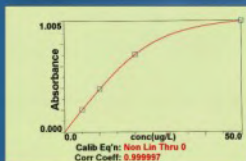
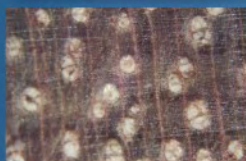




Informe Científico Tecnológico 2005

Instituto Peruano de Energía Nuclear



FISICA Y QUIMICA
CIENCIA DE LOS MATERIALES
INGENIERIA NUCLEAR
APLICACIONES EN LA INDUSTRIA Y MEDIO AMBIENTE
APLICACIONES EN MEDICINA Y BIOLOGIA
SEGURIDAD NUCLEAR Y PROTECCIÓN RADIOLÓGICA
ASPECTOS DE GESTION



**INFORME CIENTÍFICO TECNOLÓGICO
2005**

INSTITUTO PERUANO DE ENERGÍA NUCLEAR – IPEN

Presidente: Dr. Modesto Montoya Zavaleta

Director Ejecutivo: Dr. Aurelio Arbildo López

Comité Editor: Antonio Prado Cuba
Anita Robles Ñique
Juan Rodríguez R.
José Solís Veliz

Diseño de Carátula: Carlos Linares Álvarez

Domicilio Legal: Av. Canadá 1470 – San Borja
Lima 41
Perú
Telefax: 488-5233
URL: <http://www.ipen.gob.pe>
E-mail: postmaster@ipen.gob.pe

ISSN 1684-1662

Hecho el Depósito Legal en la Biblioteca Nacional del Perú N° 2006-5538

© IPEN, 2006

Se permite la reproducción parcial y referencial, con la obligación de citar la fuente **“Informe Científico – Tecnológico 2005 del IPEN”**

El IPEN no necesariamente está de acuerdo con el contenido, métodos y resultados expuestos por los autores de los artículos, excepto la sección Presentación considerada como versión oficial.

Impreso en Lima - Perú
Julio 2006

CONTENIDO

	Página
PRESENTACIÓN	V
INDICE DE TRABAJOS	VII
I. FÍSICA Y QUÍMICA	1
II. CIENCIA DE LOS MATERIALES	43
III. INGENIERÍA NUCLEAR	85
IV. APLICACIONES EN LA INDUSTRIA Y MEDIO AMBIENTE	103
V. APLICACIONES EN MEDICINA Y BIOLOGÍA	141
VI. SEGURIDAD NUCLEAR Y PROTECCIÓN RADIOLÓGICA	173
VII. ASPECTOS DE GESTIÓN	201
ANEXOS	219
ÍNDICE DE AUTORES	249

PRESENTACIÓN

Impulso nuclear a la competitividad

El Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN) orienta sus esfuerzos hacia los requerimientos de ciencia y tecnología de los sectores productivos y los sectores más deprimidos del país, al mismo tiempo que se prepara para hacer frente a los desafíos de la globalización y el libre mercado.

En ese marco, el IPEN está realizando acciones tendientes a intensificar el uso de técnicas nucleares para desarrollar la medicina nuclear; potabilizar el agua con técnicas solares, apropiadas para zonas rurales; apoyar el mejoramiento genético de cereales (quinua y kiwicha) de interés de comunidades económicamente desfavorecidas; mejorar genéticamente el algodón para competir en el mercado globalizado; mejorar genéticamente los camélidos para obtener fibras de alta calidad; mejorar la competitividad del sector productivo mediante servicios especializados; impulsar el uso de tecnología moderna en la pequeña y la mediana minería; producir nanomateriales, cruciales para el valor agregado de materias primas; caracterizar las riquezas arqueológicas, potenciando por ende el turismo; mejorar la seguridad nuclear y la protección radiológica incrementando el número de inspecciones, licencias y servicios de control de calidad de fuentes de radiación; mejorar la gestión de los recursos hídricos, mediante estudios con trazadores; proteger el medio ambiente, mediante biorremediación y estudios de dinámica de la contaminación, usando trazadores; difundir intensamente la importancia de la ciencia y la tecnología, a través de ferias, publicaciones, conferencias y medios de comunicación; adoptar una estructura organizacional orientada a intensificar sus acciones a favor de la competitividad nacional, en especial con la creación de la dirección de transferencia tecnológica.

Para evaluar la producción científica, el servicio a las empresas y la promoción de la ciencia y la tecnología, el IPEN utiliza indicadores inconfundibles. El indicador número anual de publicaciones en revistas internacionales indexadas pasó de cero, en el año 2000, a 8, en el 2005. El número anual de servicios tecnológicos prestados pasó de 209, en el 2001, a 448, en el 2005. El número anual de empresas beneficiarias de los servicios pasó de 51, en el 2001, a 2002, en el 2005. El ingreso anual por servicios pasó de 200 000, en el 2001, a 570 000, en el 2005.

El número anual de inspecciones de instalaciones con fuentes radiactivas pasó de 530, en el 2001, a 1849, en el 2005. En número de calibraciones de equipos de rayos X, inexistente en el 2001, fue 126 durante el año 2005.

Paralelamente a los servicios y la producción científica, se intensificó la promoción de la ciencia y la tecnología. Se publicó anualmente el Informe Científico Tecnológico, con los trabajos realizados por los científicos e ingenieros. Para estrechar mejor los lazos con la empresa se edita ahora la revista “Tecnología y Desarrollo: Ciencia y Tecnología para la Competitividad”.

El número anual de cursos de especialización pasó de 20, en el 2001, a 164, en el 2005. El número de conferencias sobre temas nucleares y áreas afines pasó de casi cero, en el 2001, a 87, en el 2005.

El número anual de personas que recibieron algún tipo de información –a través de visitas, exposiciones itinerantes, entre otras- pasó de 3 150, en el 2001, a 31 865, en el 2005.

El número de pacientes atendidos en el Centro de Medicina Nuclear pasó de 15 507, en el 2001, a 20 000, en el 2005, siendo 60 000 pacientes que se atienden en todo el país. El tamaño de la demanda ha dado lugar a que la empresa privada empiece a importar radioisótopos, reemplazando gran parte de lo que antes se producía en el reactor RP-10 de Huarangal.

En ese marco, dado que la ciencia y la tecnología son fundamentales para la competencia de los productos y los servicios, el IPEN deberá intensificar sus lazos con las universidades, las empresas y las comunidades para aumentar el nivel de competitividad del país, acorde con las necesidades que se derivan de los tratados de libre comercio que se están estableciendo en el mundo.

Modesto Montoya Zavaleta

Presidente
Instituto Peruano de Energía Nuclear

Índice de Trabajos

	Página
I. FÍSICA Y QUÍMICA	1
1. Evaluación de la eficiencia relativa de detectores HPGe para su empleo en AANI basado en el método K_{α} Pablo Mendoza	3
2. Aplicación de la prueba de Youden y Steiner para la evaluación de la robustez del método de determinación multielemental en sedimento marino usando el análisis por activación neutrónica instrumental Patricia Bedregal, Blanca Torres, Marco Ubillús, Pablo Mendoza	7
3. Elementos traza en alimentos: cadmio y plomo en fruta enlatada por espectrometría de absorción atómica con horno de grafito Patricia Bedregal	11
4. Análisis por activación neutrónica de gammas inmediatos usando una fuente de neutrones de Am-Be Marco Munive, José Solís	15
5. Simulación mediante dinámica molecular de la estructura y energías de los nanoclusters $Ni_nAl_m(n+m=13)$ Justo Rojas, Chachi Rojas, Juan Arroyo	20
6. Caracterización de pigmentos aplicados en material arqueológico de la cultura Chincha por fluorescencia de rayos-x y microscopia electrónica de transmisión Paula Olivera, Alcides López	25
7. Reporte preliminar de la modelación de coloración del topacio irradiado en el reactor RP-10 Javier Gómez, Luis Flores, Hans Nowak, Gerardo Lázaro, Mariano Vela José Solís	36
II. CIENCIA DE LOS MATERIALES	43
8. Caracterización de hidrogeles de quitosano-alcohol polivinílico obtenidos por radiación gamma Wilson Carhuapoma, Julio Santiago	45
9. Dye-sensitized solar cells based on nanocrystalline TiO_2 films surface treated with Al^{3+} ions: Photovoltage and electron transport studies Hugo Alarcón, Gerit Boschloo, Pablo Mendoza, José Solís, Anders Hagfeldt	52
10. Radiación gamma en el mejoramiento de las propiedades físicas de compuestos polímero-madera Javier Gago, Alcides López, Moisés Acevedo, Juan Rodríguez	62
11. Morphology tailored SnO_2 thin films by spray gel process Clemente Luyo, Luis Reyes, José Solís, Juan Rodríguez, Walter Estrada, Ismael Fábregas, Roberto Candal	68
12. Photocatalytic activity of nanostructured TiO_2 thin films prepared by pulsed spray pyrolysis Alcides López, Dwight Acosta, Arturo Martínez	77

III. INGENIERIA NUCLEAR	85
13. Análisis de la corrosión y sedimentos en el reactor RP-10 del Centro Nuclear “RACSO”	87
Constantino León, Alcides López, Iván Babiche, Ángel Revilla, Francisco Paraguay	
14. Evaluación de los cupones de corrosión inmersos en el reactor de investigación RP-10 del Centro Nuclear “RACSO”	95
Iván Babiche, Constantino León, Ángel Revilla	
IV. APLICACIONES EN LA INDUSTRIA Y MEDIO AMBIENTE	103
15. Prototipo de fibrómetro digital computarizado para medición automática del espesor de fibra de alpaca	105
Oscar Baltuano, Justo Rojas, Jorge Aching, David Rojas, Germán Comina, José Díaz, Alex Rojas, Ever Cifuentes, Eduardo Cunya, Javier Gago, José Solís, Juan Rodríguez	
16. Sistema de espectroscopía láser para el análisis de material arqueológico y de obras de arte. Reporte Preliminar	114
Eduardo Cunya, Miguel Asmad, Susana Petrick, Flora Ugaz	
17. Desinfección de agua mediante energía solar en un reactor tipo piscina	117
Juan Rodríguez, Javier Palomino, Edward Carpio, José Díaz, Joel Pérez, Alcides López, Pedro Zanabria, José Solís, Walter Estrada	
18. Análisis por activación neutrónica de gammas inmediatos para aplicaciones en la minería y medicina	124
José Solís, Marco Munive, Oscar Baltuano, Walter Estrada	
19. El Uso de <i>Usnea sp.</i> y <i>Tillandsia capillaris</i>, como bioindicadores de la contaminación ambiental en la ciudad de Lima, Perú	131
Patricia Bedregal, Blanca Torres, Pablo Mendoza, Marco Ubillús, Jazmín Hurtado, Ily Maza, Rosa Espinoza	
20. Aplicaciones de la tecnología de irradiación en plantas medicinales en el Perú	137
Johnny Vargas, Mónica Vivanco, Marco Linares, Enoc Mamani, Paula Huamanlazo, Flor Quispe	
V. APLICACIONES EN MEDICINA Y BIOLOGIA	141
21. Utilidad del rastreo con MIBI – Tc99m en la localización de glándulas paratiroides hiperfuncionantes	143
Patricia Saavedra, Jose Sánchez, Cecilia Medina, Roque Cano, Germán Mendoza, Rosanna Morales, Guillermo Salvatierra, Luis Muñoz, Juan Postigo, Pedro Sánchez, Teresa Nakasato, Arlene García	
22. Pruebas biológicas del anticuerpo monoclonal IOR-CEAL marcado con ¹³¹I, por el método de la cloramina t, para el diagnóstico precoz de enfermedades relacionadas con el adenocarcinoma embrionario	146
Roberto Koga, Manuel Otero, José Caballero	
23. Hacia el mejoramiento de la productividad del algodón usando estrategias moleculares y nucleares	149
Arturo Olortegui, Marco Espinoza, Oswaldo Lezcano, Ricardo Balarezo, Roberto Basilio, Ysabel Montoya	

24.	Pruebas de reconocimiento biológico del AcMo IOR CEA1 marcado con ^{99m}Tc utilizando tumores de adenocarcinoma embrionario	158
	Roberto Koga, Anita Robles, Bertha Ramos, Juvenal Sánchez, Gianina Ventocilla	
25.	Estudio del valor nutricional e identificación de los diferentes minerales que alberga el <i>Gryllus assimilis</i> (Orthoptera: Gryllidae)	161
	Roberto Koga, Fred García	
26.	Informe preliminar del estudio de desarrollo marcación y estabilidad de un radiofármaco basado en el anticuerpo monoclonal anti-CD20 con ¹³¹I, utilizado para la detección temprana de linfomas	165
	Roberto Koga, Bertha Ramos, Arturo Portilla, Manuel Otero, Luis Huatay, Luis Gonzáles, Jorge Herrera, Conrado Seminario	
27.	Irradiación de pancreatina para aplicaciones médico-farmacéuticas	168
	Emma Castro, Marco Linares, Kety León	
VI. SEGURIDAD NUCLEAR Y PROTECCIÓN RADIOLOGICA		173
28.	Acondicionamiento de fuentes selladas en desuso de ²²⁶Ra	175
	Mario Mallaupoma, Ludwig Guiop, Walter Cruz	
29.	Modelamiento matemático de la adsorción del Cesio-137 sobre ferrocianuro de níquel (Ni₂[Fe(CN)₆])	179
	César Pérez, Genaro Rodríguez	
30.	Dosimetría en el irradiador de Cs-137 perteneciente a SENASA (Piura-Perú)	183
	Marco Linares, Paula Huamanlazo, Johnny Vargas, Mónica Vivanco	
31.	Aspectos de protección radiológica en un irradiador autoblandado de productos en el C.N. “RACSO”	187
	Marco Linares, Jorge Condori	
32.	Evaluación del estado radiológico del reactor nuclear RP-10, período 1990 – 2005	190
	Luis Zapata, Fernando Ramos, Rolando Arrieta, Mariano Vela	
33.	Incidencia del pH en la separación química de Cesio-137 en desechos radiactivos líquidos	194
	Mario Mallaupoma, Ludwig Guiop	
34.	Respuesta ante emergencias radiológicas en el transporte de materiales radiactivos	197
	Mario Mallaupoma	
VII. ASPECTOS DE GESTION		201
35.	Sistema integrado de adquisición y tratamiento de datos: AUTO-VINTEN	203
	José Pardo, Jorge Herrera, José Caballero	
36.	Cooperación técnica del Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) para la creación de un banco de tejidos en el Perú	206
	Emma Castro	
37.	Consideraciones de seguridad en el transporte seguro de material radiactivo	213
	Mario Mallaupoma	
38.	Base de datos “EVARA” para evaluación radiosanitaria del personal del Instituto Peruano de Energía Nuclear	217
	Mario Mallaupoma, Walter Castillo, César Vizcardo	

I. Física y Química

Evaluación de la eficiencia relativa de detectores HPGe para su empleo en AANI basado en el método K_0

Pablo Mendoza¹ pmendoza@ipen.gob.pe

¹ Departamento de Química, Instituto Peruano de Energía Nuclear
Lima 41, Perú

Resumen

Se establece una metodología para evaluar la curva de eficiencia relativa para detectores HPGe a diferentes distancias, a partir de una geometría referencial mediante la aplicación del efecto de normalización del factor $(E_p)/(E_x)$ involucrado en el cálculo de concentración por el método paramétrico del K_0 .

Abstract

A methodology is established to evaluate the curve of relative efficiency for detectors HPGe to different distances from a referential geometry by means of the application of normalization's effect of the factor $(E_p) / (E_x)$ involved in the concentration's determination by the parametric method by the K_0 .

1. Introducción

La determinación de la eficiencia en los detectores HPGe constituye una variable fundamental para el cálculo de concentración de los elementos de interés según el método K_0 -INAA implementado desde el año 1995 en el laboratorio de análisis por activación neutrónica cuyo formulismo se expresa del modo siguiente:

$$\rho_i = \frac{T_{esp,x} K_{o,p} \epsilon_p}{T_{esp,p} K_{o,x} \epsilon_x} \left(\frac{F+Q_{o,p}(\alpha)}{F+Q_{o,x}(\alpha)} \right) \quad (1)$$

En donde la x y p denotan, respectivamente, muestra y comparador, y T_{esp} es la tasa específica de conteo, siendo ϵ la eficiencia del detector para la energía medida, $Q(\alpha)$ es la razón de la integral de resonancia y sección eficaz en función de α , K_0 es el valor de la constante respectiva y F es la relación de flujo térmico y flujo epitérmico.

La determinación de la eficiencia implica establecer una función matemática en correlación directa a los picos de energía plena gamma la cual puede ser calculada por simulación matemática empleando el modelo de Monte Carlo (1) siempre y cuando se conozcan con exactitud las dimensiones del detector o mediante evaluación empírica considerando arreglos geométricos definidos

muestra-detector de mínima complejidad en cuanto a su realización pero restringida en su uso para geometrías diferentes.

Experimentalmente, se elige ésta última opción por las condiciones restrictivas de los procedimientos analíticos implementados en el laboratorio. Ello conlleva, además de definir una geometría de medición estándar, emplear envases de medición de diámetro y densidad similar a las fuentes de calibración minimizando los factores de corrección de absorción y atenuación involucrados en la detección gamma de importancia en el rango de energías menor a 300 keV.

En el presente trabajo se establece una metodología para elaborar curva de eficiencia relativa en detectores HPGe evaluando su aplicación para distintas geometrías de medición tomando en consideración el efecto de normalización del factor $(E_p)/(E_x)$ con sodio como comparador en cada una de ellas.

Ello debido que la elaboración de curvas de eficiencias a geometrías cercanas implicaría emplear fuentes de calibración gamma no coincidentes y de un rango dinámico similar a la curva de referencia. Tal condición restringe la disponibilidad de fuentes y por ende la cantidad de pares coordenados necesarios para trazar una adecuada curva de eficiencia.

2. Experimental

El detector HPGe empleado tiene un 15% de eficiencia relativa con una resolución de 1.9

keV para el fotopico de 1332.5 keV marca Canberra modelo GC1518 con un cristal de 48 mm de diámetro y 40 mm de largo distanciado de la cobertura de aluminio de 1.5 mm de grosor por 5.0 ± 0.5 mm.

La electrónica asociada incluye un amplificador Canberra modelo 2026 con una constante de tiempo de $4 \mu s$, una fuente de tensión Canberra modelo 3125 a 4000V positivo, analizador multiport II Canberra para la adquisición y almacenamiento de datos y el programa GENIE 2K para la evaluación espectral correspondiente.

Se emplean fuentes de calibración gamma de Canberra Industries trazables a estándares NIST con una incertidumbre estimada del 5% con un grosor de 3.2 mm y una zona activa de 9 mm cuyos datos se aprecian en la tabla 1.

Se preparan fuentes de calibración secundaria de ^{56}Mn y ^{24}Na , a partir de las soluciones estándares respectivas colocando el contenido en envases de polietileno de alta densidad de 10 mm de diámetro con 50 mg de celulosa como soporte. La solución agregada es retenida en el soporte y posteriormente evaporada mediante lámpara infrarroja. El envase es luego sellado térmicamente observándose que la capa formada no sobrepasa 1 mm de grosor.

Tanto las fuentes patrones de calibración como las no calibradas son colocadas en un portamuestra de acrílico a una distancia referencial de 217.7 mm como se muestra en la figura 1 con el fin de minimizar los efectos de γ - γ coincidencia y el efecto de apilamiento de pulsos.

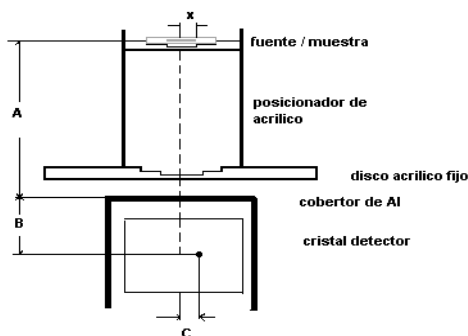


Figura 1. Geometría de medición empleada para muestra a 217.7mm.

El procedimiento de cálculo de la eficiencia sigue la secuencia siguiente:

Se calcula la eficiencia de los fotopicos de energía plena (tabla 1) de los emisores gamma de calibración mediante:

$$\epsilon = \frac{C}{I_{\gamma} * A_0 * T} \quad (2)$$

Donde:

I_{γ} = intensidad absoluta del pico de energía plena

A_0 = actividad del emisor gamma (Bq) a la fecha de medición

T = Tiempo vivo de conteo (s)

C = cuentas netas en pico de energía plena de interés corregido por factor de autoatenuación y efecto de $\gamma\gamma$ coincidencia.

- Se realiza regresión lineal en términos de logaritmo natural a la función Energía vs. Eficiencia tomando los pares coordenados correspondientes a 661.6 keV, 834.5 keV y 1115.5 keV generados.
- Con la ecuación obtenida en el ítem anterior se calcula la eficiencia de los picos de 1810.8 KeV y 2754.5 keV correlacionando los valores de área, eficiencia e intensidad del pico de energía plena con los obtenidos para 846.6 keV y 1368.6 keV correspondientes a las fuentes secundarias no calibradas de ^{56}Mn y ^{24}Na respectivamente.
- Se ajusta los valores finalmente obtenidos de eficiencia y energía mediante polinomio de cuarto grado:

$$\ln \epsilon_{ref} = c_1 + c_2 \ln \epsilon + c_3 (\ln \epsilon)^2 + c_4 (\ln \epsilon)^3 + c_5 (\ln \epsilon)^4 \quad (3)$$

Con los valores de eficiencia obtenidos de la ecuación 3 se calcula el factor de normalización $(\epsilon_{1368.6} / \epsilon_x)_{x=i}$ donde i representa las energías de interés.

Para evaluar el empleo de dicho factor $(\epsilon_{1368.6} / \epsilon_x)$ en mediciones a geometría "x" a la referencial se corrobora calculando la eficiencia "x" a partir de la eficiencia referencial (217.7mm) empleando el formulismo de establecido por Gunnik y Niday [2]:

$$\varepsilon_x = \varepsilon_{ref} \frac{(A+B)^2 + c^2}{(x+B)^2 + c^2} \quad (4)$$

Tomando en cuenta la figura 1 se tiene:

- X = 64.9 mm
- A = 217.7 mm
- B = penetración efectiva del fotón (EID) gamma en el detector
- C = radio de interacción efectiva
- E_{ref} = eficiencia evaluada a 217.7mm

Se escoge la distancia 64.9 mm (sobre el disco de acrílico fijo) por ser la distancia de medición rutinaria para elementos de interés de periodo semidesintegración mayor a 1 día.

Se calcula el factor de normalización para la geometría evaluada y se compara relativamente con el obtenido en la geometría de referencia.

Para corroborar la exactitud de la metodología implementada se evalúa la presencia de Sm, Ce, Cr, y Sc en la muestra de referencia Ohio Red Clay tomando en cuenta el intervalo de sus picos de energía plena.

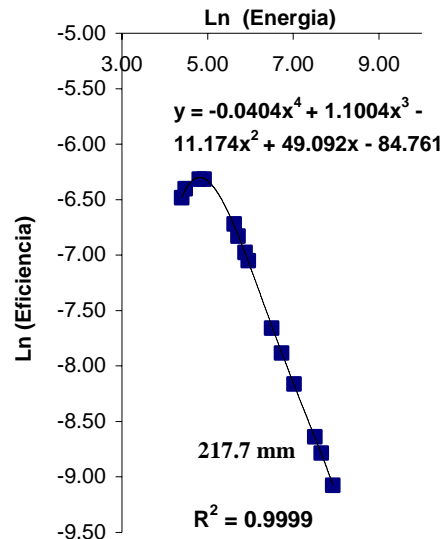
3. Resultados y Conclusiones

La curva de eficiencia obtenida se muestra en la grafica 1 con una alta correlación en tanto que la tabla 1 resume los datos involucrados en dicho cálculo.

Tabla 1. Parámetros empleados en el cálculo de la eficiencia en función de la energía para la geometría referencial de 217.7 mm.

Radioisótopo	Energía	I (%)	Ln (eficiencia)
Ba-133	81	0.328	-6.4833
Cd-109	88	0.037	-6.4027
Co-57	122.1	0.855	-6.3178
Co-57	136.5	0.106	-6.3153
Ba-133	276.4	0.073	-6.7203
Ba-133	302.8	0.186	-6.8293
Ba-133	356	0.623	-6.9772
Ba-133	383.9	0.088	-7.0503
Cs-137	661.6	0.85	-7.6596
Mn-54	834.8	1	-7.8838
Zn-65	1115.5	0.51	-8.1646
Mn-56*	1810.8	0.272	-8.6385
Mn-56*	2113.15	0.142	-8.7843
Na-24 *	2754.5	1	-9.0768

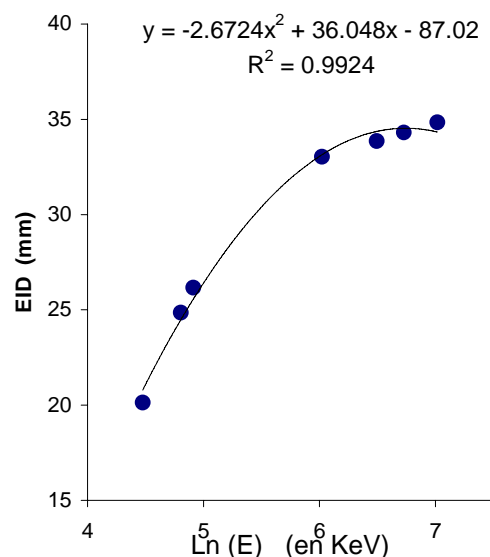
(*) Fuentes secundarias sin calibrar



Gráfica 1. Variación de la eficiencia en función de la energía en detector GC1518 a 217.7 mm

El efecto de la interacción profunda efectiva (EID), [3], establece que para una fuente puntual colocada sobre el eje axial del detector varía inversamente al cuadrado de la distancia desde un punto dentro del detector y sobre su eje.

Dicho valor EID asignado como B en la figura 1, varía en función de la energía y se determina mediante la relación lineal entre la distancia de medición A y la raíz cuadrada de la eficiencia, [4], ajustada mediante polinomio logarítmico de segundo grado.

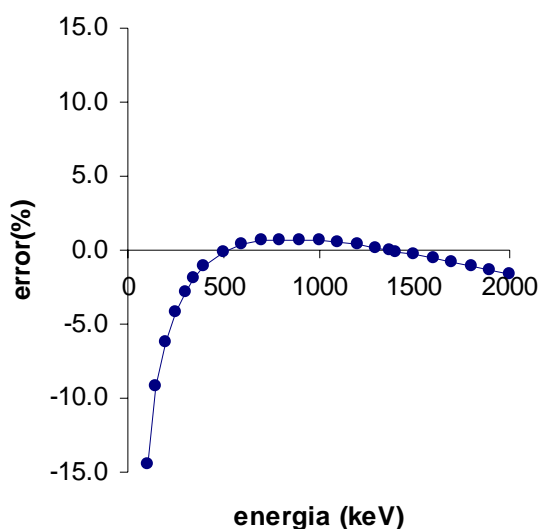


Gráfica 2. Variación de EID en función de la energía en detector GC1518.

Los valores de eficiencia para la geometría “X” calculados mediante la ecuación 4 se observan en la tabla 2, en tanto que el error relativo de comparar los factores de normalización ($\epsilon_{1368.6} / \epsilon_x$) de la geometría “X” con la referencial se muestra en la grafica 3.

Tabla 2. Valores de eficiencia calculados para la geometría de 64.9 mm y factor de normalización ($\epsilon_{1368.6}/\epsilon_x$) correspondiente.

Energía (KeV)	EID (mm)	Eficiencia 64.9 mm	$\epsilon_{1368.6}$ 64.9 mm	ϵ_x 217.7 mm
100	22.3	0.013128	0.107910	0.126113
150	26.5	0.012415	0.114114	0.125679
200	28.9	0.010353	0.136841	0.145835
250	30.5	0.008528	0.166119	0.173395
300	31.6	0.007115	0.199118	0.204924
400	33.0	0.005219	0.271471	0.274579
500	33.8	0.004069	0.348139	0.348798
700	34.4	0.002807	0.504612	0.501533
800	34.5	0.002434	0.582126	0.577926
1000	34.5	0.001931	0.733587	0.728819
1200	34.2	0.001610	0.879972	0.876878
1368.6	33.9	0.001417	1.000000	1.000000
1400	33.9	0.001386	1.022078	1.022818
1500	33.7	0.001297	1.091924	1.095355
1700	33.3	0.001152	1.230063	1.240361
1900	32.8	0.001036	1.367243	1.386325
2000	32.6	0.000987	1.435867	1.460043



Gráfica 3. Error relativo porcentual entre ($\epsilon_{1368.6}/\epsilon_x$) calculado y referencial en función de la energía.

Se determina la concentración de Sm, Ce, Cr y Sc en la muestra de referencia por K₀-AANI empleando el factor ($\epsilon_{1368.6} / \epsilon_x$) calculado para la geometría de 64.9mm a partir del factor referencial de 217.7mm.

Tabla 3. Concentración promedio en mg/kg obtenido de cuatro replicas (n=4) expresándose la incertidumbre como coeficiente de variación (1σ).

Elemento	Energía (keV)	Valor certificado	Valor Calculado
Samario	103.2	8.0 ± 0.6	7.7 ± 0.2
Cerio	145	109.7 ± 6.5	109.8 ± 2.9
Cromo	320.1	90.7 ± 7.4	83.3 ± 3.0
Escandio	889	18.95 ± 0.30	17.3 ± 0.6

Los resultados obtenidos guardan concordancia con los valores certificados a excepción del escandio.

A partir de la grafica 3 se concluye que es posible emplear el factor ($\epsilon_{1368.6} / \epsilon_x$) evaluado a 217.7mm para geometrías menores con un margen de error <3% a partir de 300 keV gracias a la dependencia lineal de la función Ln(energía)-Ln(eficiencia).

El procedimiento para elaborar la curva de eficiencia es relativamente fácil y sencillo cubriendo un rango adecuado de energía desde (0.1 MeV – 2.75 MeV).

4. Bibliografía

- [1] L.Moen, J de Donder, Lin Xilei, F. De Corte, A. Simonits. Nuclear Instrumental Methods. 1981; 187:451.
- [2] R. Gunnink, J.B. Niday, Proc. ERDA Symposium on X- and Gamma-Ray Sources and Applications, Ann Arbor Science Publishers, Mich, 1979 , pp 55.
- [3] W. Tian, B. Ni. Journal Radioanalytical Chemistry. 1994; 179:119.
- [4] M.A. Bacchi, E.A.N. Fernandes. Journal Radioanalytical Chemistry. 2000; 245(1):209-215.

Aplicación de la prueba de Youden y Steiner para la evaluación de la robustez del método de determinación multielemental en sedimento marino usando el análisis por activación neutrónica instrumental

Patricia Bedregal¹ pbedregal@ipen.gob.pe, Blanca Torres¹ btorres@ipen.gob.pe,
Marco Ubillús¹ mubillus@ipen.gob.pe, Pablo Mendoza¹ pmendoza@ipen.gob.pe

¹ Instituto Peruano de Energía Nuclear. Departamento de Química, Av. Canadá 1470, San Borja, Lima, Perú.

Resumen

Se presenta la aplicación de la prueba de Youden y Steiner para evaluar la robustez durante el desarrollo del método de determinación multielemental en sedimento marino, usando el análisis por activación neutrónica instrumental, método $k_{subcero}$. Los resultados obtenidos muestran que el método no es robusto bajo las condiciones especificadas.

Abstract

The Youden and Steiner test was applied to evaluate the robustness during the development of multielemental determination method in marine sediment, using instrumental neutron activation analysis, based k_0 . The obtained results showed that the method was not robust under the specified conditions.

1. Introducción

Existe una tendencia y demanda creciente por la calidad en todos los campos del quehacer humano; el social, económico, técnico y científico. En el ámbito de las ciencias de la medida o metrología, las variables físicas y químicas, se miden mediante “procedimientos de ensayo”. En química analítica, los procedimientos de ensayo se denominan “métodos analíticos” [1]. Garantizar la calidad de los resultados que se obtienen en la aplicación de los procedimientos de ensayo implica su validación.

La validación de un método analítico, se define como la confirmación mediante examen y la provisión de evidencia objetiva, de que los requisitos particulares para un uso propuesto específico se cumplen [2]. Validar un método de ensayo es documentar su calidad, para lo cual es necesario verificar experimentalmente que el método cumple con los criterios de calidad establecidos por el cliente o usuario.

Uno de los criterios estadísticos de la calidad en el proceso de validación, además de la especificidad, veracidad, precisión, límite de detección, linealidad e incertidumbre; es la robustez, la cual se define, como la resistencia de un método al cambio de respuesta cuando se introducen pequeñas variaciones en el procedimiento [3]. Constituye la evaluación del desempeño del método de ensayo, para identificar etapas de mayor cuidado que podrían afectar el resultado final.

En el presente trabajo, se presenta la aplicación de la prueba de Youden y Steiner [4] para evaluar la robustez del procedimiento de análisis de los elementos: Al, Ca, Dy, Mg, Mn, As, Br, La, Na, Sb, Sm, Ce, Co, Cr, Cs y Fe utilizando la técnica de activación neutrónica, método $k_{subcero}$. La prueba consiste en evaluar siete variables en ocho análisis de una muestra, de tal forma que es posible calcular el efecto de cada una de las variables haciendo la media de los cuatro análisis que contienen la variable en su valor más alto (mayúsculas) y de aquellas que corresponden al valor más bajo (minúsculas).

2. Experimental

2.1 Diseño del procedimiento

Como muestra se utilizó, un sedimento marino, material de referencia certificado NRCC-PACS-1, preparado por National Research Council Canada. La muestra se analizó siguiendo los esquemas diseñados y son mostrados en las tablas 1, 2 y 3. Las variables identificadas y que podrían afectar los resultados fueron: la masa de muestra, el tiempo de irradiación, la masa del patrón, la potencia a la que se irradian las muestra, el tiempo de decaimiento y la distancia de medición. Las posiciones 3 y 6 del intercambiador de muestras fueron consideradas como variables para los esquemas 2 y 3.

De cada una de estas variables se consideraron valores máximos y mínimos de variación, indicados con letras mayúsculas y minúsculas, respectivamente. Se siguieron dichos esquemas con rigurosidad para evaluar la robustez del procedimiento desarrollado, para la determinación cuantitativa de Al, Ca, Dy, Mg, Mn, As, Br, La, Na, Sb, Sm, Ce, Co, Cr, Cs, y Fe.

Tabla 1. Esquema de Youden para el análisis de Al, Ca, Dy, Mg y Mn.

Variables	E 1	E 2	E 3	E 4	E 5	E 6	E 7	E 8
-Masa de muestra (mg): A= 225 a=150	A	A	A	A	a	a	a	a
- Tiempo de irradiación (s): B=15, b= 5	B	B	b	b	B	B	b	b
- Masa de patrón (µg): C=5000, c=2500	C	c	C	c	C	c	C	c
- Potencia de irradiación (Mw): D=7, d=3	D	D	d	d	d	d	D	D
- Tiempo de decaimiento (s): E=1200, e=800	E	e	E	e	e	E	e	E
- Tiempo de medición (/s): F=1200, f=800	F	f	f	F	F	f	f	F
- Distancia de medición (cm): G= 14, g= 10	G	g	g	G	g	G	G	g
Resultado	s	T	u	v	w	x	y	z

Tabla 2. Esquema de Youden para el análisis de As, Br, La, Na, Sb y Sm.

Variables	E 1	E 2	E 3	E 4	E 5	E 6	E 7	E 8
- Masa de muestra (mg): A= 225 a=150	A	A	A	A	a	a	a	a
- Tiempo de irradiación (s): B=2400, b= 1800	B	B	b	b	B	B	b	b
- Masa de patrón (µg): C=5000, c=2500	C	c	C	c	C	c	C	c
- Potencia de irradiación (Mw): D=7, d=3	D	D	d	d	d	d	D	D
- Tiempo de decaimiento (días): E=7, e=5	E	e	E	e	e	E	e	E
- Tiempo de medición (/s): F=700, f=5000	F	f	f	F	F	f	f	F
- Distancia de medición (5 cm): G= posición 6, g= posición 3	G	g	g	G	g	G	G	g
Resultado	s	T	u	v	w	x	y	z

Tabla 3. Esquema de Youden para el análisis de Ce, Co, Cr, Cs y Fe.

