



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

DOSIMETRIA A BAJAS TEMPERATURAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

F I S I C O

P R E S E N T A :

ALEJANDRO RAMOS AMEZQUITA



FACULTAD DE CIENCIAS
UNAM

DIRECTORA DE TESIS DRA. ALICIA NEGRON MENDOZA





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.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

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

NOMBRE: Alejandro Ramos Amézquita
FECHA: 05/ Agosto/04
FIRMA: Alejandro Ramos A.

ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:
"Dosimetría a bajas temperaturas"


realizado por Ramos Amézquita Alejandro


con número de cuenta 9850205-1 , quien cubrió los créditos de la carrera de: Física.


Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

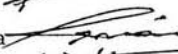
Atentamente

Director de Tesis
Propietario

Propietario Dra. Alicia Negrón Mendoza 

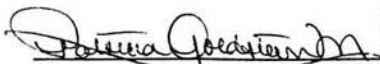
M. en C. Trinidad Martínez Castillo 

Propietario Dr. Héctor Octavio Murrieta Sánchez 

Suplente Dr. JOSé Manuel Hernández Alcántara 

Suplente Dra. Guillermina Burillo Amescua 

Consejo Departamental de Física



DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE
Coordinadora de Licenciatura
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

***A mi madre, por su bondad y cuidado.
A mi padre, por su sabiduría y conocimiento.
A mi hermana, por ser un espejo de cosas bellas.***

AGRADECIMIENTOS.

Agradezco de manera especial a la Dra. Alicia Negrón, quien ha sido mi maestra, asesora y amiga durante todos estos años. Sin su cobijo, el camino habría sido mas duro.

Agradezco a la Maestra Trinidad Martínez, al Dr. Héctor Murrieta, al Dr. José Manuel Hernández y a la Dra. Guillermina Burillo por la revisión de la tesis y toda su ayuda en la realización de este trabajo.

A Nallie, quien me ayudó a ponerle una sonrisa al tramo final, y que con su belleza de espíritu, me regaló un nuevo inicio.

A su amistad incondicional:

A Aure, con quien aprendí mas que en cualquier clase.

A Eric, quien cree en mi casi tanto como yo creo en él.

A Aldo, quien continua siendo mi mentor en las buenas cosas de la vida.

A Tavo, por su amistad pura y única.

A Mamili, por su amistad vigente desde tiempos inmemoriales.

A Gabriel, por muchos años más de creación.

Quiero agradecer particularmente a mis amigos de la facultad, quienes me han hecho sentir que pertenezco:

A Damián, porque su compañía es un regalo y su reencuentro un alivio. A Mariano, con quien las risas son imparables y los laboratorios disfrutables. A Amanda con quien pase bailando los tiempos dentro y fuera de la facultad.

A Laura, mi confidente mas intimo; a Ayari, con quien me identifico; a Bárbara, con quien comparto la belleza del arte; a Rafael, mi hermano creativo; a Ramón, por su sincera amistad; a Xumo por su capacidad de cautivar y acompañar.

A Mauricio, mi maestro favorito, con quien espero seguir creciendo desde donde nos encontremos.

A Cesar, a Eric, a Mario y a todos aquellos que ya no están.

Por último, a la U.N.A.M. y a los PUMAS, por hacernos creer de nuevo en las instituciones de este país.

INDICE.

"DOSIMETRÍA A BAJAS TEMPERATURAS".

CAPITULO 1.

INTRODUCCIÓN.

RESUMEN.....	1
1.1 Dosimetría de radiaciones.....	1
1.2 Energía impartida.....	2
1.3 Términos y unidades.....	2
1.4 LET.....	2
1.5 Efecto Compton.....	3
1.6 Dosis de exposición medida en el aire.....	4
1.7 Absorción de energía por los componentes de una mezcla.....	5
1.8 Dosímetros.....	6
1.9 Dosímetros absolutos.....	6
1.10 Dosimetría física.....	6
1.11 Dosimetría química.....	7
1.12 Propiedades generales de los dosímetros químicos.....	9
1.13 Dosímetros en solución acuosa.....	11
1.14 El dosímetro químico de Fricke.....	11
1.15 Mecanismo de las reacciones del dosímetro de Fricke.....	15
1.16 Mecanismos de reacciones radiolíticas.....	18

CAPITULO 2.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

2.1 Esquema general del proceso experimental.....	21
2.2 Fuentes radiactivas.....	22
2.3 Preparación de las muestras.....	23
2.4 Preparación del dosímetro químico Fricke.....	24
2.5 Calculo de dosis.....	25
2.6 Determinación de la producción de iones férricos.....	25

CAPITULO 3.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1 Determinación de la Dosis Depositada en Relación a la Temperatura de Irradiación.....	26
3.2 Base del modelo teórico.....	29
3.3 Gráficas a Temperaturas C cercanas a 273° C.....	31

LISTADO DE TABLAS Y FIGURAS.

Tabla 1. Producción de radiación en soluciones aireadas.....	17
Tabla 2. Tabla comparativa de absorbancias a diferentes temperaturas: 273° K, 194° K y 73° K.....	34
Figura 1. Esquema general del análisis.....	21
Figura 2. Gráfica comparativa de la absorbancia: Hielo Seco y Nitrógeno Líquido.....	27
Figura 3.- Gráfica comparativa de absorbancia vs. Tiempo para temperaturas de radiación ambiente, Hielo seco y nitrógeno líquido.....	28
Figura 4.- Grafica de absorbancia vs. Tiempo de irradiación para una temperatura de 263° K de irradiación, a temperatura de hielo 273° K, y con baños térmicos de 306° K y 332° K.....	32
Figura 5.- Gráfico de respuesta de la absorbancia del dosímetro con respecto a la temperatura de irradiación en grados Kelvin	33
Figura 6.- Gráfico de concentración de iones vs. Valor absoluto de 1/temperatura de irradiación para diferentes tiempos de irradiación: 15, 30 y 60 minutos, en orden ascendente.....	34

CAPITULO 4.

CONCLUSIONES.....	33
BIBLIOGRAFÍA.....	34

Capítulo 1

Resumen:

El desarrollo tecnológico y científico ha llevado al humano a la aplicación del conocimiento en diversos ámbitos. En particular, la utilización de la radiación ionizante ha tenido gran auge a partir de la segunda mitad del siglo veinte. Desde aplicaciones en medicina, estudios radiológicos, tratamientos contra el cáncer; hasta irradiación de alimentos, esterilización de especias e incluso cosméticos; los rayos gamma (así como otros tipos de radiación ionizante) han tenido un uso muy variado para la sociedad moderna. Así por ejemplo, recientemente se han realizado investigaciones sobre la irradiación de pollo marinado y no marinado, que ha sido conservado a temperaturas cercanas a las del congelamiento del agua encontrándose resultados favorables extendiendo el tiempo de vida de estante (Lacroix y col. 1998). Para tales propósitos se han debido desarrollar maneras de medir la cantidad de energía absorbida por los sistemas en cuestión, esto con el fin de evitar alteraciones indeseadas en su composición. Un ejemplo claro es la irradiación de alimentos, donde una dosis de energía mayor a la debida podría alterar los componentes nutricionales del alimento. Así se ha encontrado que a dosis mayores a 2.5 Kgy ciertos alimentos producen olor debido a la radiación (Hanis y col. 1989). Existen, sin embargo, sistemas que requieren irradiación bajo circunstancias muy particulares, como podrían ser los productos del mar, o los implantes médicos, los cuales deben ser conservados a temperaturas de congelamiento para su preservación, y por lo tanto deben ser irradiados a estas temperaturas. Por ello es imperativo un estudio dosimétrico a bajas temperaturas para observar si existen cambios en la absorción de la energía, y si los hubiera, para poder re-definir la dosis apropiada para lograr los objetivos planteados (i.e. esterilización). Fue tal móvil el que nos llevó a enfocarnos a este problema en especial.

Introducción.

1.1 Dosimetría de Radiaciones.

El origen de la dosimetría de radiaciones, se remonta al descubrimiento de los rayos X, en 1895, por Roentgen. A partir de este hecho, el desarrollo de la dosimetría de la radiación ha tenido un fuerte crecimiento hasta convertirse en una rama muy importante del estudio de la física.

El concepto de "dosis" se introdujo como la medida de interés relacionada con el efecto biológico de la radiación. En este sentido, se refería a la "dosis" como una medida de la radiación emitida por un tubo de rayos X a un paciente, haciéndose una conexión con la ciencia medica. Pronto después de esto, se volvió evidente que el efecto de la

radiación impartida en un tejido biológico no está relacionado con la energía radiante incidente, sino más bien con la cantidad que de hecho se está impartiendo a él.

Es importante entonces tener un conocimiento de la cantidad de energía absorbida en un cuerpo después de la exposición a la radiación ionizante, punto del cual se encarga la Dosimetría de Radiaciones.

1.2 Energía Impartida.

Existe una cantidad física relacionada con cualquier sistema, ya sea físico, químico o biológico; esto es la "energía impartida al detector". Esta señal puede estar a su vez, relacionada con la distribución en el espacio y el tiempo de la energía impartida. Así pues, la señal del detector puede depender de, por ejemplo, la elevación de la temperatura, el número producido de iones, la cantidad de luz emitida etc.

1.3 Términos y unidades.

Es importante estar familiarizado con el lenguaje propio de la materia estudiada, por lo cual se incluye aquí una lista de estos términos.

Dosis absorbida: es la energía transferida a la materia por la radiación ionizante por unidad de masa en alguna región de interés. La unidad de dosis absorbida es el rad, donde 1rad equivale a 100 ergs por gramo. Esta unidad fue sustituida por el Gray (1Gy) que equivale a 100 rads.

Razón de Dosis absorbida: es la dosis absorbida por unidad de tiempo, y que tiene por unidades los rads por unidad de tiempo o electrón volts por gramo o por centímetros cúbicos, por unidad de tiempo.

Dosis de exposición a radiación X o γ en cierta localidad. La unidad de exposición es el roentgen (r), donde un roentgen es una dosis de exposición a radiación X o γ tal que la emisión corpuscular asociada por cada 0.001293 g de aire produce, en aire, iones que cargan una unidad electrostática de carga de cualquier signo.

La razón de dosis de exposición: es la dosis de exposición por unidad de tiempo.

1.4 LET

El LET o transferencia lineal de energía se trata de una medida del promedio de ionización producida por una partícula cargada sobre la dirección de movimiento. Esta muy ligado a los conceptos de absorción lineal de energía y la media de densidad lineal iónica.

El LET (L_d) de una partícula cargada en un medio es el cociente de dE y dl , donde dl es la distancia recorrida por la partícula y dE es su promedio de energía perdida

debida a colisiones con transferencia de energía menor que un valor específico Δ ¹(Kase y col. 1985):

$$L_{\Delta} = (dE/dl)_{\Delta} \quad (1)$$

EL símbolo Δ usualmente está especificado en electrón volts (eV). L_{Δ} Indica que todas las energías de transferencia posibles han sido consideradas y que no tiene restricciones (es decir, que no existe una cota máxima a la cuál dE esté sujeta). Las unidades más comunes para LET son kilo-electrón-volts por micrometro en agua de densidad unitaria.

El LET de una partícula de carga y velocidad dada está definido en términos del promedio aritmético de la energía que una gran cantidad de tales partículas transferirían por unidad de longitud en dirección del movimiento. Por ello, LET no describe fluctuaciones azarosas en la interacción de la partícula o fluctuaciones en partículas idénticas.

Un haz cargado secundario está usualmente compuesto por partículas de diferentes velocidades, y frecuentemente de diferentes cargas, así que contiene una distribución de LET's. Tal distribución puede ser reducida a un promedio de "camino"²; LET (L_T) o a un promedio de dosis absorbida LET (L_D).

Se puede determinar el LET sin restricciones, directamente a través de medidas experimentales de la energía de las partículas, antes y después de pasar por un absorbente delgado.

La radiación gamma, tiene una transferencia lineal de energía (LET) de cerca de 0.2 eVnm^{-1} y es conocida como una LET baja. Es sabido que no hay medidas de LETs más bajos que 0.2 eVnm^{-1} , la cual es la medida mas baja de LET que puede obtenerse fácilmente (Klassen y col. 1999).

El LET es bien conocido por ser muy útil en la estimación de la pérdida de energía de iones incidentes debido a su interacción con la materia, pero es de poco uso en la estimación de los productos químicos de las reacciones químicas. De hecho, los productos de la radiolisis se relacionan mas bien a dosis, la densidad de energía de radiación recibida en la materia, mas que a la energía transferida por unidad de distancia a lo largo del camino de una partícula (Ohno y col, 2001)

1.5 Efecto Compton.

Uno de los mecanismos de interacción más importantes de la radiación γ con la materia lleva por nombre Efecto Compton. La explicación de este fenómeno esta relacionada con la naturaleza corpuscular de la luz. En efecto, al considerar a la luz como fotones,

¹ El símbolo Δ , representa la cota superior de las transferencias de energía, y por lo tanto restringe al valor del LET.

