \text{min}$$

$$k_2 = (0,92592 - 1,38889) \times 10^{-4} / (2461 - 3703) = 3,727 \times 10^{-8} \quad "$$

$$k_3 = (0,46293 - 0,92592) \times 10^{-4} / (1231 - 2461) = 3,764 \times 10^{-8} \quad "$$

$$k_4 = (0,462963 - 1,85185) \times 10^{-4} / (1231 - 4945) = 3,739 \times 10^{-8} \quad "$$

$$k_{\text{promedio a } -196^{\circ}\text{C}} = 3,739 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \cdot \text{min}$$

La ecuación de Arrhenius y Van't Hoff (Laidler y Meiser, 1997) relaciona la temperatura (T) con la energía de activación ( $E_a$ ) y es una recta de la forma:

$$\ln (k_2/ k_1) = - (E_a/R) [1/T_2 - 1/T_1] \quad (32)$$

Donde  $R = 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  y T en kelvin

$$E_a = - [R \ln (k_2/ k_1)] / [1/T_2 - 1/T_1] \quad (33)$$

$$E_a = - [8,314 \ln (3,739/ 5,158)] / [1/77 - 1/295]$$

Resultado.

$$E_a = 278,7 \text{ J/mol}$$

## ANEXO G

### ANÁLISIS POR RPE

---

Una serie de cuatro muestras de 30 miligramos cada una, de sulfato ferroso amoniacal irradiado a  $-4^{\circ}\text{C}$  con diferentes dosis absorbidas, se analizó con la técnica de RPE y el espectro obtenido en cada caso se comparó con el espectro de una muestra sin irradiar.

EL estudio se hizo en el Instituto de Química de la UNAM, con la observación de que las muestras se analizaron después de un mes de haberse llevado a cabo el proceso de irradiación.

El cálculo de la concentración del ión férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) se puede hacer en términos de unidades arbitrarias, considerando una masa patrón y factores como la suma total de las áreas de cada señal.

Las condiciones experimentales en las que se llevó a cabo el análisis fueron las siguientes:

Temperatura = ambiental

Potencia = 1,01 mW

Centro de campo = 336,0 mT

Potencia de barrido =  $\pm 250$  mT

Modulación =  $1,6 \times 0,1$  mT

Amplitud = 160

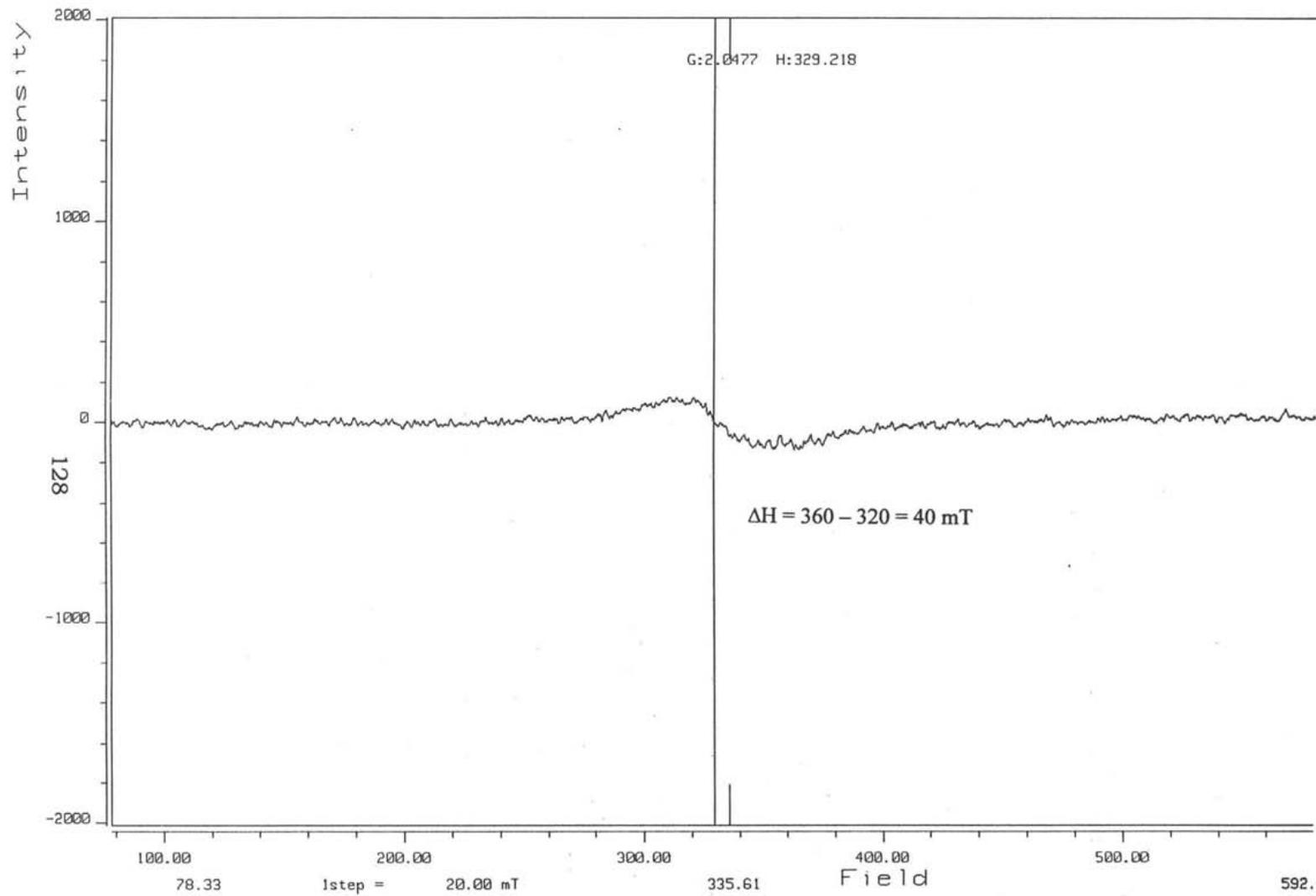
Constante de tiempo = 0,1 s

Modulación de la frecuencia = 100 kHz

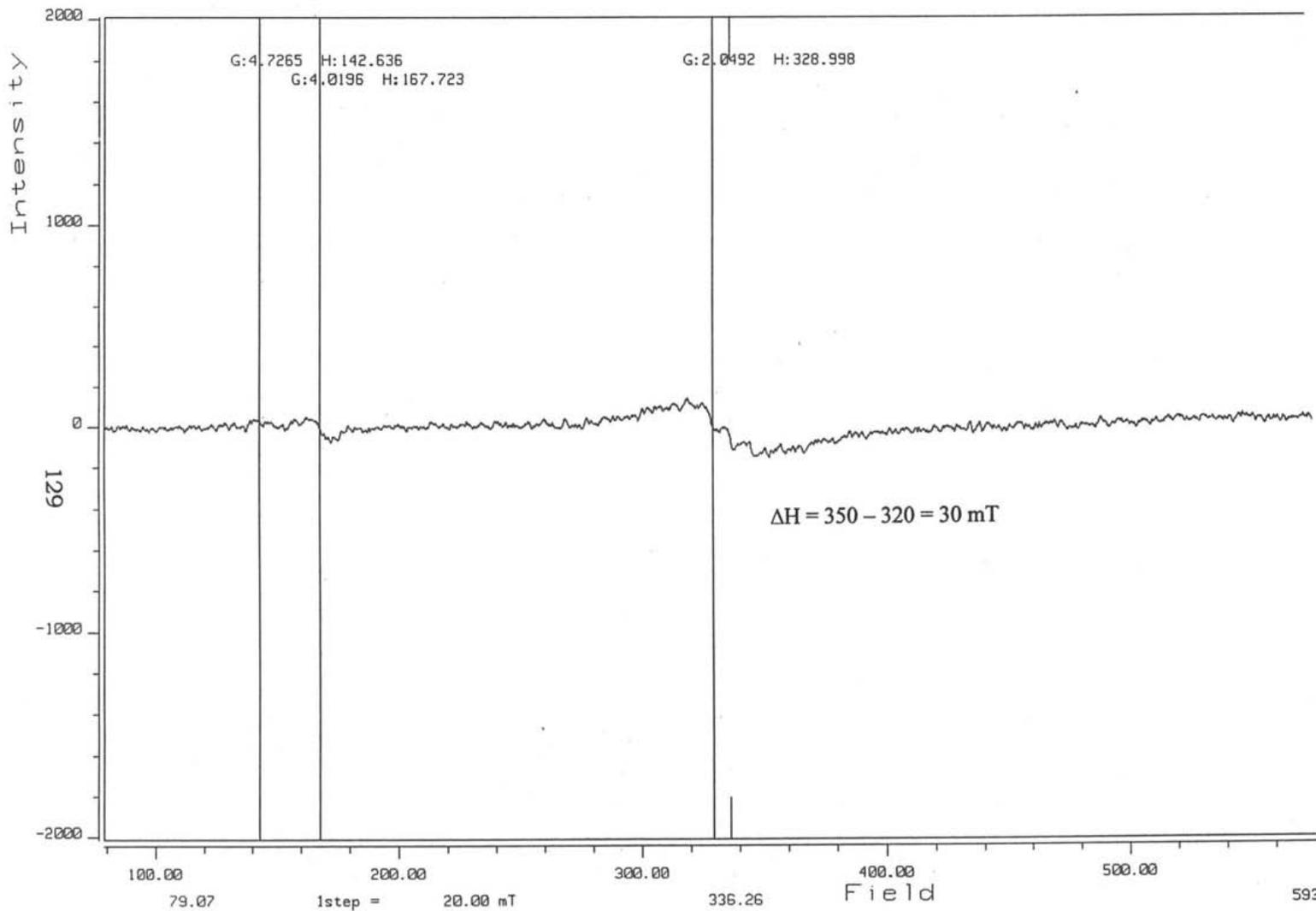
Los resultados se muestran en la tabla G.1 y en los espectros Nos. 4 a 12.

ESPECTRO	INTERPRETACIÓN
4	Sulfato ferroso amoniacal sin irradiar, la señal que se aprecia por la presencia del ión $Fe^{3+}$ (de bajo espín) se debe al 0,0006% que se indica en la etiqueta del frasco donde se adquiere la sal y que por análisis volumétrico prácticamente no es detectable. Para efectos de trazo de las rectas con densidad óptica, esta cantidad se puede despreciar.
5	Sal irradiada a 33,54 kGy. Las señales a la izquierda muestran los espines medio y alto. Se leen los valores del factor $g$ en cada caso.
6	Sal irradiada a 67,08 kGy. Las señales a la izquierda muestran los espines medio y alto. Se leen los valores del factor $g$ en cada caso
7	Sal irradiada a 136,74 kGy. Las señales a la izquierda muestran los espines medio y alto. Se leen los valores del factor $g$ en cada caso
8	Sal irradiada a 270,90 kGy. Las señales a la izquierda muestran los espines medio y alto. Se leen los valores del factor $g$ en cada caso
9	Ambas muestras de sal (nueva sin irradiar e irradiada), no presentan señal correspondiente a la existencia de iones orgánicos o derivados secundarios del proceso de irradiación. En su caso, si éstos se forman deben tener una vida media tan corta que se descomponen y no se detectan por RPE.
10	La señal de la parte superior corresponde a la muestra irradiada a 33,54 kGy. Al centro está la sal nueva sin irradiar y en la parte inferior, la resta de uno y otro espectro, con lo que se consigue distinguir (a la izquierda), la señal debida al ión $Fe^{3+}$ de medio y alto espín.
11	La señal de la parte superior corresponde a la muestra irradiada a 67,08 kGy. Al centro está la sal nueva sin irradiar y en la parte inferior, la resta de uno y otro espectro, con lo que se consigue distinguir (a la izquierda), la señal debida al ión $Fe^{3+}$ de medio y alto espín.
12	La señal de la parte superior corresponde a la muestra irradiada a 136,74 kGy. Al centro está la sal nueva sin irradiar y en la parte inferior, la resta de uno y otro espectro, con lo que se consigue distinguir (a la izquierda), la señal debida al ión $Fe^{3+}$ de medio y alto espín.