Variables	E 1	E 2	E 3	E 4	E 5	E 6	E 7	E 8
-Masa de muestra (mg): A= 225 a=150	A	A	A	A	a	a	a	a
- Tiempo de irradiación (s): B=2400, b= 1800	B	B	b	b	B	B	b	b
- Masa de patrón (µg): C=5000, c=2500	C	c	C	c	C	c	C	c
- Potencia de irradiación (Mw): D=7, d=3	D	D	d	d	d	d	D	D
- Tiempo de decaimiento (días): E=20, e=10	E	e	E	e	e	E	e	E
- Tiempo de medición (/s): F= 20000, f=10000	F	f	f	F	F	f	f	F
- Distancia de medición (5 cm): G= posición 6, g= posición 3	G	g	g	G	g	G	G	g
Resultado	s	t	u	v	w	x	y	z

2.2 Evaluación de la Prueba de Youden

La evaluación del efecto de las variables se realizó de la siguiente manera:

La media de los resultados $(s + t + u + v)$ equivale a "A" porque las seis variables restantes se anulan entre sí. De igual manera, la media de los resultados $(w + x + y + z)$ equivale a "a". Al comparar estos dos valores medios se conoce la influencia de la variable en estudio. Para las otras variables se procede de la misma forma. Así se establecen las siete comparaciones posibles $(A - a, \dots, G - g)$ para conocer el efecto de cada variable. Cuanto mayor sea la diferencia mayor influencia tendrá dicha variable en el método analítico[5].

$$\frac{(s + t + u + v)}{4} = \frac{4A}{4} = A$$

y

$$\frac{(w + x + y + z)}{4} = \frac{4a}{4} = a$$

2.3. Reactivos e instrumentación

Se usó patrón de Na como comparador, el cual fue preparado depositando una alícuota de solución estándar de Na en viales de irradiación y evaporando bajo lámpara infrarroja. La muestra fue preparada pesando una determinada masa en los mismos viales de polietileno

Se utilizó el sistema neumático de transferencia de muestras "rabbit" para enviar las muestras a irradiación en la posición A1 de la grilla del reactor de investigación de 10 Mw de potencia del Centro Nuclear RACSO.

Las mediciones se realizaron utilizando un detector CANBERRA de 15% de eficiencia con una resolución de 1.9 keV para el pico de 1408 keV del ^{152}Eu .

3. Resultados y Conclusiones

Los resultados están expresados en base seca. Las tablas 4, 5 y 6 muestran las siete diferencias obtenidas bajo las condiciones establecidas con valores máximos y mínimos para cada elemento.

Tabla 4. Diferencias de elementos de vida media corta: Al, Ca, Dy, Mg y Mn.

	Al (%)	Ca (%)	Dy (µg/g)	Mg (%)	Mn (µg/g)
A-a	0.030	0.140	-0.25	0.010	5.7
B-b	-0.74	-0.23	0.17	-0.23	-46.1
C-c	0.19	0.15	0.07	0.32	4.8
D-d	-0.83	-0.19	-0.88	0	-40.8
E-e	0.61	0.26	0.62	0.090	22.6
F-f	-0.11	0.040	-0.38	-0.06	-3.3
G-g	0.21	-0.15	0.13	0.32	6.4
Media	6.1	1.9	3.1	1.62	439
s	0.71	0.24	0.6	0.29	35
MR	6.5	2.087		1.45	470
Sesgo	0.4	0.19		-0.17	31

Tabla 5. Diferencias en elementos de vida media intermedia: As, Br, La, Na, Sb y Sm.

	As (µg/g)	Br (µg/g)	La (µg/g)	Na (µg/g)	Sb (µg/g)	Sm (µg/g)
A-a	-0.25	0.25	-0.13	-0.01	-1.8	-0.18
B-b	4.7	0.13	-0.25	-0.01	7.4	-0.08
C-c	-10	-11.6	-1.0	-0.18	-9.4	-0.32
D-d	-2.5	0.87	0	-0.01	1.6	-0.02
E-e	4.7	-2.4	-0.25	-0.02	1.9	0.02
F-f	-0.5	-0.63	0	-0.02	2.1	0.12
G-g	1.7	2.1	0.25	0.025	2.4	-0.12
Media	207	194	17.0	3.0	187	3.77
s	7.0	6.5	0.60	0.10	7.6	0.19
MR	211			3.26	171	
Sesgo	4			0.26	-16	

Tabla 6. Diferencias en elementos de vida media larga: Ce, Co, Cr, Cs y Fe.

	Ce (µg/g)	Co (µg/g)	Cs (µg/g)	Cr (µg/g)	Fe (µg/g)
A-a	-2.1	-0.25	-0.35	-3.25	-0.06
B-b	-1.7	0.12	-0.65	-0.75	-0.03
C-c	-1.2	-0.62	-0.45	-5.25	-0.13
D-d	1.0	0.88	-0.45	3.25	0.17
E-e	-4.0	-0.88	-0.55	-4.2	-0.17
F-f	-0.75	-0.88	-0.15	-12.2	-0.15
G-g	0.15	0.89	0.75	-4.25	0.12
Media	40.0	19.0	3.4	118	4.7
s	3.0	1.2	0.6	5.0	0.2
MR		17.5	3.8	113	4.87
Sesgo		-1.5	0.4	-5	0.17

La media expresada, corresponde al promedio obtenido en los 8 experimentos ($s+t+u \dots+z/8$), así como la desviación estándar. En la quinta fila se muestra el valor reportado para el material de referencia (MR).

Las variables: tiempo de irradiación, potencia utilizada para irradiar la muestra y tiempo de decaimiento, afectan significativamente a los elementos de vida media corta, siendo el Mn el elemento más sensible a modificaciones de dichas variables. Los elementos de vida media intermedia se ven más afectados por la variable masa del patrón de Na utilizada. Así es además, sensible a alteraciones en el tiempo de irradiación y tiempo de decaimiento. Para los elementos de vida media larga, se han obtenido, diferencias significativamente mayores para el tiempo de decaimiento en Ce, el tiempo de medición en Cr y la distancia de medición en Cs.

Si bien la significancia de las diferencias no puede ser determinada, este ensayo de robustez indica que es necesario un estudio y control adicional, de las variables identificadas y que influyen en los resultados del análisis.

El sesgo calculado muestra que el método presenta errores sistemáticos que se deben evaluar y controlar.

El método de AANI - K_0 , para la determinación de Al, Ca, Dy, Mg, Mn, As, Br, La, Na, Sb, Sm, Ce, Co, Cs, Cr y Fe en sedimento marino, no fue robusto bajo las condiciones especificadas.

La aplicación de la prueba de robustez durante el desarrollo del método, permitió establecer las mejores condiciones de análisis y optimizar el método para obtener resultados precisos y exactos.

4. Bibliografía

[1] Ramis G., García M.C. *Quimiometría*. Cap. 5. Validación de métodos analíticos. Ed. Síntesis. España. 2001.

[2] EURACHEM Guide. *The Fitness for Purpose of Analytical Method*. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, 1998.

[3] Ríos Angel. *Curso Regional de Calidad. Principios básicos de aseguramiento de la calidad*. Universidad de Córdoba. España, 1998.

[4], [5] W.J. Youden, E.H. Steiner., *Statistical Manual of the Association of Official Analytical Chemists*. AOAC International. Maryland USA. 8th printing 1997.

Elementos traza en alimentos: Cadmio y Plomo en fruta enlatada por espectrometría de absorción atómica con horno de grafito

Patricia Bedregal¹ pbedregal@ipen.gob.pe

¹ Instituto Peruano de Energía Nuclear. Departamento de Química, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

Resumen

Se demuestra la confiabilidad de los resultados de cadmio y plomo informados por el Laboratorio de Química mediante su participación en un Ensayo de Aptitud organizado por la National Food Administration de Suecia. La muestra consistió de fruta enlatada y fue analizada utilizando la técnica de espectrometría de absorción atómica con horno de grafito.

Abstract

The confidence of the results of cadmium and lead reported by the Chemistry Laboratory in its participation in a Proficiency Test organised by the Sweden National Food Administration, is showed. The sample consisted of canned fruit and it was analysed using graphite furnace atomic absorption spectrometry technique.

1. Introducción

La composición elemental de los seres vivos se clasifica en elementos mayores y traza, el último grupo comprende a los elementos esenciales y a los no esenciales (incluyendo los tóxicos). Los elementos traza esenciales son constituyentes de enzimas, hormonas, vitaminas y otras moléculas biológicas cumpliendo funciones vitales en los organismos vivos[1], no así, los elementos tóxicos como plomo y cadmio. Estos metales pesados, tienen una toxicidad elevada y gran capacidad de acumulación, como el cadmio en los riñones, produciendo enfermedades renales o el plomo en la sangre afectando al sistema nervioso.

Dada la importancia de dichos elementos por los efectos dañinos para la salud de los seres vivos, su cuantificación mediante el análisis químico debe garantizar la confiabilidad de los resultados producidos; sobre todo cuando se espera que la concentración de dichos metales pesados en alimentos esté a nivel de trazas.

Existen dos maneras de asegurar la calidad de los resultados en el análisis de trazas: mediante el uso de materiales de referencia certificados y mediante la participación del laboratorio en ensayos de aptitud. El primer

caso da la posibilidad de verificar el desempeño del analista y del procedimiento utilizado para analizar la muestra problema contra una muestra de cantidad conocida del analito de interés. El segundo caso permite evaluar el método aplicado por el laboratorio.

Se aplicó la espectrometría de absorción atómica con horno de grafito, para la determinación cuantitativa de Cd y Pb a nivel de trazas en una muestra de fruta enlatada preparada por la National Food Administration (NFA) de Suecia y enviada al laboratorio de Química del IPEN para su participación en el Ensayo de Aptitud – Ronda11.

2. Experimental

2.1. Muestras, instrumentación y reactivos

La muestra de ensayo consistió de fruta enlatada homogenizada, esterilizada y empacada en recipientes de polietileno. Como material de control del procedimiento de análisis, se utilizó el material de referencia, Simulated diet A de la NFA de Suecia.

La digestión de las muestras se llevó a cabo utilizando un horno microondas marca CEM - MARS 5, bajo condiciones de temperatura y presión controladas: potencia 600 W, presión

185 psi y temperatura 210 °C, por un tiempo de 20 minutos. La medición se realizó usando un espectrómetro de absorción atómica AAnalyst 800 con horno de grafito transversal (THGA) y un auto muestreador AS-800, Perkin Elmer. Lámparas de descarga eléctrica se utilizaron para la determinación de Cd y Pb, las que operaron bajo las condiciones recomendadas por el fabricante[2].

Todas las muestras, blancos y estándares fueron acidificados al 10% con ácido nítrico (grado ultrapuro, Merck). 5 µL de solución conteniendo 5 µg de Pd y 5 µL de solución conteniendo 3 µg de Mg(NO₃)₂ se utilizaron como modificadores de matriz.

2.2. Procedimiento de digestión

Se analizaron las muestras por triplicado. Se pesó 1 gramo de la muestra de ensayo y 0.5 gramos del material de control, en recipientes de teflón. Se agregó 7 mL de ácido nítrico. Se dejó pre digestar por cuatro horas y luego las muestras y blancos se colocaron en el horno microondas hasta total disolución. Se diluyeron a 25 mL.

2.3. Calibración y medición

Los estándares secundarios de Cd y Pb para la calibración, se prepararon a partir de soluciones estándar primarias de 1000 mg/L (2% HNO₃), Merck. Tabla 1. La ecuación de calibración definida fue no lineal a través de cero, lo que permitió su ajuste para obtener un coeficiente de correlación óptimo para el análisis. Figs. 1 y 2.

Tabla 1. Concentración del elemento en los estándares de calibración.

Estándar	Cd (µg/L)	Pb (µg/L)
Blanco	0	0
1	5	50
2	10	100
3	20	200
4	50	500

Para cada medición, se tomaron 20 µL de muestra y de solución estándar de Cd y Pb junto con 5 µL de cada modificador de matriz. En el caso del Cd se diluyeron alícuotas de 2, 4 y 8 µL de solución estándar

para obtener las concentraciones adecuadas para la curva de calibración.

Cd 228.8

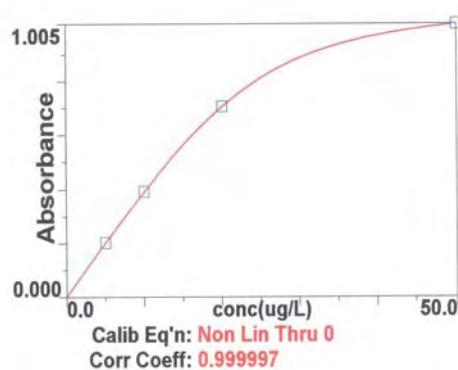


Figura 1. Curva de calibración ajustada para Cd.

Pb 283.3

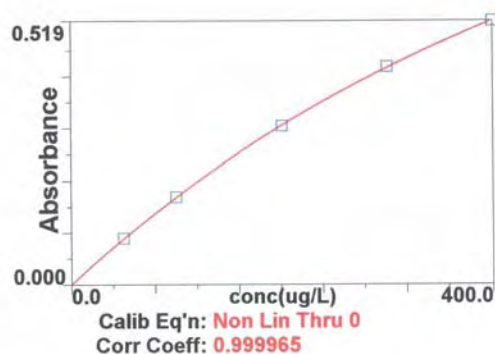


Figura 2. Curva de calibración ajustada para Pb.

Las Figuras 3 y 4 corresponden a las absorbancias obtenidas para Cd vs el tiempo de respuesta para los estándares de calibración y la muestra de ensayo y para los estándares de calibración y material de referencia analizado, respectivamente.

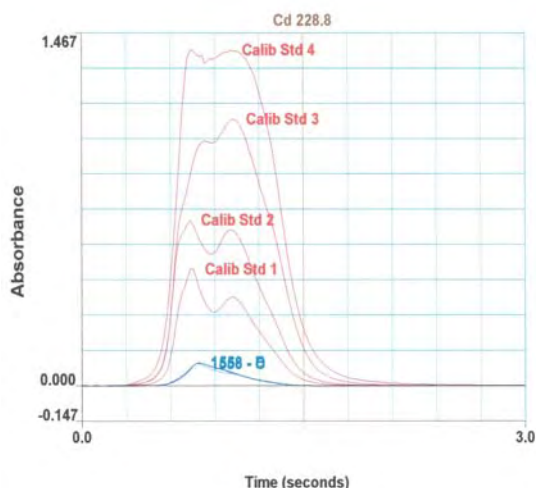


Figura 3. Señales de absorbancia para los estándares de Cd y para la muestra de ensayo.

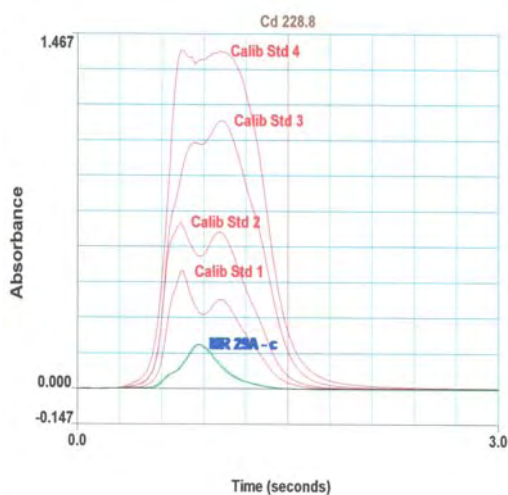


Figura 4. Señales de absorbancia para los estándares de Cd y para el material de referencia.

3. Resultados y Conclusiones

La tabla 2 muestra los resultados informados en el ensayo de aptitud y los resultados reportados por el laboratorio evaluador. La evaluación de los laboratorios individuales fue realizada mediante el enfoque del Z-Score, que permite comparar independientemente del material de ensayo, el método de análisis y la concentración del analito[3]. Los valores de Z-Score obtenidos, - 0.7 para Cd y 1.3 para Pb cumplen con la condición de aceptación $|Z| \leq 2$, por lo que los resultados son satisfactorios.

Tabla 2. Resultados de la muestra de ensayo comparados con los reportados por la NFA de Suecia.

Elemento	Conc. Lab. QUIM – IPEN (mg/kg)	Z - Score	Conc. reportada NFA (mg/kg)	σ
Cd	0.0081 ± 0.001	-0.7	0.011	0.003
Pb	0.049 ± 0.014	1.3	0.037	0.010

Los resultados se reportaron con desviación estándar relativa (RSD), obteniéndose para el Cd 6% y para el Pb 15%.

La tabla 3 presenta los resultados obtenidos en el análisis del material de referencia certificado utilizado para asegurar la calidad del resultado informado. Se observa una buena concordancia con el valor certificado. Esto ha permitido estimar la veracidad del método analítico aplicado. Se han obtenido resultados bajos para Cd y altos para Pb tanto en la muestra de ensayo como en el material de referencia, es necesario investigar esta variación para conseguir optimizar el método.

Tabla 3. Resultados obtenidos del material de referencia (MR) Simulated Diet A.

Elemento	Conc. Lab. QUIM – IPEN (mg/kg)	Valor certificado (mg/kg)	Sesgo
Cd	0.023 ± 0.0006	0.029 ± 0.003	0.006
Pb	0.045 ± 0.004	0.041 ± 0.010	- 0.004

Los resultados obtenidos nos permiten concluir que el método aplicado para la cuantificación de Cd y Pb a nivel de trazas en este tipo de matrices es sencillo y adecuado tanto en la preparación de las muestras, lográndose la total disolución como en la medición bajo las condiciones en las que se realizó.

La participación de los laboratorios en ensayos de aptitud permite demostrar su competencia así como brinda la posibilidad de optimizar algunos pasos en el

procedimiento de análisis, con la finalidad de mejorar la precisión y la veracidad del método analítico.

3. Agradecimientos

Al Dr. Lars Jorhem de la Nacional Food Administration de Suecia por la oportunidad brindada, para participar en la Ronda 11 del Ensayo de Aptitud – 2005.

4. Bibliografía

[1] Pais. I. *Environmental Sampling of trace elements*. Trace elements needs trace analysis. Edited by Bernd Market, Germany, 1994.

[2] Perkin Elmer Ins. *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrometry*. Singapore, 2000.

[3] Swedish National Food Administration. *Proficiency testing-Food Chemistry, Trace elements in food*. Reporte de Resultados, 2005.

[4] Ramis R. Guillermo, García A-C María Cecilia. *Quimiometría*. Cap. 2, pp. 37-38. España, 2001.

Análisis por activación neutrónica de gamma inmediato usando fuentes de neutrones de Am-Be

Marco Munive¹ mmunive@ipen.gob.pe, José Solís^{1,2} jsolis@ipen.gob.pe

¹ Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

² Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Tupac Amaru 210, Lima, Perú

Resumen

El análisis por activación neutrónica de gamma inmediato (PGNAA) se puede aplicar al análisis en línea, en aplicaciones médicas e industriales. Esta técnica se vuelve más viable si la fuente de neutrones es portátil. Se está implementando un sistema PGNAA usando dos fuentes de neutrones Am-Be (5 Ci) para la detección de nitrógeno, la cual tendría aplicaciones médicas como medición corporal de proteínas, y aplicaciones industriales como la detección de explosivos y drogas. En el presente trabajo, se detalla el diseño de blindaje y la detección de la radiación gamma. Se ha logrado detectar los fotones gamma correspondiente al nitrógeno e hidrógeno de una muestra de urea diluida en agua.

Abstract

The prompt gamma neutron activation analysis (PGNAA) can be applied to the on-line analysis in medical and industrial applications. This technique becomes more viable if the neutron source is portable. A PGNAA system was implemented using two neutron sources of Am-Be (5 Ci) for the nitrogen detection, which would have applications in medicine, as corporal measure of proteins, and industrial like the detection of explosive and drugs. In this work, we detail the design of the shielding and the detection of the gamma radiation. We have detected the gamma photons of nitrogen and hydrogen in a sample of urea diluted in water.

1. Introducción

El análisis por activación neutrónica (AAN) es una técnica nuclear de análisis químico que permite la determinación cuantitativa de un gran número de elementos y presenta, para cierto tipo de elementos y matrices, considerables ventajas frente a otros métodos analíticos. Esta es una técnica no destructiva y se basa en la transformación de los elementos estables presentes en un material, en isótopos radiactivos. Esto se realiza principalmente en tres etapas: primero se irradia la muestra con neutrones en el núcleo del reactor, luego se obtienen los espectros gamma de las muestras radiactivas y en la tercera y última etapa los espectros gamma son procesados. Las energías de los fotopicos espectrales son características e identifican los elementos presentes en la muestra y las áreas de los fotopicos son proporcionales a las concentraciones de los elementos en la muestra. Estos fotones emitidos después de la irradiación se conocen como fotones gamma

retardados. El análisis por activación neutrónica de gamma inmediato (PGNAA) se basa en la detección de los fotones gamma producidos de la interacción de los neutrones con la materia, y que tienen una vida media del orden de 10^{-15} s. Estos fotones también tienen energías típicas, por ejemplo en el caso de la siguiente reacción nuclear $^{12}\text{C}(n, \gamma) ^{12}\text{C}^*$ se emite un fotón gamma característico de 4.7 MeV. Para el caso del hidrógeno y nitrógeno, también se emiten fotones característicos de 2.24 MeV y 10.8 MeV, respectivamente. La intensidad de los fotopicos en el espectro gamma nos dará la concentración del elemento en la muestra.

En la Figura 1 se observan espectros PGNAA de muestras que contienen H, Be (Fig. 1a) y N (Fig. 1b).

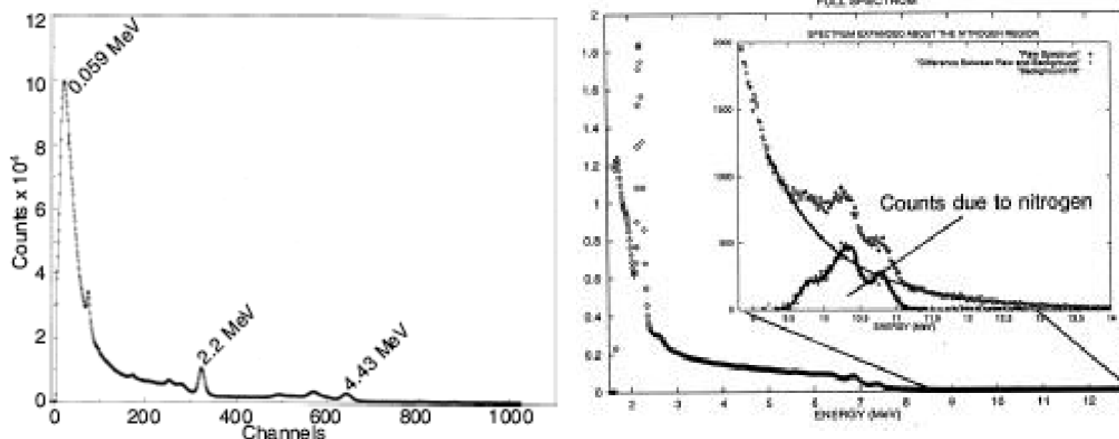


Figura 1. Espectros PGNAA de una muestra que tiene a) H y Be, y b) N obtenidas usando una fuente de neutrones Am Be [2, 4].

La determinación de los gamma inmediatos producto de la captura de neutrones en seres vivos es una de las posibilidades de medición no destructiva de determinados elementos componentes de la estructura humana; por ejemplo, nitrógeno, cloro, calcio, fósforo, cadmio, etc., siendo una técnica de diagnóstico y hasta de terapia para aplicaciones médicas, entre las aplicaciones podríamos resaltar:

- Osteoporosis, Osteopenia, medida de calcio a cuerpo completo.
- Medida de cadmio y mercurio
- Medida de nitrógeno a cuerpo completo, estado proteico

El presente informe detalla el avance en la implementación de la técnica PGNAA usando dos fuentes de $^{241}\text{Am-Be}$.

2. Sistema PGNAA

La descripción del sistema implementado se puede dividir en tres partes la fuente de neutrones, el blindaje y la geometría de detección.

En relación a la fuente de neutrones se uso un radioisótopo de $^{241}\text{Am-Be}$, de 5 Ci (185 GBq), este radioisótopo tiene un espectro energético mayoritariamente en el rango de neutrones rápido (Fig. 2).

2.1 Diseño del sistema

Al usar una fuente de neutrones se debe de tener en cuenta que materiales se usarán en el blindaje biológico. Este debe de contener materiales hidrogenados y combinarse con materiales densos ya que la fuente que se usara es emisora de neutrones y fotones gamma. Para lograr mejor eficacia en el diseño del blindaje se uso el código de

simulación MCNP 4b. Determinándose la mejor distribución de los materiales de blindaje y lograr que la tasa de exposición o de dosis para ambos campos (neutrones y fotones gamma) sea la mas baja posible, de modo que no sobrepase los limites anuales permisibles que es de $40 \mu\text{Sv/h}$.

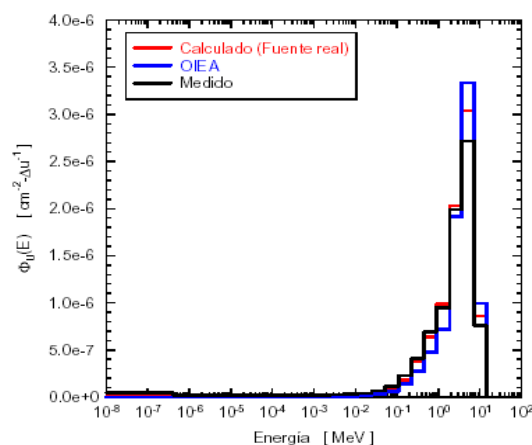


Figura 2. Espectro de Neutrones de $^{241}\text{Am-Be}$ [3].

Se han colocado las dos fuentes Am Be separadas 130 cm y alineadas en un eje vertical una sobre otra. Cada fuente se coloca dentro de un recipiente de polietileno borado, y este a la vez dentro de un cilindro de parafina (Fig. 3). Cada cilindro posee un colimador cilíndrico concéntrico. El cilindro inferior tiene una pared de 20cm y una altura 55 cm, y la longitud del colimador es 15 cm. El cilindro superior posee una pared de 20cm y una altura de 50 cm, y la longitud del colimador es 12 cm. Ambos cilindros están rodeados de parafina, plomo y concreto, y a la altura de la separación entre ambos cilindros se tiene un portamuestra de

33x24x16 cm. A 15 cm del eje se ha construido dos ambientes de paredes de polietileno y polietileno dopado con LiF de 2.5 cm de espesor y rodeada con plomo de 5cm a excepción de la pared colindante al recinto. Estos ambientes albergarán a los detectores de fotones gamma tipo centelleo NaI (TI) de 3''x3'', el cual esta conectado a una cadena de medición gamma.

2.2 Proceso de detección

El proceso de medida comienza con la obtención del espectro de gamma inmediato que es producto de la interacción de los neutrones con el material que esta en el recinto. Si no hay objeto alguno, el espectro a registrar sería el del aire, y se obtendría el pico característico del hidrógeno, el principal elemento del aire. A este espectro le denominamos fondo y el pico de hidrógeno se utiliza para calibrar el sistema. En el recinto se coloca la muestra de interés. La calibración en energía del sistema se realiza con una fuente de calibración de Co^{60} , la geometría utilizada es de dos fuentes opuestas y un detector, pero cabe detallar que la bibliografía también menciona otras posibilidades como dos o más detectores convenientemente distribuidos[5,6] o una combinación de detectores NaI, BGO, GeHP, son algunas posibilidades.

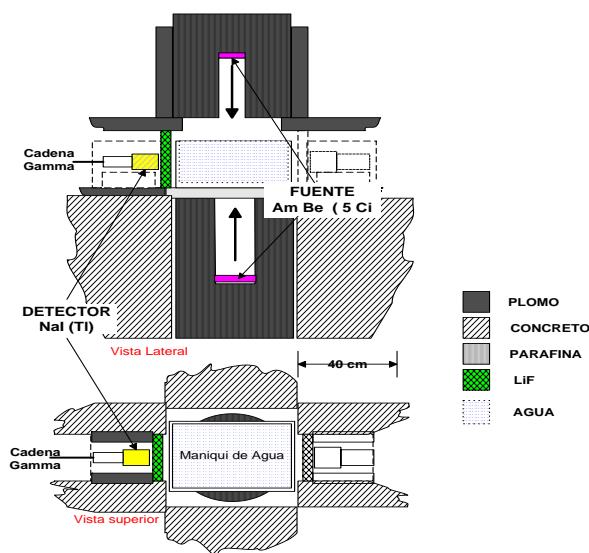


Figura 3. Esquema del diseño de la facilidad de PGNAA usando neutrones de neutrones de Am Be.

3. Resultados

3.1 Monitoreo de neutrones y fotones

Según los resultados dados por la simulación, y los datos colectados por un monitoreo experimental, se determina que el diseño del blindaje es el óptimo para la experiencia, ya que la tasa de dosis para neutrones promedio alrededor del blindaje es menor de 1 mrem/h para neutrones y para fotones no es mayor a $2 \mu Sv/h$ (Tabla 1), los cuales están dentro de lo permitido reglamentariamente.

Tabla 1. Valores de monitoreo de dosis alrededor del blindaje de la fuente de neutrones.

Tasa de dosis	Valor máximo	Valor promedio	En posición del experimentador (2 m)
Neutrones ¹ (mrem/h)	1.50	< 1.0	< 0.5
fotones ² (uSv/h)	1,60	0.70	0.35

1 detector de neutrones Victoreen, Modelo 488^a, Serie 548, calibrado Octubre - 2005

2 detector de fotones marca FAG, modelo: FH40F4 s/n 002458, calibrado octubre-2005

3.2 Tasa de dosis en el maniquí de agua

Al interior del recinto se tiene que los parámetros de importancia son el flujo de neutrones y la tasa de dosis en campos mixtos. El flujo de neutrones térmicos esta entre $1,2 \times 10^4$ y $2,3 \times 10^4$ n.s⁻¹, y la tasa de dosis para fotones esta entre 4 y 9 mSv/h, y la tasa de dosis de neutrones esta entre 6 y 15 mrem/h. En la Figura 4 se observa el mapeo de la tasa de dosis de campos mixtos dentro del maniquí.

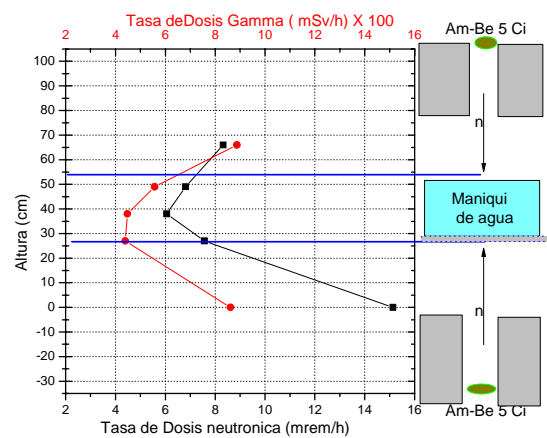


Figura 4. Mapeo de tasa dosis para campos mixtos., variación de la tasa dosis en función de la separación de colimadores.

3.3 Obtención del espectro de gamma inmediato

Los primeros resultados relevantes fue la obtención del espectro de radiación gamma del fondo, es decir sin ninguna muestra. En la Figura 5 se aprecia claramente los picos de fotones típicos esperados, tales como en 0,511 MeV pico de aniquilación, en 2,24 MeV correspondiente al hidrógeno, en 7,4 MeV y 7,8 MeV pico de Berilio (originados en la fuente). Los picos correspondientes al Americio no se logran observar ya que el fondo gamma del lugar en el cual se encuentra establecida la experiencia no lo permite.

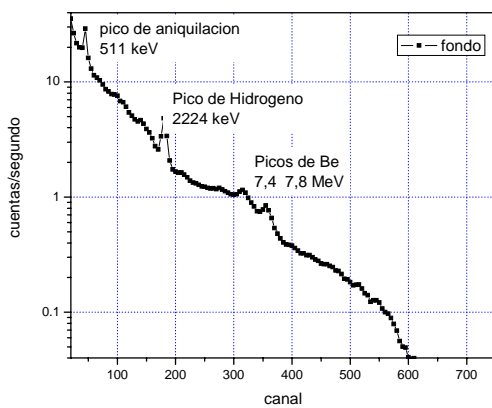


Figura 5. Espectro de gamma inmediato, sin muestra (fondo), según configuración, con moderador de neutrones.

Teniendo la configuración, detallada líneas arriba, el procedimiento para poder ver si este sistema es apropiado para poder registrar la concentración de nitrógeno en diferentes muestras. Se uso diferentes concentraciones de urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ diluida en un volumen de agua. La presencia de nitrógeno se hará más notoria cuanto la concentración de urea se incremente, esto produce una mayor cantidad de gammas inmediatos registrados en un rango energético de 9 a 11 MeV, llamada región de nitrógeno, frente a una región de hidrógeno (2,0 a 2,5 MeV) casi invariante, debido a que se mantiene el mismo volumen de agua en la solución (Fig. 6).

*Condiciones: Volumen de agua en maniquí: 16,54 L
Masa de urea usada: 2.0 - 8.5 kg, que equivale a 0.86 a 3.91 kg de nitrógeno,
Tiempo de colección de espectro: 2 h*

Se ha obtenido una relación lineal entre la concentración de nitrógeno en el volumen

colocado en el recinto y la tasa de contaje de la región del nitrógeno, expresado como un cociente entre el área de las regiones nitrógeno e hidrógeno (Fig. 7). Esto refleja que el sistema puede monitorear la variación de nitrógeno en un volumen determinado.

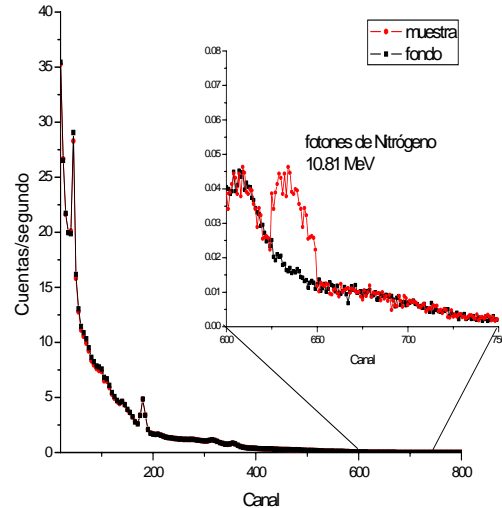


Figura 6. Fotones de gamma inmediato de una muestra de urea diluida en agua (400g/lit), colectada en la posición de mejor detección del sistema implementado para PGNAA, se aprecia la región de nitrógeno.

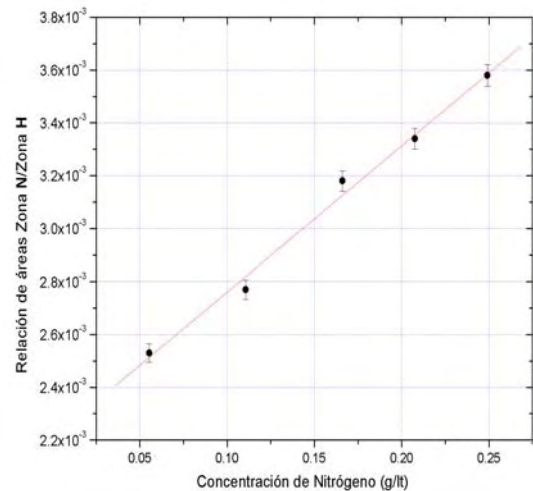


Figura 7. Variación lineal de la concentración de nitrógeno en maniquí de agua de 16,54 L en función de la relación de fotones detectados en las zonas nitrógeno e hidrógeno.

4. Conclusiones

- Debido a la baja eficiencia de detección en los rangos de alta energía, el centelleo no es un detector idóneo, por lo que se debe probar con un detector semiconductor y un detector BGO.
- Si se requiriese hacer de esta aplicación algo que se derive en una aplicación médica, se deberá de medir la dosis para campos

mixtos sobre un maniquí, para así determinar si el beneficio del uso de esta fuente, supera al detrimento que involucra su uso. Las medidas de las dosis de neutrones y gamma no se realizaron con técnicas estándar, las cuales implican el uso de TLD, lo cual se tiene que hacerse para determinar la aplicabilidad de esta técnica en la medicina.