² La palabra "camino" se utiliza en sustitución de la palabra "trayectoria" utilizada en química de radiaciones para designar las veredas tomadas por el haz de radiación ionizante en el dosímetro. Esto se hace con la intención de evitar confusiones que se pudieran dar en materia de Física y Matemáticas, en donde se le da un sentido mas geométrico a la palabra.

podemos manipular su interacción con la materia de igual manera que si fueran pelotas de billar.

Cuando Compton observó por primera vez este fenómeno en la década de los treinta del siglo pasado, lo observó en la incidencia de rayos X sobre material metálico, sin embargo, este efecto es tan genérico que se aplica también a la radiación gamma con la cual se trabaja en esta tesis.

El proceso de interacción es el siguiente; considérese un electrón en reposo en las coordenadas del laboratorio en el cuál se está observando, el cuál en un momento dado recibe un impacto del fotón incidente. Las consecuencias de este impacto difieren de aquellas entre pelotas de billar en el sentido en que se obtiene después de esta interacción un fotón con diferente longitud de onda, mientras que la bola blanca cambia de velocidad. El fotón resulta dispersado en un ángulo diferente del de su dirección de movimiento original por un ángulo ϕ , mientras que el electrón será impulsado; por lo que comenzará a moverse gracias a la energía cedida por el fotón al cambiar de longitud de onda. Para calcular la energía recibida por el electrón es necesario calcular la pérdida de energía del fotón, para ello utilizamos $E = h\nu$, donde ν es al frecuencia de fotón incidente. Utilizando la expresión relativista de la energía, e igualando con la anterior, así como la conservación del momento, se puede, mediante álgebra sencilla, obtener el cambio de longitud de onda del fotón incidente, y por ende, calcular la energía cedida al electrón. La siguiente es la expresión que indica el cambio de longitud de onda del fotón incidente

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \phi)$$

Esta ecuación nos ofrece el cambio de longitud onda esperado para un fotón que se dispersa con un ángulo de ϕ por una masa en reposo m_0 . Esta es la interacción física más importante a nivel interacción radiación-materia que nos concierne ya que es justo este mecanismo el que primordialmente dispara el resto de los fenómenos que acompañan el tema de estudio en esta tesis. Al irradiar con radiación ionizante nuestro dosímetro de Fricke, se presenta efecto compton en la disolución, creándose radicales libres a partir del desprendimiento de electrones a los que llamamos secundarios que pueden llegar a solvatare adquiriendo el nombre de hidratados.

Las otras dos formas de interacción entre radiación γ y la materia son el efecto fotoeléctrico y la creación de pares. Estos dos mecanismos de reacción carecen de importancia real para esta tesis, debido a que la energía de los fotones utilizados es suficientemente baja para que no se presenten tales mecanismos.

1.6 Dosis de exposición medida en el aire:

Considerando: 1) que la cámara de ionización (gammabeam 651 PT) y la muestra se encuentran en equilibrio electrónico; 2) que la radiación electromagnética dispersa no es absorbida por la cámara o la muestra, y 3) que la cámara de radiación ha sido calibrada y la dosis de exposición correctamente medida en el punto que ocupa la muestra, entonces la energía absorbida por la muestra y el aire son proporcionales a sus coeficientes de absorción de energía y masa y:

$$D_M = D_A * \frac{(\mu_a / \rho)_M}{(\mu_a / \rho)_A} \text{ rads} \quad (2)$$

Donde D_M y D_A son la dosis absorbida en el medio y en el aire respectivamente, mientras que: $(\mu_a / \rho)_M$ y $(\mu_a / \rho)_A$ representan a los coeficientes de absorción de energía por unidad de masa correspondientes³. Sabemos que por definición, un roentgen de radiación "x" o "gamma", produce electrones o iones positivos en 0.001293 g de aire en condiciones NTP (0°C, 76 cm Hg), cargando 1 e.s.u. de carga y por lo tanto $1 \text{ roentgen} \equiv 0.877 \text{ rad}$ (en aire). Esto también puede ser expresado diciendo que un roentgen es equivalente a una energía de absorción de 87.7 ergs por gramo en aire (Spinks y Woods, 1988). De lo anterior:

$$D_A = 0.877 R_A \text{ rads} \quad (3)$$

donde R_A es la dosis de exposición en roentgens, y entonces:

$$D_M = 0.877 R_A * \frac{(\mu_a / \rho)_M}{(\mu_a / \rho)_A} \text{ rads} = f R_A \text{ rads} \quad (4)$$

el valor de f es constante para algún material específico, en el rango de energías del fotón donde solamente ocurren interacciones por efecto Compton, pero varía con la energía de la radiación incidente en las regiones energéticas donde predominan absorciones fotoeléctricas y de producción de pares. Si la radiación no es monoenergética, se deberá calcular el valor f de todas las energías presentes y combinarlas para dar un valor medio.

1.7 Absorción de Energía por los Componentes de una mezcla.

Si una mezcla de elementos o compuestos es irradiada con rayos X o gamma, la fracción total de dosis absorbida por cada uno de ellos es proporcional a la fracción misma del componente por peso y al coeficiente de absorción de energía por unidad de masa. La fracción de dosis absorbida por el primer componente de una mezcla está dada por:

$$\frac{D_1}{D_{mix}} = w_1 * \frac{(\mu_a / \rho)_1}{(\mu_a / \rho)_{mix}} \quad (5)$$

Donde:

³ μ representa el coeficiente lineal total de absorción (fotones) (cm^{-1}), y ρ es la densidad del material absorbente (g/cm^3)

$$(\mu_a / \rho)_{mix} = w_1(\mu_a / \rho)_1 + w_2(\mu_a / \rho)_2 + \dots + w_n(\mu_a / \rho)_n \quad (6)$$

Para una mezcla con n componentes, w_i es el peso del primer componente dividido por el peso de la mezcla. Esto se sostiene si el componente seleccionado es un elemento, un compuesto o un grupo de compuestos, siempre y cuando las fracciones de peso y los coeficientes de absorción sean escogidos apropiadamente.

En la región de absorción Compton μ_a / ρ es proporcional a Z/A y la ecuación (5) se convierte en:

$$\frac{D_1}{D_{mix}} = w_1 * \frac{(Z/A)_1}{(Z/A)_{mix}} \quad (7)$$

Donde $(Z/A)_{mix}$ es un valor medio dado por la ecuación:

$$\overline{Z/A} = R w_i (Z/A)_i \quad (8)$$

1.8 Dosímetros.

Un dosímetro puede ser definido como cualquier dispositivo que es capaz de proveer una lectura r , que es una medida de la dosis absorbida D_g depositada en su volumen sensible V por radiación ionizante (Attix, 1966). Si la dosis no es homogénea se toma el promedio. Idealmente, cada elemento de volumen tiene la misma contribución sobre r . En la práctica, esto es difícil de lograr, ya sea porque la señal de lectura no este bien acoplada al aparato o porque existan regiones en la cámara donde no se colecten de forma eficiente los iones, como las regiones internas del dosímetro. Comúnmente la finalidad de trabajar con un dosímetro no es la de saber cuál es la dosis absorbida por este, sino de utilizarlo como medio para conocer la dosis absorbida de algún otro medio que es mas difícil o imposible de medir (i.e. alimentos). De manera que, es la interpretación de las lecturas de un dosímetro el tema central de la dosimetría. Existen dosímetros físicos y dosímetros químicos, los cuales funcionan con bases físicas y químicas respectivamente.

1.9 Dosímetros absolutos:

Un dosímetro absoluto es aquel que es capaz de medir la dosis absorbida depositada en su propio volumen sensible sin requerir ser calibrado en un campo de radiación conocido. Los que no cumplen esta condición se conocen como dosímetros secundarios.

1.10 Dosimetría física:

Existen varios métodos de dosimetría física, entre los cuales figuran la calorimetría, la dosimetría de partículas cargadas y la dosimetría de neutrones. El método más directo de medir la cantidad de energía de la radiación X o gamma, es por calorimetría,

midiendo el incremento de temperatura en un bloque de material colocado en el "camino" de la radiación.

Con respecto a la dosimetría de partículas cargadas, dos particularidades la distinguen de aquella de radiación X o gamma; la primera siendo que el hecho de que las partículas estén cargadas significa que la información sobre la radiación puede ser adquirida midiendo su carga, y la otra que existe un ritmo mas elevado de pérdida de energía por partículas cargadas. Por último, la dosimetría de neutrones. Los neutrones no producen ionización en la materia, sino que son detectados por su interacción con el núcleo. La energía absorbida de irradiación de neutrones puede ser calculada si el número y distribución de energía de los neutrones incidentes es conocida (Spinks y Woods, 1988).

1.11 Dosimetría química.

Como podría esperarse, en la dosimetría química, la dosis de radiación, está determinada por el cambio químico producido en un medio determinado. De este modo, es necesaria una reacción perfectamente cuantificable, y los métodos para tal cuantificación. Los cálculos de la dosis requieren un conocimiento del valor, definido como G , de la reacción o producto estimado. Esto puede ser encontrado comparando el sistema químico con algún dosímetro absoluto. Esto hace por lo tanto, a los dosímetros químicos, secundarios. La cantidad que miden es la dosis absorbida en el material que compone el dosímetro. Esto puede ser convertido a dosis absorbida en otro material utilizando las siguientes ecuaciones:

$$D_2 = D_1 \frac{(Z/A)_2}{(Z/A)_1} \text{ rads} \quad (9)$$

y

$$(D_v)_2 = (D_v)_1 * \frac{(\mu_a)_2}{(\mu_a)_1} \quad (10)$$

Donde D_v es una dosis absorbida por unidad de volumen y μ_a un coeficiente de atenuación (esto aplica a cualquier tipo de dosímetro).

Se debe tener cuidado con este método, debido a que el sistema estudiado debe cumplir con ciertas propiedades para que se pueda usar. Los dosímetros más estudiados a la fecha son los dosímetros químicos, de los cuales el más importante es el dosímetro de Fricke (Spinks y Woods, 1988).

Una de las ventajas de un dosímetro químico líquido es la variabilidad de forma del volumen sensible, el cual depende del contenedor. La radiación interactúa con ambos el volumen sensible del contenedor y las partículas secundarias cargadas producidas en esta interacción a través de la interfase sólido-líquido. El balance energético, además del tamaño, depende críticamente de la energía de los fotones incidentes (Miljanic y col, 1995), (en el decaimiento gamma de cobalto, los fotones emitidos tienen una energía promedio de 1.3 MeV). El intervalo de dosis que algunos de los dosímetros

químicos cubren es usualmente mucho mas elevado que los niveles prácticos que pueden obtener los haces de radiación monodireccionales colimados de fuentes isotrópicas. Los dosímetros químicos requieren campos de radiación mucho mas intensos para su calibración, (Miljanic y Razem, 1995)

Una dosimetría precisa se puede obtener cuando el volumen irradiado del dosímetro y el espécimen estudiado tienen aproximadamente la misma densidad y composición atómica, por lo que los dosímetros químicos ofrecen una flexibilidad única ya que pueden estar basados no solo en reacciones sobre sistemas acuosos, sino también en gaseosos y sólidos.

En algunas ocasiones es necesario utilizar celdas de reacción pequeñas, sin embargo esto presenta dificultades relacionadas no solo con limitaciones analíticas, sino también con efectos de paredes internas. Se requiere además que en los dosímetros se logre el equilibrio de energía electrónica con las paredes.

Por otro lado, para que un dosímetro sea utilizable, las lecturas realizadas en él deben ser reproducibles y éste debe ser estable antes y después de la irradiación. Los cambios post-irradiación deben ser de corta duración; se debe presentar una independencia entre producto y razón de dosis y temperatura. Además debe incluir, de preferencia, una relación lineal entre cantidad de producto de reacción y la dosis, debe ser sencilla la preparación y análisis del sistema del dosímetro. Dicho esto, se debe considerar que las purificaciones al sistema no sean demasiado extensivas y de preferencia se debe trabajar con sistemas aireados. En sistemas acuosos, los productos de la radiación son generalmente dependientes del pH, del oxígeno y de la concentración del soluto. Las reacciones usadas en dosimetría son en general aquellas que son parcial o totalmente independientes de estos factores.

El dosímetro de Fricke cumple con casi todos los requerimientos anteriormente descritos. Fue desarrollado en los años 20's del siglo pasado, y está basado en la oxidación de una solución aireada de sulfato ferroso. Es ahora considerado como un estándar en química de radiaciones y muchas aplicaciones prácticas de la radiación ionizante. Es reproducible y es calibrado por calorimetría y otros parámetros físicos. Con él, uno puede medir en unidades absolutas hasta una exactitud de 1-2%. Sus defectos principales tienen que ver con su limitado intervalo de dosis (4000 a 40000 rads) y la dependencia en productos con el LET (transferencia lineal de energía).