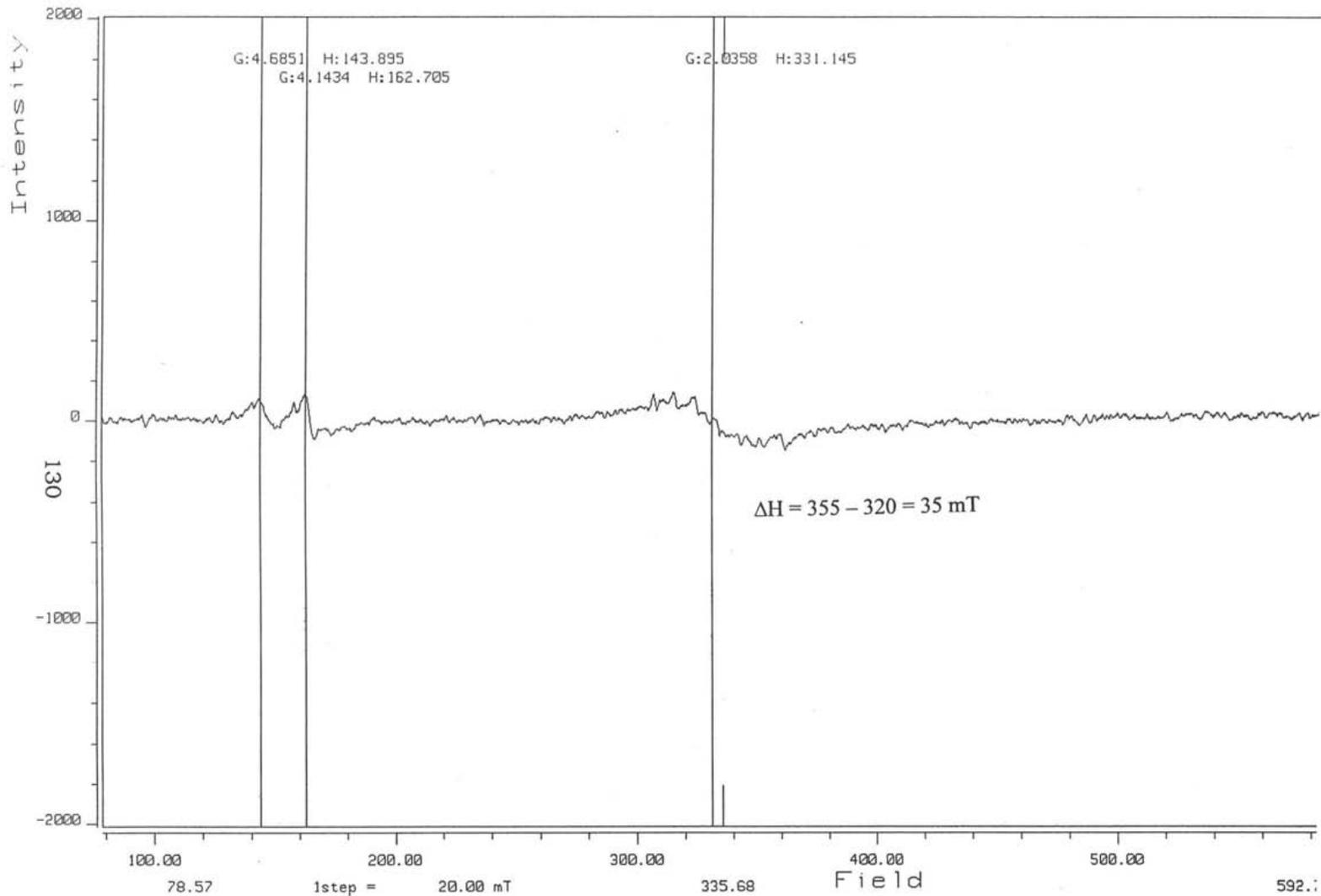
Tabla G.1 Interpretación de los espectros de RPE.



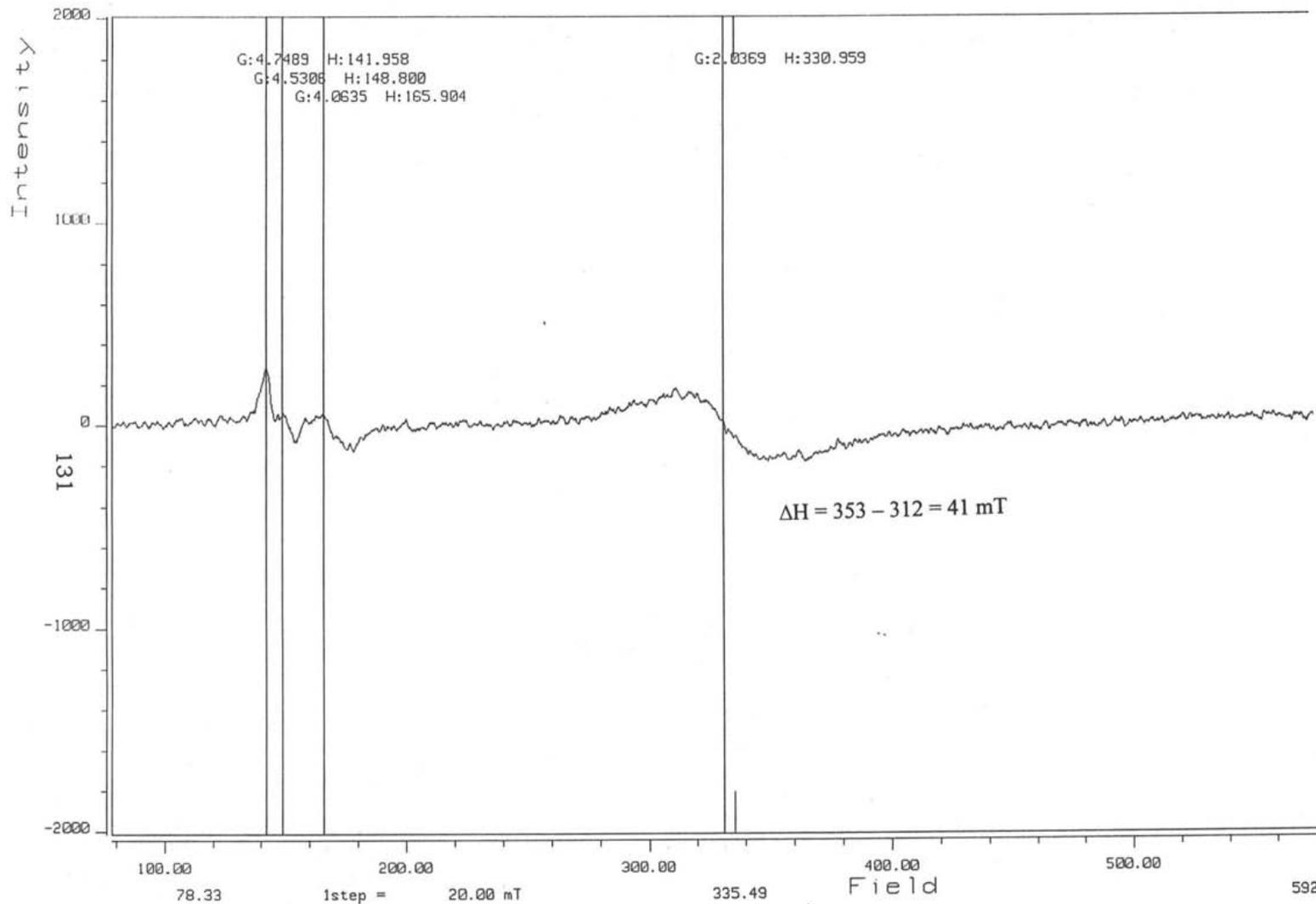
Espectro No.4. RPE. Sulfato ferroso amoniacal sin irradiar.