- El uso de la técnica de PGNAA, nos ha permitido determinar el nitrógeno, aunque aun esta pendiente el proceso de cuantificación que deriva a la determinación nitrógeno corporal y esto a determinar la concentración de proteína en seres vivos.

- El diseño establecido para la detección de la radiación gamma inmediato, nos lleva ha establecer mejoras en cuanto a aumentar la fluencia de neutrones, para ello se recomienda el uso dos o más detectores de centelleo y de este modo sensar el nitrógeno en el menor tiempo posible, lo cual implica menor dosis que se podría suministrar a la muestra.

- La aplicación de esta técnica podría extrapolarse a la detección de otros elementos de interés tales como Cloro, Fósforo, Boro, Cadmio y Mercurio, los cuales tienen una ventaja al emitir fotones de menor energía en comparación al nitrógeno, lo cual lleva a tener una mejor eficiencia de detección.

5. Referencias

[1]. M. Munive, O. Baltuano, Y. Ravello, *Implementación de la Técnica de Análisis por Activación Neutrónica por Gammas Inmediatos (PGNAA)*. Informe Interno, Dpto. de Física PRDT -IPEN 2005.

[2]. R. Mendez, M. P. Iñiguez, *Response Components of LiF: MgLi around a Moderated Am-Be Neutron Source*. Radiation Protection Dosimetry 98(2) (2002): 173-178.

[3]. ICRU, *Quantities and Units in Radiation Protection Dosimetry*. ICRU Report 51, Bethesda, Maryland (1993).

[4]. M. N. Thompson, R. P. Rassool, *Application of Neutron-capture to Elemental Analysis*. The School of Physics, The University of Melbourne, Parkville Vic. Australia.

[5]. Haiying Wang, Ch. M. Waana, *IVNAA Investigation of Factors affecting The Background in the Measurement of Nitrogen*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 151(2) (1991): 293-299.

[6]. Prompt-Gamma Neutron Activation. www.bcm.edu/bodycomplab/pgmainpage.htm

Simulación mediante dinámica molecular de la estructura y energías de los nanoclusters $Ni_nAl_m(n+m=13)$

Justo Rojas^{1,2} jrojas@ipen.gob.pe, Chachi Rojas² crojasa@unmsm.edu.pe, Juan Arroyo³

¹ Departamento de Física, Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN),
Av. Canadá N° 1470, Lima 41, Perú.

² Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos,
Apartado postal 14 – 0149, Lima 14, Perú.

³ Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos,
Apartado postal 14 – 0149, Lima 14, Perú.

Resumen

Mediante la simulación con el método de Dinámica Molecular y la técnica del temple térmico se ha determinado las estructuras geométricas más estables y sus respectivas energías de los nanoclusters de Ni_nAl_m ($n + m = 13$). La interacción entre los átomos del cluster se modeliza mediante el método del potencial del átomo insertado (EAM), en la versión de Voter y Chen. Las estructuras geométricas más estables de los clusters y sus energías mínimas fueron obtenidas mediante el temple térmico a partir de coordenadas del espacio de fases (200 configuraciones independientes) generadas a lo largo de trayectorias de altas energías. Se utiliza la técnica del temple térmico con la finalidad de remover lentamente la energía cinética interna de los clusters. Se muestra que los nanoclusters más estables poseen una estructura geométrica de icosaedro regular.

Abstract

The most stable geometric structures and their energies of nanoclusters Ni_nAl_m ($n + m = 13$) has been investigated by Molecular Dynamic simulation and thermal quenching method. The Voter and Chen version of the embedded-atom method potential (EAM) is used for the interaction between atoms. Phase space coordinates which are generated along high-energy trajectories are used as the initial configurations (200 independent configurations) for thermal quenching in order to obtain the most stable geometric structures and their corresponding energies of the clusters. The thermal quenching technique is used in order to slowly remove the internal kinetic energy of the clusters. It is shown that the most stable nanoclusters have a geometric structure of regular icosahedron.

Keywords: Cluster, Molecular Dynamic, EAM, Thermal Quench

1. Introducción

En las últimas décadas en la literatura han aparecido gran cantidad de trabajos de investigación tanto experimentales como teóricas tratando de explorar y comprender la estructura y propiedades físico-químicas de los pequeños clusters atómicos y moleculares [1,3]. El creciente interés hacia los clusters se debe a que presentan propiedades únicas, y como consecuencia tienen un potencial muy promisorio para muchas aplicaciones tecnológicas. Los nanoclusters, en los cuales el número N , de los átomos constituyentes es del orden de decenas y centenas, presentan propiedades estructurales y electrónicas que dependen fuertemente del número N ; por ejemplo la temperatura de fusión varía bruscamente con el tamaño del cluster [4], mientras que presentan un exceso de calor

específico [5]. El paso consistente desde los átomos y moléculas a sólidos y líquidos es posible solamente estudiando los clusters [2]. Los cálculos teóricos, tales como el método *abb-initio* y simulación computacional (Dinámica Molecular y Monte Carlo) usando potenciales de interacción semiempíricas desarrolladas apropiadamente complementan los trabajos experimentales [1].

El objetivo del presente trabajo es estudiar mediante la simulación computacional con el método de Dinámica Molecular (DM) y la técnica del temple térmico los aspectos energéticos y la identificación de las configuraciones energéticamente más estables de los clusters metálicos Ni_nAl_m ($n + m = 13$) usando el potencial EAM (Embedded Atom Method). Las aleaciones del sistema Ni-Al, en particular las intermetálicas ordenadas Ni_3Al y $NiAl$, son importantes

debido a sus propiedades mecánicas a altas temperaturas. La formación de partículas del tipo Ni_3Al como precipitados, su distribución por tamaño y su comportamiento durante el tratamiento térmico influyen sustancialmente sobre las propiedades de las aleaciones ternarias como Ni-Al-Cr. El método de dinámica molecular (DM) fue usado para estudiar los mecanismos de difusión en las aleaciones Ni-Al [6], propiedades térmicas del ensamble de clusters en forma de multicapas de Ni_3Al [7] y las posibles estructuras de los nanoclusters NiAl y Ni_2Al fueron estudiados por Erkos *et al* [8]. Por otra parte, en el marco del modelo de las aleaciones en forma de un conjunto de clusters o cuasipartículas [9] es de suma importancia conocer las propiedades de los clusters de diferentes tipos. En el trabajo [10] se ha calculado mediante el método Monte Carlo las probabilidades de formación de diferentes clusters que constan de 13 átomos en el sistema Cu – Au. El modelo computacional y detalles de simulación se presenta en la sección 2, mientras que los resultados se presentan en la sección 3.

2. Modelo y Metodología

2.1 Función de energía potencial

En la simulación con el método de DM el potencial de interacción atómica entre los componentes del sistema metálico o aleación juega un papel fundamental. La función de energía potencial de interacción conocido como el EAM, propuesto inicialmente por Daw y Baskes [11] y desarrollado en los trabajos [12-15] es una aproximación semiempírica para la modelización de las fuerzas interatómicas basado en el concepto de cuasi-átomo y en la teoría del funcional densidad. Una de las ventajas de utilizar el EAM es la posibilidad de estudiar sistemas con número de partículas relativamente grandes en tiempos razonables incluso en las computadoras personales. La energía total del sistema de N átomos se representa como la suma de las energías.

$$E_{tot} = \sum_i E_i$$

En el marco del EAM, propuesto por Baskes [11], E_i está dada mediante

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_j V(r_{ij}) + \sum_i F_i(\bar{\rho}_i)$$

$$\bar{\rho}_i = \sum_j \rho(r_{ij})$$

donde

y $V(r_{ij})$ es el potencial de interacción par como función de la distancia, r_{ij} entre los átomos i y j y F es la energía de incrustación, una función de la densidad media $\bar{\rho}_i$ inducida en el sitio i por todos los demás átomos del sistema. $\rho(r_{ij})$ es la función de densidad electrónica, otra función de interacción par que depende de la distancia entre el átomo i y el resto de los N-1 átomos.

En el presente trabajo para el sistema Ni-Al se utiliza el potencial EAM en la versión de Voter y Chen [12], donde las funciones de interacción par Ni-Al, Ni-Ni y Al-Al así como las densidades electrónicas (3) se encuentran en forma tabulada.

2.2 Detalles de la simulación

Las estructuras geométricas más estables se identifican mediante el método de DM y temple térmico (TT), con un procedimiento similar al trabajo [16,17], donde determinan las estructuras más estables de los clusters de Cu_n y Pd_n . La simulación se realiza utilizando el programa XMD [18]. Los clusters fueron inicialmente preparados con momentum lineal y angular iguales a cero, ubicando aleatoriamente a los átomos en las cercanías de los nudos de una red regular de tipo B2. La caja de simulación es un cubo con las dimensiones de $5 \times 5 \times 5 \text{ \AA}^3$. No se aplican condiciones de frontera en ninguna de

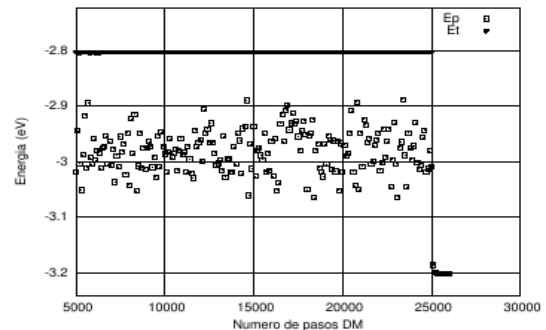


Figura 1. Comportamiento de las energías total y potencial del cluster $\text{Ni}_{10}\text{Al}_3$ como función del tiempo (número de pasos de integración). Los valores de las energías se grafican cada 100 pasos.

las direcciones, de tal manera que la superficie del cluster es libre; además operamos dentro del marco de colectividad canónica NPT, es decir se mantienen constantes durante el equilibrio térmico la presión, número de partículas y la temperatura; de tal manera que el volumen del sistema puede variar.

Con la finalidad de obtener la trayectoria de fase del sistema en cualquier instante, se resuelven numéricamente las ecuaciones de movimiento de Newton para todos los átomos usando el algoritmo predictor-corrector de cuarto orden, con paso de integración de $3.5 \cdot 10^{-15}$ seg. La energía interna inicial era suficientemente alta ($T = 2000$ K) como para fundir los clusters. Luego, mediante la técnica de TT la energía cinética interna del cluster es removida de tal manera que cada 100 pasos de integración se anulan las velocidades de los átomos, hasta remover la energía cinética completamente. La velocidad de enfriamiento es relativamente baja para evitar que el sistema se quede en los estados metaestables.

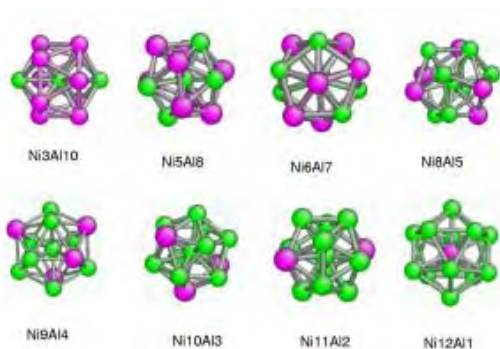


Figura 2. Estructuras más estables de los clusters Ni_nAl_m . Las esferas de mayor radio representan los átomos de Al, mientras que los de menor radio a los átomos de Ni.

Se ha determinado que el equilibrio térmico a la temperatura requerida se logra luego de 5000 pasos de integración. El equilibrio térmico se controla mediante el monitoreo de la energía total del sistema, la fluctuación de la cual, antes de realizar el temple térmico, no supera el valor de 0.25%, como se aprecia de la Figura 1, luego de alcanzar el equilibrio térmico a $T = 2000$ K, se permite evolucionar al sistema durante 25000 pasos de integración, luego del cual se realiza el temple térmico.

3. Resultados y Conclusiones

Durante la simulación computacional con DM fueron obtenidas diferentes estructuras geométricas de los nanoclusters Ni_nAl_m ($n + m = 13$). Ya que los clusters adoptan sus estructuras geométricas de acuerdo a los mínimos locales en la superficie de energía potencial del sistema, es de esperar que el cluster adopte tantas configuraciones estables como el número de mínimos locales.

Con la finalidad de aumentar probabilidad de encontrar la configuración que corresponde al mínimo global en la superficie de energía potencial, para cada cluster de determinada composición se realizaron corridas del programa partiendo de diferentes (100 - 200) configuraciones iniciales. De esta manera se obtienen, para cada cluster de composición definida, un conjunto de valores de las energías correspondientes OK de temperatura.

En la figura 2 se muestran algunas de las configuraciones más estables de los nanoclusters Ni_nAl_m ($n + m = 13$).

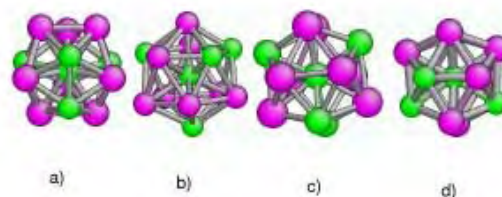


Figura 3. Algunas configuraciones del cluster Ni_5Al_8 que poseen igual energía ($E_p = -3.0439$ eV/atom).

La visualización de las estructuras de los clusters se realizó mediante el programa *Atomeye* [19]. Del análisis de los datos se observa que las estructuras más estables de los clusters que constan de 13 átomos en el sistema de Ni-Al, los átomos se distribuyen espacialmente formando una geometría de icosaedro regular, es decir un poliedro que se caracteriza con 20 caras, 30 lados y 12 vértices.

En la tabla 1 se presenta los valores calculados de las energías potenciales de los nanoclusters más estables en el sistema Ni_mAl_n correspondientes al estado fundamental.

Cuadro I: Energías potenciales de los nanoclusters Ni_nAl_{13-n} más estables correspondientes a OK, calculadas con potenciales semiempíricas mediante DM.

n	$-E_p$ (eV)	n	$-E_p$ (eV)
0	2.4707	8	3.1818
1	2.7116	9	3.2072
2	2.8054	10 ^a	3.2144
3	2.8936	10 ^b	3.1003
4	2.9756	11	3.2040
5	3.0439	12	3.1860
6	3.1003	13	3.1653
7	3.1490	-	

^aLos 3 átomos de Al sin conexión como primeros vecinos

^b2 átomos de Al como primeros vecinos en la superficie del icosaedro

Hay una tendencia general de la disminución de la energía potencial con el incremento del número de átomos de Ni en el cluster. Para un cluster de determinada composición existen varias configuraciones que presentan igual energía potencial mínima, los llamados isómeros, que corresponden a distribuciones

simétricas de los átomos de diferente tipo (Figura 3). Además, se observan la existencia de estados metaestables con energías un poco mayores, pero la frecuencia de aparición de las mismas no es muy alta. Un aspecto resaltante consiste en que los clusters con el átomo de Al en el centro del icosaedro es

Cuadro II: Distancias interatómicas promedio entre los diferentes pares vecinos en los clusters Ni_nAl_{13-n} . Las distancias están dadas en Å. Los superíndices (e) indica las distancias correspondientes a los lados, mientras que (i) las distancias entre el átomo central con los vértices

n	$(Ni - Al)^e$	$(Ni - Al)^i$	$(Ni - Ni)^e$	$(Ni - Ni)^i$	$(Al - Al)^e$	$(Al - Al)^i$
0	-	-	-	-	2.734	2.601
1	-	2.537	-	-	2.668	-
2	2.518	-	-	2.397	2.677	-
3	2.535	2.508	-	2.373	2.694	-
4	2.540	2.512	2.357	2.632	-	
5	2.518	2.279	2.503	2.356	2.612	-
6	2.521	2.454	2.531	2.356	2.636	-
7	2.472	2.453	2.499	2.365	2.636	-
8	2.488	2.426	2.481	2.359	2.649	-
9	2.480		2.455	2.338	2.663	-
10	2.492	2.401	2.464	2.347	2.656	-
11	2.492	2.385	2.450	2.341	-	-
12	-	2.364	2.486	-	-	-
12 ^a	2.493	-	2.456	2.334	-	-
13	2.449	2.329	-	-	-	-

^aÁtomo de Al en el centro

muy inestable para todos los clusters estudiadas, a excepción de los clusters de elementos puros. Probablemente esta es una consecuencia de la minimización de la superficie y volumen del cluster. De todos los clusters estudiados Ni_nAl_m ($n + m = 13$), el cluster $Ni_{10}Al_3$ con los átomos de Al sin conexión a primeros vecinos, es el que posee menor energía potencial y por consiguiente es el más estable.

También se han calculado las distancias interatómicas promedias para los átomos correspondientes a los primeros vecinos. En la tabla 2 tabulamos estas distancias interatómicas promedia para los clusters identificados como los más estables. Solamente en el caso de clusters de elementos puros las distancias entre los átomos que forman los lados del icosaedro son constantes: 2.734 Å en el caso de Al_{13} y 2.449 Å para el Ni_{13} . Para estos mismos clusters, las distancias de los enlaces internos son respectivamente 2.601 y 2.329 Å. Estas distancias son menores a las respectivas distancias en el material bulk, que para el caso del Al es 2.864 Å y 2.492 Å para el Ni. Para los clusters de otras composiciones las distancias que corresponden a los lados del icosaedro tienen mayor dispersión. Las distancias entre el átomo central y los vértices del icosaedro es siempre menor. La razón entre las distancias correspondientes a los lados y la distancias del centro a los vértices es aproximadamente 1.05.

4. Conclusiones

Mediante la simulación con el método de dinámica molecular se han determinado las estructuras energéticamente más estables y sus respectivos valores de energías de los nanoclusters Ni_nAl_m ($n + m = 13$). Las estructuras más estables son aquellas que forman una geometría icosaedral.

También se han determinado las distancias promedia entre los diversos pares de átomos vecinos.

En el caso de clusters de Ni - Al no se dispone de valores experimentales para las magnitudes calculadas, pero la comparación con datos obtenidos por otros autores es bastante aceptable. No concluimos que las estructuras obtenidas son realmente correspondientes al mínimo global de energía, pero creemos que los datos obtenidos son razonables. Es necesario continuar la búsqueda de estructuras más estables a partir de mayor cantidad de posiciones iniciales y con otros números $n+m$.

5. Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento al IPEN y al CSI de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el soporte financiero parcial para realizar el presente trabajo.

6. Bibliografía

- [1] C.B. Murray, C.R. Kagan. Synthesis and characterization of nanodisperse nanocrystals and close packed assemblies. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 2000; **30**, 546-610.
- [2] P. Jena, S.N. Khanna, B.K.Rao. Physics and Chemistry of Finite Systems: From clusters to crystals. Vol. I,II, Kluwer Academic, Dordrecht, 1992.
- [3] N. Combe, P.Jensen, A. Pimpinelli. Changing Shapes in the nanoworld. *Phys. Rev. Lett.* 2000; **85** N1.
- [4] Y.Qi, T. Cagin, W.L. Johnson, *et al.* J. Chem. Phys. **115**, 385 (2002).
- [5] L.Wang, Y. Zhang, X. Bian. *Phys. Lett. A.* 2003; **310**, 197.
- [6] B. Soule de Bas, D. Farkas. *Acta Materiala.* 2003; **51**:1437-1446.
- [7] M.Hou, P. Moskovkin. *Applied Surface Science.* 2004; **226**, N1:161.
- [8] H.Oymak, S. Erkoc. *Modelling Simul.Mater. Sci. Eng.* 2004; **12**:109-120.
- [9] Bogdanovich, A. Men. *Zhurnal Fis. Jim.* 1980; **54** N 11:2973-2978 .
- [10] J. Rojas, E. Manrique, I. Frants. *Internet Electron. J. Nanocs. Moletrón.* 2004; **2(2)**:291-301.
- [11] M.S. Daw and M.I.Baskes, *Phys. Rev.B.* 1984; **29(12)**.
- [12] A.F. Voter and S.P. Chen. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1987; **82**:175.
- [13] A.F. Voter. In: *Intermetallic Compounds: Principles and Practice*, edited by J.H. Westbrook and R.L. Fleischer, John Wiley and Sons, Ltd, 1995), **1**, p. 77.
- [14] H. Swygenhoven, M. Spaczer, A. Caro, D. Farkas. *Phy. Rev.B.* 1999; **60**:22-25.
- [15] Y. Mishin, D. Farkas, *Phys. Rev. B.* 1999; **59(5)**:3393.
- [16] Ozcelik, Z. Guvenc. *Surface Sci.* 2003; **532**:312-316.
- [17] M. Karabacak, S. Ozcelik, Z. Guvenc. *Surface Sci.* 2003; **532**:535.
- [18] Philip C. Clapp. Center for Material Simulation, University of Connecticut
- [19] J. Li, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 2003; **11**:173.

Caracterización de pigmentos aplicados en material arqueológico de la Cultura Chíncha por Fluorescencia de Rayos X y Microscopia Electrónica de Transmisión

Paula Olivera¹ polivera@ipen.gob.pe, Alcides López¹ alopez@ipen.gob.pe

¹ Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN) Apartado Postal 1687 Lima 41. Lima – Perú

Resumen

La técnica de análisis de materiales por Fluorescencia de Rayos X (FRX) por energía dispersiva, ha permitido la caracterización elemental de algunos pigmentos aplicados en la decoración de recipientes utilizados por nuestros antepasados de la Cultura Chíncha. Complementariamente a esta técnica, se ha hecho uso de la técnica de microscopia electrónica de transmisión (MET) tanto para la caracterización morfológica como de la microestructura cristalina. Al analizarse los pigmentos utilizados en la decoración de la superficie externa de vasijas de cerámica y mate, se identificó la presencia de sulfuro de mercurio (HgS) (cinabrio) en el pigmento rojo sobre mate, resultado corroborado mediante MET; los pigmentos negro y blanco están constituidos por materiales de aspecto orgánico, en el caso de colores como el marrón oscuro están constituidos por materia orgánica y óxido férrico. Este trabajo nos ha demostrado que un equipo portátil de Fluorescencia de Rayos X, es el más indicado para el estudio de bienes de nuestro patrimonio cultural, sobre todo de aquellos que por sus dimensiones y estado de conservación sean difíciles de trasladar de un sitio o museo a un laboratorio analítico. Por otro lado la MET, haciendo uso de pequeñas cantidades de material ha permitido analizar las muestras en su morfología y su microestructura cristalina.

1. Introducción

La caracterización de pigmentos utilizados en los objetos de arte, sobretodo en los antiguos, resulta de gran importancia tanto para la autenticación y/o restauración o interpretación histórica. En muchas ocasiones, se conoce qué pigmentos eran los más usados en la época y al lugar al cual pertenecía el objeto en estudio, lo que permite que la identificación de éstos en una obra, el conocimiento de su origen, autenticidad o incluso revelar la presencia de trabajos de restauración posteriores a su creación. [1 -4].

El carácter multielemental y de invasión mínima (en muchos casos no destructivo) de la técnica de análisis por Fluorescencia de Rayos X (FRX) Dispersiva en Energía [5, 6], ha permitido que ésta haya sido empleada con éxito en numerosos estudios de identificación de restos arqueológicos y en especial de pigmentos [7, 8], mientras que la Microscopia Electrónica de transmisión ha dado información tanto morfológica en la identificación de microorganismos y granular así como de la microestructura cristalina. [3].

El objetivo principal del trabajo fue identificar los componentes inorgánicos de los pigmentos presentes en las pinturas que utilizaron los hombres de la Cultura Chíncha y corroborar o corregir la hipótesis

formulada desde el punto de vista arqueológico, de que ellos trabajaban básicamente con cinabrio, complementariamente, la caracterización de la morfología y la microestructura de fase cristalina fue logrado mediante la técnica de difracción de electrones.

Las muestras fueron halladas en la región costera del valle de Chíncha, en el litoral Peruano al sur de Lima y corresponden a la Cultura Chíncha que habitó dicha región entre los años 1100 y 1450 d.C.

2. Procedimiento Experimental

2.1 Adquisición de las Muestras

Las muestras fueron proporcionadas por el Arqueólogo Javier Alcalde del Museo de Arqueología y Antropología de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos quien dirige el Proyecto de Investigaciones Arqueológicas Chíncha – PIACH, Tambo de Mora, (Figura 1). De este grupo de muestras se han escogido aquellas que por sus características arqueológicas resultaron ser las más representativas. De las cuatro muestras arqueológicas originales seleccionadas, tres son cerámicos sobre los cuales se han aplicado los pigmentos (muestras con código TM-825-73, TM-1130-100 y TM-1132-2) y el cuarto es un fragmento de mate (muestra con código TM-1131-1). Estas muestras pueden ser apreciadas en la Figura 2.

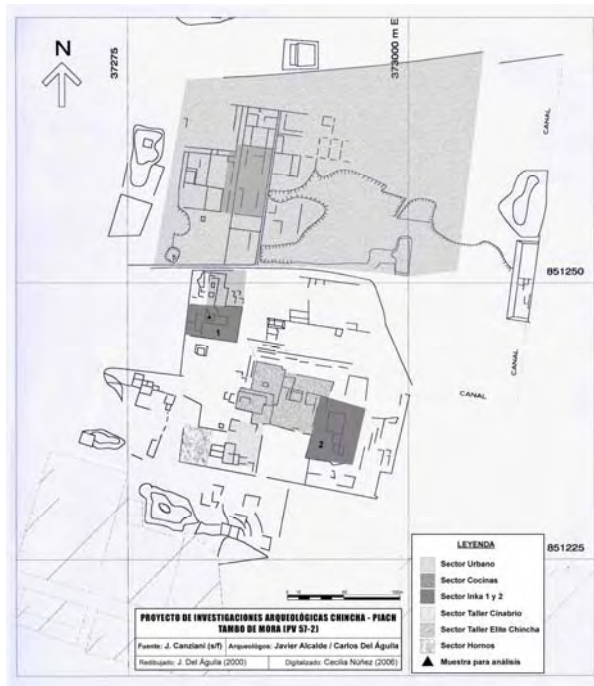


Figura 1. Ubicación de la zona de investigación arqueológica.



Figura 2. Fragmentos de muestras arqueológicas con acabados artísticos a base de pinturas decorativas pertenecientes a la Cultura Chíncha.

2.2 Análisis por Fluorescencia de Rayos X

El trabajo se realizó con un equipo de Fluorescencia de Rayos X (Figura 3) portátil constituido por un Generador de Rayos X HVPS, con tubo de Pd; el sistema de detección por un detector de Si PIN, RX-100T/CR, Fuente de poder PX2T/CR y un analizador multicanal modelo MCA 8000A, el software PMCA Versión 2.02 de AMPTEKEI haz primario colimado con un diámetro de 0.2 mm se hizo incidir directamente sobre cada color seleccionado previamente para el estudio, la muestra fue colocada a una

distancia de 2 cm, el ángulo de incidencia empleado para el análisis fue de 45° , tal como podemos apreciar en las figuras 4 y 5, estos parámetros fueron los mismos en el análisis de todas las muestras.

Las imágenes macroscópicas fueron hechas con una cámara digital MIRAY 3.1M y las imágenes de los pigmentos se obtuvieron con ayuda de un microscopio binocular MEIJI EMT a 30X.



Figura 3. Equipo portátil de Fluorescencia de Rayos X

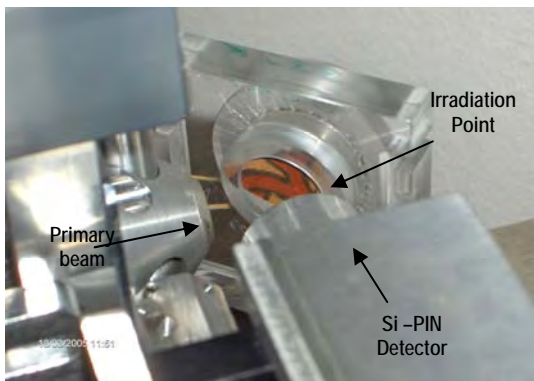


Figura 4. Geometría de irradiación de la muestra.



Figura 5. Muestra TM-1132-2 en irradiación, mostrando el punto analizado sobre la pintura.

Los Resultados experimentales obtenidos en la presente investigación se reportan en las tablas que se muestran a continuación.

Tabla 1a. Resultados experimentales de imagen y espectros de FRX de la muestra TM-825-73 (Cerámico).

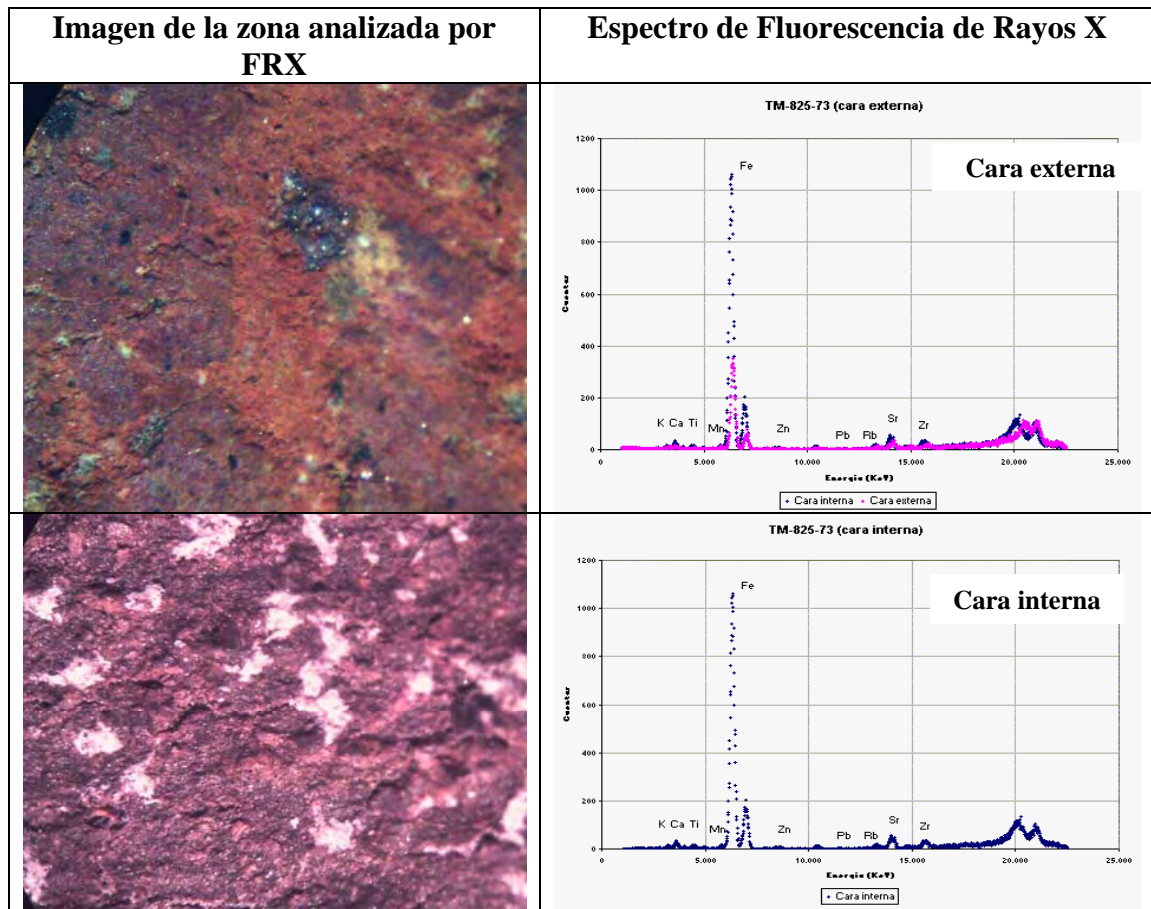


Tabla 1b. Resultados experimentales de la muestra TM-825-73 (Cerámico).

Color analizado	Elementos observados	Pigmentos probables
Cara externa	Se observan los picos de los mismos elementos que en la cara interna, pero atenuados.	Pigmento de aspecto orgánico, cuya composición sea básicamente de C, H, O, N, etc.
Cara interna	K, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Rb, Sr, Nb, Zr, Ba, Pb.	Los elementos que se observan corresponden a la pasta y no contiene pigmentos.

Tabla 2a. Resultados experimentales de imagen y espectro de FRX de la muestra TM-1130-100 (Cerámico).

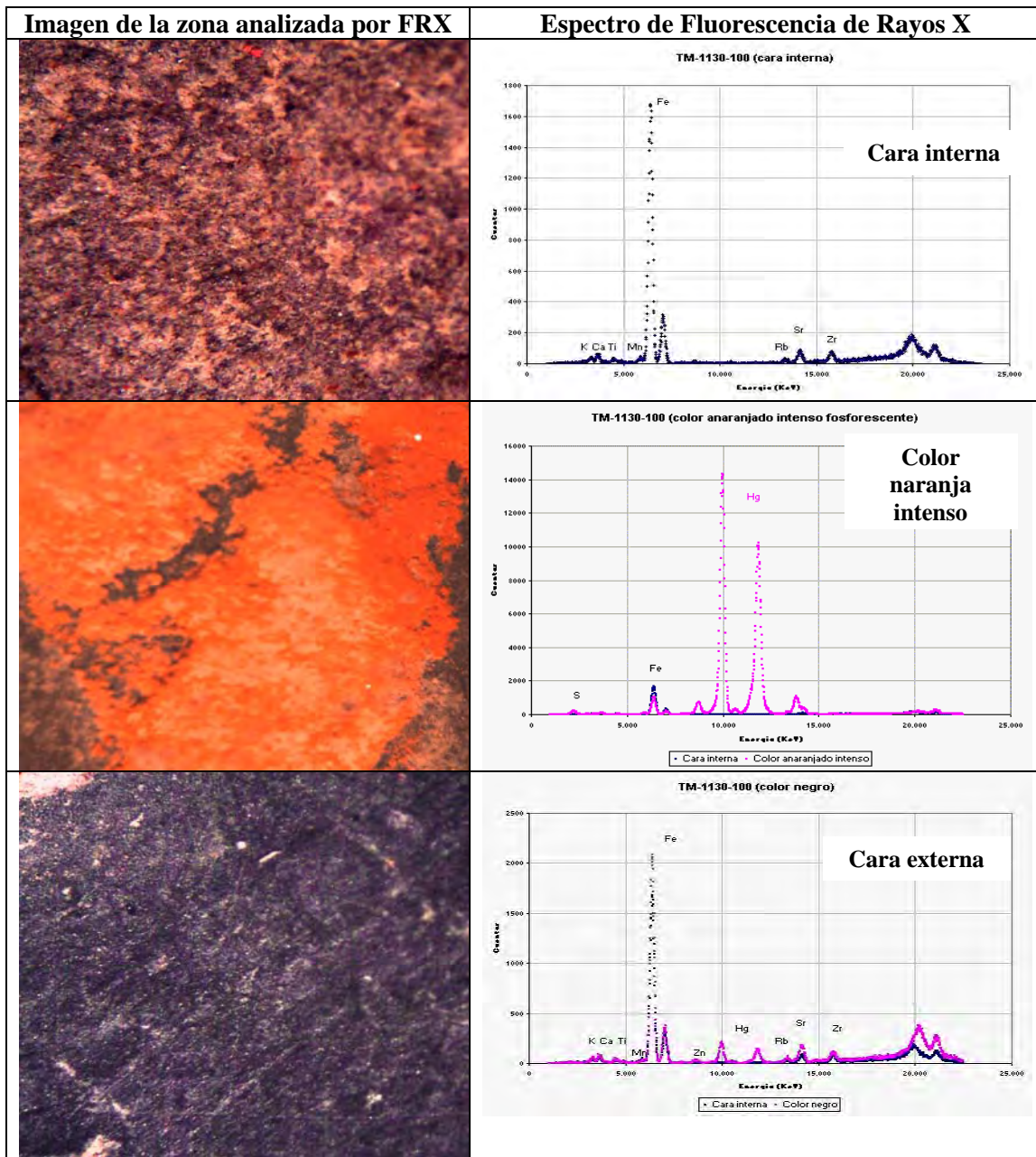


Tabla 2b. Resultados experimentales de la muestra TM-1130-100 (Cerámico).

Color analizado	Elementos observados	Pigmentos probables
Cara interna	K, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Nb, Pb.	Los elementos que se observan corresponden a la pasta y no contiene pigmentos.
Cara externa: Anaranjado intenso fosforescente	S, Hg.	Oxido mercurico HgO o HgS.
Cara externa: Negro	Zn, Sr, Hg.	Pigmento orgánico, tal vez a base de C, H, O, etc.