Resumiendo, la respuesta de un dosímetro químico deberá ser:

1. proporcional a la dosis de radiación en un intervalo de dosis amplio.
2. independiente de la razón de dosis.
3. independiente de la energía y LET de la radiación.
4. independiente de la temperatura.
5. reproducible.

Además el dosímetro debe ser:

1. estable bajo condiciones normales, así como exposición a la luz y aire, antes y después de la radiación.

2. fácil de usar.
3. el dosímetro debe ser fácil de preparar con reactivos y solventes comunes sin previa purificación.
4. la respuesta no debe ser dependiente de pequeños cambios en la composición del dosímetro (pequeños cambios en la concentración de reactivos).

1.12 Propiedades Generales de los dosímetros químicos.

Los dosímetros de gas o líquido consisten de dos partes: La celda de reacción y los reactivos químicos en ella.

A. La celda de reacción.

Cuando se trabaja con radiación X o gamma, el grosor de la pared de la celda debe ser grande en comparación con el intervalo de propagación de los electrones secundarios generados en la pared del material.

Considerando el intercambio energético de los electrones entre la solución y los alrededores, la pared del contenedor no tiene efecto alguno en las reacciones radiolíticas para dos casos: (1) cuando la solución está en equilibrio electrónico con el medio o (2) cuando las dimensiones de la celda son grandes en comparación con la longitud del recorrido de los electrones secundarios formados en la solución y en la pared.

El dosímetro debe ser colocado en un campo uniforme para que siga la ecuación de Bragg-Gray que se aplica para energías dentro del espectro de energías de los electrones secundarios:

$$f = \left[\frac{\mu_{en} / \rho}{mS} \right]_w / \left[\frac{\mu_{en} / \rho}{mS} \right]_s = 1$$

Donde $\left[\frac{\mu_{en} / \rho}{mS} \right]_w$ y $\left[\frac{\mu_{en} / \rho}{mS} \right]_s$ representan las proporciones entre el coeficiente de absorción de energía, μ_{en} / ρ , y la potencia de frenado, mS , para los electrones en el material de la pared (w) y la solución (s), respectivamente. Si f cumple con la siguiente condición: $f > 1$, una mayor cantidad de energía fluirá de la pared a la solución, lo cual provocará que la producción se incremente si las dimensiones de la celda son pequeñas. Lo inverso es también cierto.

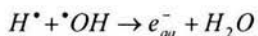
B. Solución dosimétrica.

Aquí se incluye una breve lista de los efectos de la solución y los parámetros de radiación.

1) Curva de Dosis (respuesta vs. dosis).- A medida que la reacción radiolítica avanza, la composición de la solución cambia; generalmente los constituyentes reactivos iniciales bajan en cantidad y se acumulan nuevos. Consecuentemente, la producción de las especies formadas por la radiación baja a medida que la dosis aumenta, sin embargo una curva lineal de dosis puede mostrarse cuando (1) la producción es independiente de la concentración de los constituyentes iniciales y (2) todos los productos son relativamente sensibles a la radiación.

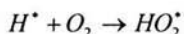
2) Concentración de soluto.- Los efectos de este están divididos. Cuando la concentración es baja y en ausencia de reacciones que compitan, la producción es dependiente del número de especies activas que escapan de los "camino" y es independiente de la concentración del soluto, mientras que para concentraciones altas cambia la producción debido a reacciones del soluto en los "camino", ya sea aumentando o disminuyendo; lo que depende del mecanismo particular.

3) pH.- El cambio de la producción debido al pH se explica debido a la alta competencia de los electrones hidratados por protones y algunas otras especies. Por ejemplo el proceso de equilibrio:



Tiene un profundo efecto, no solo en reactividad de estas especies, sino incluso en la dirección de cambio químico.

4) Oxígeno.- En soluciones aireadas, el oxígeno disuelto afecta las reacciones ya que interactúa con los electrones hidratados y con el hidrógeno, siendo estas reacciones mucho más rápidas que las de los electrones acuosos e hidrógeno con solutos adicionados por lo que la producción en estos casos es casi independiente de la concentración de oxígeno molecular, sin embargo algún efecto se puede encontrar por reacciones del oxígeno en los "camino". Por ejemplo:



5) Temperatura.- Siempre se exhibe algún pequeño coeficiente de temperatura para los productos radiolíticos, ya que la producción de especies primarias solo depende someramente de la temperatura. Sin embargo, en sistemas donde existe competencia entre reacciones, la dependencia puede ser mayor debido a cambios en la estructura molecular del sistema.

6) Tasa de dosis.- Existe una independencia de la tasa o razón de dosis en casi todos los dosímetros para hasta kilorads/segundo para irradiaciones constantes, y hasta 10^8 rads/seg en pulsos de microsegundos.

7) Energía de radiación. La generación de productos químicos depende de la energía de la radiación primordialmente por su efecto sobre la distribución espacial de las excitaciones primarias y secundarias e ionizaciones. Aunque el factor importante es el LET, este depende cuantitativamente de la reacción particular. La producción se torna constante a energías de fotón sobre un MeV.

1.13 Dosímetros en solución acuosa.

No está de más recordar la importancia de los dosímetros en solución acuosa, debida a la importancia misma del agua, presente en muchos sistemas. Estos dosímetros, consecuentemente, pueden asemejar estos sistemas muy bien.

1.14 El dosímetro químico de Fricke.

Uno de los dosímetros líquidos más comunes es el de Fricke, es el más estudiado y el de mayor variedad de uso con respecto a los dosímetros químicos. Utilizado con cuidado, el dosímetro de Fricke es capaz del 0.1% de precisión para rayos $\gamma^{60}\text{Co}$, electrones y rayos x (Shortt y col. 1988, Ross y col. 1989). Ya que está preparado en soluciones diluidas, la radiación interactúa primeramente con el agua, formando radicales libres, los cuales rápidamente se homogeneizan. Estas especies reaccionan con el soluto presente.

El dosímetro de Fricke es el más utilizado por aquellos que buscan un intervalo de dosis lineal neta de 40 a 400Gy.

La reacción involucrada en un dosímetro de Fricke es la oxidación de una solución ácida de sulfato ferroso a sal férrica, en la presencia de oxígeno y bajo la influencia de radiación. Este dosímetro fue propuesto en 1929 por Fricke como un dosímetro de rayos X, y escogió ácido sulfúrico a 0.8N como el disolvente. Se recomienda, para preparar la solución del dosímetro de Fricke, disolver 2g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.3g de NaCl, y 110 ml de ácido sulfúrico concentrado, en agua destilada suficiente para hacer 5 litros de solución. La pureza del agua como solvente es de vital importancia cuando esta sea irradiada. Usualmente se utiliza agua tridestilada (Spinks y Woods, 1988).

Para determinar la dosis absorbida usando el dosímetro Fricke, una muestra de la solución del dosímetro se coloca en un contenedor lo suficientemente grueso para asegurar el equilibrio electrónico; se deja en el campo de radiación por un tiempo determinado, y después la producción de ión férrico es medida. Para evitar efectos de pared, es decir para que todos los electrones secundarios que contribuyen a la absorción de energía provengan de la solución, los contenedores deben tener al menos 8mm de diámetro. El método más común para medir la producción de ión férrico, es por medio de análisis espectrofotométrico, comparando la densidad óptica de la solución irradiada, y de la no irradiada a una longitud de onda en la cuál el ión férrico muestra la máxima absorción (alrededor de 304 nm). Las lecturas ópticas deben ser tomadas pronto después de la irradiación para evitar oxidaciones subsecuentes. El dosímetro de Fricke debe ser resguardado de la luz, pues esta en su interacción con el sistema, propensa la oxidación del ión ferroso. La solución debe ser estable hasta por tres meses cuando se guarda en una botella de ámbar fuera de la luz solar directa. En nuestro caso, la solución del dosímetro de Fricke fue renovada semanalmente, asegurando así su estabilidad.

La dosis absorbida se calcula de la siguiente manera:

Por definición, en cualquier sistema químico

$G(\text{producto}) = \text{moléculas de producto formado} / 100 \text{ eV de energía absorbida}$ (11)

Y,

$$1 \text{ rad} = \text{energía de absorción de } 100 \text{ ergs/g} \quad (12)$$

Combinando estas dos ecuaciones,
Energía Absorbida

$$100 * \frac{(m.f./g)(eV)}{G(\text{producto})(g)} * 1.602 * 10^{-12} \frac{(\text{ergs})}{(eV)} * \frac{1(\text{grad})}{100(\text{ergs})} \quad (13)$$

$$= 1.602 * 10^{-12} * \frac{m.f./g}{G(\text{producto})} \text{ rads}$$

$m.f.$ = Moléculas formadas

Esta ecuación puede ser aplicada a cualquier sistema químico. Para el dosímetro de sulfato ferroso, cuando la producción del ión férrico es medida espectrofotométricamente:

$$\text{Iones formados (moles/litro)} = \frac{(O.D_i - O.D_b)}{\epsilon b} = \frac{\Delta A}{\epsilon b} \quad (14)$$

Donde $O.D_i$ y $O.D_b$ son las densidades ópticas de los dosímetros irradiados y no irradiados respectivamente, ϵ es el coeficiente de extinción molar para iones férricos en la longitud de onda de máxima absorción (litros/ mole cm), y b es el espesor de la muestra cuando se mide la densidad óptica. Así,

Iones formados (moléculas/g) =

$$\frac{(O.D_i - O.D_b)(\text{moles})}{\epsilon b(\text{litro})} * \frac{1(\text{litro})}{1000\rho(\text{g})} * 6.023 * 10^{23} \frac{(\text{moléculas})}{(\text{mol})} \quad (15)$$

Sustituyendo el número de iones férricos formados por gramo (15) en (13):

Energía absorbida =

$$\frac{O.D_i - O.D_b}{\epsilon d G(\text{Fe}^{3+})} * \frac{6.023 * 10^{20}}{\rho} * 1.602 * 10^{-12}$$

$$= \frac{0.965 * 10^9 (O.D_i - O.D_b)}{\epsilon d \rho G(\text{Fe}^{3+})} \text{ rads} \quad (16)$$

El valor de ϵ debe ser determinado con el espectrofotómetro usado para las medidas de densidad óptica, haciendo la determinación en la longitud de onda, en la cual la absorción de los iones férricos es la mas grande. El coeficiente de extinción tiene un coeficiente de temperatura bastante grande de +0.7% por grado centígrado, de manera

que las mediciones ópticas deben ser llevadas a cabo a temperatura constante, de no ser posible deberán ser corregidas con la expresión:

$$d.a. = \frac{d.a.(medidat_2^{\circ}C)}{1 + 0.007(t_2 - t_1)} \quad (17)$$

Donde *d.a.* es la dosis absorbida, y $t_1^{\circ}C$ es la temperatura a la cual el coeficiente de extinción fue determinado, y $t_2^{\circ}C$, la temperatura a la cuál fue medida (Spinks y Woods, 1988).

La densidad del dosímetro es esencialmente la de $0.8N^4$ del ácido sulfúrico (N indica concentración expresada a través del por ciento por masa). La densidad usada es aquella a la temperatura a la cuál las densidades ópticas fueron medidas, en lugar de la temperatura de irradiación. La calibración del dosímetro de Fricke es una medida de $\epsilon G(Fe^{3+})$ (Klassen y col. 1999). Aún cuando ahora el dosímetro de Fricke es un dosímetro estándar, su calibración continua siendo incierta a pesar de su bien establecida reproducibilidad química. Este valor es considerado como constante. Burch (1959) desarrolló un modelo que establecía una relación entre $G(Fe^{3+})$ y LET_{100} . Sin embargo, el método utilizado no consideraba los complejos mecanismos que llevan a la creación de los productos químicos en el dosímetro de Fricke, especialmente considerando bajas energías (< 5 keV), donde electrones secundarios de alto LET depositan una gran cantidad de la fracción de energía. Esto, debido a una dispersión incrementada a bajas energías y un camino libre medio disminuido, genera una geometría esférica creciente, de interacción suficientemente cercana que permite reacciones entre especies químicas producidos en diferentes sitios, los cuales son críticamente dependientes en la distribución espacial. Recientemente se han realizado estudios sobre la pérdida fraccional de energía en las entidades a lo largo de los "camino" (cúmulos, y caminos pequeños), para calcular el producto férrico final, obteniéndose como resultado que las diferencias relativas en el valor G férrico, no solo con radiación electrónica y fotónica, sino también con energía primaria, son críticamente dependientes en la variación de la energía promedio de los electrones secundarios que siguen a la ionización con energía primaria (esta dependencia es debida a una fuerte variación esperada en los productos de la radiación para electrones de baja energía < 100 eV). (Hill y col. 1999). Se encontró a su vez que la variación de los productos a altas y bajas energías de electrones y fotones incidentes son muy similares, pero que sin embargo, los valores absolutos de los provocados por fotones son consistentemente mas bajos (sobre todo a bajas energías) (Hill y col. 1999). En este trabajo, al trabajar con fotones relativamente energéticos (1.3 MeV) la diferencia de productos comparada con radiación de electrones es mínima, y además el valor común utilizado para $G(Fe^{3+})$ puede ser utilizado.