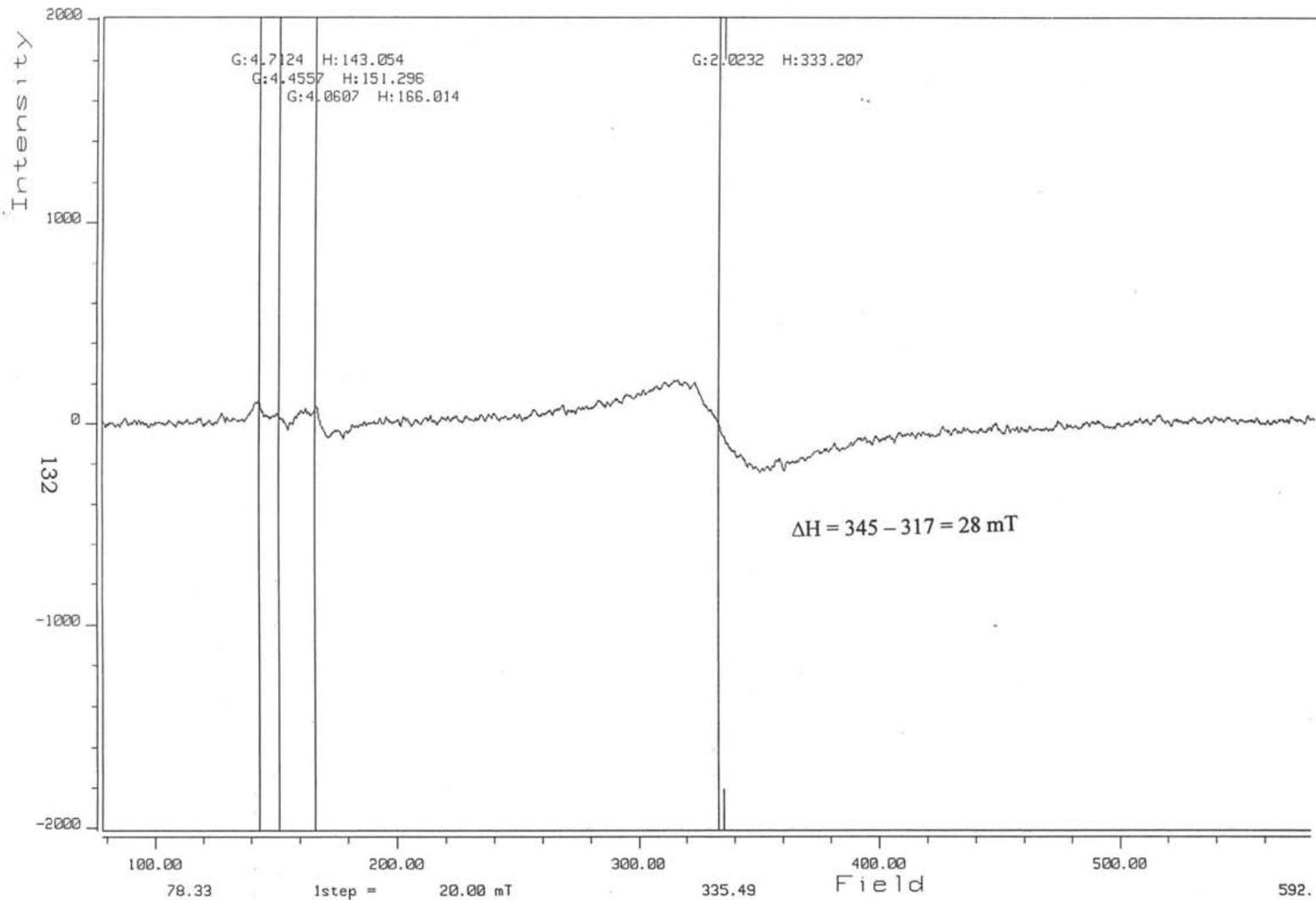
Espectro No.5. RPE. Sulfato ferroso amoniacal irradiado.  
Dosis absorbida: 33,54 kGy