Tabla 3a. Resultados experimentales de imagen y espectro FRX de la muestra TM-1132-2 (Cerámico).


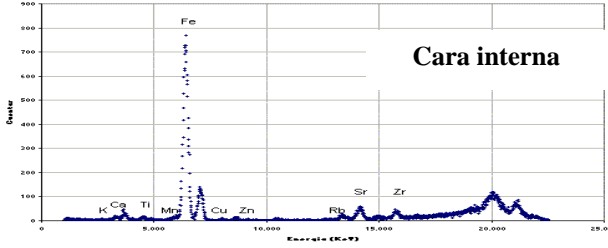
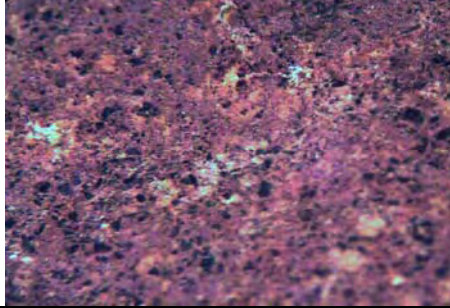
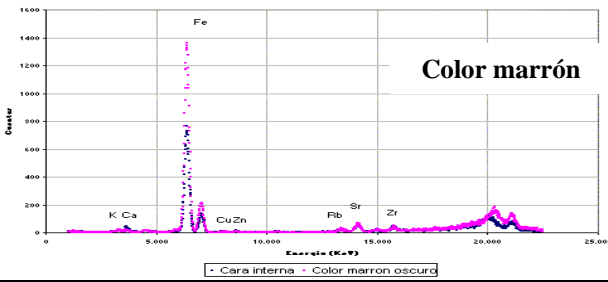
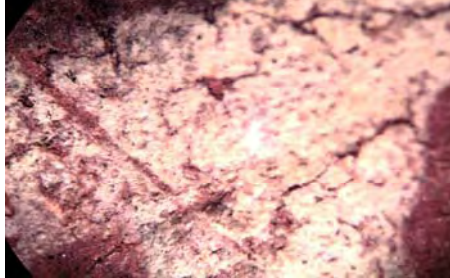
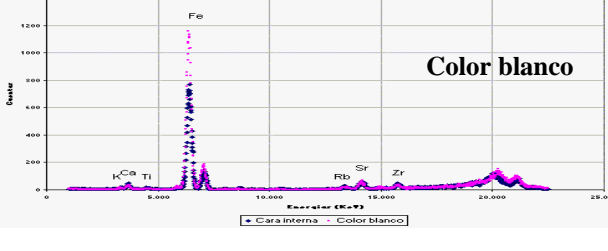
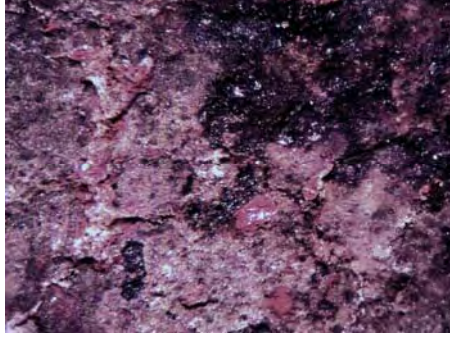
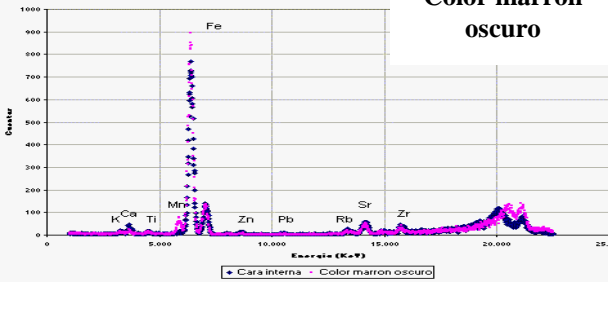

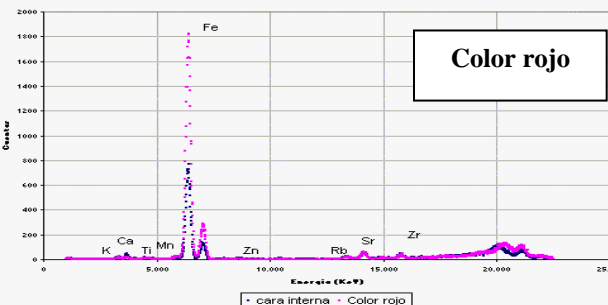
Imagen de la zona analizada por FRX	Espectro de Fluorescencia de Rayos X
	<p style="text-align: center;">TM-1132-2 (cara interna)</p>  <p style="text-align: right;">Cara interna</p>
	<p style="text-align: center;">TM-1132-2 (color marrón)</p>  <p style="text-align: right;">Color marrón</p> <p style="text-align: center;">- Cara interna - Color marrón oscuro</p>
	<p style="text-align: center;">TM-1132-2 (color blanco)</p>  <p style="text-align: right;">Color blanco</p> <p style="text-align: center;">- Cara interna - Color blanco</p>
	<p style="text-align: center;">TM-1132-2 (COLOR MARRÓN O)</p>  <p style="text-align: right;">Color marrón oscuro</p> <p style="text-align: center;">- Cara interna - Color marrón oscuro</p>
	<p style="text-align: center;">TM-1132-2 (color rojo)</p>  <p style="text-align: right;">Color rojo</p> <p style="text-align: center;">- cara interna - Color rojo</p>

Tabla 3b. Resultados experimentales de la muestra TM-1132-2 (Cerámico).

Color analizado	Elementos observados	Pigmentos probables
Cara interior	K, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Rb, Sr, Nb, Zr, Ba, Pb.	Los elementos que se observan corresponden a la pasta y no contiene pigmentos.
Cara exterior: Marrón oscuro	Fe.	Oxido férrico, (Fe ₂ O ₃).
Cara interna: Blanco	Fe.	Pigmento orgánico, tal vez a base de C, H, O, etc. sobre el color marrón.
Cara externa: Marrón oscuro	Mn, Fe.	Probablemente Linoleato de manganeso, y/o Oxido de Hierro.
Cara externa: Rojo	Mn, Fe.	Oxido férrico, Fe ₂ O ₃

Tabla 4a. Resultados experimentales de imagen y espectro FRX de la muestra TM-1131-1 (Mate: Producto orgánico).


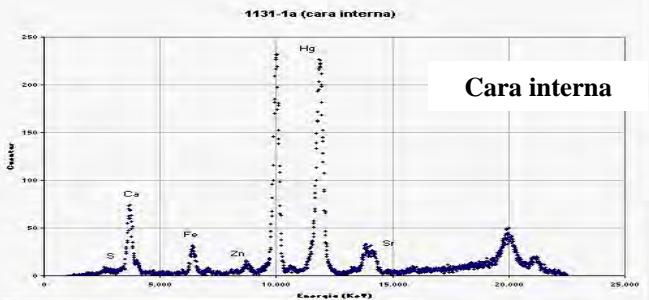
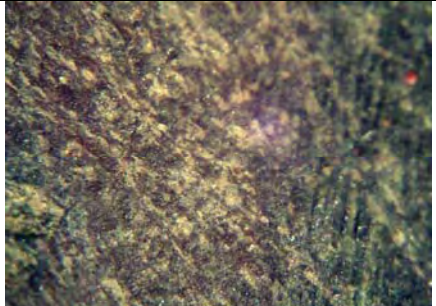
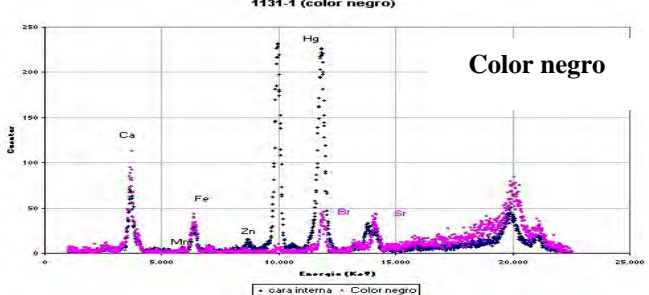

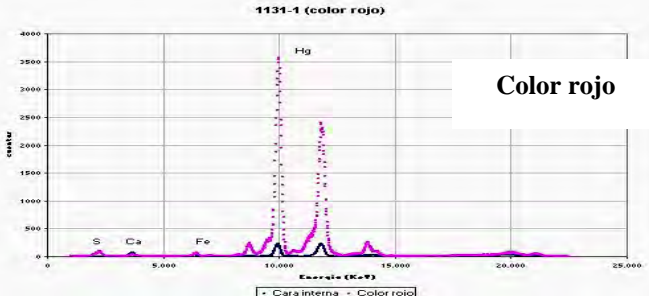

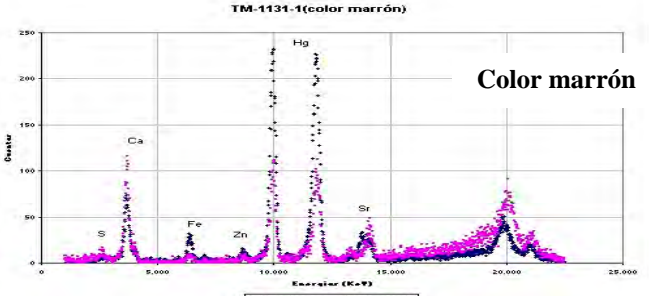
Imagen de la zona analizada por FRX	Espectro de Fluorescencia de Rayos X
	<p>1131-1a (cara interna)</p> 
	<p>1131-1 (color negro)</p> 
	<p>1131-1 (color rojo)</p> 
	<p>TM-1131-1(color marrón)</p> 

Tabla 4b. Resultados de la muestra TM-1131-1 (Mate: Producto orgánico).

Color analizado	Elementos observados	Pigmentos probables
Cara interna	S, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Sr, Zr, Hg.	La presencia de los elementos observados puede deberse a la manipulación del fragmento.
Cara Externa: Negro	Ca, Br, Sr.	Pigmento orgánico, tal vez a base de C, H, O, etc. además de Ca, Br y Sr.
Cara externa: Rojo	S, Hg.	Sulfuro de mercurio (HgS) (cinabrio).
Cara externa: Marrón	S, Ca, Sr.	Pigmento orgánico, tal vez a base de C, H, O, etc. además de S, Ca, y Sr.

2.3 Análisis complementario de la muestra TM-1131-1 por Microscopia Electrónica de Transmisión

Este análisis se llevo a cabo en el Laboratorio de Microscopia Electrónica del IPEN, haciendo uso del Microscopio Electrónico de Transmisión Philips EM 400, los análisis fueron realizados tanto en el modo Imagen como en el modo de Difracción de Electrones de Área Selecta.

La preparación de la muestra TM-1131-1 para MET se efectuado de la siguiente manera: con ayuda de un bisturí se desprendió minúsculos fragmentos del pigmento de color rojo, estos fragmentos fueron triturados finamente en un mortero de ágata en 3 ml de agua destilada, se notó una manifiesta impermeabilidad inicial al agua por parte de la muestra pero a medida que se iba moliendo se hacia notable la suspensión, posteriormente esta suspensión fue extraída con una pipeta Pasteur y se depositó una gota sobre una rejilla portamuestras de Cu para TEM la cual tenía una membrana de soporte de parlodión, se dejó secar a 40 °C.

En el análisis de la muestra en el modo imagen se pudo apreciar una gran cantidad de partículas de aspecto inorgánico de tamaño muy pequeño, algunos de forma acicular, la cristalinidad de estas partículas ha sido confirmada mediante la difracción de electrones de área selecta practicada en ellos, estos patrones se pueden ver en la esquina superior de la figura 5, los resultados del análisis difractométrico coinciden con las estructuras cristalinas del Fe y del Ni metálicos [9], se muestran con flechas blancas. También se observan partículas de aspecto orgánico, densas al centro y rodeados de material que se difunde, el tamaño de estas partículas varían entre 0.5 y 1 μm , las mismas que se encuentran señaladas con flechas negras (figura 6).

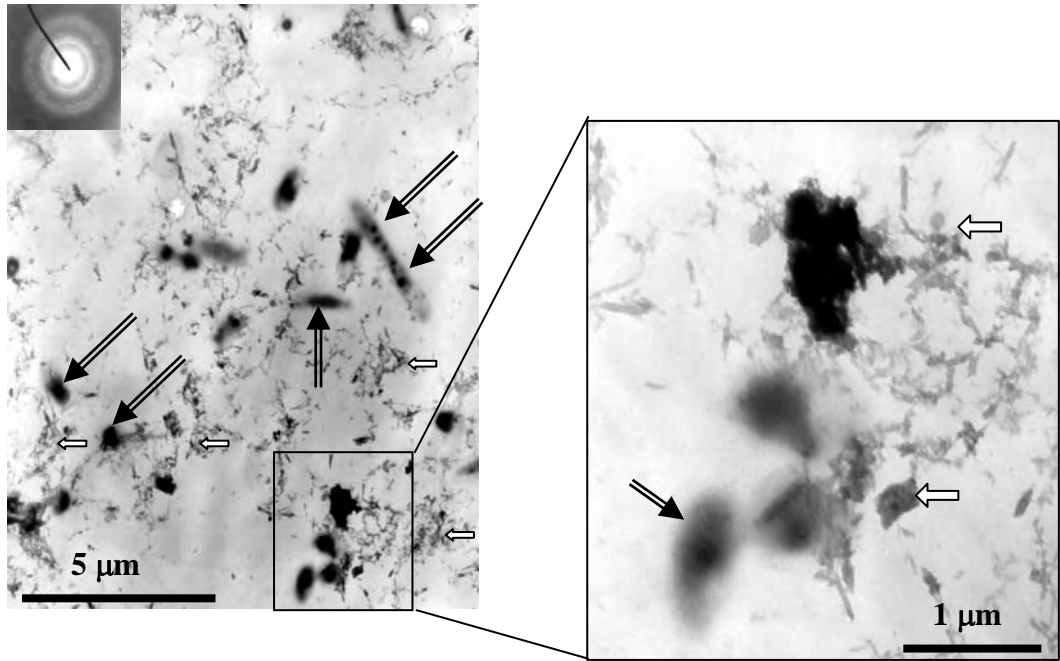


Figura 6. Micrografía MET panorámica y de acercamiento del pigmento, se observan partículas finas otras densas con un recubrimiento difuso de aspecto orgánico.

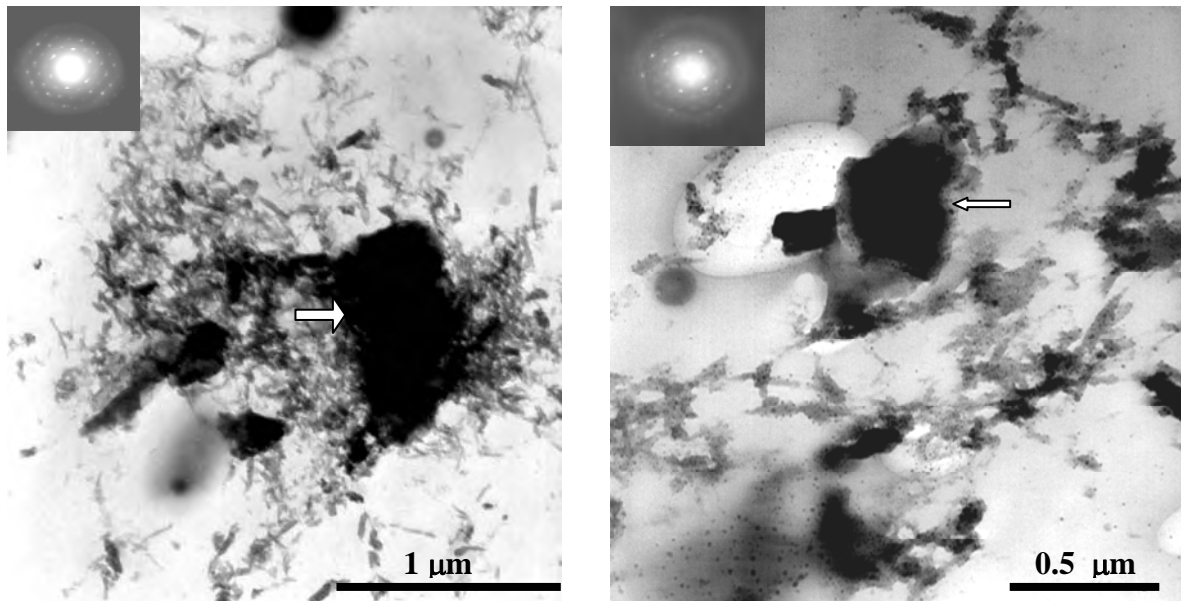


Figura 7. a) Micrografía MET de partículas de tamaños prominentes de aprox. 1 µm de tamaño con su patrón de electrones de área selecta. b) Otra micrografía MET de características morfológicas similares al anterior.

Un análisis más exhaustivo hace notar partículas de tamaño prominente entre 0,5 y 1 µm, que han sido distinguidos morfológicamente diferentes a las partículas de aspecto acicular de menor tamaño, tal como se gráfica en la figura 5, el análisis por difracción de electrones practicado en el monocristal de la

figura 6 a) mostró características cristalográficas coincidentes con la estructura del HgS [9], mientras que el monocristal de la figura 7 b) ha mostrado coincidencias con los del Hg₃S₂ [9]. Adicionalmente, se han vuelto a encontrar coincidencias cristalográficas con la

del Fe y del Ni, tal como se aprecia en la figura 6.

El análisis morfológico dio más características especiales de la muestra, apreciándose la presencia de partículas discoidales (señalados con flechas en la figura 7), delgados en la

parte central, dando un aspecto casi toroidal y con diámetro exterior promedio de 0.5 μm . La difracción de electrones solo ha revelado su naturaleza amorfa como era de esperar para partículas de aspecto orgánico. La figura 8 vuelve a mostrarnos la presencia de la estructura cristalina del HgS [9].

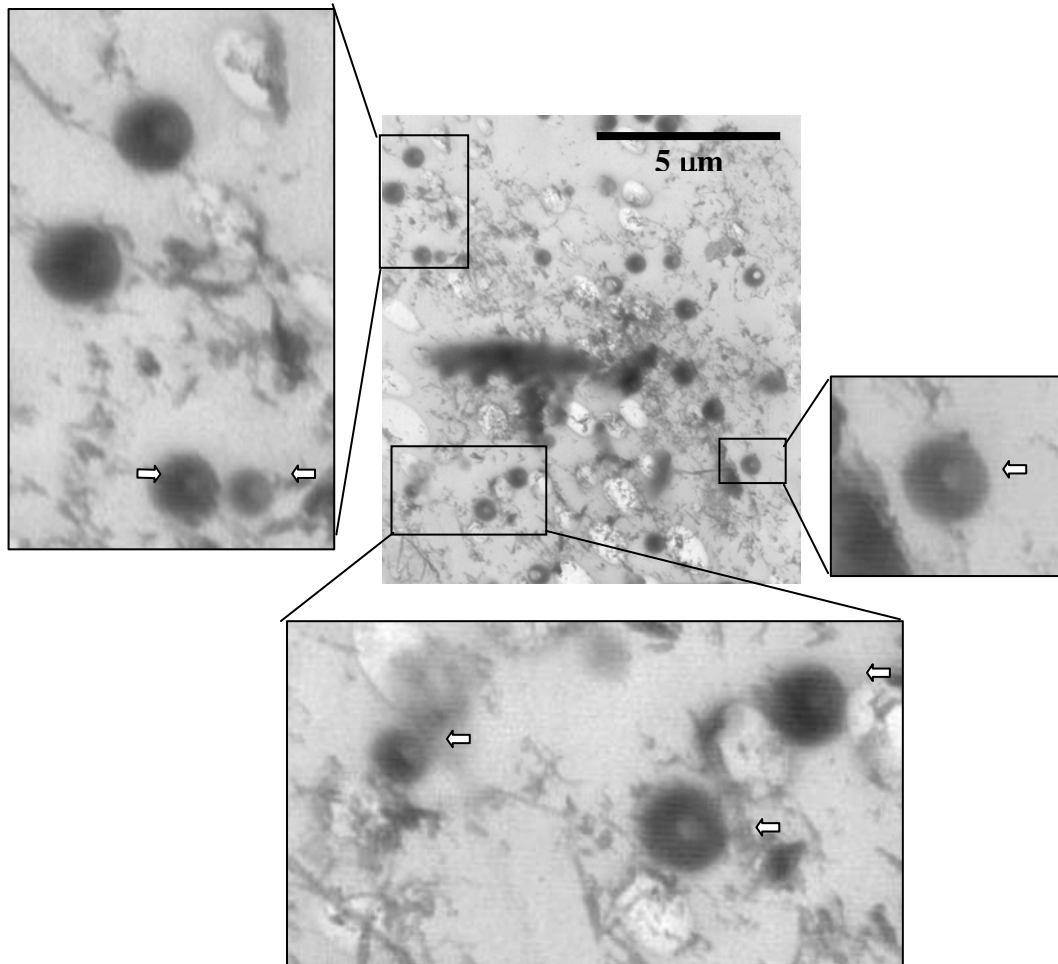


Figura 8. Micrografía MET donde se observan partículas de aspecto inorgánico de tamaño muy fino y partículas de forma discoidal.

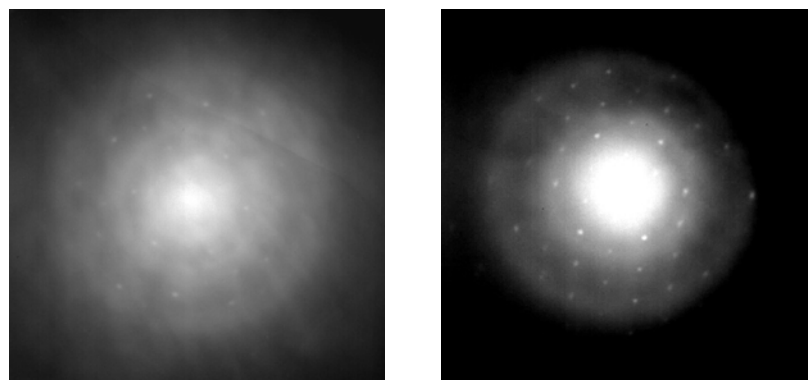


Figura 9. Patrones de difracción de electrones cuyos parámetros cristalinos coinciden con los del HgS.

3. Análisis y discusión de resultados

A partir de los resultados experimentales obtenidos por FRX se observan componentes idénticos tanto en la cara externa como interna, se asume que la cara interna de cada objeto no ha recibido pintura alguna y los elementos que se observan corresponden a la composición elemental de una arcilla, sin embargo, la explicación de elementos propios de los pigmentos no esperados en los espectros, es que aparecen debido a que existen fragmentos muy pequeños dispersos por los sitios supuestos sin pintura, tal como lo demuestran las micrografías con microscopio de luz que revelan la presencia de pigmentos dispersados por las caras internas.

La presencia de los picos característicos correspondientes a los elementos propios de las arcillas en los espectros tomados a cada color (línea en color azul), se debe a la transparencia de la capa de pintura a estos rayos X, cuya intensidad es proporcional al espesor de la misma.

En el pigmento rojo sobre mate se identificó la presencia de Sulfuro de mercurio (HgS) (cinabrio), Hg_3S_2 , y pequeñas partes de Fe y Ni lo cual fue corroborado mediante la técnica de Difracción de Electrones de Área Selecta (en MET); los pigmentos negros están constituidos en apariencia por compuestos orgánicos, en el caso de colores como el marrón oscuro está constituido por materia orgánica y óxido férrico.

En el caso de los cerámicos, para el color anaranjado se observa también la presencia de S y Hg lo que hace pensar que podría tratarse también de cinabrio u óxido de mercurio; el color negro parece ser de materia orgánica; el color marrón, óxido férrico y el blanco de materia orgánica.

4. Conclusiones

Se ha confirmado la hipótesis de que nuestros antepasados de la Cultura Chíncha trabajaban básicamente con el cinabrio para la decoración de sus vasijas, además de óxidos de hierro y pigmentos orgánicos.

La técnica de análisis por Fluorescencia de Rayos X dispersiva en energía es una técnica analítica conveniente para la determinación e identificación de pigmentos debido a su alta sensibilidad y versatilidad en sus geometrías de irradiación que en la mayoría de los casos puede ser no destructivo.

Un equipo portátil de Fluorescencia de Rayos X es el más adecuado para el estudio de bienes de nuestro patrimonio cultural que por sus dimensiones y estado de conservación sean difíciles de trasladar de un museo a un laboratorio analítico. La microscopía de luz

ayuda sustancialmente en el análisis morfológico en la escala micrométrica y es una técnica de fácil aplicación y de costos bajos, por otro lado la MET por ser una técnica que requiere instalaciones muy especiales tiene la ventaja de requerir para sus análisis cantidades muy pequeñas de muestras (del orden de algunos centigramos y eventualmente de algunos miligramos) la misma que las puede caracterizar en la morfología hasta escalas manométricas y la microestructura cristalina por medio de la difracción de electrones.

5. Agradecimientos

Al Arqueólogo Javier Alcalde del Museo de Arqueología y Antropología de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, al Grupo de Fluorescencia de Rayos X de los Laboratorios de Seibersdorf del Organismo Internacional de Energía Atómica que permitieron la ejecución de este trabajo y al Ing. Javier Gago C. del Laboratorio de Microscopía Electrónica de Transmisión del IPEN por su colaboración.

6. Referencias

- [1] A. C. Felici, G. Fronterotta, *et al.* "The wall paintings in the Refectory of the Trinita dei Monti convent in Rome: relating observations from restoration and archaeometric analyses to Andrea Pozzo's own treatise on the art of mural painting". *J. of Cultural Heritage* 5 (2004) 17-25.
- [2] G. A. Mazzocchin, D. Rudello, *et al.* "A short note on Egyptian blue". *Journal of Cultural Heritage* 5 (2004) 129-133.
- [3] A. Polette, G. Meitzner, M. J., *et al.* "Maya blue: application of XAS and HRTEM to materials science in art and archaeology". *Microchem J.*, 71(2-3): (April 2002) 167-174.
- [4] C. Deeb, P. Walter, *et al.* "Transmission Electron Microscopy (TEM) investigations of ancient Egyptian cosmetic powders" *PACS* (2004) 61-72.
- [5] S. Dominguez-Bella, L. B. Pingarrón. *Revista Atlántica-Mediterránea de Prehistoria y Arqueología Social*, 6, (2003) 391-412.
- [6] V. Grieken, R. E.; Markowicz, A. A. "Handbook of X-Ray Spectrometry" 2nd ed., *Marcel Dekker Inc*: New York, (2002) Vol. 29.
- [7] J. B. Lambert, Ch. D. McLaughlin, *et al.* "Analytical Chemistry News & Features" *American Chemical Society* (1999) 614A-620A.
- [8] E. Ciliberto and G. Spoto (Editors) "Modern Analytical Methods in Art and Archaeology". Vol 155. *Wiley Interscience A John Wiley & Sons, INC.*, Publication Canada 2000.
- [9] JCPDF X-Ray diffraction database.

Reporte preliminar de la modelación de coloración del topacio irradiado en el reactor RP-10

Javier Gómez¹ ofccfis@unmsm.edu.pe, Luis Flores¹ luis.flores@usach.cl, Hans Nowak¹ hans.nowak@usach.cl, Gerardo Lázaro² glazaro@ipen.gob.pe, Mariano Vela² mvela@ipen.gob.pe, José Solís^{2,3} jsolis@ipen.gob.pe

¹ Instituto de Investigación de Física, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Apartado Postal 14-0149, Av. Venezuela y Universitaria, Lima, Perú.

² Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú.

³ Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima 25, Perú.

Resumen

En este trabajo se hace un cálculo *ab-initio* (o de primeros principios) de la estructura electrónica del topacio usando el método LMTO-ASA (Linear Muffin-Tin Orbitals-Atomic Sphere Approximation). El diagrama de la estructura de bandas permite estudiar la coloración que adquiere el topacio al ser irradiado con neutrones del núcleo del reactor RP-10.

Abstract

We present here *ab-initio* calculations of the electronic structure of topaz using solid state method LMTO-ASA (Linear Muffin-Tin Orbitals-Atomic Sphere Approximation). The electronic structure permit us to study the coloration that acquires the topaz when has been irradiated with neutrons of the RP-10 reactor core.

1. Introducción

Hace algunos años el Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN) inició estudios sobre los efectos que causa la irradiación de neutrones en los materiales. Se han realizado experimentos con cristales de topacio que tienen un potencial comercial al darle un valor agregado como piedra preciosa. La formación de defectos puntuales (centros de color) causados por la irradiación de los neutrones en los cristales naturales transparentes de topacio es la causa del color azul que presenta [1]. En este trabajo se realizó la modelación de la estructura cristalina [2,3] y posteriormente el cálculo de estructura de bandas mediante el código de cálculo LMTO-ASA (Linear Muffin-Tin Orbitals-Atomic Sphere Approximation) [4], con esto se pudo analizar las coloraciones que adquieren de acuerdo a la distribución energía de neutrones del reactor RP-10.

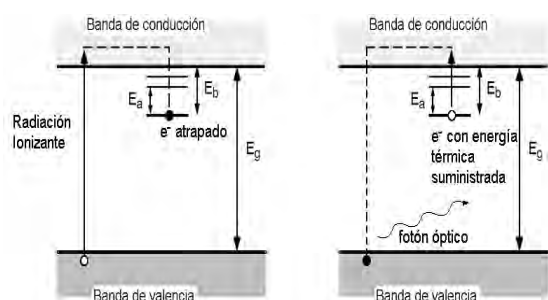
2. Marco Teórico

2.1 Interacción de los Neutrones con la Materia

La interacción de los neutrones con la materia depende de dos factores: La naturaleza del material que se irradia y la naturaleza, intensidad y duración de la irradiación. Cuando el neutrón colisiona con un núcleo, le transfiere energía cinética, independientemente de las reacciones nucleares que puedan tener lugar. A medida que el neutrón se desplaza en la materia, experimenta

colisiones con los átomos del medio que poco a poco lo van frenando (moderando) hasta que acaba por detenerse.

Un centro de color es un defecto puntual de la red cristalina, el cual absorbe luz visible [5]. En la Figura 1 se muestra un diagrama de bandas para un centro de color, donde se observa niveles localizados entre las bandas de conducción y de valencia. Una radiación ionizante excita un electrón de la banda de valencia y este queda atrapado en los niveles localizados. Cuando una radiación luminosa incide sobre el cristal. Este absorbe los fotones, E_a , igual a la energía de absorción y para mayores energías se logra estimular la liberación del entrapamiento E_b .



E_a - Energía de absorción de la Luz.

E_b - Energía de estimulación para la liberación del entrapamiento.

Figura 1. Niveles de energía de un centro de color.

El color que observa es el complemento de la luz absorbida por el material (Tabla 1).

Tabla 1. Color observado y absorbido por un material.

λ (nm)	Energía (eV)	Color Absorbido	Color Observado
380–420	3.26–2.95	Violeta	Verde-Amarillo
420–440	2.95–2.82	Violeta-Azul	Amarillo
440–470	2.82–2.64	Azul	Anaranjado
470–500	2.64–2.48	Azul-Verde	Rojo
500–520	2.48–2.38	Verde	Púrpura
520–550	2.38–2.25	Amarillo-Verde	Violeta
550–580	2.25–2.14	Amarillo	Violeta-Azul
580–620	2.14–1.998	Anaranjado	Azul
620–680	1.998–1.82	Rojo	Azul-Verde
680–780	1.82–1.59	Púrpura	Verde

2.2 Espectro Neutrónico

Los neutrones de fisión tienen una energía promedio de 2 MeV, estos son moderados hasta disminuir su energía a valores muy pequeños (0.025 eV). En un reactor de investigación como el RP-10 el espectro de neutrones se considera constituido por tres componentes, los llamados neutrones térmicos, epitérmicos (intermedios) y rápidos cuya dependencia con la energía esta bien diferenciada según la Figura 2.

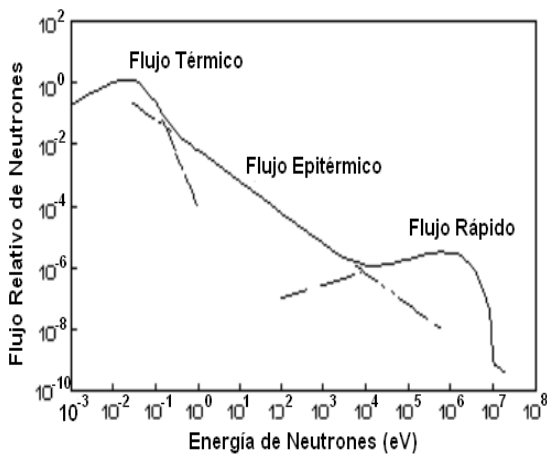


Figura 2. Distribución típica de la energía de los neutrones en el núcleo de un reactor nuclear.

2.3 El Código LMTO-ASA

El código LMTO-ASA esta formado por un grupo de programas entrelazados [4], que realizan el cálculo de las constantes de estructura, bandas de energía, densidad de estado y densidad de carga.

La forma y el orden como utilizamos éste paquete se describe como sigue:

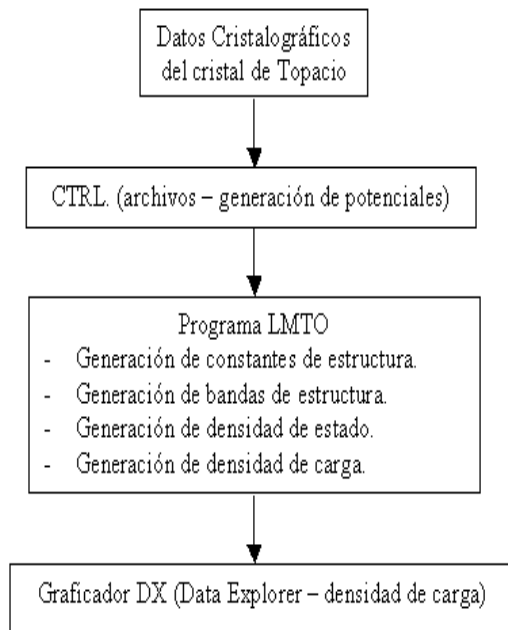
- Se crea un archivo llamado CTRL [A]. Este lleva datos de la celda unitaria, en forma ordenada para ejecutar los programas *TB-LMTO*.
- El siguiente paso es calcular el tamaño de las esferas Muffin-Tin, ejecutando el programa *lmhart.run*.
- Se ejecuta el programa *lmovl.run* para incrementar el radio de las esferas Muffin-Tin y calcular el volumen de la celda unitaria y la suma de los volúmenes de estas esferas.
- Por ser la celda unitaria una estructura abierta, se ejecuta el programa *lmes.run*.
- Se ejecuta nuevamente el programa *lmovl.run*, incrementando los radios de las esferas intersticiales (e.i.).
- Debemos aumentar la orden verbos a 50 en la categoría IO del archivo CTRL y ejecutar el programa *lmctl.run*.
- Cambiado los valores en OMMAX1, se procede a ejecutar nuevamente el programa *lmovl.run*, calculando los nuevos radios y volúmenes.
- Logrado la igualdad de volúmenes, se procede a ejecutar el programa *lmctl.run*, sin antes cambiar en el archivo CTRL ciertas ordenes como IACTIV=T, WRIBAS=T y ORIGIN=0 0 0, (en las categoría IO, OPTIONS y PLOT, respectivamente).
- Antes de calcular la auto-consistencia, se debe calcular las constantes de estructura y un término de corrección en el espacio real *TB*, ejecutando el programa *lmstr.run*.
- Para el cálculo de la auto-consistencia debemos cambiar la orden IACTIV=T por F.
- Al lograr la convergencia, aumentamos al doble el número de puntos en el espacio recíproco **k** en la orden NKABC y cambiamos el valor de BEGMON=F por T en las categorías BZ y START del archivo CTRL. De esta forma tendremos un cálculo mas fino de las propiedades.
- Hasta el paso anterior hemos terminado con el cálculo principal del LMTO. Nos toca calcular la relación de dispersión en la 1ra zona de Brillouin del espacio recíproco.
- Calculada la relación de dispersión se ejecuta *lmdos.run*, obteniendo la densidad de estados (DOS). La DOS es visualizada por *gnudos.exec*.
- La densidad de carga ($\rho(\mathbf{r})$) de la estructura es calculado por *lm.x*. Para realizar el cálculo debemos cambiar la orden CHARGE=F por T (OPTIONS), ADDCOR=F por T (CHARGE) y aumentar los puntos en NDEL1, NDEL2 y NDEL3 (Y123 45, 45, 90 e Y124 45, 45, 210) y cambiar el valor de FORMAT=2 (PLOT). El programa generará archivos con información de la posición y densidad de carga total, valencia y de los estados *s, p, d y f*.