En estudios realizados recientemente, destinados a calibrar el dosímetro, se encontró que el coeficiente de extinción molar incrementa por un $0.7 \pm 0.2\%$ por grado centígrado (Sutton y col. 2000). El valor medio obtenido en estos estudios, del producto químico

⁴ La Normalidad es una manera de expresar la concentración de una solución como por ciento por masa.

obtenido fue de $16.00 \pm 0.4 \mu M / kr$, lo cual tiene una buena concordancia con el valor G tomado para este trabajo.

Sustituyendo $\varepsilon = 2197$, $\rho = 1.024$ y $G(Fe^{3+}) = 15.5$ (para rayos $Co^{60}\gamma$) en la ecuación (16) (El valor de $G(Fe^{3+})$ para el dosímetro de Fricke sin oxígeno es de 8.2, (Ohno, 2001)).

$$D_D = 2.80 * 10^{24} (O.D_i - O.D_b) / d \text{ rads} \quad (18)$$

$$= 1.75 * 10^{18} (O.D_i - O.D_b) / d \text{ ev/g} \quad (19)$$

Y asumiendo que la densidad de la solución del dosímetro como 1.024:

$$(D_D)_v = 1.79 * 10^{18} (O.D_i - O.D_b) / d \text{ eV/cm}^3 \quad (20)$$

El valor $G(Fe^{3+})$ depende del LET de la radiación y es mayor cuando el LET es bajo, sin embargo, y como ya se dijo antes, aunque el $G(Fe^{3+})$ se espera que sea independiente para toda radiación con bajo LET, en últimas investigaciones se ha encontrado que la información existente no descarta adecuadamente la posibilidad de que este valor cambie con pequeñas variaciones en el LET (Klassen y col. 1999). Sin embargo, en dosimetría se asume tácitamente que cualquier dependencia del valor G no tiene consecuencias. (Klassen y col, 1999).

El proceso mediante el cual los iones ferrosos son oxidados a férricos consume oxígeno y la utilización del oxígeno presente en solución marca un límite superior después del cual el dosímetro falla. La dosis máxima que una solución saturada con aire puede registrar con precisión es de aproximadamente 50 000 rads, y en la práctica la dosis absorbida se mantiene entre 4 000 y 40 000 rads. La dosis máxima es aproximadamente cuatro veces más grande si se reemplaza el aire disuelto por oxígeno puro, antes de que la solución sea irradiada. El límite inferior es aquella dosis que produce suficiente oxidación para ser medida. Utilizando una celda de absorción de 1 cm ($b=1$), esto es de aproximadamente 4 000 rads, pero dosis mucho menores pueden ser medidas con la misma precisión utilizando celdas más largas. Dosis bajas también pueden ser medidas incrementando la sensibilidad del método analítico.

La respuesta del dosímetro es independiente de la razón de dosis de aproximadamente 10^7 a 10^8 rads/segundo, pero no para razones de dosis mayores.

La respuesta es independiente de la concentración del ión ferroso entre $5 * 10^{-2}$ y $10^{-4} M$, y también de la concentración de ácido sulfúrico entre 1.5 y 0.1N. Sin embargo, alterando la concentración de ácido se altera la densidad de solución y, cambiando el coeficiente de absorción de la solución también se alterará la cantidad de energía absorbida.

La producción de iones férricos del dosímetro no es significativamente afectada por la temperatura de la solución durante la irradiación en el intervalo de temperaturas de

0°C a 65°C (Spinks y Woods, 1988). Incrementando la temperatura de la solución, bajará su densidad, resultando en una menor absorción de energía por unidad de volumen, pero no afectará la absorción de energía por gramo.

El dosímetro de sulfato ferroso, como otros dosímetros líquidos, tiene la ventaja de que puede ser irradiado en un contenedor de cualquier tamaño o forma.

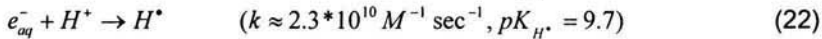
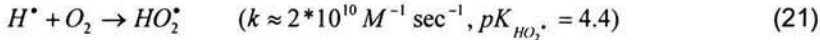
La calibración del dosímetro de Fricke se lleva a cabo utilizando un calorímetro con rayos x de 20 MV y con gammas de ^{60}Co (Hill y Smith, 1995).

1.15 Mecanismo de las reacciones en el dosímetro de Fricke.

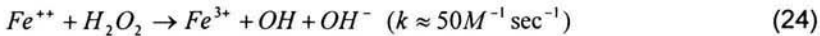
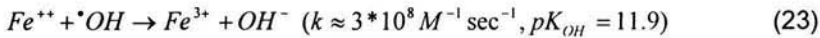
Estableceremos como ejemplo las reacciones oxidantes de iones ferrosos a iones férricos de una solución aireada de 0.8 N de ácido sulfúrico, ya que este tipo son las mas conocidas. Las reacciones implicadas son presentadas a continuación, entendiéndose que aparecen complicaciones en este mecanismo solo a razones de dosis muy altas y con pH's mayores que 1.0. La ecuación general de descomposición radiolítica del agua es:



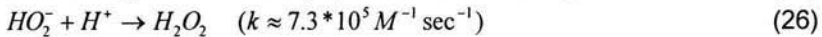
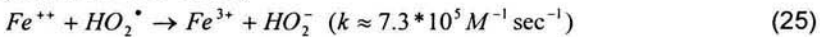
De lo cual se desprenden las siguientes ecuaciones:



El mecanismo continúa como se muestra:



(Reacción de Fenton)

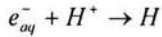


La última reacción corresponde a la ecuación 26 pero que corre en sentido inverso, ya que la ecuación es reversible.



La producción de iones férricos por irradiación en un dosímetro de Fricke puede ser expresado en términos de los productos de irradiación de los productos primarios de la radiolisis de la solución. Debido a que la solución de Fricke es 96% agua por su peso, los productos primarios producidos por la radiación son preponderantemente aquellos

del agua. Sin embargo, $G(e_{aq}^-)$ y $G(H)$ están combinadas en $G(H)$, en la ecuación (27) ya que la presencia de $0.4MH_2SO_4$ en la solución Fricke, causa la rápida conversión de e_{aq}^- en H por la reacción (Klassen y col. 1999):

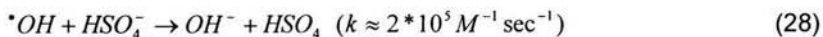


Cada átomo de hidrógeno forma un radical hidroperóxido (HO_2), y cada uno de estos radicales oxida tres iones ferrosos: uno por la reacción (25) y los otros dos por las reacciones (26), (24) y (23). Cada radical hidroxilo oxida un ion ferroso, y cada molécula de peróxido de hidrógeno cede dos iones ferrosos. Entonces podemos escribir la ecuación de balance de masa (Attix, 1966):

$$G(Fe^{3+}) = 2G_{H_2O_2} + 3G_H + G_{OH} \quad (27)$$

Uno debe sustituir los valores de la tabla I en esta expresión para encontrar que $G(Fe^{3+}) = 15.5$. Todas las reacciones son rápidas excepto por la (24), pero esta tiene una vida media de 14 segundos en una solución 0.001 M de sulfato ferroso. Como consecuencia este dosímetro no muestra efectos posteriores bajo condiciones usuales de irradiación gamma. Entre 10^{-12} y 10^{-7} s, los productos de la radiación de e_{aq}^- y *OH decrecen por aproximadamente un medio debido a las reacciones con otros productos primarios. Los valores de G a 10^{-7} s dependen fuertemente de las distancias que separan los productos primarios de ellos mismos sobre los "caminos" de las partículas primarias y los electrones secundarios. La distribución de separación es una función de la calidad de la radiación. Como ya se dijo antes, un parámetro que especifica la calidad de la radiación es el LET, aunque no es lo único ya que se ha vuelto aparente que para LET's altos, radiación de diferentes iones, con el mismo LET, tienen diferente valor de $G(Fe^{3+})$ (Klassen y col. 1999).

A una concentración alta de $[H_2SO_4]$, una pequeña cantidad de radicales OH reaccionan con HSO_4^-



Pero HSO_4^- reacciona con Fe^{2+} de la misma manera que el *OH , y la resultante férrica se mantiene igual que lo descrito en la ecuación (27)



Por otro lado, los radicales hidroxilo son conocidos por causar amplio daño en sistemas biológicos, que son sobre todo los que se emulan con el dosímetro de Fricke, por lo que un buen entendimiento de que es lo que sucede con estos es imperativo para la aplicación de la dosimetría a nivel medico e incluso comercial. (Kumar y col, 1995). Se puede observar que por el mecanismo de las reacciones químicas, el número de

radicales $\cdot OH$ formados por irradiación de la solución de Fricke, es igual a un cuarto del número de iones férricos formados, esto independientemente de la radiación utilizada (ultrasonido o U.V.). Se ha demostrado que la reactividad de los radicales hidroxilos puede ser inhibida con la presencia de algunas sustancias tales como: dimetil sulfoxido y benzoato de sodio, manteniéndose la respuesta lineal de la curva dosis-respuesta.

Tabla I. Producción de radiación en soluciones aireadas (Attix, 1966).

Radiación	Solución	G_H	G_{OH}	G_{H_2}	$G_{H_2O_2}$	$G_{e_{aq}^-}$
$Co^{60}\gamma$	0.8 N H_2SO_4	3.70	2.92	0.39	0.78	0.00
18-MeV D^+	0.8 N H_2SO_4	2.39	1.75	0.71	1.03	0.00
32-MeV He^{++}	0.8 N H_2SO_4	1.71	1.45	1.05	1.17	0.00
11-MeV He^{++}	0.8 N H_2SO_4	1.28	1.06	1.14	1.25	0.00
$B^{10}(n,\alpha)Li^7$	0.8 N H_2SO_4	0.23	0.41	1.66	1.57	0.00
$Co^{60}\gamma$	Agua, sin-aire	0.55	2.20	0.45	0.70	2.85

C. Estabilidad.

La oxidación que sufre el dosímetro de Fricke sin estar expuesto a un campo de radiación, es proporcional al cuadrado de la concentración de ión ferroso y la primera potencia de la concentración de oxígeno:

$$v = k[Fe^{++}]^2[O_2]$$

En soluciones 0.01M de $FeSO_4$ a 25° C se establece un límite de razón de dosis al cual el sistema puede ser manejado con precisión. Una corrección a esta oxidación puede ser obtenida de una muestra no irradiada de solución usada como control. Una oxidación oscura espontánea que exceda estos valores indica impurezas.

D. Análisis.

Como ya se mencionó antes, la manera mas común de determinar la cantidad de iones férricos formados es por espectrofotometría sin embargo vale la pena mencionar que también pueden realizarse titulaciones químicas, así como titulaciones potenciométricas con bicromato de potasio o sulfato cérico en los intervalos de dosis donde son aceptables.

La espectroscopia de absorción es generalmente mas conveniente que estos métodos, ya que es rápida, precisa y expedita para el análisis de concentraciones bajas. Podemos tener un análisis preciso de la concentración de Ion férrico a 304 nm con espectrometría directa. A esta longitud de onda, el coeficiente de absorción óptica es menor al 0.05% que aquel del Ion férrico. La ley de Beer se mantiene dentro del 0.05% hasta $FeSO_4$ 0.01 M. (Attix, 1966)

1.16 Mecanismos de reacciones radiolíticas.

Los cambios químicos inducidos en materiales que han sido expuestos a radiación de alta energía son originados por ionizaciones y excitaciones inducidas por partículas aceleradas eléctricamente cargadas. Los estados energéticos formados por unidad de energía absorbida no dependen del tipo de radiación, sino de que tan energético es. El estudio de estos sistemas aún no ha podido establecer los procesos iniciales en sistemas condensados, sin embargo los estados energéticos degeneran rápidamente; después de 10^{-11} segundos en agua, se forman especies activas químicamente termalizadas. Las reacciones siguientes le pertenecen ya al estado químico en el cual la cinética química aplica. El tiempo que se requiere para llegar a tal etapa, se asume tan pequeño que la posición espacial de los radicales es prácticamente aquel de los estados iniciales, no alterada por los parámetros químicos como concentración del soluto, pH y temperatura, pero que sí intervienen en el estado químico siendo su participación dominante.