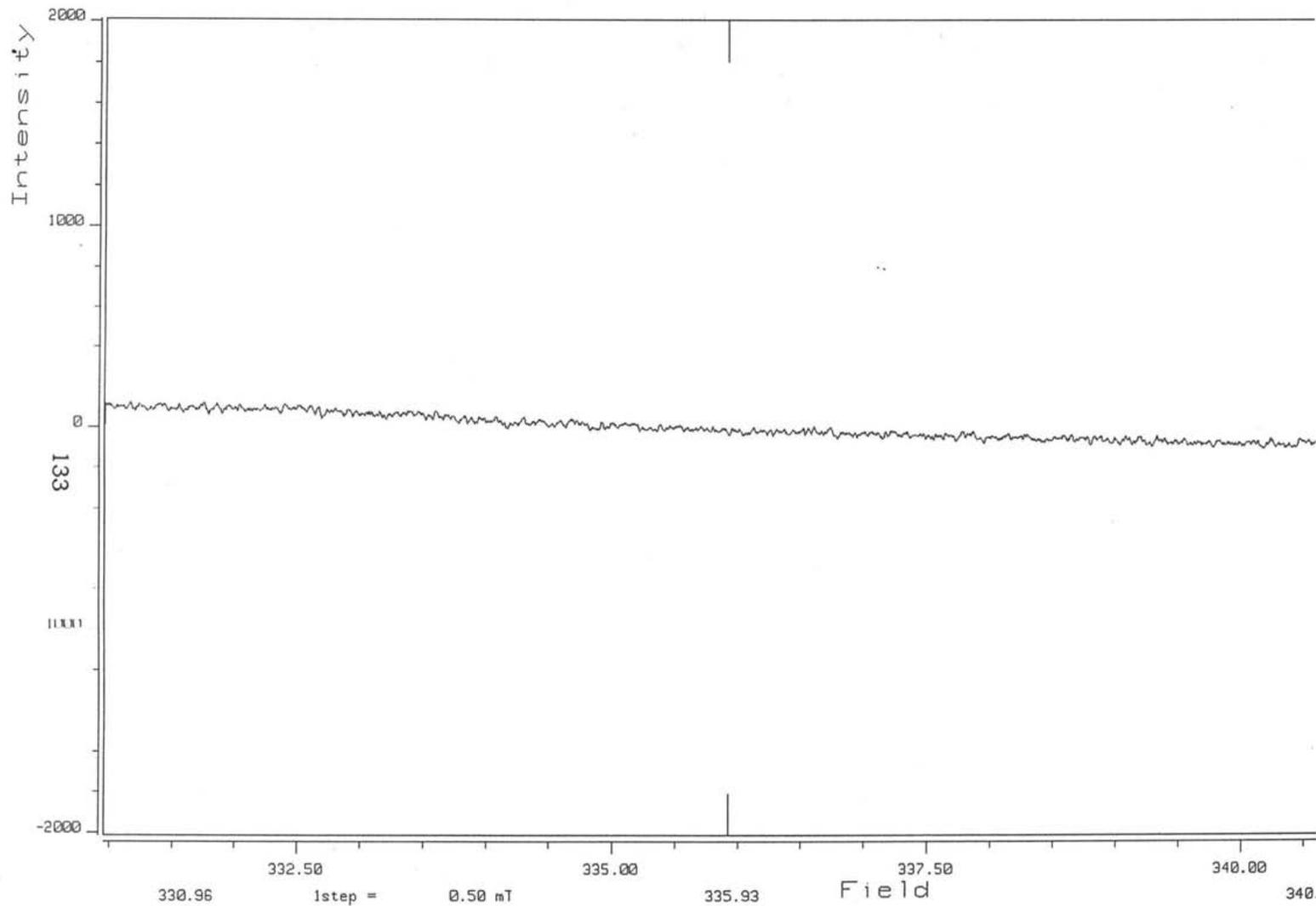
Espectro No.6. RPE. Sulfato ferroso amoniacal irradiado.  
Dosis absorbida: 67,08 kGy



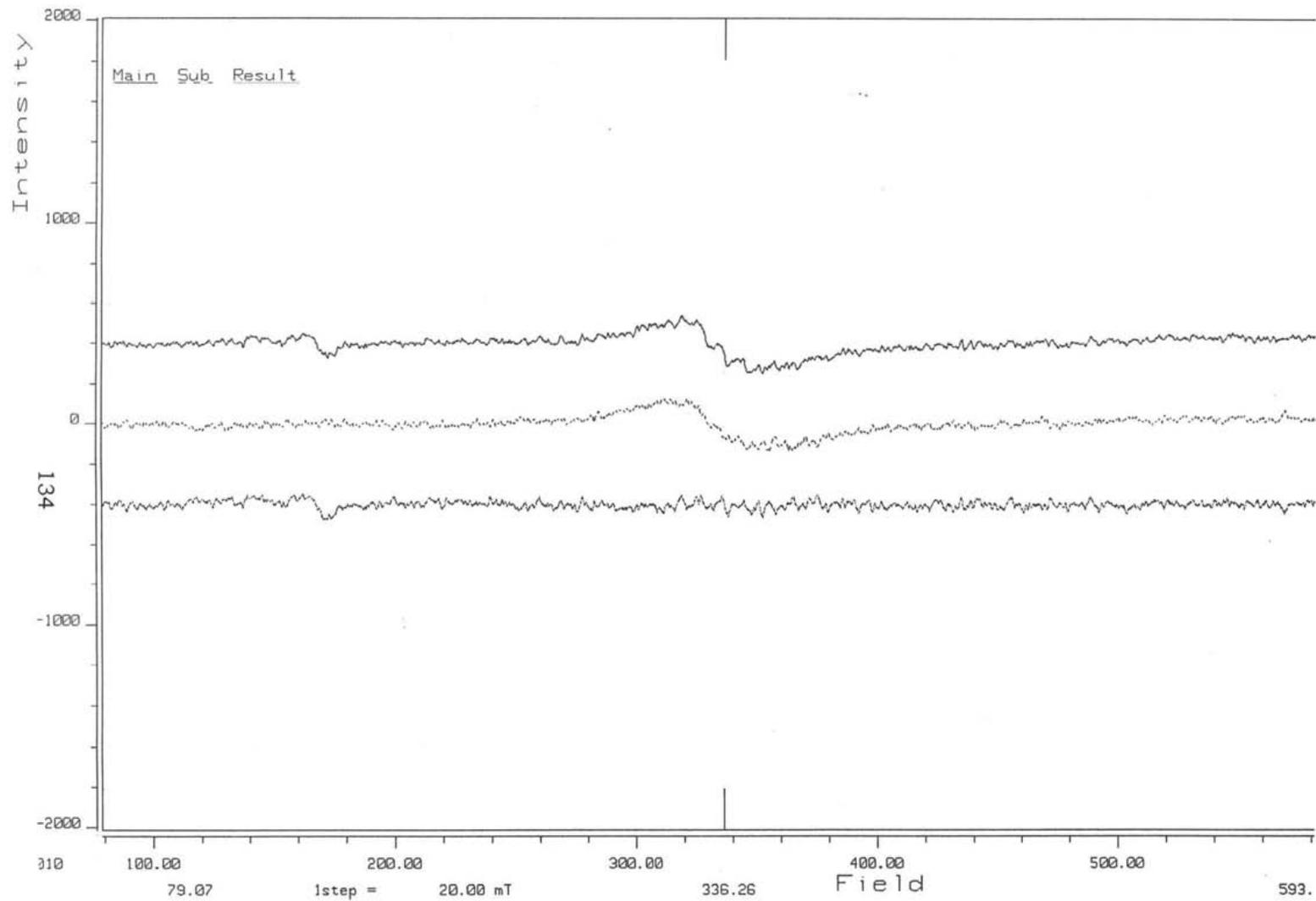
Espectro No.7. RPE. Sulfato ferroso amoniacal irradiado.  
Dosis absorbida: 136,74 kGy