Densidad de Carga ($\rho(r)$)

Una de las aplicaciones del método LMTO es el cálculo de la densidad de carga. Como resultado tenemos los archivos RHOV, RHOS, RHOP, RHOD y RHOF, que son las densidades de carga de valencia y de los estados s , p , d y f en toda la celda.

Diagrama de Flujo del Programa TB-LMTO-ASA

Todos los programas se encuentran en el directorio principal. El paquete LMTO consiste de cuatro clases que se resume en el siguiente diagrama de flujo:



3. Resultados y Conclusiones

Se midió con monitores de oro la distribución del flujo de neutrones en el reactor RP-10, tal como se muestra en la Figura 3.

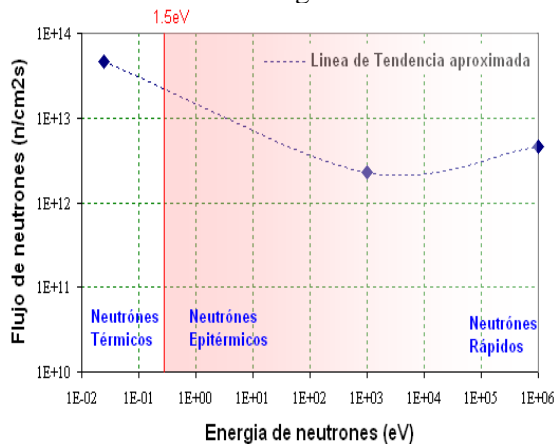


Figura 3. Distribución del flujo de neutrones en el reactor RP-10.

Los valores del flujo de neutrones son: los neutrones térmicos tienen un promedio de $4,64 \times 10^{13}$ n/cm²s, los neutrones epitérmicos $2,30 \times 10^{12}$ n/cm²s y los neutrones rápidos $6,44 \times 10^{12}$ n/cm²s. Todas estas mediciones están dadas para una potencia de operación del reactor de 10MW.

El topacio es un fluorsilicato de aluminio, $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$, esto indica la sustitución parcial isomórfica de los iones de flúor (F^-) por grupos de hidroxilo (OH^-). La concentración de F/OH^- puede variar dependiendo del origen del cristal de topacio [6]. Debido a ello se realizó el cálculo de la estructura de bandas del topacio con dos tipos de celdas.

(A) Estructura cristalina del topacio con iones de F^- al 100% y grupos de OH^- al 0%.

(B) Estructura cristalina del topacio con iones de F^- al 0% y grupos de OH^- al 100%.

En la Figura 4, se muestra las posiciones de los átomos en la estructura cristalina del topacio del tipo (A). La leyenda del color de los átomos es:

- Aluminio (Al) = rojo,
- Silicio (Si) = verde,
- Oxígenos (O1) = azul,
- (O2) = cian,
- (O3) = magenta,
- Fluor (F) = amarillo,
- Esferas vacías (E) = blanco.

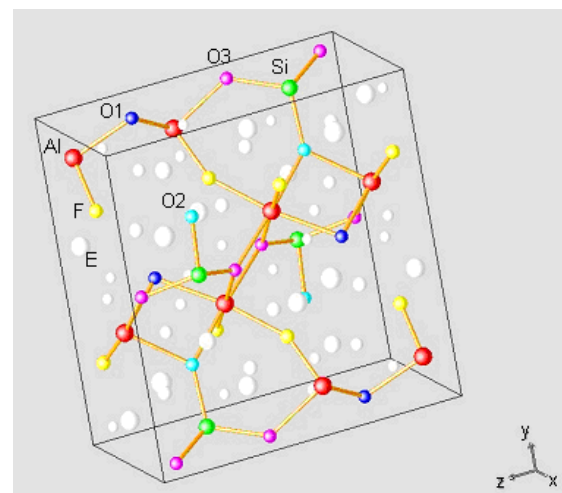


Figura 4. Estructura cristalina del topacio con iones de Fluor (100% F^- , 0% OH^-).

En la Figura 5, se muestra las posiciones de los átomos en la estructura cristalina del topacio del tipo (B), las posiciones de

oxígeno e hidrógeno son un poco arbitrarios. La leyenda del color de los átomos es:

- Aluminio (Al) = rojo,
- Silicio (Si) = verde,
- Oxígenos (O) = negro,
- Hidrógeno (H) = gris,
- Esferas vacías (E) = blanco,

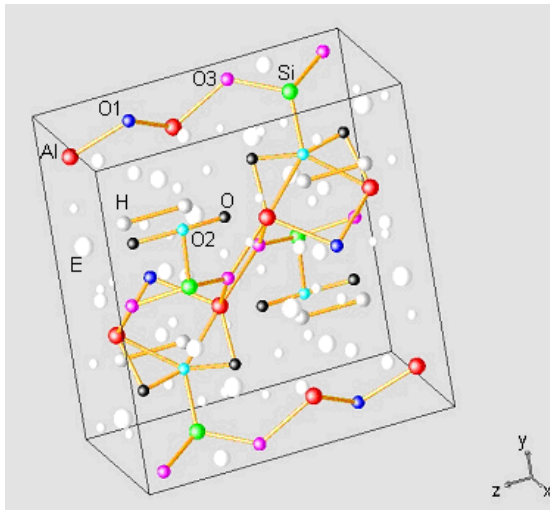


Figura 5. Estructura cristalina del topacio con grupos iónicos de Hidroxilo (0% F⁻, 100% OH⁻).

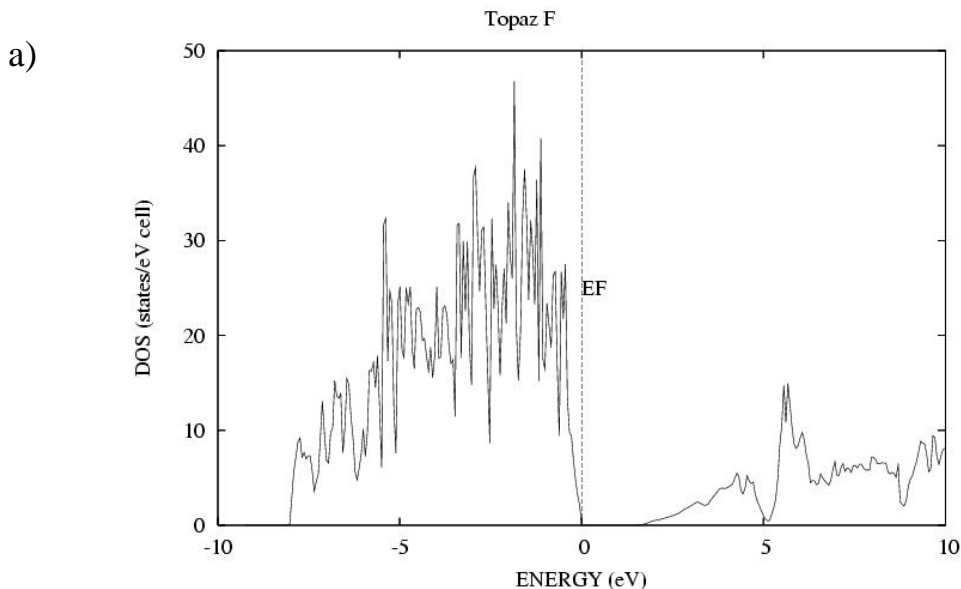
En la Figura 6 se tiene dos gráficas para analizar la estructura electrónica del topacio con iones de F⁻ al 100% y grupos de OH⁻ al 0%. En ellas se observan que este tipo de topacio presenta una banda prohibida de 1,5

eV de energía, por tal motivo se comporta como un aislante.

Debido a esta banda prohibida, necesitamos irradiar con neutrones al topacio del tipo (A) que tengan una energía mayor a 1,5 eV para producir centros de color (defectos en el cristal) de acuerdo a la Figura 1.

La radiación de neutrones, que es una radiación indirectamente ionizante, al interactuar con el topacio le causa defectos, por tal motivo y de acuerdo a la distribución del flujo de neutrones en función de la energía (Figura 3), los neutrones adecuados son los están en el rango de los Epitérmicos. Para energías mayores, que es el rango de los neutrones rápidos, la coloración del topacio no se produce debido a que su probabilidad de interacción con los componentes del topacio el tipo (A) (Si, F y O), es muy baja. Para el caso del Aluminio se necesita energías del orden de 6,8 MeV a 11,1 MeV [7], que el RP-10 produce en cantidades mínimas.

La coloración que adquiere el topacio del tipo (A) después de ser expuesto a la radiación de los neutrones epitérmicos en el RP-10, está relacionado con el complemento de la cantidad de energía que absorbe del espectro visible. La mayor probabilidad se da en las energías encima y más próximas de 1,5 eV. De acuerdo a la Tabla 2, el RP-10 produce topacios del tipo (A) de color verde, verde azulado y azul.



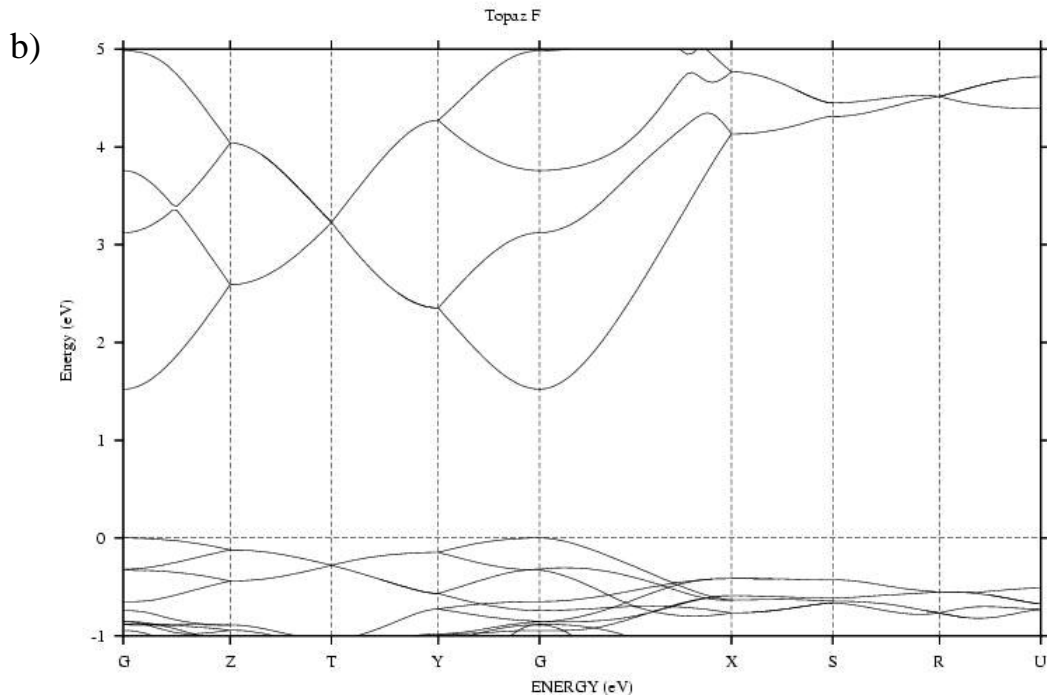
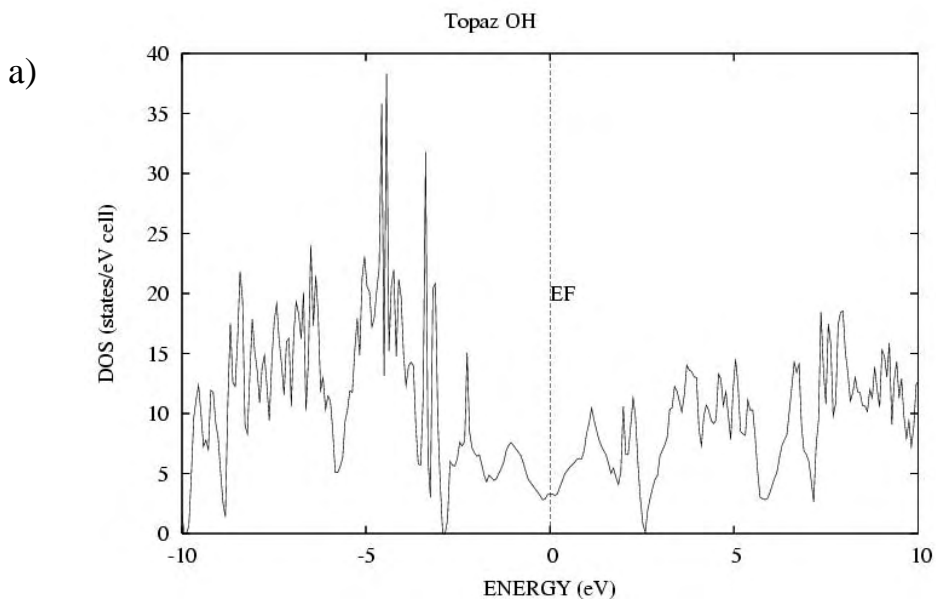


Figura 6. a) Densidad de estados (DOS) y b) Estructura de bandas del topacio con iones de Fluor (100% F, 0% OH).

En la Figura 7 se muestran las gráficas de la estructura de bandas del topacio del tipo (B), la gran contribución a su estado conductor se debe a la molécula de OH, en donde las bandas de energía pasan la energía de Fermi.

Debido a esto la probabilidad de que el topacio del tipo (B) para producir centros de color es muy baja.

Los neutrones adecuados para este topacio del tipo (B) son los neutrones rápidos, además los topacios deben ser expuestos por tiempos muy prolongados y a un alto flujo de neutrones rápidos [8]. El costo de irradiar topacio del tipo (B) sería muy alto y no existen las condiciones necesarias en el reactor RP-10.



b)

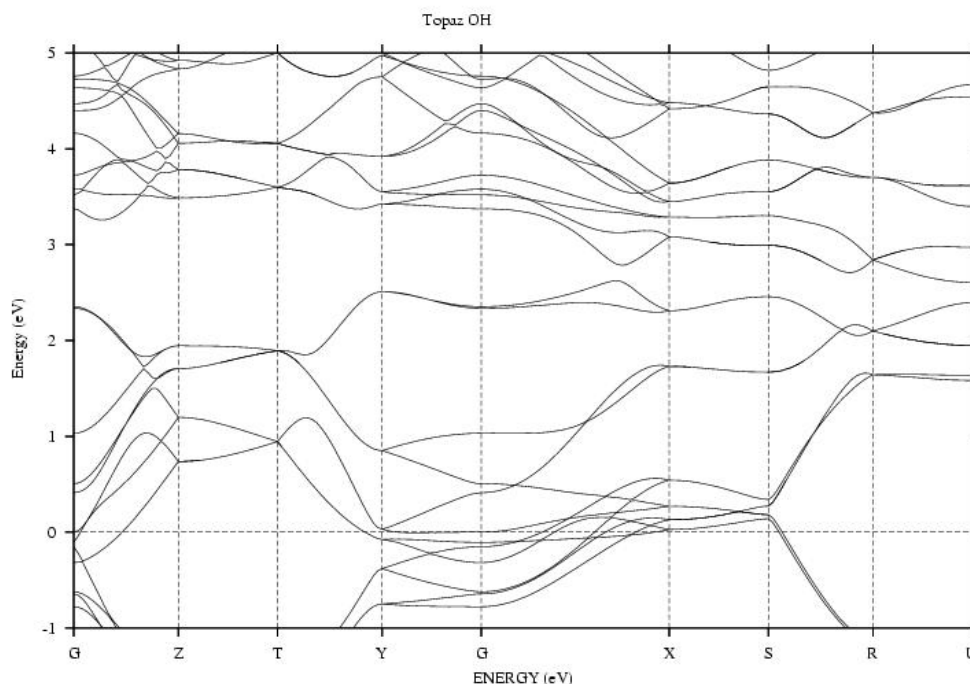


Figura 7. a) Densidad de Estados (DOS) y b) Estructura de bandas del topacio con iones de Hidróxido (0% F, 100% OH).

De acuerdo a lo analizado existe una contracción relativa entre $[OH]/[F]$ del topacio y la coloración.

Para valores de concentración de 0.52 a 1.63 el topacio permanece incoloro, pero para valores de 0.49 el topacio es azul [9], esto será el estudio de un futuro trabajo.

4. Bibliografía

[1]. W. Ying, G. Yong-bao. *Research on radiation-induced color change of white topaz*. Radiation Physics and Chemistry 63 (2002) 223-225.

[2]. V. Ivanov, E. Belokonema, J. Protas. *Multipole Analysis of Electron Density in Topaz using X-ray Diffraction Data*. Acta Cryst. (1998). B54, 774-781.

[3]. Topaz mineral data. <http://webmineral.com/data/topaz.shtml>

[4]. O. Japsen, O. K. Andersen. *The STTUGART TB-LMTO Program*. Max Plank

intitut fur Festkörperforschung. D-70569 Stuttgart, Germany.

[5]. C. Kittel. *Introducción a la Física del Estado Sólido*. Editorial Reverte. (1975) 671.

[6]. E. Gurdenali Yukihara. *Devandando a cor e a termoluminescencia do topazio: um estudo dos defectos*. Teses Brasil.2000.

[7]. IAEA. *Neutron Fluence Measurements*. Technical Reports Series Nro. 107. (1970) 146-147.

[8]. K. S. Raju. *Topaz – On Neutron Irradiation*. International Journal of Applied Radiation and Isotopes, 32 (1981) 929-930.

[9]. D. N. Souza, J. Fernandez de Lima, M. Ernesto G. Valerio, J. Marcos Sasaki, Linda V. E. Caldas. *Radiation-Induced charge trapping and recombination process in natural topaz studied by TL, EPR and XRD*. Nuclear Instrument and Methods in Physics Research. B 218 (2004) 123-127.

II. Ciencia de los Materiales

Caracterización de hidrogeles de quitosano-alcohol polivinílico obtenidos por radiación gamma

Wilson Carhuapoma¹ wjcb@hotmail.com, Julio Santiago^{2,3} jsantiago@ipen.gob.pe

¹ Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas, Universidad Nacional Federico Villarreal, Lima-Perú.

² Instituto Peruano de Energía Nuclear, Promoción y Desarrollo Tecnológico. Lima, Perú.

³ Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Av. Venezuela S/N. Lima-Perú.

Resumen

Se han obtenido hidrogeles de quitosano con alcohol polivinílico (PVA) utilizando radiación gamma. Se presenta un análisis preliminar del tipo de interacción entre las cadenas de quitosano y del PVA en estos hidrogeles. El quitosano en solución disminuye rápidamente su peso molecular por efecto de la radiación gamma, mientras que el PVA en solución acuosa forma hidrogeles luego de ser irradiadas a dosis mayores a 5 kGy. Sin embargo, las mezclas de quitosano y PVA forman hidrogeles en los cuales estos polímeros no se degradan significativamente, y forman hidrogeles estables. Presentamos evidencias que sugieren que las cadenas de PVA y quitosano están entrecruzadas covalentemente. Esto se explica en términos de reactividad de los radicales formados por radiación gamma.

1. Introducción

El procesamiento de polímeros por radiación gamma permite producir nuevos materiales con mejores propiedades que los obtenidos por los métodos químicos. La radiación puede producir un acortamiento de la cadena, promover la polimerización, formar copolimerizaciones o generar entrecruzamiento entre las diferentes cadenas [1-4]. El tamaño, forma o estructura química de los polímeros favorece uno de estos fenómenos. Además, los materiales obtenidos de esta manera quedan esterilizados facilitando su aplicación en biomedicina. Aplicaciones potenciales de estos nuevos materiales en biomedicina y biotecnología incluyen tratamientos locales, implantes, dispositivos de liberación controlada de drogas, inmovilización de enzimas y matrices para cultivo celular [3].

Los hidrogeles son materiales poliméricos entrecruzados en forma de red tridimensional, que tienen la capacidad de absorber una gran cantidad de agua formando materiales blandos y elásticos. Se pueden clasificar en dos tipos, en función de la naturaleza de las uniones de la red tridimensional que los constituyen. En los hidrogeles físicos las cadenas entrecruzadas están unidas por interacciones de van der Waals, mientras que en los hidrogeles químicos se encuentran unidas firmemente por enlaces covalentes. Los hidrogeles pueden prepararse por radiación (rayos gamma [5,6], electrones [7],

UV [8]) o con la ayuda de agentes de entrecruzamiento químicos [9]. Los hidrogeles tienen aplicación práctica en agricultura y en biomedicina [10-13].

El quitosano es un biopolímero muy estudiado debido a sus potenciales aplicaciones en diferentes campos de la ciencia y tecnología. Este interés proviene de sus propiedades: biocompatible, biodegradable y buen adsorbente. A esto se le suma su actividad antimicrobiana por la presencia de grupos amino que se encuentran en forma catiónica. Sus propiedades dependen directamente del peso molecular y de su grado de deacetilación. Las aplicaciones del quitosano son muy diversas. En agricultura es usado como regulador de plantas y como preservante de frutos, en medicina como portador de drogas o en el tratamiento de lesiones a la piel [14, 15].

El alcohol polivinílico es un polímero sintético obtenido por hidrólisis ácida o básica del acetato de polivinilo. A pesar de su origen sintético es un polímero biodegradable y biocompatible. Sus propiedades dependen de su peso molecular y de su grado de hidrólisis. El PVA con grado de hidrólisis del 90% es soluble en agua caliente. El PVA es obtenido por hidrólisis del poliactato de vinilo, obtenido a su vez a partir del acetato de vinilo [16]. Este polímero forma fácilmente hidrogeles por métodos físicos y

es muy utilizado en la preparación de biomateriales [17-18].

En un trabajo previo presentamos la preparación de hidrogeles de quitosano-PVA utilizando radiación gamma, cuyos grados de hinchamiento depende de la temperatura, fuerza iónica del medio y de la proporción de quitosano presente en el hidrogel [19]. En este trabajo presentamos la formación de estos hidrogeles en función del peso molecular del quitosano y de la dosis de irradiación al igual que la estabilidad de los mismos frente a soluciones ácidas y en caliente. Igualmente, presentamos evidencias que nos permiten discutir el tipo de interacción intermolecular entre las cadenas poliméricas.

2. Materiales y Métodos

Materiales

El quitosano ha sido preparado a partir de langostinos (*Penaeus vannamei*) y caracterizado siguiendo los procedimientos previamente publicados (M = 356.000 g/mol, DD 82%) [19]. El PVA proviene de Aldrich (M = 100.000 g/mol, grado de hidrólisis 89%). El ácido acético, HCl y NaOH provienen de Merck Peruana y son de grado reactivo. El equipo de radiación gamma utilizado fue un Gammacell 220 Excell con una fuente de Co-60 doblemente encapsulado en acero inoxidable, con una tasa de irradiación de 16 kGy/h.

Degradación del quitosano por radiación gamma

Se preparó una solución de quitosano al 0,12 % en una mezcla de AcOH 0.1M y NaCl 0.2M, en una proporción de 1:2, e inmediatamente se irradió con rayos gamma a diferentes dosis (1, 3, 5, 7, 10 y 15 kGy). Los pesos moleculares del quitosano fueron medidos inmediatamente después de la irradiación por el método de viscosimetría capilar [19]. Degradación del quitosano en medio ácido. Se prepararon varias soluciones de quitosano al 0,12 % en una mezcla de AcOH 0,1M y NaCl 0,2 M (AcOH/NaCl 1:2) y se midió el peso molecular en función del tiempo. Preparación de los hidrogeles: Efecto de la dosis de irradiación. Se prepararon mezclas de quitosano-PVA [19], con un contenido de quitosano de 11,8%, y se irradiaron a 1, 3, 5, 7, 10 y 15 kGy. Para estudiar el efecto de la radiación en la formación de hidrogeles. Estos hidrogeles se caracterizaron por su porcentaje de hinchamiento, el cual se determinó pesando una pequeña muestra del hidrogel seco, tomando este peso como masa a tiempo cero, luego se sumerge en agua destilada y se va

pesando el hidrogel con el agua absorbida en función del tiempo. Se utiliza la siguiente fórmula: $\%H = 100(m_i - m_0)/m_0$, donde %H es el porcentaje de hinchamiento, m_0 es la masa inicial, seca, y m_i es la masa de los hidrogeles con agua en función del tiempo.

Preparación de los hidrogeles: Efecto de la dosis de irradiación

Quitosano, en solución al 1% en HCl 0,1 M, fue degradado por radiación gamma a diferentes dosis (1, 3, 5, 7, 10 y 15 kGy) para disminuir su peso molecular. Inmediatamente fueron mezclados con PVA al 10% de tal manera que la proporción de quitosano en las mezclas fue 4,8, 11,8, 23 y 44,4%. Finalmente fueron irradiados a 10 kGy para conseguir el entrecruzamiento.

3. Resultados y Discusión

Puesto que ya se conocía que tanto el quitosano [20] como el PVA [21] se degradan por efecto de la radiación gamma, era interesante saber porqué se forman hidrogeles en mezclas de quitosano-PVA. La formación de estos hidrogeles y sus propiedades fueron descritas previamente [19]. Decidimos estudiar la degradación de estos polímeros en las condiciones de nuestros experimentos para tener un mejor conocimiento del efecto de la radiación gamma, para luego contrastar estas observaciones con los resultados obtenidos en la formación de los hidrogeles a partir de mezclas de estos polímeros. Además, en la literatura se encuentra información parcialmente contradictoria respecto al efecto de la radiación gamma sobre el alcohol polivinílico. Degradación del quitosano en solución. Estos experimentos se diseñaron de manera a tener el quitosano disuelto en la solución apropiada para la determinación del peso molecular, por viscosimetría inmediatamente después de la irradiación. El peso molecular del quitosano de partida fue relativamente bajo (356.000 g/mol) mientras que el DD fue de 82%. Después de irradiarlo con rayos gamma se observó que los pesos moleculares disminuían dramáticamente (Figura 1). Luego de aplicar sólo 1 kGy el peso molecular disminuyó en un 80%. Las soluciones de quitosano irradiadas con más de 5 kGy ya no presentaban la suficiente viscosidad como para ser medidas por viscosimetría. El peso molecular más bajo que pudo ser medido fue de 90.000 g/mol, obtenido con 5 kGy de irradiación. Puesto que la degradación del quitosano se da tanto por efecto de la radiación gamma como por hidrólisis ácida, en un experimento aparte se midió la contribución a la disminución del peso molecular del quitosano debido al medio

ácido en función del tiempo (Figura 1b). Efectivamente, el peso molecular disminuye pero lentamente.

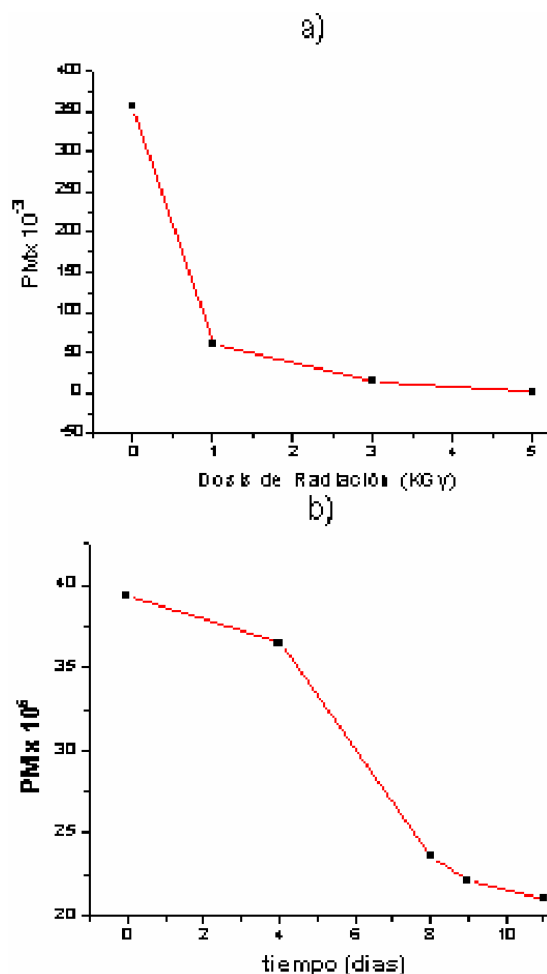


Figura 1. Disminución del peso molecular del quitosano a) por radiación gamma, y b) en medio ácido.

Esto se explica porque la hidrólisis ácida del enlace glucosídico involucra varias etapas en equilibrio. Luego de un día de contacto con la solución ácida el peso molecular del quitosano disminuye solamente en un 8%. Teniendo en cuenta que 1 kGy se obtiene luego de una exposición de aproximadamente 6 minutos, deducimos que la radiación gamma es el factor más importante para la degradación del quitosano.

Se sabe que al estado sólido, la radiación gamma produce la abstracción de un átomo de H. Este radical captura un átomo de hidrógeno de los carbonos C(1) ó C(4) ó C(5) de los fragmentos glucosídicos provocando la escisión de las cadenas y disminuyendo el peso molecular del quitosano [22]. Este proceso es lento y requiere de dosis relativamente altas, por encima de los 30 kGy, para que los cambios sean observables.

En el caso de soluciones, el quitosano se encuentra en su forma protonada, con cargas positivas sobre los grupos amino. En las condiciones del experimento, presencia de H₃O⁺ y agua, el proceso inicial durante la irradiación debe ser la radiólisis del agua por ser la especie más abundante, produciendo radicales H· y OH· según la ecuación (1). Ambos radicales pueden provocar la degradación del quitosano de manera similar al descrito para el estado sólido. Este proceso es mucho más rápido y requiere de dosis bajas debido a la facilidad con que se produce la radiólisis del agua, ecuación 1:



Irradiación del PVA en solución acuosa

Para estos experimentos, se irradió una solución acuosa de PVA al 10% a 0,5, 1, 3, 5, 7 y 15 kGy. A dosis bajas se observó que la viscosidad se incrementaba en función de la dosis de irradiación. A partir de 7 kGy se observó la formación de hidrogeles con grados de gelificación que se incrementan con la dosis de irradiación. Estas observaciones difieren de los reportes encontrados en la literatura, que mencionan la disminución de la viscosidad del PVA en atmósfera inerte y en presencia de oxígeno, sin mencionar la formación parcial de hidrogeles [21]. Sin embargo, también se encuentran reportes que indican que el PVA forma hidrogeles al ser irradiados en forma de películas con absorción previa de agua [23]. Nosotros estamos demostrando que es posible obtener hidrogeles de PVA con radiación gamma partiendo de soluciones acuosas concentradas (10%) mientras que con soluciones diluidas (200 mg.L⁻¹) sólo se obtiene la degradación del PVA [21]. Es probable que la relativa alta concentración de PVA favorezca la interacción entre las cadenas, gracias a los puentes de hidrógeno, haciendo que estén próximas entre ellas. La proximidad de las cadenas de PVA incrementa la probabilidad de reacción entre el radical que se forma en una cadena con el centro sensible de otra cadena, logrando un entrecruzamiento químico.

En otro experimento, se prepararon soluciones acuosas de PVA al 10%, se le añadió 2 mL de solución de HCl 0,1 N y se irradiaron a 0,5, 1, 3, 5, 7 y 10 kGy. Con esto se quería tener las mismas condiciones de acidez en la que se encuentra el PVA cuando se mezcla con el quitosano. En este caso se formaron hidrogeles a partir de 7 kGy con grados de gelificación más bajos que los obtenidos en medio neutro.

Comparando estos dos experimentos, observamos que el PVA tiene menor tendencia a formar hidrogeles en medio ligeramente ácido. Adicionalmente se observó que los hidrogeles formados en medio acuoso neutro son opacos mientras que los obtenidos en medio ácido son transparentes.

Hidrogeles de quitosano –PVA

En el caso de las mezclas de quitosano y PVA se esperaría, según lo observado en los experimentos precedentes, que los procesos de disminución del peso molecular del quitosano y formación de hidrogel de PVA se dieran en forma paralela. En el caso del quitosano, ya se ha mencionado que para dosis mayores de 5 kGy la degradación es tal que la viscosidad de dicha solución es demasiado baja para ser medida con un viscosímetro Ubbelohde. Además este quitosano es completamente soluble en el medio de preparación y en agua. En el caso del PVA, en las condiciones ácidas en las que se mezcla con quitosano, la formación de hidrogeles es limitada, es decir su grado de gelificación es relativamente bajo. Pero contrariamente a nuestras expectativas, se obtuvieron hidrogeles con alto grado de gelificación, mayores a 90% [19].

Si analizamos la situación a 10 kGy, el quitosano debería estar completamente degradado y constituido de cadenas pequeñas y ser completamente soluble. De otro lado, el PVA tendría cierta tendencia a formar hidrogeles. Sin embargo, las mezclas de quitosano-PVA en diferentes proporciones (0, 4,8, 11,8 y 23% de contenido de quitosano) gelificaron todas con 10 kGy de irradiación [19]. Este experimento fue repetido, con la mezcla de 11,8 % de contenido de quitosano, a diferentes dosis de irradiación obteniéndose hidrogeles desde 5 kGy de irradiación. En la figura 2 se muestra el grado de gelificación en función de la dosis de irradiación. Estos hidrogeles presentan porcentajes de gelificación altos, por encima de 80%, y aumentan con la dosis de irradiación. Esto significa que los radicales formados por la radiólisis del agua durante la radiación gamma promueven el entrecruzamiento de las cadenas.

Todos los hidrogeles preparados presentan 600%. Sin embargo, aquellos obtenidos con dosis bajas de irradiación, 5 y 7 kGy, fueron los que absorbieron agua más rápido y en mayor cantidad, pero luego comenzaron a perder masa paulatinamente (Figura 3). Los hidrogeles obtenidos a 10 y 15 kGy alcanzaron lentamente su punto de saturación pero en cambio la pérdida posterior de masa

fue menos importante que en los casos anteriores.

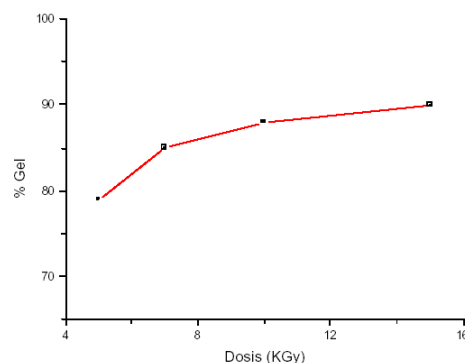


Figura 2. Grado de gelificación de la mezcla quitosano-PVA (contenido de quitosano 11,8%).

El espectro IR de los hidrogeles obtenidos están constituidos de una superposición de los espectros del quitosano y PVA (Figura 4), lo cual significa que ambos polímeros no han sufrido importantes transformaciones durante la irradiación gamma. Sin embargo, las evidencias de que ha habido entrecruzamiento son la textura gelatinosa del material obtenido después de la irradiación y las diferentes propiedades del material obtenido respecto a sus precursores. La insolubilidad mostrada por los hidrogeles en medios ácidos y calientes contrasta con la solubilidad del quitosano en medio ligeramente ácido, y la solubilidad del PVA en solución caliente. Los espectros IR de los hidrogeles obtenidos con otras dosis de radiación gamma son muy similares al mostrado en la Figura 4.

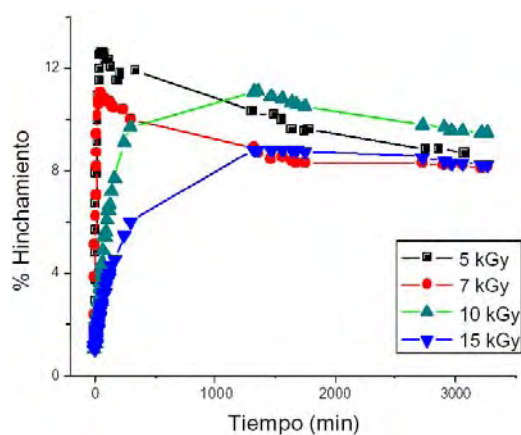


Figura 3. Grado de hinchamiento de los hidrogeles en función de la dosis de irradiación (contenido de quitosano 11,8%)

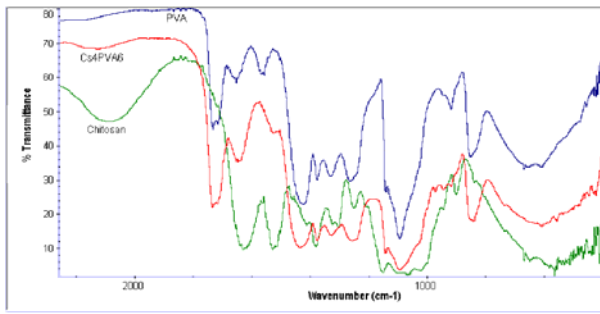


Figura 4. Espectro FT-IR del quitosano, PVA y el hidrogel de quitosano -PVA con un 11.8% de contenido de quitosano (Cs4PVA6).