Es por esto que la distribución inicial de especies no es homogénea en un principio en el sistema irradiado y se encuentran cerca del camino de las partículas ionizantes. Incluso puede haber una porción del sistema en el cual los electrones son impulsados con suficiente energía (por efecto Compton) para producir estados adicionales. Las especies producidas por tales estados se encontrarán en grupos de distintos tamaños, a los que se les denomina "cúmulos", y un conjunto de ellos le denominaremos "veredas"⁵; en agua estos miden del orden de 10 a 20 Angströms y contienen aproximadamente diez especies activas, teniendo entonces una concentración molar de uno en cuanto a partículas activas.

La expansión de las "veredas" es el fenómeno mediante el cual va desapareciendo la distribución espacial de radicales por difusión, y es de aproximadamente 10^{-6} segundos en agua irradiada con gammas. Esto explica la influencia del LET sobre el sistema, ya que a pesar de la corta duración de la distribución heterogénea de especies esta afecta el curso de las reacciones radiolíticas. El problema que presenta la heterogeneidad de especies, esta suficientemente bien explicado por la "cinética de difusión".

La acción de la radiación sobre el agua da lugar a la formación de radicales libres como átomos de Hidrógeno (H^*), radicales hidroxilo (*OH), y electrones hidratados (e_{aq}^-) que constituyen el primer grupo de radicales libres; el hidrógeno H_2 y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) constituyen el grupo de productos moleculares. Como ya se mencionó, la reacción que resume la descomposición del agua es la siguiente (Attix, 1966):



⁵ Se le llama "veredas" para distinguir de los "caminos" que designan únicamente la trayectoria de la radiación. En inglés estos grupos de cúmulos se denominan "track" y a los "cúmulos" se les llama "spurs"

Las propiedades químicas del electrón hidratado son parecidas a las del átomo de hidrógeno, al grado que se le identificaba como una especie reductora. El espectro óptico de absorción se parece mucho al de los electrones solvatados mediante la disolución de metales alcalinos en amoníaco. Aunque tanto los electrones acuosos y los átomos de hidrógeno son agentes reductores, presentan diferencias importantes en cuanto a reactividad química, y dada su utilidad en cuanto a su intenso espectro de absorción, mas se conoce hoy día sobre los primeros y sus reacciones.

Los e_{aq}^- son rápidamente convertidos en H en un medio con bajo pH por medio de la reacción:



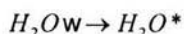
De hecho, en medios con pH suficientemente bajo (pH 1.0) la reacción toma lugar de forma tan rápida que las reacciones con e_{aq}^- no son importantes. Por otro lado, la siguiente reacción toma lugar, a pH básico:



Las especies activas formadas en un principio sobre los "caminos" de la radiación se asume que son: e_{aq}^- , H^* y OH^* , y las especies moleculares se forman en un tiempo de 10^{-8} segundos (Attix, 1966). En este tiempo suceden además las siguientes reacciones:



Ahora se debe especificar las reacciones mediante las cuales las primeras especies fueron generadas. Estos procesos de excitación e ionización pueden ser descritos a partir de la excitación de la molécula del agua:



De la siguiente manera:



Estas especies reaccionan de la siguiente manera:





Existen reacciones subsecuentes, por ejemplo los átomos de hidrógeno no solo se encuentran por (40), sino también por la combinación de la expansión del "cúmulo" por la ecuación (32) y la concentración local alta de iones hidrógeno formados por la ecuación (41). Los efectos sobre la producción química del LET y la concentración del soluto pueden ser explicados cuantitativamente basándose en el LET de la radiación.

Para radiación con bajo LET, es decir, rayos gamma, rayos X de altas energías y electrones, la producción de radicales libres es alta, la producción molecular baja. Esto se explica debido a que las formaciones (cúmulos) adyacentes se encuentran muy separados por lo que las reacciones que forman productos moleculares toman lugar en bajas concentraciones de radicales de las formaciones individuales. Por ello los productos moleculares hidrógeno y peróxido de hidrógeno son bajos, mientras que la producción de los radicales que escapan es alta. (Attix, 1966).

La descripción anteriormente realizada, de las implicaciones físicas y químicas de los sistemas utilizados, será de utilidad en el análisis de los efectos de la dosimetría química a bajas temperaturas, el cual es el objetivo de este trabajo.

Capítulo 2.

Procedimiento Experimental.

2.1 El esquema general del análisis se muestra en la siguiente figura.

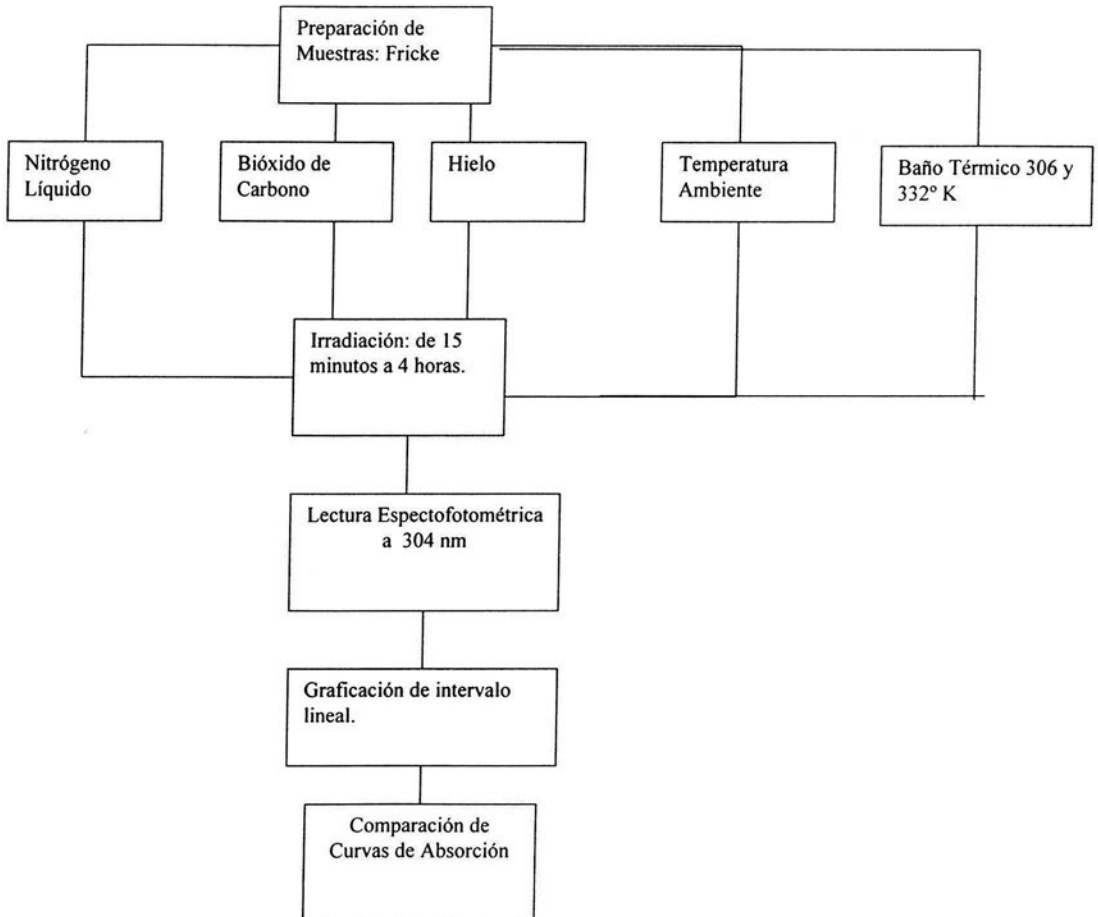


Figura 1.- Esquema general del análisis.

2.2 Fuentes radiactivas.

Para llevar a cabo la irradiación de los dosímetros se utilizó una fuente de Cobalto 60 (^{60}Co) ubicada en el Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México.

a) Gammabeam 651 PT

Consta de nueve fuentes móviles de (^{60}Co) alojadas en un cuarto de irradiación, en el cuál se encuentran en una alberca la cual funciona como blindaje y protección al encontrarse las personas que trabajan con este equipo dentro del cuarto de irradiación. El líquido que llena la alberca es agua y esta tiene una profundidad de seis metros. La intensidad de dosis depende de la posición de las muestras dentro del cuarto de irradiación. La intensidad de dosis en estos experimentos fue de 0.987 KGy/h, ubicándose las muestras en el centro de las nueve fuentes de Cobalto 60 y a una distancia de 60 cm del vértice y a una altura de 16.3 cm. Las muestras fueron colocadas en un vaso de precipitado pyrex de volumen de 1 litro. Varias muestras eran colocadas simultáneamente (12 tubos de ensaye de plástico para evitar ruptura debido a las bajas temperaturas). Debido a esta composición geométrica existía la posibilidad de que las muestras mas exteriores recibieran mayor dosis que las internas, pero esto fue descartado debido a que el contenedor pyrex era muy pequeño, además de que estudios recientes sobre la composición geométrica de los irradiadores muestra la uniformidad del campo de radiación (Gupta y col. 2000), además se ha encontrado que cuando un líquido se irradia en el centro de una cámara de irradiación gamma, la razón de dosis es independiente del volumen del líquido debido a la difusión, por lo cual las muestras irradiadas a temperatura de congelamiento del agua también recibieron una razón de dosis homogénea, sin importar su colocación(Gupta y col. 2000). Las muestras siempre eran colocadas a la misma distancia. Se evitó utilizar contenedores de metal debido a que la contaminación por electrones de contenedores de metal (acero inoxidable) aumenta cerca de 10% la dosis debido a sus números atómicos elevados (Gupta y col., 2000). En estudios recientes (Miljanic, 1995), donde se mide la influencia de la forma del recipiente sobre la dosis, utilizándose la teoría de cavidades, se encontró que el efecto de la pared puede ser ignorado de utilizarse los materiales correctos. Se estableció en aquel trabajo que para tubos de ensaye de vidrio pyrex de 0.125 cm, el equilibrio electrónico esta casi establecido. Esta contaminación viene en cierta proporción por rayos gamma dispersados, dando lugar a fotones de menor energía. Además, los electrones generados por efecto fotoeléctrico, Compton y producción de pares también están presentes. La contaminación electrónica lleva a un exceso de dosis solo en las capas superficiales y no contribuye a las dosis a través del volumen activo del dosímetro. Los trabajos muestran que la dosis obtenida en un dosímetro contenido en un vidrio pyrex es aproximadamente 2.4% mas que si se utiliza un contenedor de poliestireno.

* Como ya se mencionó, para el trabajo que actualmente se presenta, no es necesario considerar electrones generados por efecto fotoeléctrico no formación de pares, debido a que la energía de la radiación utilizada no es lo suficientemente alta como para que estos efectos aparezcan.

La dosis de irradiación que recibieron los dosímetros de Fricke fue de 0.247 KGy hasta 3.952 KGy y se realizaron a diferentes temperaturas.

2.3 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.

A - Reactivos.

Los reactivos utilizados fueron de la más alta pureza posible, usando (Baker Analyzed, Merck y Sigma Chemical Company), para no afectar la respuesta lineal de la absorbancia contra la dosis absorbida. Es bien conocido que pequeñas cantidades de impurezas pueden afectar la producción de iones férricos. Algunas medidas pueden ser tomadas para reducir el efecto de las impurezas inorgánicas, puede agregarse pequeñas cantidades de cloruro de sodio. Además, la irradiación previa del ácido sulfúrico es efectiva para remover el efecto de las impurezas en los "camino". En los resultados encontrados por Palm y col. (2000), se muestra como dependiendo de la pureza de los reactivos utilizados, en particular del ácido sulfúrico escogido, una variación de los iones férricos obtenidos de hasta un 5% puede observarse, haciendo que el valor de $\varepsilon G(F^{3+})$ también sea subestimado en el mismo porcentaje.

B - Purificación del agua.

El grado de purificación requerido es dependiente del dosímetro utilizado; teniéndose en el intervalo desde aquellos que requieren la mayor pureza alcanzable hasta otros que son relativamente insensibles a impurezas. Los dosímetros inorgánicos son sensibles a impurezas orgánicas, mientras que los dosímetros acuosos son sensibles a impurezas que puedan ser oxidables o reducibles

Para evitar impurezas orgánicas o inorgánicas en la mezcla del dosímetro de Fricke, se utilizó agua tridestilada.

El agua es purificada por medio de una destilación triple consistente en las siguientes etapas:

- La primera en una solución alcalina de permanganato de potasio.
- La segunda en una solución ácida de bicromato de potasio.
- La tercera sin agregar reactivos.

C - Celdas para irradiar y material de vidrio.