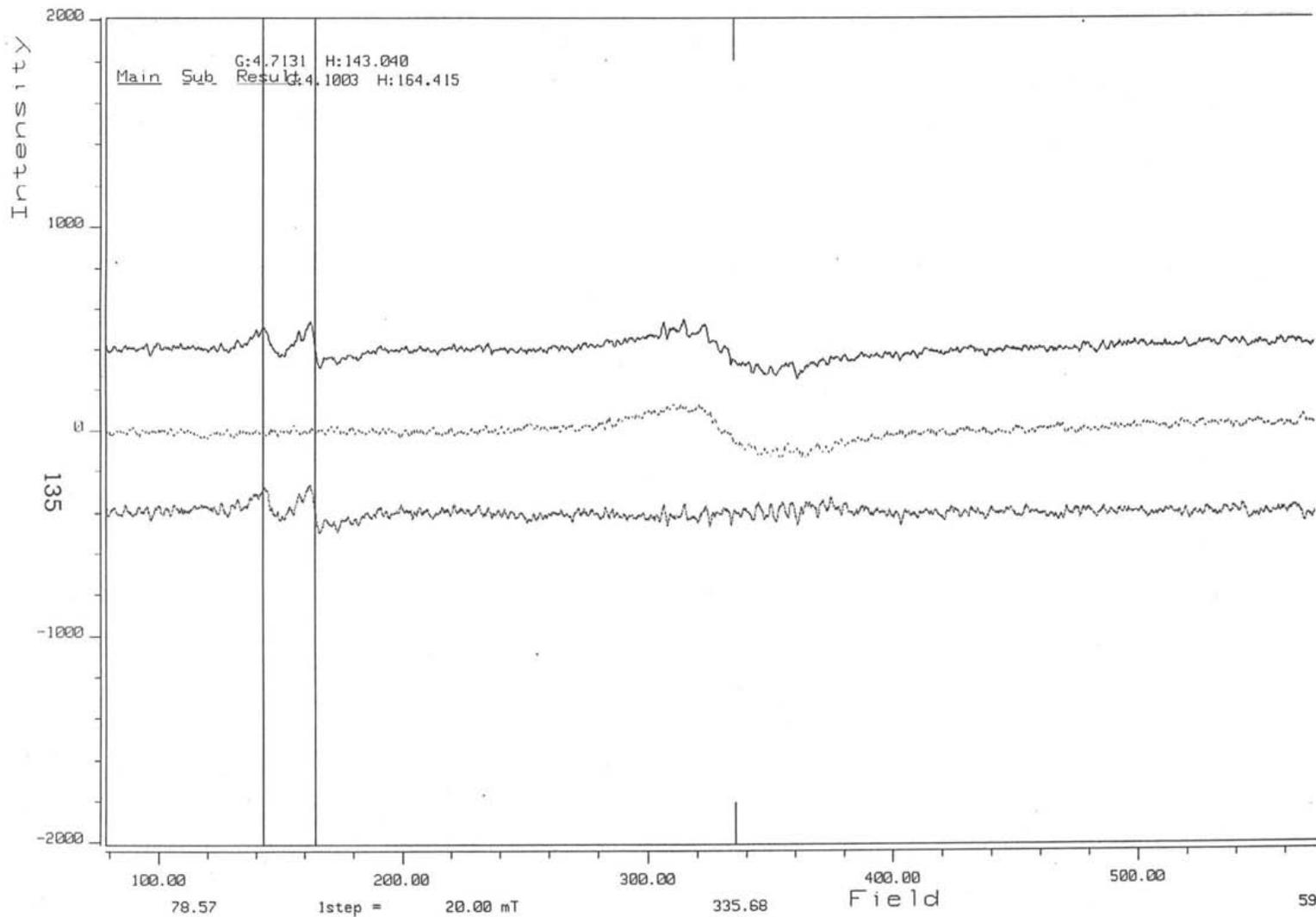
Espectro No.8. RPE. Sulfato ferroso amoniacal irradiado.  
Dosis absorbida: 270,90 kGy



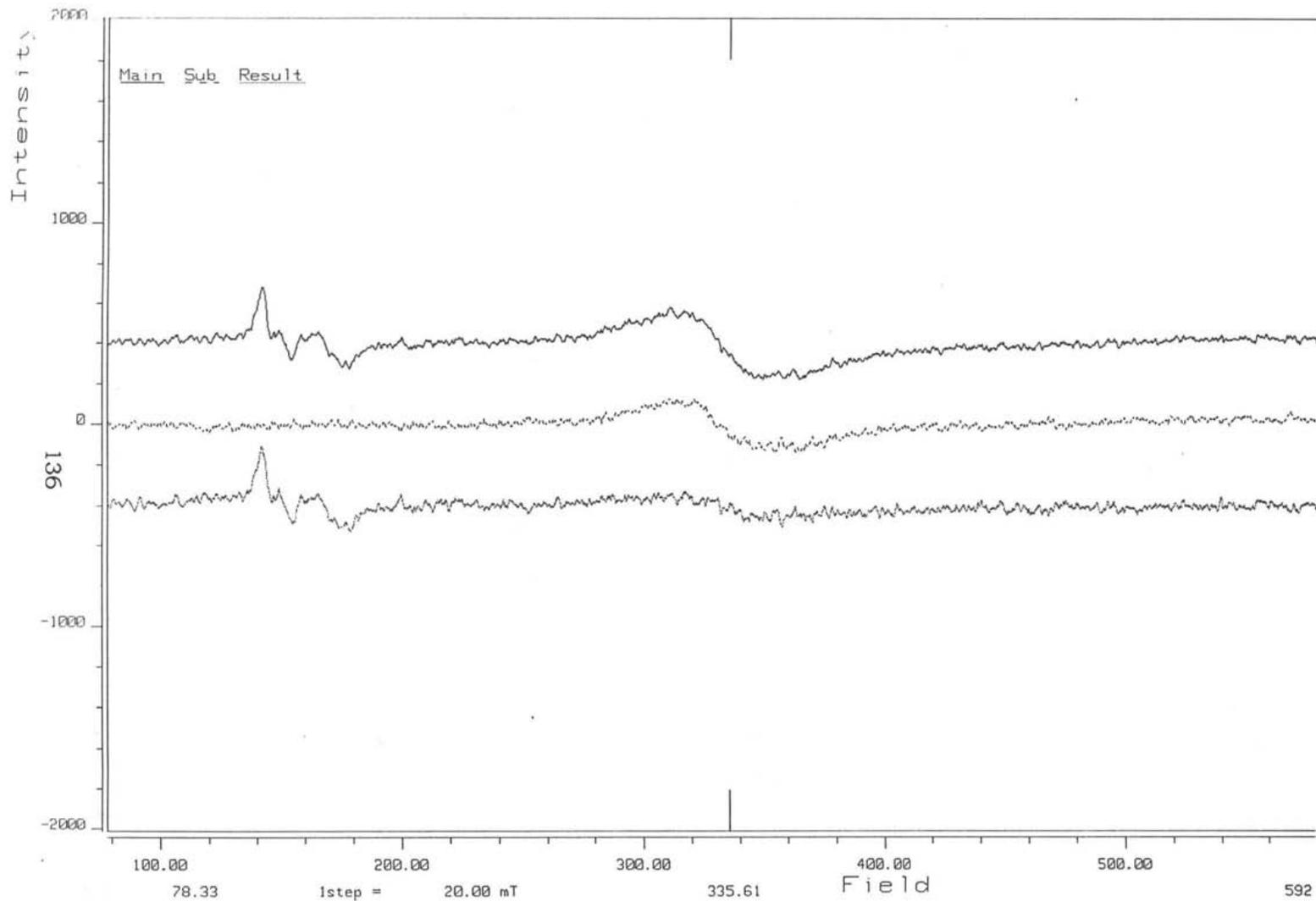
**Espectro No.9. RPE. Sulfato ferroso amoniacal irradiado.  
Detección de iones orgánicos o derivados secundarios.**