Los hidrogeles obtenidos con las mezclas de quitosano-PVA presentan propiedades mecánicas diferentes a las presentadas por el hidrogel de PVA puro. Este último es poco flexible y con bajo poder absorbente. En cambio los hidrogeles de las mezclas tienen buena flexibilidad y buen poder absorbente (mayor a 600%). Para explicar estas observaciones necesitamos conocer cómo están interactuando las cadenas de quitosano con las de PVA, y sobre todo si la radiación gamma ha reducido el peso molecular del quitosano y/o del PVA. Existen tres posibilidades de interacción entre las cadenas de quitosano y PVA (figura 5) teniendo en cuenta el efecto de la radiación gamma:

- i) Se obtiene una red tridimensional solamente con las cadenas entrecruzadas de PVA y en su interior se encontrarían enredadas las cadenas de quitosano con peso molecular bajo, Figura 5a.
- ii) La radiación gamma provoca solamente el entrecruzamiento de las cadenas de PVA sin degradar al quitosano, Figura 5b.
- iii) El hidrogel se forma por uniones covalentes entre las cadenas de quitosano y PVA, Figura 5c.

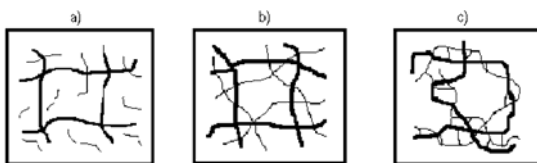


Figura 5. Posibilidades de interacción entre las cadenas del quitosano y PVA (líneas gruesas)

La situación de la figura 5a sería la más plausible teniendo en cuenta el comportamiento observado para el quitosano y el PVA por separado. La pérdida de masa observada luego de llegar al punto de saturación se explicaría con este modelo, ya que el quitosano de bajo PM es soluble en agua, especialmente en medio ácido. Sin embargo, la formación de hidrogeles con

mezclas de quitosano-PVA se da desde dosis bajas, 5 kGy, a la cual el PVA sólo no forma hidrogeles. Este hecho nos indica que el mecanismo de reacción de los radicales formados durante la radiólisis no es igual al que se observa para los sistemas de quitosano y PVA aislados. Por lo tanto la formación de redes tridimensionales solamente a base de cadenas de PVA es puesta en duda, a menos que la presencia de cadenas de quitosano ayude a estabilizar esta red, Figura 5b.

Antes de la irradiación, los grupos funcionales del quitosano interactúan con los del PVA, por medio de puentes de hidrógeno entre los grupos $-NH_2$ y $-OH$ del quitosano con los $-OH$ del PVA, manteniendo cerca ambas cadenas. Cuando se irradia la mezcla en solución, los radicales producen en el PVA la abstracción del H del carbono portador del grupo OH, mientras que en el quitosano se produciría la abstracción del H en los carbonos C(1), C(4) o C(5). Estos radicales podrían unirse entre ellos formando un enlace covalente entre las cadenas. La proximidad de las cadenas haría de que los radicales formados sigan esta vía y no produzcan la degradación del quitosano, obteniéndose la situación ilustrada en la Figura 5c.

Para tener una evidencia adicional de que el quitosano no se degrada por radiación gamma cuando se encuentra mezclado con PVA, degradamos previamente el quitosano por radiación gamma y luego le agregamos una solución de PVA (contenido de quitosano 11,8%) e irradiamos a 10 kGy. En estas condiciones se forman hidrogeles solamente cuando el PM del quitosano es mayor a 200.000 g/mol. El comportamiento de estos hidrogeles durante el hinchamiento es diferente al de los hidrogeles obtenidos sin la degradación previa del quitosano. Estos últimos hidrogeles pierden consistencia sólida cuando llegan a la saturación y luego conforme pasa el tiempo el contenido de agua disminuye. Este comportamiento puede explicarse si consideramos que sólo las cadenas del PVA han entrecruzado y que las cadenas cortas de quitosano, inicialmente enredadas en la red de PVA, van saliendo de esta.

Para obtener más información sobre el estado en el que se encuentra el quitosano luego de la formación de los hidrogeles por radiación gamma, se realizó el hinchamiento de estos hidrogeles en caliente y a pH 2. Si el quitosano se encuentra unido a la red 3D de PVA debería tener tendencia a salir del sistema, sobre todo a pH 2 debido a su solubilidad. Los resultados son ilustrados en las figuras 6. Una muestra de los hidrogeles obtenidos a diferentes dosis de irradiación fue

calentada en agua a 50 °C durante 4 horas, secados a temperatura ambiente y pesada. Se representa el porcentaje de pérdida de masa para cada tipo de hidrogel. Se observa que los hidrogeles obtenidos a bajas dosis de irradiación son los que presentan la mayor pérdida de masa. Esto significa que para estas dosis las cadenas de quitosano no están covalentemente unidas con las cadenas de PVA y de ahí que van saliendo paulatinamente del hidrogel. La salida del quitosano es acelerada por calentamiento. Pero como el quitosano no es soluble en agua, podemos deducir que el quitosano que sale es aquel cuyo peso molecular ha sido drásticamente disminuido por acción de la radiación gamma. Repitiendo este experimento a todas las muestras, se observó que después de un segundo calentamiento la pérdida de masa era mucho menor, inclusive los hidrogeles obtenidos a 10 y 15 kGy ya no mostraron variación de masa (Figura 6a). Esto significa que por efecto de la irradiación, una fracción de quitosano se ha degradado mientras que otra fracción forma hidrogeles estables en los cuales las cadenas de quitosano y PVA se encuentran enlazados covalentemente. No se puede descartar que parte de la masa perdida se deba a la salida del sistema del PVA.

Un comportamiento similar se observa cuando se dejan los hidrogeles en un medio ácido, pH 2. Nuevamente nos percatamos que la mayor pérdida de masa se produce en los hidrogeles obtenidos con baja dosis de irradiación. Esta pérdida es ligeramente mayor en estas condiciones (Figura 6b), lo cual resulta lógico teniendo en cuenta que el quitosano es soluble en este medio. La pérdida de masa se debería no solo a la salida del quitosano de bajo peso molecular sino también a la del quitosano no degradado y que no está covalentemente unido al PVA.

4. Conclusiones

Se ha demostrado que el efecto de la radiación gamma produce una degradación rápida del quitosano en comparación con el tratamiento ácido, llegándose a obtener materiales que son completamente solubles en medio acuoso. Contrariamente a lo reportado en la literatura, se ha obtenido hidrogeles de PVA por radiación gamma en solución acuosa al 10%. Sin embargo, en medio ácido la gelificación es limitada. Estos últimos hidrogeles son transparentes mientras que los obtenidos en medio neutro son opacos. Los hidrogeles de quitosano-PVA obtenidos por radiación gamma se forman a partir de 5 kGy para un contenido de quitosano de 11,8%. Estos hidrogeles son transparentes y pierden masa cuando llegan a

su punto de saturación de absorción de agua. Esta pérdida de masa es mayor en medio ácido, sugiriendo que la pérdida de masa se debe principalmente a la salida de quitosano degradado por efecto de la radiación gamma. Los quitosanos con pesos moleculares por debajo de 200.000 g/mol ya no forman hidrogeles al ser mezclados con PVA e irradiados.

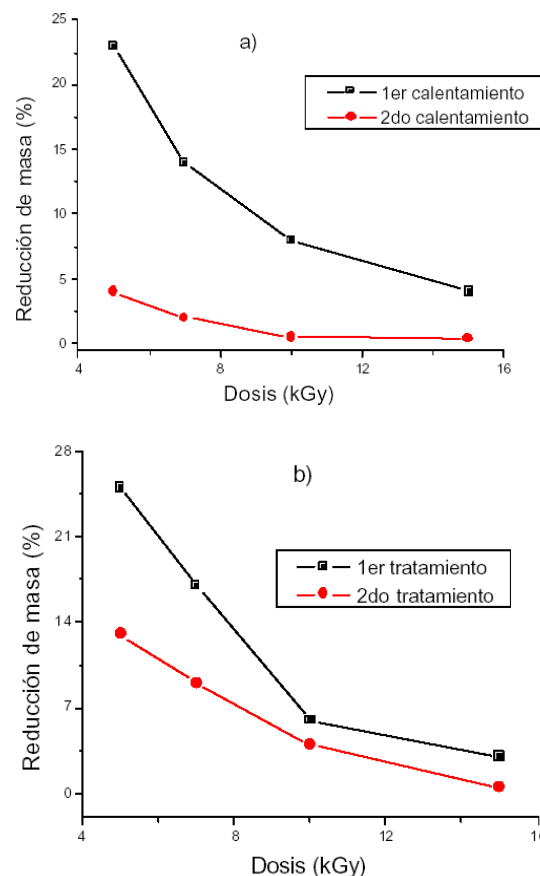


Figura 6. Pérdida de masa de los hidrogeles por contacto con a) agua a 50°C y b) en medio ácido, pH 2.

Se ha reunido evidencias que sugieren que las cadenas de quitosano y PVA se encuentran entrecruzadas covalentemente y que la radiación gamma no produce una degradación importante en las cadenas de quitosano y de PVA. Los radicales generados por la radiólisis del agua formarían radicales en la cadena de PVA y estos, debido a la proximidad con las cadenas del quitosano, formarían enlaces covalentes con estos.

5. Agradecimientos

Al Laboratorio de Radiación Gamma del Instituto Peruano de Energía Nuclear por su gran disponibilidad para irradiar todos nuestros materiales.

6. Referencias

- [1]. Güven, M. Sen, E. Karadag, D. Saraydin "A review on the radiation synthesis of copolymeric hydrogels for adsorption and separation purposes", *Radiation Phys. Chem.*, **56**, 381 (1999).
- [2]. Chapiro en *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Amsterdam, 2004, Elsevier Ltd.
- [3]. Chapiro "Polymer irradiation: past, present and future", *Radiation Phys. Chem.*, **63**, 207 (2002).
- [4]. F. Yoshii in *Radiation processing of polysaccharides*, IAEA-TECDOC 1422, IAEA Viena 2004.
- [5]. M. Széliga, C. Bregni "Hidrogeles Obtenidos por Radiación Gamma como Sistemas de Liberación Sostenida de Flutamida", *Rev. Iberoamer. Polím.*, **2**, 1 (2001).
- [6]. Y. Nho, K. Park "Preparation and properties of PVA/PVP hydrogels containing chitosan by radiation", *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 1787 (2002).
- [7]. D. Meinhold, R. Schweiss, S. Zschoche, A. Janke, A. Baier, F. Simon, H. Dorschner, C. Werner "Hydrogel characteristic of electron-beam-immobilized poly(vinylpyrrolidone) films on poly(ethylene terephthalate) supports", *Langmuir*, **20**, 396 (2004).
- [8]. L. Bourke, M. Al-Khalili, T. Briggs, B. Michniak, J. Kohn, and L. Poole-Warren "A Photo-Crosslinked Poly(vinyl Alcohol) Hydrogel Growth Factor Release Vehicle for Wound Healing Applications ", *AAPS Pharm. Sci.*, **5**, 1 (2003).
- [9]. D. García, J. Escobar, N. Bocourt, N. Bada, D. Zaldívar, I. Katime "Influencia del agente entrecruzante y la composición en hidrogeles de poli(ácido itacónico-ácido metacrílico)", *Rev. Iberoamer. Polím.*, **41**, 93 (2003).
- [10]. Rojas, R. Aguilera, J. Prin, H. Cequea, J. Cumana, E. Rosales, M. Ramírez, *Rev. Iberoamer. Polím.*, **5**, 17 (2004).
- [11]. I. Katime, O. Katime, D. Katime "Los materiales inteligentes de este Milenio: Los hidrogeles macromoleculares". Servicio editorial de la Universidad del País Vasco. Bilbao 2004; V. Sáez, E. Hernáez, L. Sanz., *Rev. Iberoamer. Polím.*, **4**, 21 (2003).
- [12]. Refojo, *Rev. Plásticos Modernos*, **27**, 369 (1987).
- [13]. Kikuchi, T. Okano en "Biorelated Polymers and Gels", Boston, 1998, Academic Press.
- [14]. Q. Li, E. Dunn, E. Grandmaison, M. Goosen en "Applications of Chitin and Chitosan", Lancaster, 1997, Technomic Publishing.
- [15]. Peniche, M. Aguilar, I. Aranaz, A. Mayorga, I. Paños, J. San Román, C. Tapia en "Quitina y Quitosano: Obtención Caracterización y Aplicaciones", Lima, 2004, Fondo Editorial de la PUCP.
- [16]. Finch "Poly(vinyl alcohol): Properties and Applications ", New York, 1973, Wiley.
- [17]. Hassan, N. Peppas "Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freeze/thawing methods" en *Advances in Polymer Science*, Vol. **153**, 37 (2000).
- [18]. Tadic, F. Beckmann, K. Schwarz, M. Epple "A novel method to produce hydroxyapatite objects with interconnecting porosity that avoid sintering", *Biomaterials*, **25**, 3335 (2004).
- [19]. W. Carhuapoma, J. Santiago "Preparación de hidrogeles de quitosano-PVA por radiación gamma", *Rev. Soc. Quím. Perú*, **71**, 185 (2005).
- [20]. L. Hai, T. Bang, N. Nagasawa, F. Yoshii, T. Kume "Radiation depolymerization of chitosan to prepare oligomers", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **208**, 466-470 (2003).
- [21]. S-J. Zhang, H-Q. Yu, X-W. Ge, R-F. Zhu "Optimisation of radiolytic degradation of poly(vinyl alcohol)", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 1995 (2005).
- [22]. R. Yoksan, M. Akashi, M. Miyata, S. Chirachanchai "Optimal g-ray dose and irradiation conditions for producing low-molecular-weight chitosan that retains its chemical structure", *Radiation Res.*, **161**, 471 (2004).
- [23]. M. Katz ,T. Wydeven "Selective Permeability of PVA Membranes. I. Radiation-Crosslinked Membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2935-2946 (1981).

Dye-sensitized solar cells based on nanocrystalline TiO₂ films surface treated with Al³⁺ ions: photovoltage and electron transport studies

Hugo Alarcón¹ halarcon@uni.edu.pe, Gerit Boschloo², Pablo Mendoza³,
José Solís^{1,3} jsolis@ipen.gob.pe, Anders Hagfeldt²

¹ Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, P.O. Box 31-139, Lima, Perú

² Department of Physical Chemistry, Uppsala University, P.O. Box 579, SE-751 23 Uppsala, Sweden

³ Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canada 1470, Lima 41, Perú

Resumen

Recubrimientos de TiO₂ con la superficie modificada con Al³⁺ fue fabricada usando una suspensión de TiO₂ con pequeñas cantidades de nitrato de aluminio o cloruro de aluminio sobre sustratos de vidrio conductores, seguido por un proceso de secado, compresión y sinterizado a 530 °C. Los electrodos obtenidos con recubrimientos de nanopartículas de TiO₂ con menos de 0.3 wt % de óxido de aluminio con respecto al TiO₂ incrementa la eficiencia de la celda solar. Esta cantidad corresponde a una monocapa de óxido de aluminio. Entonces, los iones de aluminio terminan la superficie del TiO₂ en vez de formar una capa de óxido de aluminio. El ión de aluminio en la superficie afecta la celda solar en diferentes formas: el potencial de la banda de conducción se desplaza, el tiempo de vida media del electrón se incrementa, y el transporte del electrón es lento cuando los iones de aluminio están presentes entre las partículas de TiO₂ interconectadas.

Abstract

Nanocrystalline TiO₂ films, surface modified with Al³⁺, were manufactured by depositing a TiO₂ suspension containing small amounts of aluminum nitrate or aluminum chloride onto conducting glass substrates, followed by drying, compression, and finally heating to 530 °C. Electrodes prepared with TiO₂ nanoparticles coated with less than 0.3 wt % aluminum oxide with respect to TiO₂ improved the efficiency of the dye sensitized solar cell. This amount corresponds to less than a monolayer of aluminum oxide. Thus, the Al ions terminate the TiO₂ surface rather than form a distinct aluminum oxide layer. The aluminum ion surface treatment affects the solar cell in different ways: the potential of the conduction band is shifted, the electron lifetime is increased, and the electron transport is slower when aluminum ions are present between interconnected TiO₂ particles.

1. Introduction

The dye-sensitized solar cell (DSC) is an interesting alternative solar cell technology that has been intensively studied since the beginning of the 90s [1-3]. A typical DSC comprises a dye-sensitized porous nanostructured TiO₂ film interpenetrated by a liquid electrolyte containing an iodine/iodide redox couple. Recently, a new method was introduced for preparation of nanostructured TiO₂ films at room temperature [4,5]. A TiO₂ powder film is compressed to form a mechanically stable, electrical conducting, porous nanostructured film. Compressed nanostructured TiO₂ films on conducting plastic and glass substrates have been tested for use in DSC. Efficiencies of 4-5% were obtained under simulated solar light illumination [4,5].

In efficient DSC devices the possible recombination pathways occurring at the TiO₂/dye/electrolyte interface should be minimized, allowing charge collection at the device contacts. It has been reported that the DSC's efficiency can be improved by surface modification of TiO₂ by insulating oxides or high band gap semiconductors that form a blocking layer between the dye sensitizer and the semiconductor oxide [6-9]. The electron injection from the excited state of the dye into the conduction band of the TiO₂ can occur by tunneling through the very thin insulating oxide [10]. The thickness of the insulating oxide must be thin enough to allow the passage of electrons by tunneling, otherwise it will decrease the efficiency of the solar cell. The injected electron may recombine at the solid-liquid interface, either with oxidized dye molecules or with the oxidized redox couple. The insulating oxide

layer can reduce the interfacial recombination. There are several methods to deposit ultrathin insulating oxides, such as Nb₂O₅ and Al₂O₃, onto the TiO₂ nanoporous matrix. Dip-coating in metal alkoxide solution, followed by annealing, has been used in several studies [9,10]. Atomic layer chemical vapor deposition has been used by Goossens et al.[11]. A very simple method is to mix metal salts into the TiO₂ suspension, so that a metal oxide coating is formed upon sintering [8]. The advantage of this method is that the amount of insulating metal oxide can be controlled accurately.

This paper presents the efficiency optimization and optoelectrical characterization of dye-sensitized solar cells based on TiO₂ coated with aluminum oxide. Homogeneous aqueous mixtures of TiO₂ powder and different amounts of aluminum chloride or aluminum nitrate were prepared. These mixtures were spread out, allowed to dry, compressed, and finally annealed to oxidize the aluminum salt. The influence of the amount of aluminum oxide deposited on TiO₂ on the solar cell performance, charge transport, and charge recombination was investigated. It is demonstrated that the amount of aluminum oxide affects the energetics and the kinetics of the dye-sensitized solar cell, and thereby its power conversion efficiency. Best results are obtained with aluminum oxide coatings that correspond to much less than monolayer coverage.

2. Experimental Section

2.1 Pressed Films

Nanostructured TiO₂ films coated with aluminum oxide were prepared by the following method. Different amounts of AlCl₃ or Al(NO₃)₃ were added to an aqueous solution of TiO₂ powder (Degussa P25) to obtain between 0.1 and 3.6 wt % of aluminum oxide in the resulting film. In addition, pure TiO₂ films were prepared as a reference (blank). The suspensions were stirred with a magnetic stirrer for 2 min and agitated ultrasonically for 30 min. The resulting suspension was applied onto a conducting glass substrate (SnO₂: F-coated glass, resistance 8 Ω/square) by doctor blading, using adhesive tape as a frame and spacer. After deposition, the water was allowed to evaporate at room temperature for 2 h. The dry powder film was put between two planar steel press plates and a pressure of 600 kg cm⁻² was applied by using a hydraulic press [4,5]. The working electrode was annealed in air at 530 °C for 30 min. The mean thickness of the obtained films was

around 20 μm, as measured by profilometry (Dektak 3, Veeco Instruments).

The amount of aluminum oxide in the mixture was calculated by assuming that the aluminum salt completely oxidizes during annealing. For example, 12 g of TiO₂ was mixed with 0.05 g of Al(NO₃)₃ and 18 g of water (Milli-Q), resulting in 0.012 g of Al₂O₃, which is 0.1 wt % with respect to TiO₂. Using the density of Al₂O₃ (3.97 g/cm³), the volume of Al₂O₃ is calculated to be 3 × 10⁻⁹ m³ for this preparation. As the BET average of P25 (TiO₂) is about 55 m²/g, the thickness of the aluminum oxide layer is therefore estimated to be as low as 5 × 10⁻¹² m. The coating can therefore not be considered as a complete aluminum oxide shell, but should be seen as a partial surface modification of TiO₂. Using the density of surface titanium atoms of the anatase crystal (T_{is} ~5.5 × 10¹⁴ cm⁻²) an Al/T_{is} ratio or “monolayer coverage” of about 0.04 is calculated for the 0.1 wt % aluminum oxide preparation. The calculated coverage for the different sample preparations is shown in Table 1. About 2.6 wt % of aluminum oxide would be required to obtain a complete monolayer, while 22 wt % is required to obtain a 1 nm thick layer of Al₂O₃ on the TiO₂ nanoparticles.

Table 1: Calculated Monolayer Coverage for Different Aluminum-Modified TiO₂ Preparations and Comparison of the Added and Measured Amount of Aluminum by Neutron Activation Analysis^a

wt % of aluminum oxide	Al/T _{is}	Al wt % added	Al wt % measured
0.1	0.04	0.052	0.061
0.6	0.23	0.312	0.380
3.6	1.40	1.872	1.253
0.0	0.00	0.000	0.000

^a Aluminum was added in the form of Al(NO₃)₃.

Surface morphologies were studied by scanning electron microscopy (SEM) using a LEO 1530. An X-ray diffraction study of the samples did not reveal any peaks of crystalline aluminum oxide for the different films. The aluminum oxide coating could be amorphous, or simply too thin to give a significant signal.

The amount of aluminum in the samples was determined by using *k*₀ based neutron activation analysis [12]. The nanostructured oxide film was scratched from the substrate and weighed (50 mg or 70 mg) and put in polyethylene bags. Sodium pellet (500 μg; 15 mm diameter and 2 mm height) was used as standard. These samples were put together inside polyethylene capsules. The irradiations were carried out for 10 min in the RP-10

reactor of the Instituto Peruano de Energia Nuclear at a thermal flux of $0.5 \times 10^{12} \text{ ncm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ with use of a pneumatic system. After adequate decay times, the induced radioactivity of the samples and the sodium standard was measured by high-resolution γ -spectrometry with a HP Ge detector, and a source-detector distance of 160 mm [13]. The detector resolution was 1.9 keV for the 1408 keV ^{152}Eu peak. Spectra were acquired with a Canberra GC multichannel analyzer and evaluated with DB Gamma V5.0 software. Elemental concentrations were determined by the k_0 method, using the Högdahl convention [14]. The measured weight percentage of aluminum for films obtained with different amounts of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ added to the TiO_2 suspension is shown in Table 1. A good correlation is observed between the amount of aluminum added and measured in the analyzed samples.

2.2 Solar Cell Preparation

The electrodes were dye sensitized by submerging the substrate with the deposited film for 12 h in a dye bath consisting of 0.5 mM *cis*-bis(isothiocyanato)bis-(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II) bistetrabutylammonium(N719) dye in ethanol. The excess of dye was removed by rinsing the surface of the electrode with ethanol.

The counter electrode was platinized by applying a drop of 5 mM dry H_2PtCl_6 in 2 propanol onto a conducting glass substrate and annealing it in air at 380 °C for 10 min. To fill the cell with the electrolyte a 1 mm hole was drilled in the counter electrode plate. The solar cell was assembled by sandwiching the working and counter electrode using a 60 μm thick thermoplastic frame (Surlyn 1601, Dupont) that melts at around 120 °C. The cell was filled with the electrolyte (0.1 M LiI, 0.6 M tetrabutylammonium iodide, 0.1 M I₂, and 0.5 M 4-*tert* butylpyridine in acetonitrile) and the hole was sealed with Surlyn and a cover glass. Silver paint was put on the electrodes to enhance electrical contact with the external circuit. The active area was either 1.5 (Figures 3 and 4) or 0.785 cm² (Figures 5-7). At least three solar cells were produced at every aluminum salt concentration. The reproducibility was good.

Incident photon-to-current conversion efficiency (IPCE) represents the ratio of the current of the photogenerated electrons to the photon flux irradiating the system. The IPCE was recorded with use of a computerized setup consisting of a xenon arc lamp (300 W Cermax, ILC Technology), a 1/8 m monochromator (CVI Digikröm CM 110), a

Keithley 2400 source/meter, and a Newport 1830-C power meter with 818-UV detector head.

The current-voltage (*I-V*) characteristic of the solar cells was monitored and recorded with use of a computerized Keithley 2400 source meter. Sunlight was simulated with a sulfur lamp (Lightdrive 1000 from Fusion Lightning). The calibration versus AM 1.5 was made with a pyranometer (Kipp & Zonen) as described in ref 4. The light intensity during the experiments was 1000 W m⁻².

The light source for the electron transport, lifetime, and accumulation studies was a diode laser with variable power and modulation control (Coherent LabLaser, 10 mW, λ 635 nm). The beam was expanded to obtain homogeneous illumination of the solar cell. For intensity-modulated photocurrent spectroscopy (IMPS) a sinus modulation with an intensity of about 1% of the total light output was added. The modulated photocurrent was measured by connecting the solar cell to a lock-in amplifier (Stanford Research Systems SR830) via a current amplifier (Stanford Research Systems SR570). Time constants were obtained using a nonlinear least-squares fitting procedure. Photocurrent transients were recorded on a 16-bit resolution data acquisition board (National Instruments). The current was integrated numerically to obtain the charge. The charge recorded in the absence of laser excitation was subtracted to correct for the offset of the instrument. A voltage decaycharge extraction method, similar to that developed by Duffy et al., [15] was used to investigate the relation between charge and potential in the solar cells. The cell was illuminated for 5 s under open-circuit conditions, whereafter the voltage was left to decay for a certain period in the dark (*td*). Finally, the cell was short-circuited and the current was measured, from which the extracted charge (*Q*) was calculated by integration. A series of measurements was done with *td* values ranging from 0 to 20 s with a 0.5 s interval.

3. Results

Figure 1 shows a SEM image of a compressed aluminum oxide coated TiO_2 film (3.6 wt % aluminum oxide) on $\text{SnO}_2\text{:F}$ coated glass. In comparison with an uncoated TiO_2 film (not shown) we observe no specific differences, indicating that the morphology remains unperturbed upon aluminum oxide coating. Similar SEM pictures were obtained for the other aluminum oxide concentrations (0.1% and 0.6%).

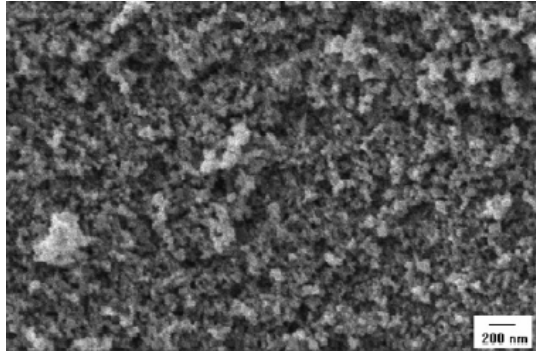


Figure 1. SEM micrograph of a compressed aluminum oxide (3.6 wt. %) modified TiO_2 film.

Figure 2a shows the IPCE as a function of illumination wavelength for cells obtained by using different amounts of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ added to the TiO_2 suspension. The film with 0.1 wt % of aluminum oxide shows a maximum IPCE of 0.80 at 550 nm. Higher amounts of aluminum oxide in the film decreased the photoresponse. The film prepared with 0.6 wt % of aluminum oxide has an IPCE of 0.75 at 550 nm whereas the film with 3.6 wt % of aluminum oxide has an IPCE of only 0.35 at the same wavelength. The 0.1 wt % aluminum oxide film has a relatively higher photoresponse for wavelengths longer than 600 nm.

The coloration of all solar cells was approximately equal. Dye-desorption experiments confirmed that the amount of aluminum oxide did not affect the amount of adsorbed dye significantly.

To study the effect of the anion, AlCl_3 instead of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ salt was added to the TiO_2 suspension. The corresponding IPCE spectra are shown in Figure 2b. Both aluminum salts give a similar behavior in the IPCE values, with the 0.1 wt % aluminum oxide solar cells giving the highest photoresponse. The aluminum nitrate precursor gives better IPCE values than aluminum chloride. In Figure 2c the IPCE spectra for cells with an optimized amount of aluminum oxide (0.1 wt %) and for a blank are compared. It is clearly observed that the measured photocurrent increases with the aluminum oxide treatment. The current-voltage curves for dye-sensitized solar cells based on TiO_2 with and without 0.1 wt % aluminum oxide using AlCl_3 or $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ are shown in Figure 3. Solar cells with aluminum nitrate additive in the TiO_2 suspension (0.1 wt % aluminum oxide) show the best performance under solar illumination, giving an improvement in current as well as in voltage with respect to the blank.

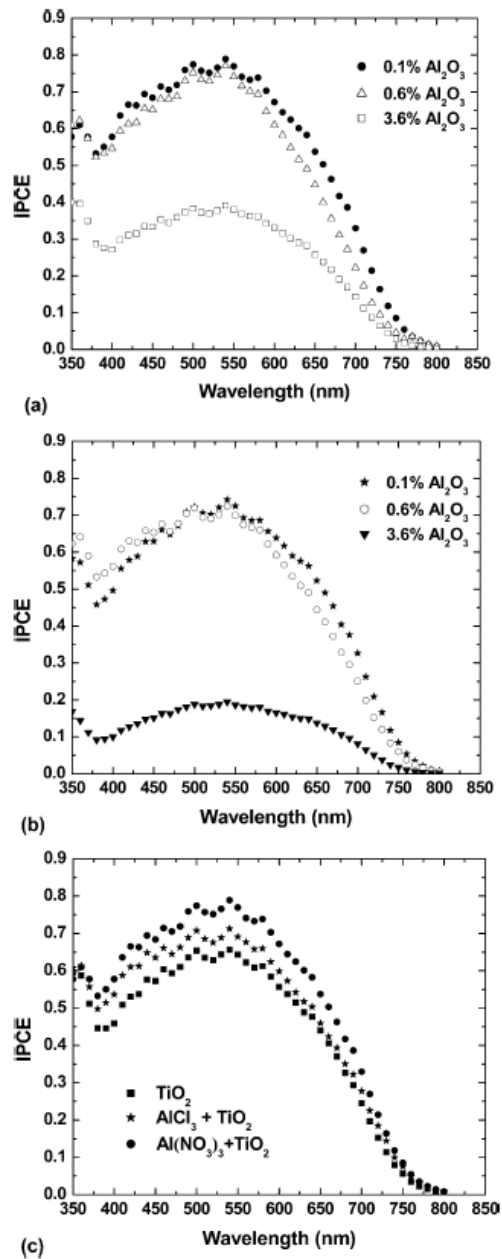


Figure 2. IPCE spectra for samples prepared by adding different amounts of (a) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ to the TiO_2 suspension, by adding different amounts of (b) AlCl_3 to the TiO_2 suspension. (c) IPCE spectra for the solar cells prepared by adding aluminum salts to the TiO_2 suspension (0.1 wt % aluminum oxide). The photoresponse of an unmodified TiO_2 is also shown as reference.

Figure 4 shows the short circuit current, I_{sc} , open circuit voltage, V_{oc} , fill factor, FF, and overall efficiency, η , for solar cells with different amounts of aluminum oxide, obtained by adding AlCl_3 or $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ to the TiO_2 suspension.

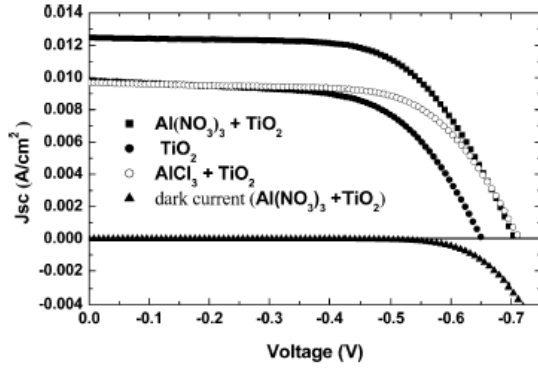


Figure 3. Current-voltage curves of solar cells obtained using pure TiO_2 and by adding $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ or AlCl_3 to the TiO_2 suspension (0.1 wt % of aluminum oxide). The dark current of the $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ treated TiO_2 film is also shown. The light intensity during the experiments was 1000 W m^{-2} .

The efficiency and the short circuit current show similar trends, i.e., an increase for the cell with a concentration of 0.1 wt % aluminum oxide and a decrease for the cells with concentrations of 0.6 and 3.6 wt %, respectively (Figure 4a). The short circuit photocurrent has a maximum value for cells with 0.1 wt % of aluminum oxide. For cells with higher amount of aluminum oxide the I_{sc} decreases strongly (Figure 4b). The open circuit voltage, V_{oc} , as well as the fill factor, FF, changes less dramatically as a function of the aluminum oxide content in the films. The V_{oc} varies between -0.60 and -0.73 V, whereas the FF changes between 0.56 and 0.63 (Figure 4c,d). The efficiencies of solar cells with pure TiO_2 and TiO_2 modified with 0.1 wt % of aluminum oxide obtained by adding AlCl_3 or $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ are 3.9%, 4.5%, and 5.6%, respectively. Since $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ gives a better solar cell performance than AlCl_3 , more detailed experiments were carried out on solar cells prepared with the former salt. Figure 5 shows the results of the combined voltage decay-charge extraction experiments. In Figure 5a the extracted charge (Q) is shown as a function of voltage. The 0.1 wt % aluminum oxide solar cell shows a larger amount of charge at a certain voltage compared to the other cells. At a potential of -0.47 V, the charge is around $100 \mu\text{C cm}^{-2}$ (the area corresponds to the projected electrode area), which corresponds to a concentration of about 6 electrons per TiO_2 particle. For this calculation, it is assumed that the nanoparticles are spherical with a diameter of 25 nm, and that the porosity in the film is 57% [5], so that the number of TiO_2 particles in the film is calculated to be $1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

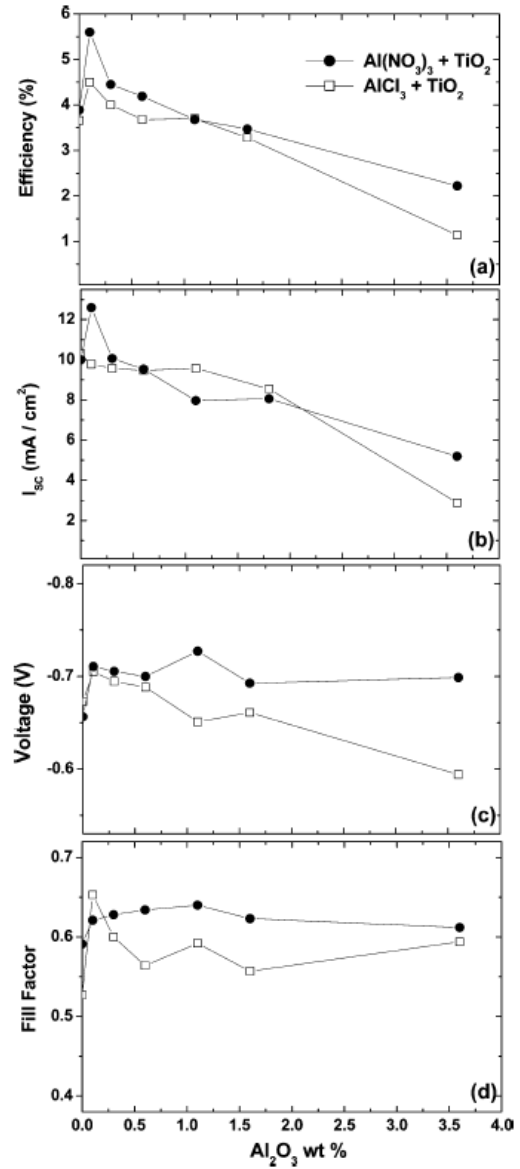


Figure 4. (a) Efficiency, (b) short circuit current, (c) open circuit voltage, and (d) fill factor for solar cells prepared with different amounts of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (●) or AlCl_3 (□) to TiO_2 . The light intensity during the experiments was 1000 W m^{-2} .