Además de tenerse en cuenta las dimensiones de las celdas de irradiación y su geometría, también es de vital importancia, debido a la naturaleza de la química de radiaciones, así como de la física de radiaciones, que la cristalería utilizada tenga un grado de pureza muy alta, debido a la extrema sensibilidad de las reacciones radiolíticas a las impurezas. Por ello se hace mucho énfasis en el procedimiento de lavado y esterilización de este tipo de material. Primero que nada el material es lavado con agua y jabón o detergente. Después se sumerge en una mezcla caliente de ácido

nítrico y sulfúrico al 80%, se lava abundantemente con agua y después se enjuaga con agua tridestilada, finalmente la cristalería es horneada en una mufla a 673° K por 4 horas.

D - Temperatura.

Se utilizaron diversas sustancias criogénicas para bajar la temperatura de las muestras: nitrógeno líquido, hielo Seco, hielo con sal y hielo; además se irradiaron muestras a temperatura ambiente y con un baño térmico de 303° Kelvin y 326° Kelvin por un pequeño conducto subterráneo hasta la cámara de irradiación.

2.4 Preparación del dosímetro químico Fricke.

Para preparar el dosímetro se siguió el método que consiste en:

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (FISHER SCIENTIFIC. Co)	0.20 gm
$NaCl$ (FISHER SCIENTIFIC. Co)	0.03 gm
+ H_2SO_4 95.5, 96.5% (Allied Chem. Co)	11.0 cc

Agua tridestilada	total 500 cc

Existe una dependencia entre la oxidación del ion ferroso con la concentración inicial de soluto. El producto es constante sobre un cierto intervalo de concentración de solutos ($10^{-4} - 5 \times 10^{-2} mol/l$ de ion ferroso) (Ohno 2001).

2.5 Calculo de Dosis.

Las dosis fueron calculadas de acuerdo a:

$$D = \frac{N_{\Delta OD} \cdot 100}{\epsilon \cdot \rho \cdot 10^3 \cdot G(Fe^{3+})} eV / g$$

$$N = 6.02 \times 10^{23}$$

$$\epsilon = 2197 M^{-1} cm^{-1} a 25^{\circ} C$$

$$\rho = 1.024 g / cm^3$$

$$G(Fe^{3+}) = 15.6$$

$$D = 1.715 \times 10^{18} \times \Delta O.D. eV / g$$

$$f = 6.24 \times 10^{13} eV / rad$$

$$D = 2.75 \times 10^4 \times \Delta O.D. rads$$

Corrección por temperatura: Se ha publicado que, alrededor de 25° C, $G(Fe^{3+})$ decrece por un 0.12% para un descenso de 1 °C en la temperatura de irradiación, y que el $\epsilon(Fe^{3+})$ decrece 0.69% para un descenso de 1 °C en la temperatura de lectura espectrofotométrica (Shortt 1989, Scharf y Lee 1962).

$$D = \frac{2.75 \times 10^4 \times \Delta O.D.}{1 + 0.007(t - 25)} rads$$

2.6 Determinación de la producción de iones férricos.

La obtención de los datos de la oxidación del dosímetro químico Fricke se llevó a cabo por medio de Espectrofotometría de UV, tomando los valores de absorción a 304 nm, la cuál es la zona de absorción del Ion férrico. El aparato utilizado fue un espectrofotómetro "**Carry 100**", y las lecturas fueron tomadas una vez que las muestras irradiadas alcanzaban la temperatura ambiente. Es importante mencionar que los datos fueron recolectados casi inmediatamente después de la irradiación para evitar efectos post-irradiación. Las muestras fueron colocadas en el espectrofotómetro, y se realizaba periódicamente una calibración para corregir el "cero" en la lectura del espectrofotómetro. Se debe mencionar que no se realizó centrifugación para eliminar burbujas de aire pero que se cree que con burbujas de aproximadamente 0.1% del volumen de la solución Fricke, las especies oxidantes como el Ozono no contribuyen de manera medible a la producción de iones Fe^{3+} (Macfarlane y col. 1968).

CAPITULO 3.

Resultados y Discusión.

3.1 DETERMINACIÓN DE LA DOSIS DEPOSITADA EN RELACIÓN A LA TEMPERATURA DE IRRADIACIÓN.

Una vez realizado el procedimiento experimental, y después de las mediciones espectrofotométricas de las muestras irradiadas a las diferentes temperaturas, se debía encontrar el modo más eficaz para presentar los datos obtenidos¹. Para la cuantificación de la formación de iones férricos en el dosímetro de Fricke, y para su comparación considerando las temperaturas de irradiación, se obtuvieron las curvas de absorción contra tiempo de irradiación (analizando la absorción de cada muestra en el espectrofotómetro a 304 nm, como ya se mencionó). De estas se consideró únicamente la región en que la respuesta fue lineal (con un coeficiente de correlación de 0.9935 aprox.), eliminándose así la región de saturación de las muestras. Dependiendo de la temperatura de irradiación la zona de la respuesta lineal no fue la misma para todas las muestras. A continuación se presentan las gráficas comparativas de la absorbancia para un intervalo de irradiación de 0 minutos a 60 minutos, intervalo en el que se obtuvo una respuesta lineal a temperatura ambiente.

¹ Los datos obtenidos se presentan en los gráficos que se muestran en este capítulo. Los puntos sobre los gráficos representan los valores de absorbancia obtenidos para cada uno de los tiempos de irradiación. En cada caso, se especifica cuál es la temperatura a la cual se irradiaron las muestras. Las líneas de tendencia de los gráficos fueron provistas por el programa Excell, excepto por la figura 3, en la cual las líneas de tendencia representa los resultados de un simulador programado en Matlab, específicamente para realizar esta tarea. Los detalles del simulador se presentan en la sección 3.2 del presente capítulo.

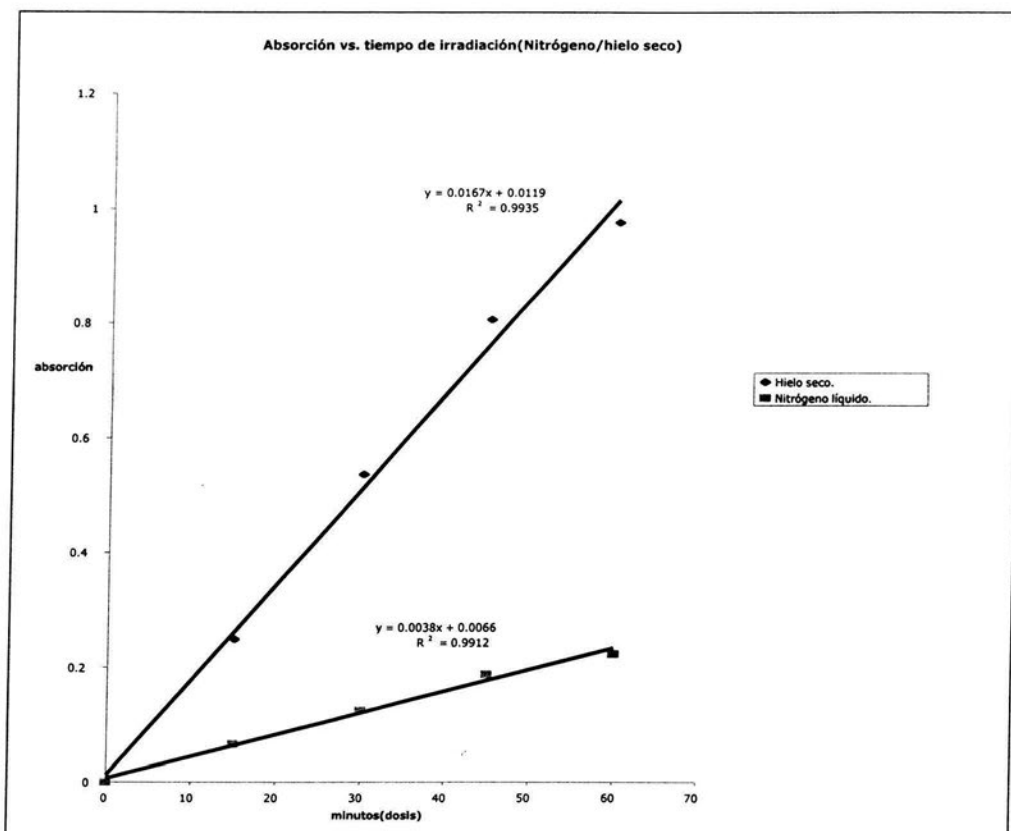


Figura 2. Gráfica comparativa de la absorción: Hielo Seco y Nitrógeno Líquido.

En la figura 2 se muestra la comparación entre la respuesta del dosímetro irradiado a temperatura de hielo seco (194°K) y a temperatura de nitrógeno líquido (73°K), reconociéndose un claro cambio de pendiente en la gráfica de la absorción, además de una respuesta claramente lineal para el intervalo escogido con coeficientes de correlación de 0.99 para ambos sistemas.

La comparación es aún más crítica cuando aparecen los datos de la absorción a temperaturas mayores que las anteriormente presentadas.

Densidad optica vs. Tiempo de Irradiación.

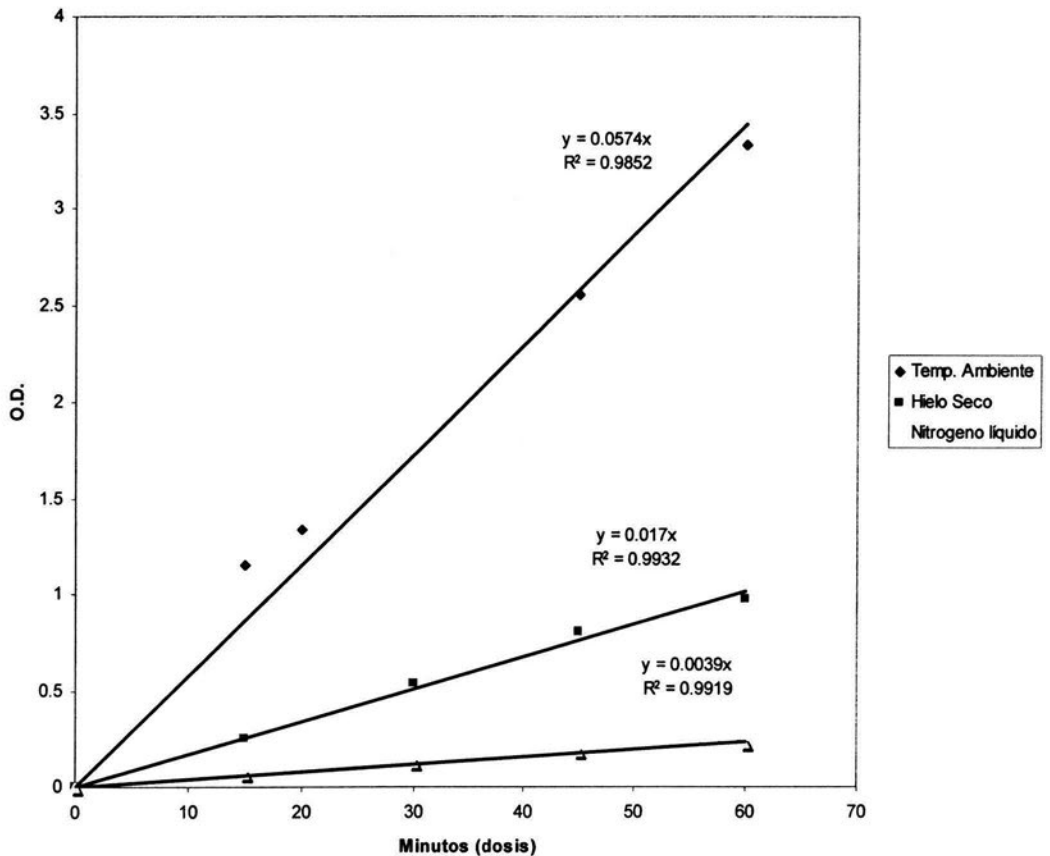


Figura 3.- Gráfica comparativa de absorbancia vs. Tiempo de radiación a temperaturas: ambiente, de hielo seco y nitrógeno líquido.

La figura 3 presenta un cambio de pendiente más pronunciado cuando la temperatura de irradiación se acerca a la ambiente (y por tanto al intervalo de respuesta conocido y largamente estudiado). Se observa como la dispersión de los puntos es mayor a medida que la temperatura de radiación se eleva.

3.2 BASE DEL MODELO TEÓRICO.

Se debe mencionar que las gráficas presentadas en la figura 3, constan de los puntos experimentales encontrados en las condiciones anteriormente descritas, y las líneas de tendencia en cada caso, corresponden al modelo desarrollado sustituyendo las reacciones químicas que se llevan a cabo en el proceso estudiado (Martínez y col, 2004). Se puede observar que la correlación entre estos es muy buena.