Espectro No. 10. RPE. Muestra irradiada a 33,54 kGy



Espectro No.11. RPE. Muestra irradiada a 67,08 kGy



Espectro No. 12.RPE. Muestra irradiada a 136,74 kGy

## *ANEXO H*

### *CONSTANCIAS DE PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS*

---

Los resultados de este trabajo de investigación han sido presentados en los siguientes congresos:

- 1) VIII Conferencia Internacional y XVIII Congreso Nacional sobre Dosimetría de Estado Sólido, organizado por el Consejo Zacatecano de Ciencia y Tecnología y la Universidad Autónoma Metropolitana, del 7 al 9 de septiembre de 2005 en Zacatecas, Zacatecas.
  
- 2) XL Congreso Mexicano de Química, organizado por la Sociedad Química de México, del 25 al 29 de septiembre de 2005 en Morelia, Michoacán.

# El Consejo Zacatecano de Ciencia y Tecnología y la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

Otorgan el presente

Reconocimiento a:

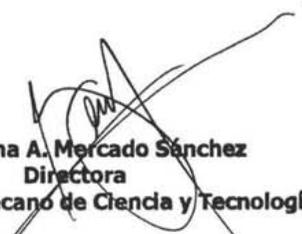
*José M. Juárez Calderón*

Por su participación como:

**Ponente**

**EN LA VIII CONFERENCIA INTERNACIONAL. XVIII CONGRESO NACIONAL  
SOBRE DOSIMETRÍA DE ESTADO SÓLIDO**

Zacatecas, Zac., septiembre de 2005

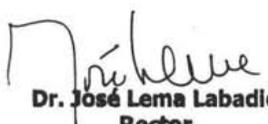


Dra. Gema A. Mercado Sánchez  
Directora

Consejo Zacatecano de Ciencia y Tecnología



Dr. Juan Azorín Nieto  
Presidente  
Comité Organizador



Dr. José Lema Labadie  
Rector

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa



# SOCIEDAD QUÍMICA DE MÉXICO, A.C.

Extiende la presente  
**CONSTANCIA**

A los Autores: M. EN C. JOSÉ MANUEL JUÁREZ CALDERÓN, DR. SERGIO RAMOS BERNAL, DRA. ALICIA NEGRÓN MENDOZA

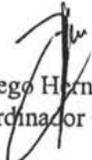
Del trabajo intitulado: EL SISTEMA SULFATO FERROSO AMONIACAL SÓLIDO COMO DOSÍMETRO PARA PROCESOS A BAJAS TEMPERATURAS Y ALTAS DOSIS DE RADIACIÓN GAMMA

que presentaron en el marco de las actividades científicas del

## **XL CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA**

Celebrado en Morelia, Michoacán  
Septiembre 25 - 29, 2005

  
Dr. Guillermo Delgado Lamas  
Presidente Nacional Electro-SQM  
Presidente de Congresos

  
Dr. Juan Diego Hernández Hernández  
Coordinador Científico

  
Emilio Álvarez  
Presidente de Sesión

ADAMS, G. E. "Obituary. Hugo Fricke, 1892-1972".  
Int. J. Radiat. Biol., 1972, Vol. 22, No. 4, pp. 309-310.

AHMED, S.A. et al. "The use of ferrous sulphate for dosimetry by post".  
Phys. Med. Biol., 1970. Vol. 15 pp.311-318.

AL'TSHULER, S.A. and B.M. Kozyrev. "Electron Paramagnetic Resonance"  
Academic Press, New York, 1964.

ATTIX, Frank H. "Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry"  
John Wiley and sons. U.S.A, 1994.

AZORÍN, Juan. "Dosimetría termoluminiscente". Cuadernos del ININ, serie  
divulgación técnico-científica. 2ª ed. 1987, México.

BOAG, J. W. "40 Years of development in radiation dosimetry".  
Phys. Med. Biol. Vol. 29, 1984 pp. 127-130.

BOX, Harold C. "Radiation Effects: ESR and ENDOR Analysis"  
Academic Press, New York, 1977.

BROSKIEWICZ, R.K. y Z. Bulhak. "Errors in ferrous sulphate dosimetry".  
Phys. Med. Biol., 1970, Vol. 15, No. 3, pp. 549-556.

BRYANT, T.H. y T.P. Ridler. "Factors affecting the measurement of the extinction  
coefficient of Fe<sup>3+</sup> ions in a Fricke dosimeter solution."  
Health Phys. 1968 Sep;15(3). Pp. 263-8

BURTON, M. y John L. Magee. "Advances in Radiation Chemistry".  
Wiley-Interscience. Vol. 1. USA, 1969.

CHEN, W.L y S.C. Chang. "The use of the ferrous sulphate dosimeter for  
intercomparison of absorbed dose from electron beams."  
Med. Phys. 1984, Vol. 11 pp. 335-337.

COTTENS, E. et al. "Study of the effect of chloride ion on the ferric ion yield of the  
Fricke dosimeter in the absence of impurities".  
Phys. Med. Biol. 1982. Vol. 27 pp.597-602.