When the charge extraction data are combined with the time delay, the lifetime of the electron (τ_e) can be calculated as follows [16]:

$$\tau_e = Q(t) \left(\frac{dQ(t)}{dt} \right)^{-1} \quad (1)$$

A (pseudo) first-order recombination reaction for the electrons is assumed in this equation. As the voltage decay takes place in the dark, the resulting lifetime is that of electrons in the dark, which may be longer than that under illumination. Figure 5b shows the lifetime of the electrons as a function of the potential of the dye-sensitized solar cell. The lifetime is

in general quite long (>0.7 s). Aluminum oxide coverage results in longer electron lifetimes at potentials between -0.4 and -0.55 V.

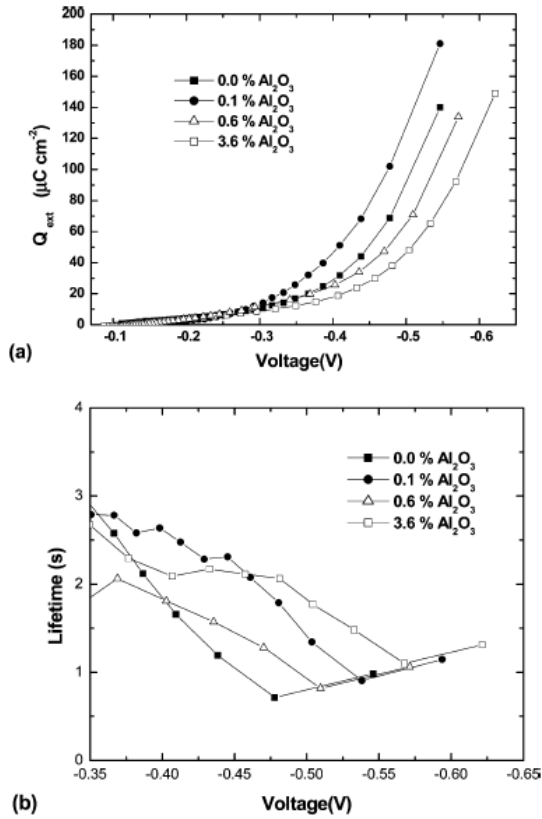


Figure 5. (a) Extracted charge as a function of voltage. (b) Electron lifetime as a function of voltage. The solar cells are prepared with different amounts of Al(NO₃)₃.

Electron transport in the aluminum oxide modified TiO₂ solar cells was studied by using intensity-modulated photocurrent spectroscopy (IMPS). The time constants (τ_{IMPS}) that are found are interpreted as transport times, which is a reasonable approximation if the transport time is much smaller than the electron lifetime [17]. Figure 6a shows τ_{IMPS} as a function of light intensity. The electron transport becomes more rapid with increasing light intensity, as has been observed in previous studies [18-20]. The electron transport times are nearly identical for samples without aluminum oxide and with 0.1 wt % aluminum oxide, but increase significantly for samples with more aluminum oxide. The slopes of the curves in the double logarithmic plot are very similar (ca. -0.92).

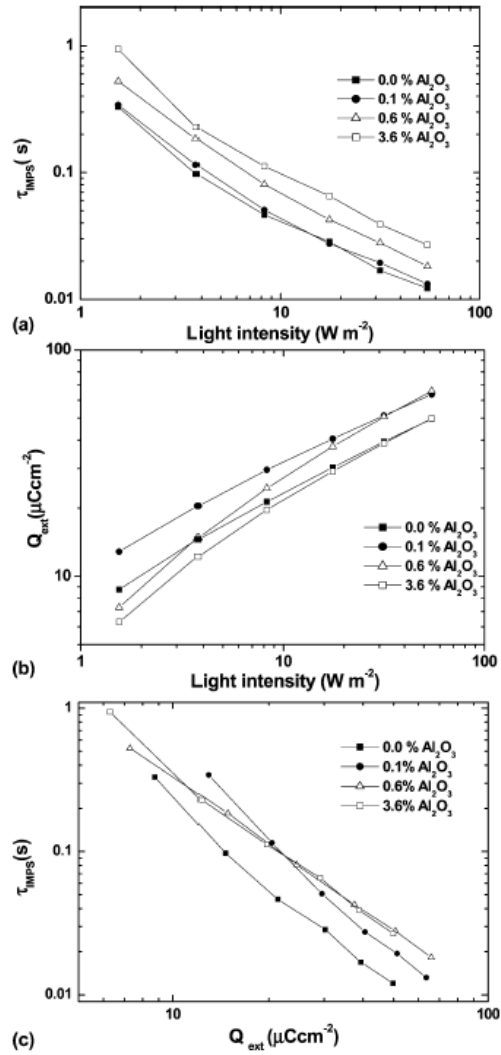


Figure 6. (a) Electron transport time as a function of light intensity, (b) extracted charge as a function of monochromatic light intensity, and (c) electron transport time as a function of extracted charge from the solar cell. The solar cells are prepared with different amounts of Al(NO₃)₃.

The transport time of electrons in the nanostructured TiO₂ film is related to the electron concentration in the film. The amount of accumulated electrons was therefore determined by using photocurrent transients. Figure 6b shows the extracted charge under short-circuit conditions as a function of light intensity. The general trend is that the charge in the nanostructured TiO₂ increases with light intensity. The slope in the double logarithmic plot is about 0.43 for all cells. The extracted charge from the solar cell with 0.1 wt % of aluminum oxide is systematically higher than that of the solar cell without aluminum oxide.

Figure 6c shows the electron transport time as a function of the extracted charge. Electron transport becomes faster when more charge is accumulated. Interestingly, all the solar cells treated with aluminum oxide have increased

electron transport times compared to the blank.

4. Discussion

Aluminum salt treatment of TiO₂ affects the solar cell performance in different ways, depending mostly on concentration but to a small extent also on the anion used. Al(NO₃)₃ is preferred over AlCl₃, as it gives better overall solar cell efficiency. In the following we will only discuss results obtained for Al(NO₃)₃. From the concentration dependence of the solar cell efficiency we observed an optimum for very small amounts of aluminum oxide, whereas a decrease in efficiency is observed using higher concentrations. The optimum concentration, 0.1 wt % of aluminum oxide, is so low that it is insufficient to cover the TiO₂ surface completely. It corresponds to only ~4% of full monolayer coverage.

In the following we will rationalize our findings by discussing the effects of the aluminum oxide treatment in terms of band edge movements (energetics), variations in loss reactions, and transport properties (kinetics).

4.1 Effects on Photovoltage

The open-circuit photovoltage (V_{OC}) of the solar cell is given by the difference of the quasi-Fermi level of the electrons in the metal oxide and the potential of the counter electrode, which is equal to the redox potential of the electrolyte. The quasi-Fermi level depends on the accumulated charge in the semiconductor and will approach the conduction band edge when the concentration of conduction band electrons is high. The potential of the conduction band edge (V_{CB}) depends in general on the surface charge of the metal oxide. Since Al₂O₃ is a more basic oxide than TiO₂, we can expect a negative shift of V_{CB}, in the case of aluminum oxide surface modification [10].

The following relation is valid:

$$V_{OC} = V_{CB} - \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{n_C}{N_C} \right) \quad (2)$$

where kT is the thermal energy, e is the elementary charge, n_C is the concentration of electrons in the conduction band, and N_C is the effective density of states in the conduction band. Note that both V_{OC} and V_{CB} are given here with respect to the redox potential of the electrolyte and have negative values.

In Figure 5a open-circuit potentials of aluminum oxide modified TiO₂ solar cells are correlated with the charge present in the nanostructured metal oxide film. This gives a

clear indication of shifts of V_{CB} as a function of the aluminum oxide concentration. For 0.6% and 3.6% aluminum oxide V_{CB} is shifted in the negative direction compared to the blank as was expected from the basic nature of aluminum oxide. There is, however, a surprising positive shift of V_{CB} for 0.1% aluminum oxide compared to the standard TiO₂ film. Adsorption of aluminum ions will result in a more positive charge at the TiO₂ electrolyte interface and a positive shift of V_{CB}. During heat treatment, however, one would expect a conversion to aluminum oxide, giving a negative shift instead. Apparently, some of the ion adsorption effect is maintained after the heat treatment.

Considering the positive shift of V_{CB} for the 0.1% aluminum oxide solar cell one might expect a decrease in V_{OC} with respect to the blank in the current-voltage characterization (Figures 3 and 4). This is, however, not the case. From Figure 4 it follows that V_{OC} is slightly more negative for the 0.1% solar cell than for the blank. The reason must be a higher n_C due to either a better injection of electrons into the metal oxide from the excited dye or suppression of loss reactions. An investigation of the injection process was beyond the scope of this work. Regarding loss reactions, Figure 5b shows measurements of the lifetime of electrons in the oxide film as a function of voltage. It is clearly observed that the aluminum oxide treatments have a beneficial effect, giving generally higher electron lifetimes. In particular, we note that the lifetime of the electrons is improved at the working point of the solar cell, which is at about -0.43 V as obtained from Figure 3. As the aluminum oxide content appears to be too small to form a blocking layer, specific suppression of recombination centers by the aluminum ions seems the most likely explanation for this effect.

The negative shift of V_{CB} of the 0.6 and 3.6 wt % aluminum oxide solar cells that follows from Figure 5a is translated into a more negative V_{OC} in the current-voltage curves compared to the blank for the 0.6% cell but not for the 3.6% cell. A possible cause is a reduced electron injection in the 3.6% cell, as will be discussed in more detail below.

4.2 Effects on Photocurrent

The overall photocurrent can besides being measured in a solar simulator also be calculated by multiplying the IPCE values with the number of photons at a given wavelength under AM 1.5 solar conditions and integrating over the entire spectrum. In our analysis of the effect of aluminum ion surface treatment on the photocurrent we

therefore use IPCE data for the discussion. The IPCE values can be rationalized by the following relationship [21]:

$$IPCE(\lambda) = LHE(\lambda) \times \phi_{inj} \times \eta_c \quad (3)$$

where $LHE(\lambda)$ is the light harvesting efficiency, ϕ_{inj} is the quantum yield of electron injection from excited dye molecules into the semiconductor conduction band, and η_c is the efficiency of collecting the injected charge at the back contact.

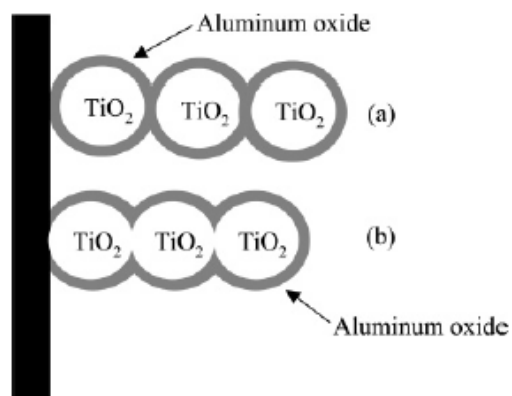
Differences in LHE are not expected to be significant in the presented experiments since nanostructured films of equal thickness were used and since the aluminum modification did not affect dye uptake. In Figure 2c an increase of the IPCE values upon aluminum oxide treatment (0.1%) is observed. This can be explained by an improved injection efficiency since there appears to be a positive shift of the V_{CB} by the aluminum ion treatment, Figure 5a, resulting in an improved overlap of excited dye orbitals with conduction band acceptor levels. Furthermore, Figure 5b shows that the aluminum oxide treatment results in longer electron lifetimes, indicating a reduction of loss reactions and a probable increase of the charge collection efficiency.

Comparing the IPCE values as a function of aluminum oxide concentration we note a large decrease in IPCE for the 3.6 wt % sample, see Figure 2a. This is most likely caused by a decrease in the injection efficiency for the thicker aluminum oxide layer. A careful examination of parts a and b of Figure 2 shows a blue shift of the IPCE spectra for the 0.6% aluminum oxide concentration with respect to the 0.1% samples. This finding seems to confirm the shifts of V_{CB} as discussed above. A negative shift of V_{CB} can lead to a decrease in injection efficiency when the dye is excited with lower energy photons. A similar effect was discussed in detail by Boschloo et al.[22], who observed a negative shift of V_{CB} upon addition of 4-*tert*butylpyridine to the electrolyte.

The transport of electrons in the nanostructured TiO_2 electrode is affected by the aluminum oxide modification, see Figure 6. The general trends are similar in the investigated solar cells: The transport time decreases and the accumulated charge in the nanostructured electrode increases with increasing light intensity. It should be noted that a certain light intensity results in different fluxes of photoinjected electrons and short-circuit photocurrents, depending on the amount of aluminum oxide present. For a proper

comparison of electron transport in the aluminum oxide modified TiO_2 films, it is therefore convenient to relate the electron transport times to the amount of accumulated charge present in the nanostructured film. This relation is shown in Figure 6c. The effect of the aluminum oxide can be clearly observed in this figure: addition of aluminum oxide increases τ_{IMPS} . A possible explanation is that aluminum ions will be present at the grain boundaries between TiO_2 particles. This may result in the formation of a barrier for electron transport, as is indicated in Scheme 1a.

Scheme 1: Schematic Representation of Aluminum Oxide Coated TiO_2 Nanoporous Films^a



^a Note that the coating is not continuous in our study: (a) prepared from a suspension of TiO_2 particles and dissolved $Al(NO_3)_3$ followed by compression and sintering; (b) coating is made on a compressed TiO_2 film.

To test this hypothesis, an additional series of solar cells was made. A comparison was made between cells where (1) the $Al(NO_3)_3$ was mixed with a suspension of TiO_2 particles followed by pressing and sintering as before and (2) a pressed and sintered TiO_2 film was treated with a precise amount of $Al(NO_3)_3$ in ethanol, corresponding to 0.1wt % aluminum oxide as in the first experiment, followed by another heat treatment. The latter treatment avoids the presence of aluminum atoms at grain boundaries between the TiO_2 particles, as shown schematically in Scheme 1b.

The results of transport and charge extraction measurements of this comparison are shown in Figure 7. No significant differences in τ_{IMPS} were found as a function of light intensity (Figure 7a). There are, however, more electrons accumulated under short-circuit conditions in the solar cell where the TiO_2 and $Al(NO_3)_3$ were mixed (Figure 7b).

From the plot of τ_{IMPS} vs extracted charge (Figure 7c) it follows that the electron transport is unaffected by the aftertreatment of the nanoporous TiO_2 film with aluminum nitrate, whereas mixing of the aluminum salt with the TiO_2 suspension leads to a reduction of the electron transport speed. Considering the very small amounts of aluminum ions used in these experiments the results should be interpreted with care, but they seem to confirm our hypothesis that aluminum ions present between TiO_2 particles reduce the electron transport speed due to formation of an energy barrier.

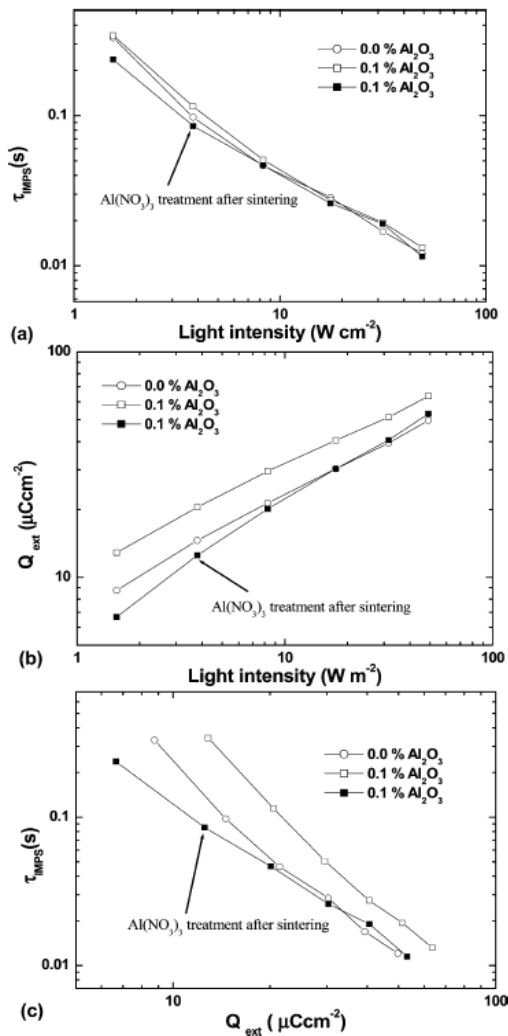


Figure 7. Comparison between solar cells: (1) prepared from a suspension of TiO_2 particles and dissolved $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ followed by compression and sintering, with 0.0 wt % of aluminum oxide (\circ) or 0.1 wt % of aluminum oxide (\square), (2) a coating of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ is made on a compressed TiO_2 film, followed by heating, corresponding to 0.1 wt % of aluminum oxide (\blacksquare). (a) Electron transport time as a function of light intensity, (b) extracted charge as a function of light intensity, and (c) electron transport time as a function of extracted charge from the solar cell.

The relatively slow and light-intensity dependent electron transport in nanostructured TiO_2 electrodes is most often explained by using a trapping/detrapping model [18–20]. Traps are localized states with energies below the conduction band edge and located either in the bulk of the semiconductor material or at the semiconductor/electrolyte interface. Electrons can be captured (trapping) and released after some time by thermal excitation (detrapping). The power-law dependence of the electron transport time and the extracted charge on light intensity can be explained by assuming a trap distribution that increases exponentially toward the conduction band [19,20]. The slope of the trap distribution can be determined from the double logarithmic plots of τ_{IMPS} and extracted charge vs light intensity (Figure 6a,b). It follows from this figure that this slope does not change significantly with aluminum oxide coverage. This may be an indication that traps are not located at the semiconductor/electrolyte interface where aluminum ion treatment is expected to have a large effect. It also appears that the aluminum salt treatment does not create a large amount of additional trap states, as the charge in the film remains quite similar (Figure 6b).

4.3 Comparison with Other Studies

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, as well as $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, were used by Kay and Grätzel [18] to surface-modify TiO_2 in a similar way as in this study. A reasonable result was obtained with a coverage corresponding to 0.05 nm of Al_2O_3 , giving higher V_{OC} but lower I_{SC} than the blank, and a slight reduction in overall efficiency. This coverage would be equivalent to 1.0 wt % of Al_2O_3 in our study, and a comparison shows that their result is in accordance with the trends that we find.

In the work of Palomares et al. [10] aluminum oxide surface-modification of TiO_2 was achieved by hydrolysis of an aluminum alkoxy precursor. The Al_2O_3 coating thickness was estimated to be 0.9 nm from HRTEM and XPS studies. This is about 5 times thicker than the estimated thickness in our 3.6 wt % preparation. V_{OC} , I_{SC} , and overall efficiency were found to be improved with respect to the blank, a situation that we only found in the 0.1 wt % preparation in our study. Although the preparation methods differ, it is surprising to see that the coating thickness dependence would be so different. The fact that Palomares et al. did not observe a decrease in the porosity after the coating procedure may suggest that their coating is thinner than reported. They found that the aluminum oxide coating retards the

interfacial recombination between electrons in the TiO₂ and oxidized dye molecules. Similarly, we have shown that the recombination between electrons and triiodide is slowed down upon aluminum ion surface modification.

5. Summary and Concluding Remarks

Dye-sensitized TiO₂ solar cells prepared by using the compression method and surface modified with aluminum ions can have a significantly improved solar cell efficiency compared to unmodified TiO₂ films. The best performance was obtained with titanium dioxide films modified with 0.1 wt % of aluminum oxide, using aluminum nitrate. Higher concentrations of aluminum oxide reduced the solar cell performance. At this concentration the density of aluminum atoms at the oxide surface corresponds to only ~4% of the surface density of titanium atoms.

The effects of aluminum ion treatment are shifts of the potential of the conduction band, improvement of the electron lifetime, and slower electron transport when the aluminum oxide coating is located between interconnected TiO₂ particles. As no additional trap states were induced by the aluminum ion treatment, the reduced transport is attributed to formation of energy barriers at the grain boundaries between TiO₂ particles.

6. Acknowledgment

H.A. wants to thank the International Science Program in the Chemical Sciences at Uppsala University for a scholarship. The Swedish Energy Agency, the Swedish Foundation for Strategic Environmental Research (MISTRA), and PSO project 3629 (Denmark) are gratefully acknowledged for financial support.

7. References

- [1] O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, 353, 737.
- [2] Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 49.
- [3] Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 269.
- [4] Lindström, H.; Holmberg, A.; Magnusson, E.; Lindquist, S.-E.; Malmqvist, L.; Hagfeldt, A. *Nano Lett.* **2001**, 1, 97.
- [5] Lindström, H.; Holmberg, A.; Magnusson, E.; Malmqvist, L.; Hagfeldt, A. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2001**, 145, 107.
- [6] Tennakone, K.; Kottegoda, I. R. M.; De Silva, L. A. A.; Perera, V. P. S. *Semicond. Sci. Technol.* **1999**, 14, 975.
- [7] Kumara, G. R. R. A.; Tennakone, K.; Perera, V. P. S.; Konno, A.; Kaneko, S.; Okuya, M. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2001**, 34, 868.
- [8] Kay, A.; Grätzel, M. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 2930.
- [9] Zaban, A.; Chen, S. G.; Cappel, S.; Gregg, B. A. *Chem. Commun.* **2000**, 2231.
- [10] Palomares E.; Clifford, J. N.; Haque, S. A.; Luz, T.; Durrant, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 475.
- [11] Nanu, M.; Schoonman, J.; Goossens, A. *Adv. Mater.* **2004**, 16 (5), 453.
- [12] De Corte, F. Habilitation Thesis, Ghent University, Faculty of Sciences, Belgium, 1987.
- [13] Montoya, E. H.; Cohen, I. M.; Mendoza, P.; Torres, B.; Bedregal, P. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1999**, 240, 475.
- [14] Högdahl In *Radiochemical Methods of Analysis*: IAEA: Vienna. 1965; Vol. 1, p 23.
- [15] Duffy, N. W.; Peter, L. M.; Rajapakse, R. M. G.; Wijayantha, K. G. U. *Electrochem. Commun.* **2000**, 2, 658.
- [16] Boschloo, G.; Hagfeldt A. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 12093-12098.
- [17] van de Lagemaat, J.; Park, N.-G.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 2044.
- [18] Dloczik, L.; Ieperuma, O.; Lauermaun, I.; Peter, L.; Ponomarev, E.; Redmond, G.; Shaw, N.; Uhlendorf, I. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 10281.
- [19] van de Lagemaat, J.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 4292.
- [20] Fisher, A. C.; Peter, L. M.; Ponomarev, E. A.; Walker, A. B.; Wijayantha, K. G. U. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 949.
- [21] Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Muller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Gratzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6382.
- [22] Boschloo, G.; Lindström, H.; Magnusson, E.; Holmberg, A.; Hagfeldt, A. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2002**, 148, 11.

La radiación gamma en el mejoramiento de las propiedades físicas de compuestos polímero-madera

Javier Gago¹ jgago@ipen.gob.pe, Alcides López¹ alopez@ipen.gob.pe, Moisés Acevedo² macevedo@lamolina.edu.pe, Juan Rodríguez¹ jrodriguez@ipen.gob.pe

¹ Departamento de Física, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Lima 41, Perú

² Facultad de Ciencias Forestales, Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima 12, Perú

Resumen

En nuestro medio existen muchas variedades de maderas que son poco apreciadas, porque poseen características desventajosas como son, la resistencia a las termitas, a la humedad, la poca dureza, entre otras. Esto hace que su costo sea bajo. El presente trabajo está orientado a mejorar las propiedades indicadas mediante la infiltración y la polimerización de compuestos madera-polímero, proceso que es asistido mediante irradiación gamma. El establecimiento de los parámetros óptimos para la polimerización (aspecto técnico económico) a fin de disminuir la absorción de agua ha sido una de las principales evaluaciones realizadas sistemáticamente en 3 tipos de madera sumamente comunes: Catahua, Mohena y Capirona. La mejora de sus propiedades, además de proporcionar un eficiente esterilizado en su interior que garantiza una alta protección contra agentes biológicos e incrementando sustancialmente el valor agregado dando como consecuencia que se incentive el uso de estas materias primas.

Abstract

In the Peruvian natural forest there are several kind of woods, some of those are not of commercial interest, because have not resistance at termites and wet, are too soft, or can not be well finished, in the others. The present work is devoted to improvement of the physical properties of wood, such as hardness, traction, wet resistance, etc., by means of the generation of a composite wood-polymers cured by using gamma irradiation. The main objective is to establish the main parameters for the polymerization process (economic technical aspect) that decrease the amount of water absorption, in consequence the volumetric variation of Catahua, Mohena and Capirona woods. Gamma irradiation also provides good protection against the biological agents. In consequence, these woods increase its intrinsic and economic values.

1. Introducción

Uno de los problemas, de una parte, de nuestros recursos naturales forestales, es que no poseen cualidades atractivas para su comercialización y consumo. El mejoramiento de las propiedades físicas y químicas es un desafío permanente para hacer del producto un material competitivo. En el caso de la madera, que es un recurso abundante y renovable, alguna de ellas, no es aprovechada adecuadamente, por sus propiedades físicas inadecuadas, tienen bajo costos o desinterés por parte de la industria. El presente estudio propone una solución al problema de la madera de bajo interés comercial, haciendo modificaciones en su estructura interna por medio de la formación de compuestos polímero-madera, mediante la aplicación de tecnologías avanzadas como es el uso de la radiación gamma en la iniciación de la reacción de polimerización de los monómeros impregnados en la estructura porosa de la madera. La radiación gamma actúa a temperatura ambiente y es capaz de inducir diversos tipos de reacciones de forma simultánea como la polimerización del monómero y la copolimerización de monómeros como injerto con la celulosa de la

madera. Adicionalmente, a las propiedades de polimerización, la radiación gamma esteriliza la madera completa, dando como consecuencia un producto con una alta resistencia a la podredumbre, nacimiento de hongos u otras materias orgánicas en su interior, cualidad que supera enormemente cualquier otra técnica de preservación de este material [1, 2].

2. La polimerización por radiación

La iniciación de un proceso de polimerización en cadena puede ser inducida por calor, por agentes químicos (iniciadores) o por radiación (ultravioleta o rayos δ). La iniciación por calor o radiación proporciona la homólisis del enlace doble del monómero, resultando en un mecanismo de reacción vía radicales libres [1]; mientras que la iniciación química, se consigue con sustancias que pueden provocar tanto la homólisis como la heterólisis del enlace doble. Por tanto, la polimerización puede transcurrir a través de radicales libres por vía catiónica o por vía aniónica.

Las principales características del proceso de polimerización por irradiación gamma son las siguientes:

- La iniciación y mantenimiento de la formación de radicales libres puede hacerse a temperatura ambiente y la desaparición instantánea de esta producción se hace por simple interrupción de la irradiación.
- La polimerización es homogénea tanto en la superficie como en el interior de la madera gracias al poder penetrante de los rayos gamma a una dosis de irradiación comprendido entre 20 y 40 kGy, dosis que además hace despreciable la degradación del compuesto celulósico de la madera [3, 4].
- La ausencia de iniciadores químicos dentro del monómero presenta doble ventaja: siendo una la ausencia de impurezas provenientes de los productos de la descomposición de los iniciadores y la otra es dar la posibilidad de reutilizar el sobrante del monómero después de la impregnación.

3. Procedimiento experimental

Para la presente investigación se uso el equipo Gammacell 220 con fuente de Co-60, actividad entre 2.4 y 24 kCi del Instituto Peruano de Energía Nuclear. Los monómeros y polímeros empleados han sido los siguientes:

- **Metacrilato de Metilo** (Merck Schuchardt OHG Germany) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$.
- **Estireno** (Vinilbenceno, Feniletileno) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$.
- **Resina Poliéster insaturado**. Se obtiene por condensación de etilenglicol con anhídrido ftálico y anhídrido maleico. Estos poliésteres se disuelven con estireno para usarse como resina de reticulación.

Las pruebas de dureza han sido realizadas haciendo uso de la Prensa de Ensayos Mecánicos Tinius Olsen del Laboratorio de Tecnología de la Madera de la Facultad de Ciencias Forestales de la Universidad Nacional Agraria La Molina.

Las muestras para el análisis morfológico por microscopía de bajo aumento han sido preparadas en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Facultad de Ciencias de la UNI.

Los estudios se han realizado con tres tipos de madera de nuestra amazonía: Catahua, Mohena y Capirona, las muestras fueron cortadas como paralelepípedos de 45*45*10mm para los ensayos de absorción. La serie 1 de muestras han sido impregnadas con Metacrilato de Metilo y la serie 2 con una mezcla de Estireno con Resina. Para el proceso de impregnación del polímero se ha diseñado y construido un dispositivo que se detalla en la Figura 1 y cuya vista fotográfica se puede apreciar en la Figura 2, previo al mencionado proceso se inicia con la selección del tipo de madera, el corte,

pesado, acotado y colocación de las muestras en el sistema de impregnación.

Para el proceso de impregnación, que se detalla a continuación, se han tomado en cuenta recomendaciones técnicas apropiadas [2,5] y son explicadas con ayuda de la Fig. 1.

3.1 Procedimiento de impregnación

1. Colocación de las muestras de madera en la cámara.
2. Llenado del matraz con el monómero seleccionado.
3. Cerrado de la Válvula 1 (V1).
4. Apertura de las Válvulas 2 y 3. (V2 y V3).
5. Encendido de la bomba de vacío hasta alcanzar 80 mm de Hg, por 1 h.
6. Cerrado de las válvulas 2 y 3 y apagado de la bomba de vacío.
7. Apertura de la válvula 1. Se observa el desplazamiento del monómero por los ductos.
8. Se observa que el monómero fluye al recipiente y se deja impregnar la madera por una hora.
9. Se saca la madera y se seca con papel absorbente.
10. Pesado inmediato, envoltura con papel aluminio y luego en una envoltura de plástico hasta sellarlo.

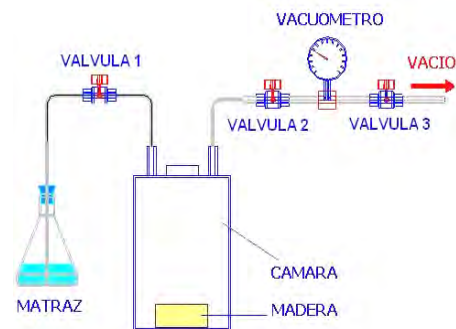


Figura 1. Representación esquemática del sistema de impregnación de la madera con el polímero.

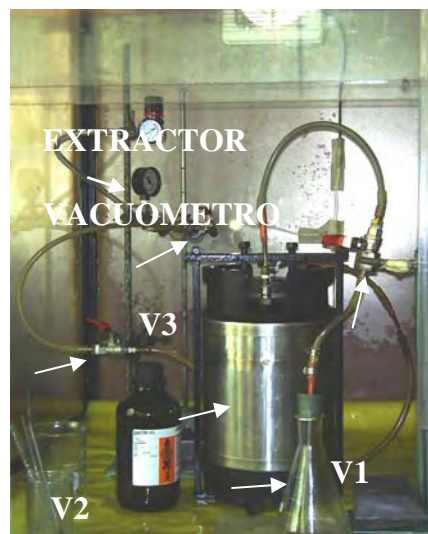


Figura 2. Fotografía del sistema de impregnación madera-polímero.

Para llevar a cabo el proceso de irradiación, las muestras impregnadas se colocan en el irradiador Gammacell con los parámetros de dosis y tiempo establecidos para iniciar y mantener el proceso de polimerización. Posteriormente se toma las medidas de peso de las muestras y se llevan a cabo las demás pruebas (ensayo mecánico, absorción de agua, etc.).

4. Resultados

4.1 Determinación de la dosis óptima de irradiación para la polimerización

Con la finalidad de determinar la dosis adecuada de irradiación, se ha llevado a cabo un proceso de optimización para la polimerización de los monómeros, realizándose las pruebas a dosis de 10, 20, 30, 60 y 100 kGy a un volumen de 5 ml de metacrilato contenidos en tubos de ensayo, tal como se puede apreciar en la Figura 3.

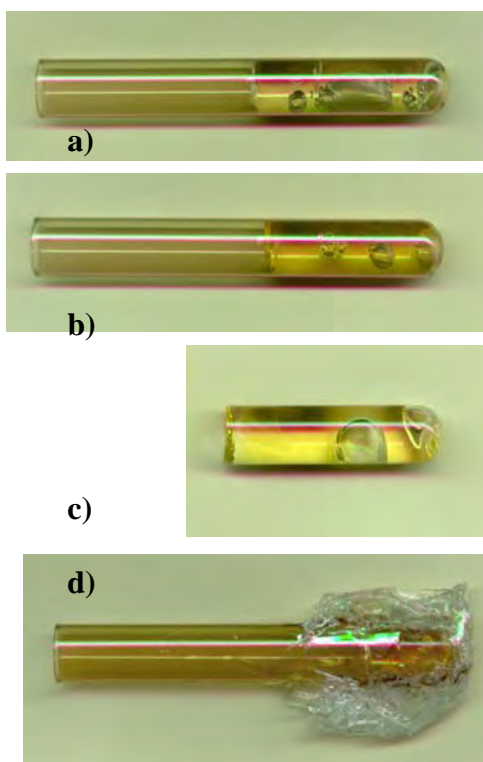


Figura 3. Monómero Metacrilato contenido en tubos de ensayo sometidos a diferentes dosis y mostrando los efectos de polimerización por irradiación. a) 20 kGy, b) 30 kGy c) 60 kGy y d) 100 kGy.

Los resultados de este proceso de polimerización fueron los siguientes:

Para la dosis de 10 kGy el monómero resultó ligeramente viscoso y sin

posibilidades de uso, mientras que a 20 y 30 kGy el monómero solidificó pero mostrando a la vez algunas burbujas en el interior, cuando fueron irradiadas a 60 kGy el polímero fracturó el tubo e incrementó el tamaño de las burbujas en el interior, mientras que a una dosis de 100 kGy el polímero se expande rompiendo el tubo de vidrio y filtrándose bruscamente formando laminas, tal como se puede apreciar en la Figura 3. Estos resultados están de acuerdo con los reportados por R. Ramiere y E. Silva y colaboradores [2, 4]. El principal resultado de esta prueba ha sido la obtención de la dosis óptima para el proceso de polimerización.

4.2 Estudio de la variación del peso y del volumen

A continuación se describen las series de muestras preparadas y el análisis en peso y volumen realizadas en el presente estudio.

Serie 1. Muestras impregnadas con Metacrilato de Metilo e irradiadas con una dosis de 20 kGy.

Serie 2. Muestra Impregnada con una mezcla de Estireno y Poliéster en proporciones iguales e irradiadas con una dosis de 20 kGy.

Tabla 1. Variación del volumen y peso de las muestras de la Serie 1 y Serie 2.

	Peso (g)	Variación (%)	
		Δ Volumen	Δ Peso
		Mohena	12.98
Catahua	9.78	2.00	46.53
Capirona	15.84	2.61	25.77

	Peso (g)	Variación (%)	
		Δ Volumen	Δ Peso
		Mohena	12.98
Catahua	9.78	3.49	29.13
Capirona	15.84	4.57	27.14

Los resultados experimentales muestran las variaciones en volumen y peso indicadas en la Tabla 1, en donde se observa el aumento del peso de la madera tratada con el monómero polimerizado en el interior, después de haber sido irradiado con rayos gamma. Al medir la variación volumétrica de las muestras se ha notado que el cambio dimensional es mayor en las direcciones

radial y tangencial de la madera, mientras que en la dirección longitudinal este cambio es poco perceptible, resultado que está en concordancia con lo reportado en la literatura especializada [6]. También se ha observado que durante el proceso de solidificación, el metacrilato es el polímero que ofrece menor incremento de volumen que la obtenida en la mezcla del Estireno-Poliéster.