El modelo desarrollado considera la complejidad en la cinética de las reacciones, las cuales están representadas por un conjunto de ecuaciones diferenciales que describen la radiólisis del sulfato ferroso en una solución acuosa. Para el desarrollo del programa de simulación, se debió programar en "Mathlab" el algoritmo apropiado. El programa de cómputo construye una matriz de dos dimensiones que contiene las ecuaciones de reacción, identifica las especies involucradas, así como sus constantes de reacción, condiciones iniciales y procedencia, y es capaz de predecir las condiciones finales. Cada línea de la matriz, consta de n elementos que contienen la procedencia del reactivo R_i , para el cual la derivada debe ser calculada, la constante estequiométrica n_{jk} , la procedencia para las concentraciones molares M_{ijk} , el término fuente, y la procedencia de los reactivos R_j y R_k del lado izquierdo de la ecuación de reacción. A cada reactivo en el sistema, corresponde una línea con n elementos de matriz. Esta matriz es usada por una subrutina para computar el lado derecho de la ecuación diferencial.

En total son 10 las ecuaciones diferenciales usadas, donde $[X_i(t)]$, es la concentración molar para cada especie i, ($i=1,\dots,10$), al tiempo t; k_j es la constante de velocidad de la reacción involucrando a las especies i y j; y f_i es la producción por radiólisis de la especie i, y es una función lineal de la intensidad de la dosis de radiación. Esta f_i , está dada como sigue: $f = const * A * G$, donde A representa el índice de masa relativo a cada especie, y G el rendimiento radiolítico asociado a tal especie. La ecuación del sistema siguiente describe el balance de masa en la muestra, siendo el primer factor, la producción debida a todas las reacciones entre las especies n y m de la muestra, produciéndose la especie i. De la misma manera, el segundo término muestra el consumo de la especie i, debido a reacciones con cualquier otra especie j en la muestra.

$$\frac{d[X_i(t)]}{dt} = \sum_{n,m} k_{n,m} [x_n(t)] \cdot [x_m(t)] - \sum_j k_{i,j} [x_i(t)] \cdot [x_j(t)] + f_i(I_d)$$

En el balance de masa, dos factores fundamentales están involucrados: el mecanismo de las reacciones, expresado en la introducción de este trabajo, y el proceso de integración del programa. Dado que la intención del programa era predecir el valor de la producción de iones férricos, la anterior ecuación diferencial es la relación del producto obtenido de iones férricos, con respecto a cada una de las especies existentes.

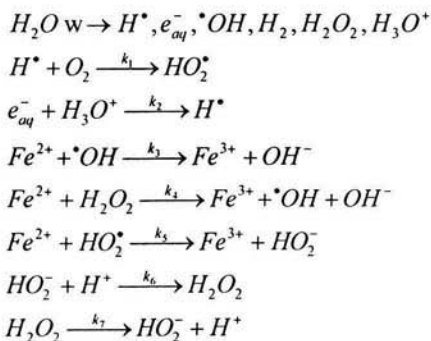
Los índices por especie fueron definidos como:

- 1 Fe^{2+}
- 2 H
- 3 O_2
- 4 e_{aq}^-
- 5 H_3O^+
- 6 Fe^{3+}
- 7 OH
- 8 H_2O_2
- 9 HO_2
- 10 HO_2^-

Las 10 ecuaciones diferenciales que describen al sistema son las siguientes:

$$\begin{aligned} dx/dt(1,:) &= -k(3)*x(1,:)*x(7,:)-k(4)*x(1,:)*x(8,:)-k(5)*x(1,:)*x(9,:) \\ dx/dt(2,:) &= -k(1)*x(2,:)*x(3,:)-k(2)*x(4,:)*x(5,:)+f(2) \\ dx/dt(3,:) &= -k(1)*x(2,:)*x(3,:)+f(3) \\ dx/dt(4,:) &= -k(2)*x(4,:)*x(5,:)+f(4) \\ dx/dt(5,:) &= -k(2)*x(4,:)*x(5,:)-k(6)*x(10,:)*x(5,:)+f(5)+k(7)*x(8,:) \\ dx/dt(6,:) &= k(3)*x(1,:)*x(7,:)+k(4)*x(1,:)*x(8,:)+k(5)*x(1,:)*x(9,:)+f(6) \\ dx/dt(7,:) &= -k(3)*x(1,:)*x(7,:)+k(4)*x(1,:)*x(8,:)+f(7) \\ dx/dt(8,:) &= -k(4)*x(1,:)*x(8,:)+k(6)*x(10,:)*x(5,:)+f(8) -k(7)x(8,:) \\ dx/dt(9,:) &= k(1)*x(2,:)*x(3,:)-k(5)*x(1,:)*x(9,:)+f(9) \\ dx/dt(10,:) &= k(5)*x(1,:)*x(9,:)-k(6)*x(10,:)*x(5,:)+f(10)+k(7)*x(8,:) \end{aligned}$$

Basadas en el siguiente mecanismo y en el siguiente orden (presentado en el Capitulo 1):



Las constantes de velocidad para cada reacción tienen los siguientes valores numéricos:

$$(k_1 \approx 2 * 10^{10} M^{-1} sec^{-1}, pK_{HO_2^*} = 4.4)$$

$$(k_2 \approx 2.3 * 10^{10} M^{-1} sec^{-1}, pK_{H^*} = 9.7)$$

$$(k_3 \approx 3 * 10^8 M^{-1} sec^{-1}, pK_{OH^*} = 11.9)$$

$$(k_4 \approx 50 M^{-1} \text{ sec}^{-1})$$

$$(k_5 \approx 7.3 \cdot 10^5 M^{-1} \text{ sec}^{-1})$$

$$(k_6 \approx 7.3 \cdot 10^5 M^{-1} \text{ sec}^{-1})$$

$$(k_7 \approx 10^5 M^{-1} \text{ sec}^{-1})$$

Con estos datos se realizó el modelaje y los datos obtenidos se compararon con los datos experimentales encontrándose una correlación muy buena. En la (fig. 3) los puntos de las gráficas representan los datos experimentales, mientras que las líneas de tendencia fueron calculadas por el programa de simulación. El coeficiente de correlación ($R^2 \approx .99$ en cada caso), muestra la eficiencia de los datos aportados por la simulación en comparación con los datos experimentales. La variable "Temperatura", fue introducida al programa de cómputo mediante las constantes de velocidad de cada una de las reacciones. Los valores de estas, se conocen a través de métodos experimentales.

3.3 GRÁFICAS A TEMPERATURAS CERCANAS A 273° K.

Con la intención de tener una amplia gama de temperaturas para poder observar los cambios de absorbancia en relación con los cambios de temperatura de irradiación, se prepararon nuevas muestras las cuales fueron congeladas a una temperatura ligeramente menor que la del hielo; esto se logra con una combinación de hielo y cloruro de sodio (NaCl), el cuál era agregado sistemáticamente (a un volumen de 1000 cm^3 de hielo de agua triturado y se agregó 5 gramos de NaCl). Con ello se lograron temperaturas que oscilaron entre 266°K y 263°K.

Absorbancia vs. Tiempo de Irradiación

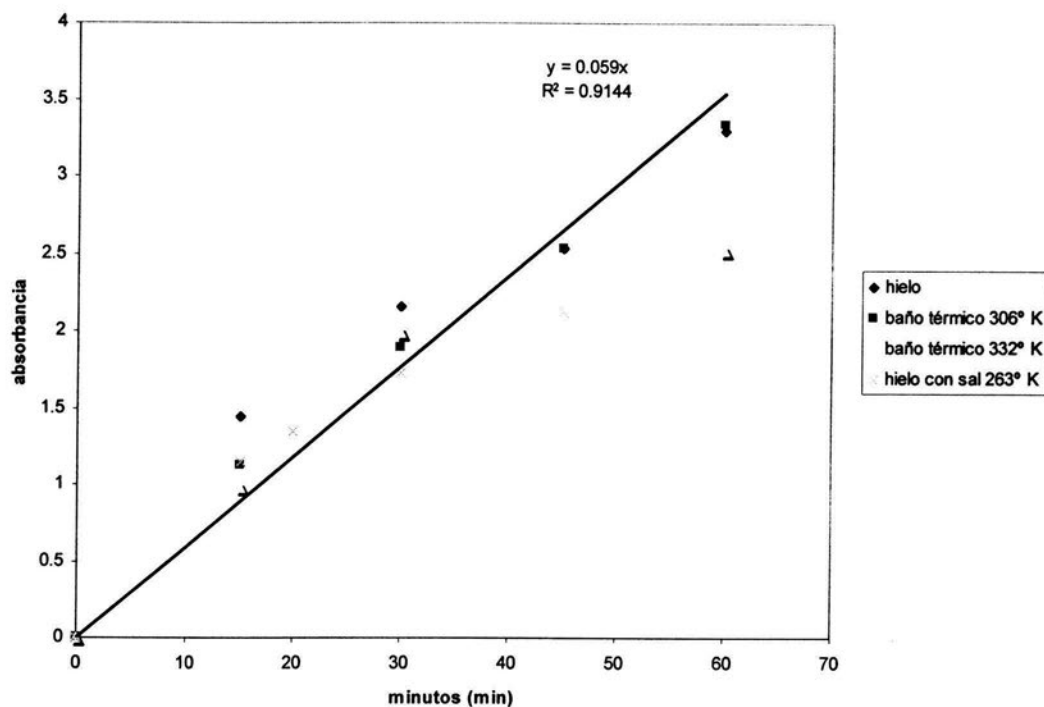


Figura 4.- Gráfica de absorbancia vs. Tiempo de irradiación para una temperatura de 263° K de irradiación, a temperatura de hielo (273 °K), y con baños térmicos de 306° K y 332° K.

La figura 4 muestra como la dispersión de los puntos obtenidos comienza a ser pronunciada para temperaturas cercanas a 273° K, esto pudiera estar relacionado con el hecho de que el sistema a temperatura de hielo, no es homogéneo, coincidiendo la fase líquida con la fase sólida. Sin embargo, comparando pendientes con respecto a la gráfica de temperatura ambiente, podemos observar que las pendientes de las curvas aquí representadas no difieren en gran medida unas de otras ni con respecto a la temperatura ambiente, lo cuál confirma que la dependencia de la respuesta de la absorbancia con respecto a la temperatura de irradiación, es mucho mas marcada cuando se trabaja a temperaturas considerablemente bajas, encontrándose la temperatura de hielo seco, como una de las primeras a las cuales es notoria la dependencia.

Otras temperaturas que se estudiaron fueron preparadas en un baño térmico a 306° K y otro a 332° K. Estas dos últimas temperaturas se consideraron para comparar la respuesta del dosímetro en condiciones contrarias a las que se habían venido trabajando, es decir, a temperaturas mayores que la ambiente.

Como se puede observar en las gráficas, los resultados son consistentes, es decir, las pendientes de las curvas de respuestas, todas muestran un comportamiento aproximadamente lineal para este intervalo de tiempo de irradiación (0 a 60 minutos), y los cambios de pendientes son cada vez menos pronunciados a medida que se acercan a la temperatura ambiente. De hecho, el cambio de pendiente entre las muestras irradiadas a temperatura de hielo y hielo con sal, es tan pequeño podemos decir que las gráficas presentan la misma pendiente, con un error mínimo. Por otro lado, a medida que las temperaturas de irradiación se alejan mas de la temperatura del hielo, la dispersión de los datos se minimiza, describiendo un crecimiento lineal; asimismo, a medida que las temperaturas son mas altas, las pendientes de las curvas son mas pronunciadas, pero al pasar de la temperatura del hielo, la diferencia entre estas es cada ves menor, como se muestra en la figura 4.

A continuación se presentan las gráficas finales que muestran el comportamiento de la oxidación del dosímetro Fricke, con respecto a la temperatura. Para realizar estas gráficas se tomo un solo punto de irradiación con respecto al tiempo de irradiación, este fue el límite del comportamiento lineal del dosímetro (60 minutos).

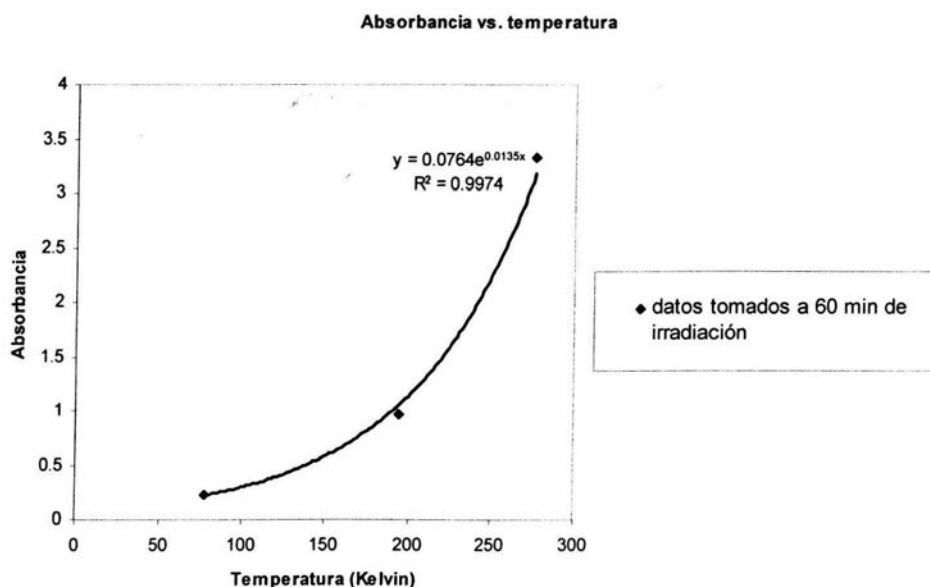


Figura 5.- Gráfico de respuesta de la absorbancia del dosímetro con respecto a al temperatura de irradiación en grados Kelvin.