DRAGO, Russell S. "Physical methods in Chemistry"  
W.B. Saunders Company, London, 1970.

EGGERMONT, G. et al. "Discrepancies in molar extinction coefficients of  $Fe^{3+}$  in Fricke dosimetry". National and International Standardization of Radiation Dosimetry. Vol. II I.A.E.A., SM-222/42. Vienna. Dec. 1977.

FRICKE, H. y E.J. Hart. "Chemical dosimetry, Radiation dosimetry". Academic Press, New York, 1966. Vol. 2 p.167

GRIGORIEV, Evginity I. and Leonid I. Trakhtenberg. "Radiation-Chemical Processes in Solid Phase, theory and application". CRC Press, New York, 1970.

HATEGAN, A. et al. "Results on electron irradiated Fricke solutions at low temperatures". Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B, Vols. 161-163, March 2000, pages 387-389.

HAZLE, J.D. et al. "Dose-response characteristics of a ferrous-sulphate-doped gelatin system for determining radiation absorbed dose distributions by magnetic resonance imaging (Fe MRI)". Department of Radiation Physics, University of Texas, USA, March, 1991.

HOLLOWAY A.F. y G. Froese. "Possible errors in the ferrous sulfate dosimeter". Radiology. 1965 Oct; 85(4): pp. 729-30.

JOHNSON, Everett R. "The Radiation Induced Decomposition of Ferrous Ammonium Sulfate". J.A.C.S. Vol. 78, Oct;1956. pp. 78-79.

JOHNSON, Everett R. "The radiation-induced decomposition of inorganic molecular ions". Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1971.

KLASSEN, N. V. et al. "Fricke dosimetry : the difference between  $G(Fe^{3+})$  for  $^{60}Co$  gamma rays and high-energy X-rays". Phys. Med. Biol. Vol. 44 (March 1999) pp. 1609-1624.

LAIDLER, Keith J. y John H. Meiser. "Fisicoquímica". C.E.C.S.A., México, 1997.

LAW, J and G.P. Naylor. "Comparison of Ionization, Ferrous Sulphate and Thermoluminescence Dosimetry of Megavoltage Photons." Phys. Med. Biol., 1971, Vol., 16, No. 1, pp. 67-75.

LOWENTHAL, G. C. y P. L. Ayre. "Practical Applications of Radioactivity and Nuclear Radiations". Cambridge University Press. UK, 2001.

MAC FARLANE, J.J. et al. "A source of error in the application of the Fricke dosimeter". Int. J. Appl. Radiat. Isot. 1968 Dec; 19 (12):883-5.

MAC LAUGHLIN, W.L. et al. "Dosimetry for Radiation Processing". Taylor and Francis, USA., 1989.

MERCK INDEX. *An Encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals*. Eleventh edition, merck and Co., Inc. USA, 1989.

MOZUMBER, A. "*Fundamentals of Radiation Chemistry*". Academic Press, USA, 1994.

NAVARRETE M. y L. Cabrera. "*Introducción al estudio de los radiosótopos*" 2da ed. Facultad de Química, UNAM. México, 1993.

OLLER, William L. et al. "*Evaluation of the Fricke dosimeter with other dosimetry systems*". Health Physics Pergamon Press 1969. Vol. 17, pp 653-659.

PALM, A. y O. Mattsson. "*Influence of sulphuric acid contaminants on Fricke dosimetry*". Phys. Med. Biol. 2000 Sep; 45(9): N111-4.

ROSS, C.K. et al. "*A direct comparison of water calorimetry and Fricke dosimetry*". Phys. Med. Biol. 1989. Vol. 34 pp. 23-42.

ROTH, E. "*Chimie Nucléaire Appliquée*". Masson et Éditeurs. Paris, 1968.

SCHARF, Karl. "*Spectrophotometric Measurement of Ferric Ion Concentration in the Ferrous Sulphate (Fricke) Dosemeter*". Phys. Med. Biol., Vol. 16, No. 1, pp. 77-86.

SEHESTED, K. et al. "*The reaction mechanism of the ferrous sulphate dosimeter at high dose rates*". IAEA-SM-160/30. Danish Atomic Energy Commission.

SPINKS, J.W.T. y R.J. Woods. "*An Introduction to Radiation Chemistry*." 3ed. Ed. John Wiley and sons. USA., 1970.

SUTTON, H.C. "*A calibration of the Fricke chemical dosimeter*". Phys. Med. Biol. (1956). Vol. 1 pp. 153-160.

WOODS, Robert J, y Alexei K. Pikaev. "*Applied Radiation Chemistry. Radiation Processing*". John Wiley and sons. U.S.A., 1994.

# ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

---

## FOTOGRAFÍAS

Foto No.1. Pierre y Marie Curie en su laboratorio. París, 1903.	6
Foto No.2. Dr. Hugo Fricke.	32
Foto No.3. Posición seleccionada en la cámara de irradiación para el desarrollo de este trabajo. Las muestras se colocan en el soporte metálico.	49
Foto No.4. Preparación del sistema sulfato ferroso sólido para irradiación a baja temperatura. Intercambiador de calor de vidrio y aislante.	57
Foto No.5. Equipo de recirculación de líquido refrigerante. Se observan las hojas y bloques de plomo para su protección de la radiación.	63
Foto No.6. Montaje en el interior de la cámara para el sistema de irradiación a baja temperatura.	64
Foto No. 7. Sales ferrosas en el interior del intercambiador de calor.	65
Foto No. 8. Viales con muestras congeladas fuera del recipiente Dewar.	66
Foto No.9. Sulfato ferroso amoniacal irradiado a $-10^{\circ}\text{C}$ . Gama de colores.	81
Foto No.10. Determinación de la viscosidad del líquido refrigerante.	

## FIGURAS

Figura No.1. Eefecto fotoeléctrico.	12
Figura No.2. Efecto Compton.	13
Figura No.3. Producción de pares.	14
Figura No.4. Interacción de fotones.	15
Figura No.5. Decaimiento del cobalto-60.	17
Figura No.6. Actividad vs. tiempo en el decaimiento del cobalto-60.	17
Figura No.7. Valores de $G(\text{Fe}^{3+})$ .	37
Figura No.8. Esquema de un equipo de RPE.	45
Figura No.9. Variación de la energía del espín del electrón.	45
Figura No. 10. Curva de absorción o espectro de RPE	45
Figura No. 11. Posición en la que se colocó el equipo de recirculación de líquido refrigerante.	55