En esta gráfica se comparan las temperaturas de nitrógeno líquido (73° K), Hielo seco (194° K) y hielo (273° K). En ella, se muestra de una manera mucho más clara y concisa, el notorio efecto de la temperatura sobre la absorbancia de las muestras. A continuación se presenta la tabla comparativa de las absorbancias en estos tres puntos.

Tabla II. Tabla comparativa de las absorbancias a 60 min. de irradiación.

Temperatura (Kelvin)	absorbancia
73	0.224
194	0.9767667
273	3.333358

Se encontró que la figura 5, describe una relación exponencial, con un coeficiente de correlación de 0.9974. El siguiente paso, fue el de encontrar la relación entre la concentración de ión férrico y el inverso de la temperatura, esto con el fin de encontrar relaciones ocultas entre la concentración y la temperatura.

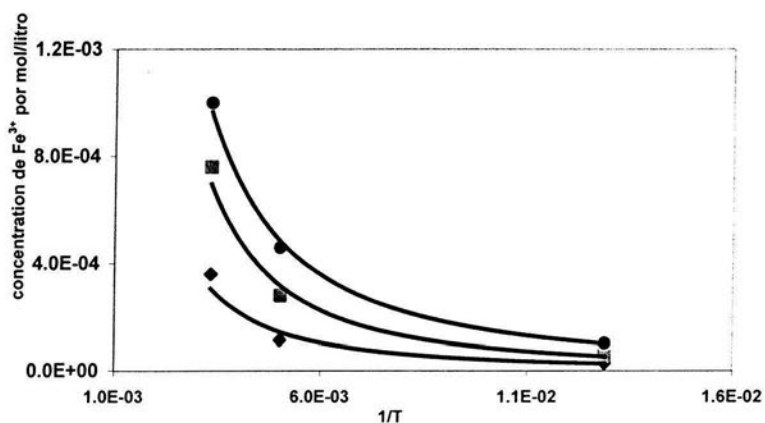


Figura 6.- Gráfico de concentración de iones vs. Valor absoluto de 1/temperatura de irradiación para diferentes tiempos de irradiación: 15, 30 y 60 minutos, en orden ascendente. Los primeros puntos alineados verticalmente corresponden a la temperatura ambiente, y los subsecuentes a temperaturas de hielo seco y de nitrógeno líquido respectivamente.

Las conversiones entre absorbancia y concentración fueron llevadas a cabo, tomando en consideración la ecuación (18), sustituyendo los valores pertinentes de ϵ y ρ , y siguiendo la ley de Lambert y Beer. El gráfico muestra una clara tendencia logarítmica que más adelante podría ser de utilidad. En esta gráfica se hace más evidente el efecto de la temperatura en la producción de iones férricos, ya que a la misma dosis se pueden observar respuestas muy distintas en cada caso. La relación no lineal entre temperatura y concentración de iones férricos, posiblemente se deba a la difusión de las especies en la matriz sólida. Un estudio posterior más detallado, que considere el análisis de los cambios en las constantes de difusión así como el tipo de cristalización del material criogénico, podría demostrar esta hipótesis. Debe hacerse notar que en las figuras 5 y 6, no

se incluyeron los puntos correspondientes a la absorbancia ni concentración del dosímetro irradiado a temperaturas por encima de la temperatura ambiente (306° K y 332° K) ya que la dependencia de la absorbancia para irradiaciones en este intervalo de temperaturas ha sido ampliamente estudiado, habiéndose encontrado una clara independencia entre estos parámetros, por lo cuál se decidió excluirlos de la gráfica para centrar la atención en el intervalo de interés.

CAPITULO 4.

CONCLUSIONES.

A partir de los resultados previamente presentados, y de la discusión subsiguiente, se pueden concluir los siguientes puntos.

Podemos observar que existe una clara dependencia entre la dosis energética depositada por radiación ionizante en el dosímetro químico y la temperatura de irradiación. Cuando se toma un intervalo de temperaturas por debajo de la temperatura ambiente (298°K) y por lo menos hasta temperaturas similares a aquellas que alcanza el nitrógeno líquido (73°K) se observa un evidente cambio de pendiente en la gráfica de absorción contra tiempo o dosis de irradiación. Este cambio de pendiente es mucho más pronunciado cuando se trabaja con temperaturas similares o más bajas a la del dióxido de carbono sólido (194°K), y lo es menos al trabajar a temperaturas alrededor de las de hielo de agua, presentándose en estas la mayor dispersión, probablemente debido a la heterogeneidad de las fases.

La respuesta del dosímetro químico Fricke a bajas temperaturas es lineal hasta el punto de saturación del dosímetro. Se ha encontrado que esta respuesta lineal se amplía en intervalo con relación a la temperatura. Esta situación, está ligada al cambio de pendiente en la curva de absorbancia contra dosis, ya que es un indicativo de que la saturación del dosímetro se alcanza después. Si la temperatura es baja, la respuesta lineal es más amplia y la pendiente de la curva absorción vs. Tiempo de irradiación es menor. Esto tiene implicaciones importantes en materia de dosimetría ya que asegura una mayor versatilidad del dosímetro Fricke para propósitos comerciales así como científicos, y puede resultar muy útil en futuros trabajos.

El entendimiento del mecanismo de absorción del dosímetro de Fricke puede resultar clave en la explicación de los fenómenos anteriormente presentados. El mecanismo es uno de índole química, en el cuál se presenta la oxidación del sulfato ferroso y la creación de iones férricos a partir de este. Son precisamente estos, los cuales en su conteo, ofrecen una manera de cuantificar la absorción de energía en el sistema. La baja absorción en los sistemas irradiados demuestra la menor absorción de energía en el sistema y por lo tanto marcan una menor dosis depositada en las muestras. Una de las explicaciones posibles a este fenómeno, la ofrece la consideración de que la movilidad de los radicales libres en medios acuosos solidificados como el dosímetro de Fricke a temperaturas de congelamiento del agua, se reduce considerablemente. La poca dispersión en los valores encontrados a muy baja temperatura y su contraparte a temperaturas mayores, indican nuevamente que la valoración de la dosis en intervalos de temperatura bajas es más confiable gracias a que la recombinación de radicales libres es menor, respondiendo una vez más a la falta de movilidad de estos, por lo que el intervalo de interacción química se ve disminuido. La dispersión a 273° K o cercanas a esta podría estar relacionada a la concentración no homogénea y a la movilidad de los radicales.

Algunas aplicaciones inmediatas de este trabajo, responden a la necesidad de un estudio dosimétrico mas detallado de productos irradiados comercialmente a bajas temperaturas como son pescados y mariscos, productos perecederos así como implantes médicos, que son congelados e irradiados a veces incluso a temperaturas de hielo seco, tomándose como base los estudios dosimétricos a temperaturas similares a la ambiente. El dosímetro químico Fricke fue escogido especialmente para simular estas muestras, ya que al ser un dosímetro primordialmente compuesto por agua, asemeja los sistemas previamente mencionados. La importancia de tal estudio queda por demás reiterarla, ya que representa un mejor y más confiable servicio de los irradiadores públicos, y una forma eficaz de mantener un nivel mínimo de sanidad.

En relación al programa de simulación desarrollado, se encontró que este es una buena aproximación a la realidad, ya que los resultados de las simulaciones ajustaron bastante bien a los datos experimentales, con un coeficiente de correlación de aproximadamente $R^2 \approx 0.9$ en todos los casos.

El estudio presentado en esta tesis, ha permitido posibilidades de expansión, en cuanto a la creación de una simulación por computadora que modele la interacción química de estos sistemas considerando los procesos que desata la irradiación con radiación ionizante.

BIBLIOGRAFÍA.

ATTIX F.H., ROESCH W.C., TOCHILIN E. 1966. "Radiation Dosimetry", Ed Academic Press Inc. Vol.I, Vol.II. United States of America, pp.462.

Burch P.R.J (1959) "A theoretical interpretation of the effects of radiation quality on yields in the ferrous and ceric sulfate dosimeters". *Radia. Res.* **11**, 481.

Chu K.C., Jordan K.J., Battista J.J.; Dyk J.V; Rutt B.K. 2000 "Polivinil alcohol.Fricke hydrogel and cryogel: two new gel dosimetry systems with low Fe^{3+} diffusion". *Physics in Medicine and Biology.* **45**, no.4, pp.955-969(15)

Gupta B. L.; Bhat R. M.; Narayan G.R.; Nilekani S.R. 2000 "Chemical dosimetry techniques for various applications Under different geometries". *Radiation physics and Chemistry.* **59**, no. 1, pp. 81-90.

Hanis T., Jelen P., Klir P., Mrukova J., Perez B., and Pesek M., 1989. "Poultry meat irradiation". Effect of temperature on chemical changes and inactivation of microorganism. *J. Food Protection.* **52**, 1, 26-29.

Hill. M.A., Smith F.A. 1995. "Is the response of Fricke dosimeter constant for high energy electrons and photons?", *Radiation Physics and Chemistry.* **47**, pp. 637-647.

Jana A.K.; Chaterjee S.N. 1995 "Estimation of hydroxyl free radicals produced by ultrasound in Fricke solution used as chemical dosimeter". *Ultrasonic Sonochemistry.* **2**, no.2, pp.87-91(5).

KASE K.R., BJARNGARD B.E., ATTIX F.H. 1987. "The dosimetry of ionizing radiation", Ed Academic Press Inc., United States of America, Vol.I pp.374, Vol.II pp. 416.

Klassen N.V., Shortt K.R.; Seuntjens J.; RossC.K. 1999 "Fricke dosimetry: the difference between $G(Fe^{3+})$ for ^{60}Co - rays and high energy x-rays". *Physics in Medicine and Biology.* **4**, no.7, pp. 1609-1624 (16).

Lacroix, M.L., Jobin M., Hamel S., Stahl V., Gagnon M. y De Couvercelle C. (1991). "Effects of 3 and 7 kGy Gamma irradiation doses on odor and flavor of fresh chicken breast". *Microbiologie-Aliments-Nutricion.* **9**,375-379.

Martinez T., Lartigue J., Ramos-Bernal S., Ramos A., Negrón A. 2003 "Irradiation of hepyahydrate iron sulfate, at various temperatures". Radiation Protection Dosimetry. ICN. (En prensa).

Macfarlane J.J, Reeve R.F. and Spragg W.T. 1968. "A source of error in the application of the Fricke dosimeter". Int. J. Appl. Radiat. Isot. **19** 883-5

Mudler R.,W.A.W. 1984. "Ionizing energy treatment of poultry". Food. Technology in Australia. **36**, 418-420.

Ohno S., Furukawa K.; Taguchi M.; Kojima T.; Watanabe H. 2001 "An ion-track structure model based on experimental meassurments and application to calculate radiolysis yields". Radiation Physics and Chemistry. **60**, no. 4, pp. 259-262(4).

Palm, M. O; 2000. "Influence of Sulfuric acid on Fricke dosimetry". Physics in Medicine and Biology., **45**, no.9, pp.n111-n114(1)

Polonia I.; Portugal L.; Andrade M.E. 1998 "Dose mapping of dried figs treated by gamma radiation". **52**, no. 1, pp. 569-573.

R.C. DAS, Radiation Res. Rev., 3 (1971) 121-139.

Ross C.K., Klassen N.V. Short K.R. and Smith G.D. 1989. "A direct comparison of watter calorimetry and Fricke dosimetry". Physics in Medicine and Biology. **34** 23-42.

Saveta Milijanic, Dusan Razem. 1996 "The effects of size and shape of the irradiation vessel on the response of some chemical dosimetry systems to photon radiation". Radiation physics and Chemistry. **47**, Issue 4, pages 653-662.

Scharf K and Lee R. M. 1962. "Investigation of the spetrofotometric method of measuring the ferric ion yield in the ferrous sulfate dosimeter" Radiat. Res. **16** 115-24.

SPINKS J.W.T., WOODS R.J. 1964. "Introduction to radiation chemistry", Ed. John Wiley and Sons, Inc. United States of America, pp.475.

Sutton H.C. 1956 "A calibration of the Fricke dosimeter". Physics in Medicine and Biology., **1**, no. 2, pp. 153-160(8).