4.3 Estudio de la absorción de H₂O

En las siguientes graficas se muestran las variaciones de la cantidad de agua absorbida por las muestras de madera en dos situaciones, la primera cuando estas no han sido impregnadas con monómero alguno y la segunda cuando las muestras han sido impregnadas y polimerizadas a diferentes dosis de radiación. Las maderas estudiadas en esta investigación son: Capirona, Mohena y Catahua. Las muestras, sin irradiar y luego de ser irradiadas han sido sumergidos en agua a 100°C y se han medido el peso cada media hora, tal como lo estipula el procedimiento que está descrito en la Norma ASTM N° 570-95 [7], el valor representativo es el valor obtenido a las dos horas. El cálculo de la cantidad de agua absorbida se determinó por la siguiente relación [7]:

$$H_2O(\%) = \frac{H_2O(g)}{W_{madera\ sec a} (g)} \times 100 \quad \dots\dots(1)$$

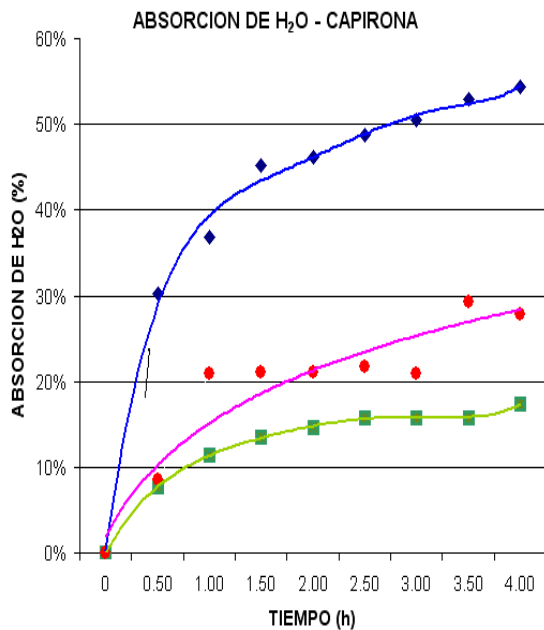


Figura 4. Absorción del H₂O por la madera Capirona. La línea azul es madera natural, la línea roja con Metacrilato y la línea verde con Estireno-Poliéster.

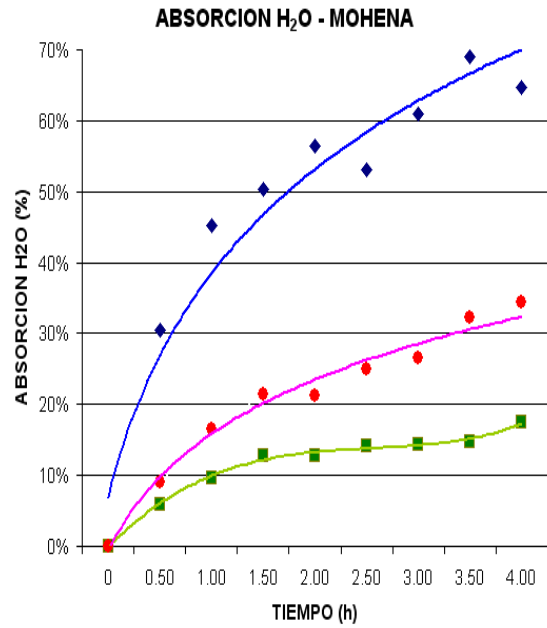


Figura 5. Absorción del H₂O por la madera Mohena. La línea azul es madera natural, la línea roja con Metacrilato y la línea verde con Estireno-Poliéster.

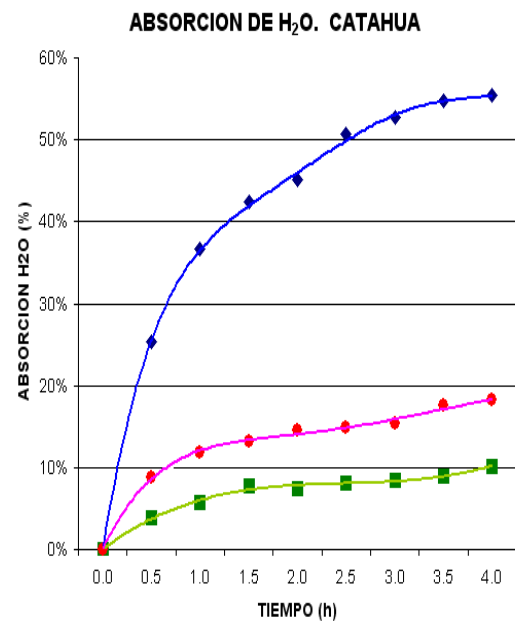


Figura 6. Absorción del H₂O por la madera Catahua. La línea azul es madera natural, la línea roja con Metacrilato y la línea verde con Estireno-Poliéster.

En las Figuras 4, 5 y 6 se observa el efecto del polímero impregnado en la madera con respecto a las muestras sin impregnar, se aprecia que la polimerización disminuye la absorción relativa de agua, mas del 50 % para el metacrilato y mas del 60 % para la mezcla Estireno-Poliéster, ambos polímeros

irradiados con 20 kGy.

4.4 Estudio de la dureza

En este análisis se mide la dureza de las maderas en forma natural (sin impregnación), luego irradiándolos a 20 kGy y finalmente impregnándolos con los polímeros y polimerizados con radiación gamma, estas mediciones se hicieron aplicando el Método Janka, que viene a ser una variante del Método de dureza Brinell.

Tabla 2. Mediciones de Dureza en diferentes condiciones y en las direcciones transversal, radial y tangencial, a) Catahua, b) Mohena y c) Capirona.

Catahua	Dureza (MPa)		
	Trans	Rad	Tang
Natural	15.42	12.85	15.18
Natural Irradiada	12.15	9.34	11.91
Metacrilato / 20 kGy	67.74	15.18	14.01
Estir. Poliést./20 kGy	34.10	9.58	12.15

a)

Mohena	Dureza (MPa)		
	Trans	Rad	Tang
Natural	15.88	11.68	15.18
Natural Irradiada	16.82	10.51	12.85
Metacrilato / 20 kGy	37.37	68.90	72.41
Estir. Poliést./20 kGy	68.90	22.19	22.19

b)

Capirona	Dureza (MPa)		
	Trans	Rad	Tang
Natural	57.81	41.81	47.88
Natural Irradiada	56.06	42.04	44.38

c)

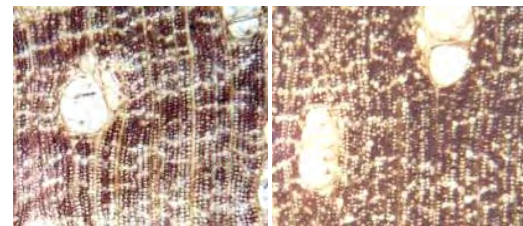
Las medidas geométricas de las muestras para este ensayo fueron de 50*50*150 mm, las mediciones fueron practicadas en forma transversal, radial y tangencial, cuyos resultados se muestran en la tabla 2. Los valores observados muestran una clara tendencia a la disminución de la dureza transversal, radial y tangencial debido al efecto de la radiación gamma en la madera sin modificaciones (no impregnadas), tal como se esperaba se acuerdo a las referencias consultadas [1]. Cuando las maderas han sido impregnadas y polimerizadas mediante la radiación gamma no se ve una tendencia específica general, en el caso de la Catahua, se ve que el mejor resultado se obtiene con el metacrilato en la dirección transversal, en la

Mohena la dureza en la dirección transversal es baja para el metacrilato mientras que usando la mezcla Estireno Poliéster la mayor dureza se obtiene en dirección transversal.

4.5 Análisis por microscopía de luz

Las imágenes han sido obtenidas con un microscopio óptico de baja magnificación, para tal efecto las muestras fueron preparadas haciendo un corte transversal tanto a las maderas en forma natural (fotos del lado izquierdo) como en las maderas impregnadas con la mezcla Estireno-poliéster e irradiadas a 20 kGy (fotos del lado derecho) tal como pueden verse en la Figura 7.

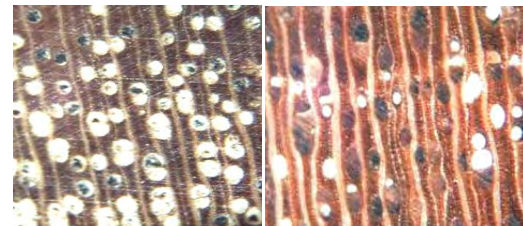
El principal cambio observado en las muestras es la variación de la coloración debido a la impregnación, ya que los polímeros son transparentes y pueden además disolver la resina de la madera, la penetración del polímero en los capilares se hacen imperceptibles al microscopio de luz.



CATAHUA



MOHENA



CAPIRONA

0.5 mm

Figura 7. Imágenes de las maderas. El lado izquierdo corresponde a las muestras naturales sin irradiar y al lado derecho cuando han sido impregnadas e irradiadas.

5. Conclusiones

La presente investigación ha permitido obtener los parámetros optimizados del proceso de polimerización con el metacrilato asistidos con radiación gamma, siendo el

valor mas adecuado la dosis de 20 kGy. El incremento del volumen de la madera luego de impregnado y polimerizado pueden explicar el deterioro o el escaso incremento de la dureza en algunas direcciones de las maderas, lo cual podría deberse a deterioro estructural de la madera por efecto del aumento de volumen del polímero dentro de los capilares del mismo, cada madera revela sus propias características al respecto, por otro lado el decremento de la dureza de la madera natural luego de ser irradiada se explica por la fotólisis experimentada por la celulosa ante la radiación gamma. Los estudios de la absorción de agua muestran un efecto positivo luego de la impregnación y polimerización, habiéndose obtenido mejoras sustanciales en la impermeabilidad de la madera, siendo la mezcla estireno poliéster la mas efectiva.

La utilidad del presente trabajo radica en haber logrado incrementar sustancialmente propiedades físicas importantes para las maderas de poca acogida, mejorando su estabilidad geométrica en el tiempo mediante el secado forzado y la impregnación y polimerización de un agente endurecedor que mejora no solo el acabado si no también la dureza, dando con ello un significativo valor agregado a un producto de baja cotización.

Entre las posibles aplicaciones se podría mencionar por ejemplo, la restauración y preservación de obras de arte en madera, el endurecimiento de maderas para uso estructural o la preservación de maderas usadas bajo fuertes condiciones atmosféricas y de humedad.

6. Agradecimientos

Se agradece la colaboración de los Drs. Julio Santiago, José Solís y Justo Rojas por las fructíferas discusiones. A los Ingenieros Marco Linares, Jhonny Vargas y Mónica Vivanco por su apoyo en las actividades de irradiación. Al Bach. Wilson Carhuapoma y al Sr. Wilfredo Pumahucre por proveer las muestras. Asimismo, se agradece el apoyo del Laboratorio de Microscopía Electrónica de la facultad de Ciencias de la UNI.

7. Bibliografía

- [1] T. Czvikovsky. *Wood-Plastic Combination by Monomer Impregnation And Radiation Polymerization*. Atomic Energy Review v. 6 (1968) 3-99.
- [2] R. Ramiere. (Ponencia) *Seminario: Tratamientos de Conservación del Patrimonio por Irradiación Gamma*. Lima- Perú, 2004.
- [3] D. Clegg and A. Collyer, *Irradiation effects on polymers*. Crown House. Linton Road, Barking, Essex IG11 8JU, UK: Elsevier Science (1991).
- [4] A. Fernandez Fernandez, B. Brichard, and F. Berghmans. *Irradiation facilities at sck-cen for radiation tolerance assessment of space materials*. SCK-CEN, Belgian Nuclear Research Centre, Boeretang 2000, B-2400 Mol, Belgium
- [5] E. Silva, L. G. Dos Santos, V. Dos Santos. *Obtención De Madera Plastificada Mediante Empleo de Radiación Gamma*. UFPE Recife – Brasil.
- [6] D. Askeland, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Ed. Paraninfo, España. (2002) 561.
- [7] ASTM, *Standard Test Method for Water Absorption of Plastics*. ASTM D 570 – 95.

Morphology tailored SnO₂ thin films by spray gel process

Clemente Luyo¹, Luis Reyes¹, José Solís^{1,2}, Juan Rodríguez^{1,2}, Walter Estrada^{1,2}, Ismael Fábregas³, Robert Candal³

¹ Universidad Nacional de Ingeniería. Facultad de Ciencias, Casilla 31-139, Lima, Perú

² Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, San Borja, Lima 41, Perú

³ INQUIMAE-DQIAQF, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria Pabellón 2, C1428EHA Buenos Aires, Argentina

Abstract

Nanostructured tin oxide films were prepared by depositing different sols using spray pyrolysis in a novel technique, the so-called spray-gel process. SnO₂ sols were obtained from tin alkoxide Sn(t-OAm)₄ or tin tetrachloride (SnCl₄ 5H₂O) precursors and stabilized with ammonia or tetra-ethyl ammonium hydroxide (TEA-OH) as peptizers. Xerogels from the different sols were obtained by solvent evaporation under controlled humidity. The Relative Gelling Volumes (RGV) strongly depend on the type of precursor. Xerogels obtained from inorganic salts gelled faster, while, as determined by TGA, occluding a significant amount of volatile compounds. Infrared spectroscopic analysis was performed on raw and annealed xerogels (500 °C, 1h). Annealing removes ammonia or alkyl ammonium hydroxide, increasing the number of Sn-O-Sn bonds. SnO₂ films were prepared by spraying the sols for 60 min onto glass and alumina substrates at 130°C for 60 min. The films obtained from both precursors were amorphous or had a very small grain size, and crystallized after annealing at 400°C and 500°C in air for 2 h. XRD analysis showed the presence of the cassiterite structure and line broadening indicated polycrystalline material with a grain size in the nanometer range. SEM demonstrated a strong dependence of the film morphology on the RGV of the sols. Films obtained from Sn(t-OAm)₄ present a highly textured morphology based on fiber-shape bridges, whereas the films obtained from SnCl₄ 5H₂O have a smoother surface formed by “O-ring” shaped domains. The performance of the films in gas sensor devices was tested. The conductance response for ethanol was of the same order of magnitude for the three kinds of films. The response of the highly textured films was more stable with shorter response times.

1. Introduction

Tin dioxide-based films have found various applications, the most important being for gas sensors [1], catalysts [2], transparent conductive electrodes [3], etc. The microstructure of the films plays an important role in the physico-chemical properties of the material. In the particular case of gas sensors, a chemical species adsorbed on the semiconductor surface yields an electrical signal that is transduced through the microstructure of the sintered film, producing a conductance change. Grain contacts, as well as the grain size in the oxide semiconductor microstructure, constitute key features for the transducer function [1a, 1b, 4]. The surface-to-bulk ratio for a nanocrystalline material is much larger than for a material with coarse grains [5], which may result in an improvement of the system performance [6]. Besides, it was recently reported that the sensing activity of films depends on several factors such as the crystallite shape, microscopic structure, crystallographic orientation of crystallite planes and inter-

crystallite necks (see [7] and references therein).

A number of methods have been developed to synthesize nanocrystalline SnO₂ films; of these, the sol-gel [8] and spray pyrolysis [9] techniques have been extensively employed due to their low cost and simplicity. Even though nanocrystalline films have been obtained by spray pyrolysis or sol gel techniques, their surface morphologies were not very rough. A new method, known as the spray-gel process, that results when both the spray pyrolysis and the sol-gel techniques are carefully combined, has been used to modify the film's morphology by controlling the precursors and deposition conditions [10]. The process consists basically of producing an aerosol from a sol, which is subsequently sprayed onto a hot substrate, where the film grows.

The synthesis of films by techniques that use diluted solutions or a suspension containing the precursors, involves the elimination of a considerable amount of solvent. Such is the

case with sol-gel, spray-pyrolysis or spray-gel methods. This situation has unwanted environmental consequences if the solvent is an organic compound (typically an alcohol) or, in the case of spray-pyrolysis, if important amounts of hydrochloric or nitric acids are released to the atmosphere. The use of aqueous-based sols, such as those utilized in the present work, mitigates the consequences of solvent evaporation because water is environmentally benign and, perhaps even more relevant, is cheaper than alcohol.

In this work, we have used this route to tailor the morphology of nanocrystalline SnO_2 films using the spray-gel technique. We describe the effect of the composition of the sols on the sol-gel transition and the characteristics of the xerogels and films. The ethanol sensing ability of sensor devices prepared with the different sols is also presented.

2. Experimental

2.1 Synthesis of SnO_2 sols

Three different SnO_2 sols were prepared by the precipitation-peptization method. $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ was used as Sn(IV) precursor for the sols named I and T, while tin tetra tert-amyloxiide ($\text{Sn}(\text{t-OAm})_4$) was used as precursor for sol A. Ammonia was used as basic catalyst for the hydrolysis of the SnO_2 precursors. Tetraethyl ammonium hydroxide (TEA-OH Aldrich) was used as peptizer for sol T.

To prepare sol I, 7 g of $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba, pa), sufficient to yield a 2% SnO_2 final suspension was dissolved in 100 mL of water (MilliQ) (solution 1). 5 mL concentrated ammonia (Merck, pa) were added to 100 mL of water pre-heated to 60 °C (solution 2). Solution 1 was added rapidly to solution 2 under strong stirring. A white precipitate was formed in less than 5 min. The suspension was stirred for 30 minutes at 60 °C, after which it was allowed to cool to room temperature and centrifuged to separate the precipitate from the supernatant liquid. The solid was dispersed in pure water using an ultrasonic bath and re-centrifuged. This washing procedure was repeated twice to reduce the amount of ammonium chloride remaining in the solid. After the last wash, the SnO_2 was dispersed in 100 mL of water and the pH adjusted to 9 with a 5 M NH_3 solution. Finally, the suspension was placed in an ultrasonic bath for 60 minutes during which a stable SnO_2 sol was obtained.

The synthesis of sols A and T were similar, but $\text{Sn}(\text{t-OAm})_4$ was used instead of

$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ for sol A, and 5% TEA-OH (Aldrich) solution was used to prepare the final dispersion and to adjust the pH to 9.0 (sol T, only). $\text{Sn}(\text{t-OAm})_4$ was synthesized in the laboratory from anhydrous SnCl_4 , by exchanging Cl for tert-amyloxiide under an inert atmosphere. In this case, ethylenediamine was used to neutralize HCl [11]. Sol A was prepared by dispersing a heptane 0.4 M solution of $\text{Sn}(\text{t-OAm})_4$ into water alkalized to pH 8 with ammonia. The white precipitate was separated by centrifugation and washed twice with pure water. A stable sol was obtained by adjusting the pH to 9.0.

2.2 SnO_2 xerogels

SnO_2 xerogels were prepared by drying a suitable amount of the above-mentioned sols at 33% relative humidity (over $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ saturated solution, 25 °C). The volumes of the sols at the gelling point were measured. The Relative Gelling Volume (RGV), defined as the percentage of the gel volume to initial sol volume, was then calculated. Approximately 2/3 of the xerogels were fired at 300 or 500 °C for 1 hr (rate 4°C min⁻¹) to produce membranes. The remaining 1/3 was used without further thermal treatment. The fired and raw xerogels were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric (TGA), difference thermal analysis (DTA) and surface area by BET method. The xerogels and membranes were characterized by infrared spectroscopy and thermogravimetry using a Fourier transform infrared spectrophotometer Nicolet 320 and a TGA-51 Shimadzu, respectively.

DRX of the ground xerogels or membranes were performed in a Siemens D-5000 diffractometer operating with CuK_α radiation, and the FTIR analysis was performed using a Fourier transform infrared spectrophotometer Nicolet 320. Samples of xerogels and KBr (Merck, pa) were ground in an agate mortar in order to prepare a 5 % mix of both components. The mixture was compressed (~2 atm) under vacuum in a specially designed sample holder in order to prepare KBr pellets containing the sample.

TGA and DTA analysis were performed in a Shimadzu TGA-51 and a DTA 50, respectively. The heating ramp was held in 2 °C/min in both cases; the analyses were run under air or nitrogen atmosphere as indicated in the text. Specific surface areas were estimated by measuring N_2 adsorption isotherms on a Gemini 2360 V2 apparatus.

The concentration of chloride ions was measured potentiometrically with a specific

ion electrode (Orion, 94-17A) using the standard incorporation method.

2.3 SnO_2 thin films

An outline of the spray system used in this work has been described elsewhere [12]. The spray-gel technique was used to obtain tin oxide films on either alumina substrates or glass slides. The sols prepared as described above were sprayed onto the substrates heated at 130 °C for 1 h. The gas carrier flux and air pressure were kept at 40 L/min and 1.5×10^5 Pa, respectively. Further stabilization of the films was accomplished after annealing at 400 °C for 2 h.

The crystal structure and crystallite size of the nanocrystalline SnO_2 films were characterized by x-ray diffraction, using a Phillips X Pert diffractometer operating with CuK_α radiation. The microstructures of the films were analyzed by using a scanning electron microscope (SEM) Hitachi S500.

For gas sensing studies, the SnO_2 films were deposited onto alumina substrates using preprinted gold electrodes, 0.3 mm apart, and a Pt-heating resistor on the reverse side. The samples to be tested were placed in a stainless steel chamber (4.4 L) and exposed to different ethanol vapor concentrations. The obtained films that bridged the gold electrodes were connected in series with a known resistor. In this scheme, the conductance was obtained by measuring the electric current through the film at a constant voltage of a 5.0 V. The gas-sensing properties of the films were studied at 400 °C.

3. Results

3.1 SnO_2 sols

Upon mixing the precursor solutions at 60 °C white flocks of SnO_2 appeared immediately; the precipitate settled rapidly if the stirring was stopped. In the case of sols I and T, after precipitation the pH's of the suspensions were close to 2.5 and $[\text{Cl}^-] = 0.53$ M. The pH of the suspension obtained by dispersing the SnO_2 precipitate, previously rinsed with pure water, in 5% NH_3 was ~ 8 and the $[\text{Cl}^-] = 0.033$ M. Under these conditions, an incipient peptization of the precipitate was observed, although a stable sol could not be produced in spite of the application of ultrasound for several hours. Complete peptization of the SnO_2 precipitate was obtained once the pH was adjusted to 9.0 with either 5M NH_3 or 5M TEA-OH. At this pH and ionic strength the sols were stable for weeks; the small amount of SnO_2 that settled with time could be re-suspended easily by application of ultrasound. During the experiments, it was

demonstrated that pH has the major influence on sol stability. If, after the first rinsing, the pH increased to 5, most of the SnO_2 remained in suspension in spite of the high chloride concentration ($[\text{Cl}^-] = 0.053\text{M}$).

In the case of sol A, after precipitation the pH was close to neutral because no acid is produced during the hydrolysis of $\text{Sn}(\text{tAmO})_4$. A small amount of ammonia was needed to adjust the pH to 9.0.

Table 1 shows the RGV for the three prepared sols. Sol I displays the highest RGV, followed by sol T and sol A. It should be noticed that the higher the RGV the higher the amount of solvent that remains included in the gel and xerogel.

Table 1. The Relative Gelling Volumes (RGV) for different sols.

Sol	I	T	A
Precursor	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sn}(\text{t-Oam})_4$
Peptizer	NH_3	TEA-OH	NH_3
RGV (%)	81	56	25

3.2 SnO_2 membranes

Figure 1a shows TGA traces for the three membranes; these analyses were performed in air. In agreement with RGV data, Xerogel I contains the highest amount of volatile compounds included in the gel network (64%), followed by xerogel T (37.5%) and A (14%). Figure 1b shows DTA traces for the same xerogels performed under normal laboratory atmosphere. In the case of xerogel T, the experiment was also performed under a nitrogen atmosphere.

Xerogel A displays the simplest decomposition pattern, with only one major loss of mass at ~ 50 °C. The DTA trace for xerogel A shows a small endothermic feature at ~ 50 °C which indicates that the loss of mass observed at the same temperature in the TGA curve corresponds to an endothermic process, most likely water or alcohol evaporation. Xerogels I and T display a more complicated pattern of decomposition; the volatile compounds were eliminated in several steps at different temperatures. In the case of xerogel T, there is a marked loss of mass in the range 40-120 °C, that can be associated with an endothermic process indicated by the feature centered at 85 °C in the DTA analysis (Figure 1b). As in the previous case, the loss of mass can be associated with water evaporation, corresponding to $\sim 13\%$ of the initial mass. In the range 180-255 °C there is an important loss of mass (15.6%) that corresponds to an endothermic process followed by an

exothermic process characterized by a sharp peak centered at 247 °C (see Figure 1b). When the DTA analysis was performed under nitrogen, only the endothermic process was clearly observed, followed by a wide and poorly defined exothermic feature. These results indicate that the sharp peak observed under air corresponds to an oxidation process. This oxidation is likely to be associated with the combustion of the TEA alkyl chains. In the range 255-375 °C there is another loss of mass, which corresponds to ~ 4.5% of the initial mass, associated with a sharp exothermic peak centered at 345 °C. This process is related with oxidation of the carbon that remains in the sample, probably inside the open pores of the sample. The final loss of mass in the range 375-700 °C may be associated with a wide exothermic peak centered at 420 °C. This process could be connected with loss of structural water.

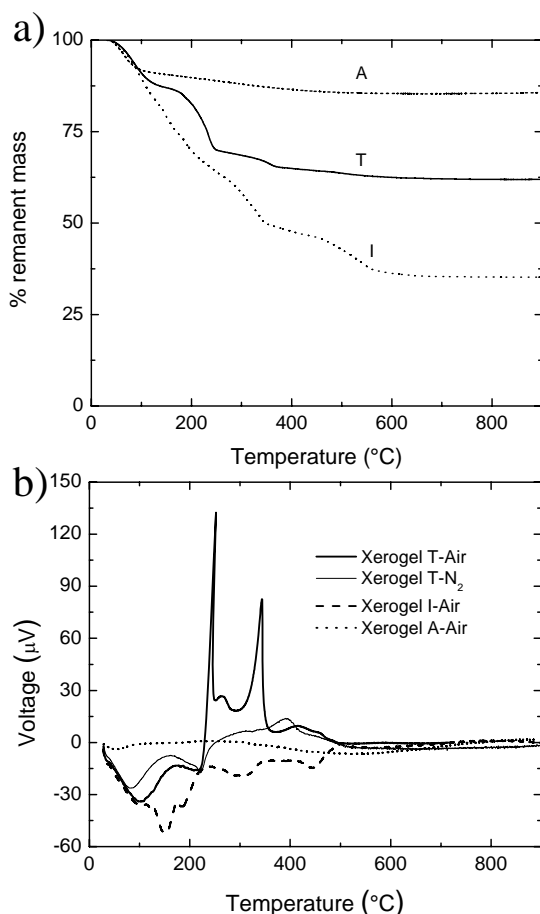


Figure 1. (a) TGA profiles for SnO₂ xerogels from inorganic (I and T) and metal alkoxide (A) precursors. (b) (a) DTA profiles for SnO₂ xerogels from inorganic (I and T) and metal alkoxide (A) precursors. Experiments were performed in air or in N₂ atmosphere as indicated.

Figure 1a shows that, in the case of Xerogel I, there is a continuous loss of mass, with

changes in the slope of the curve, as the temperature increases from 25 to 350 °C. The changes in the slope indicate that several processes contribute to the loss of mass. In agreement, Figure 1b shows that the DTA analysis displays various endothermic peaks that can be correlated with the mass loss observed by TGA. In the range 25-100 °C the loss of mass is similar to that observed for sol T, and corresponds to an endothermic process (see Figure 1b), probably the elimination of physisorbed water. In the range 100-450°C there are several endothermic processes that include elimination of water and ammonium chloride. Figure 1a also shows a loss of mass centered at 500°C that corresponds to an exothermic feature in the DTA analysis. This process may be related with elimination of water of constitution and further cross linking of the structure.

Figure 2a, b and c, shows, respectively, the IR spectra of the xerogels obtained from sols I, T, and A fired at different temperatures. The IR features at 3050 and 1400 cm⁻¹ shown in Figure 2a indicate the presence of ammonium (probably ammonium chloride) in the as-obtained xerogel. As the temperature increases, the intensity of the features decrease, being almost negligible at 300 °C and disappearing completely at 500 °C. These results indicate that ammonium is mostly eliminated at temperatures in the range 300-400 °C. Features at 1100-1400 cm⁻¹ (C-H, N-C stretching) and 2900 cm⁻¹ (C-H stretching) present in Figure 2b, indicate the presence of tetraethylammonium in the as-obtained xerogel T. The intensity of the peaks in the sample fired at 300 °C is very low, indicating that most of the TEA is eliminated at this temperature. This result agrees with the loss of mass observed in the TGA, as was discussed above. The features in Figure 2c indicate that raw xerogel A contains ammonium and water, although the presence of alkoxide groups cannot be excluded due to the broad bands in the range 1250-900 cm⁻¹. The intensity of the peaks is much smaller than in the previous cases, due to the lower amount of volatile compounds occluded in this xerogel (see Figure 1). It should be noted that, in the three raw xerogels (see Figure 2 a, b and c), a feature at 550 cm⁻¹ may indicate the presence of Sn-OH bounds. As the firing temperature increases, the intensity of this feature decreases and another feature at 650 cm⁻¹, corresponding to Sn-O-Sn bounds, systematically increases. These changes are associated with the loss of water of constitution, and are in accordance with the loss of mass observed at 400-500 °C by TGA.

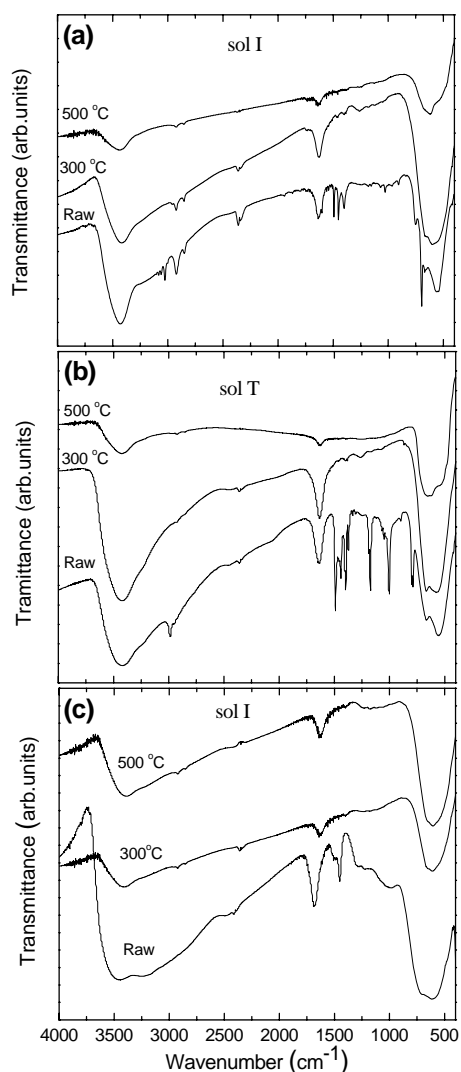


Figure 2. FTIR spectra of SnO₂ xerogels from inorganic I (part a), T (part b) and metal alkoxide (A) (part c) precursors. As deposited, annealed at 300 °C for 1 h and annealed at 500 °C for 1 h.

Figure 3 shows XRD patterns of the xerogel fired at different temperatures. In all cases the typical pattern of cassiterite was obtained. However, the crystallinity of the unfired xerogel was considerably lower than in the fired samples. Table 2 shows the grain size estimated from the Scherrer equation [15]. In all cases the crystallites growth notoriously as the temperature change from 300 to 500 °C.

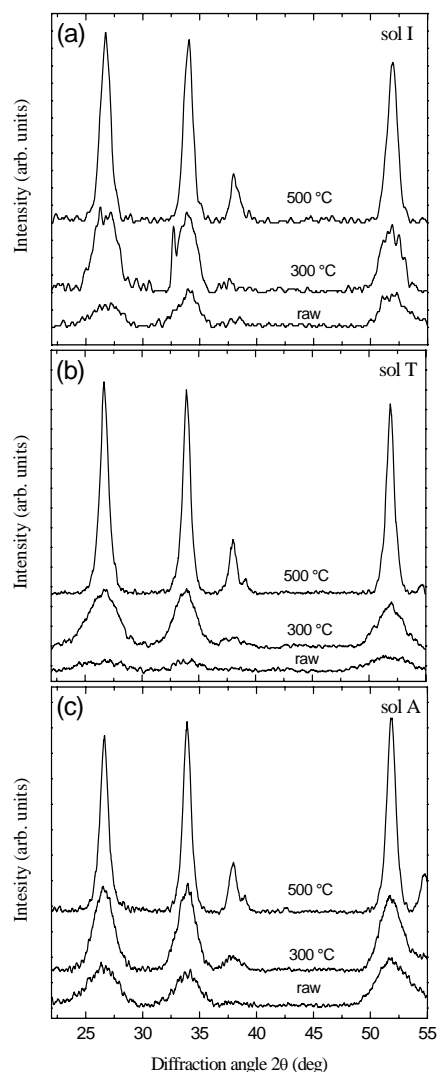


Figure 3. X-ray diffraction patterns of SnO₂ xerogels from inorganic I (part a), T (part b) and metal alkoxide (A) (part c) precursors. As deposited, annealed at 300 °C for 1 h and annealed at 500 °C for 1 h.

Table 2. Grain size estimated from the Scherrer equation for raw and annealed xerogels from different sols.

	Xerogel I	Xerogel T	Xerogel A
raw	5.8	4.6	5.4
300 °C	5.9	6.9	7.9
500 °C	14.9	18.9	19.5

Table 3 shows that the specific surface areas of the xerogels decrease as the firing temperature increases; xerogel T displays the higher surface area while xerogel A displays the lower one. These results agree with the

changes in the grain size previously described.

Table 3. The specific surface areas of the annealed xerogels from different sols.

Xerogel	I	T	A
300 °C	179	221	134
500 °C	42	43	34

3.3 SnO₂ Thin films

X-ray diffraction patterns for SnO₂ films obtained from sol T and sol I in an as-deposited state and after annealing at 400 °C and 500 °C for 2 h, respectively are shown in Fig. 4. The diffraction patterns showed that the as-deposited SnO₂ films were amorphous or with a very small grain size. The X-ray diffraction patterns for films after annealing at a temperature of 400 °C revealed the presence of the cassiterite structure. Line broadening obtained after substration of the glass substrate background of the film, indicates that the films are polycrystalline with grain size in the nanometer range ~ 10 nm, according to Scherrer's equation. The films obtained from sol A show similar behavior.

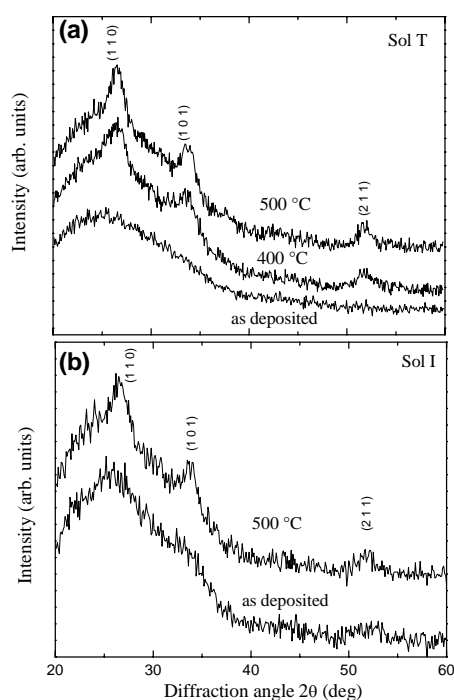


Figure 4. X-ray diffraction patterns for SnO₂ films made from sol T (part a) and I (part b) as deposited, and after annealing at 400 and 500 °C for 2 h.

The SEM micrographs of the as-deposited and post-annealed (500 °C for 2 h) SnO₂

films obtained from sols I, T and A, are shown in Figs. 5, 6 and 7, respectively. Figure 5a displays the morphology of the as-deposited and annealed SnO₂ films obtained from sol I. The as-deposited SnO₂ film is composed of well-defined “O-ring shaped” domains of ~15 μm diameter with a rough surface. After annealing, the surface of the films becomes smoother, see Fig. 5b.

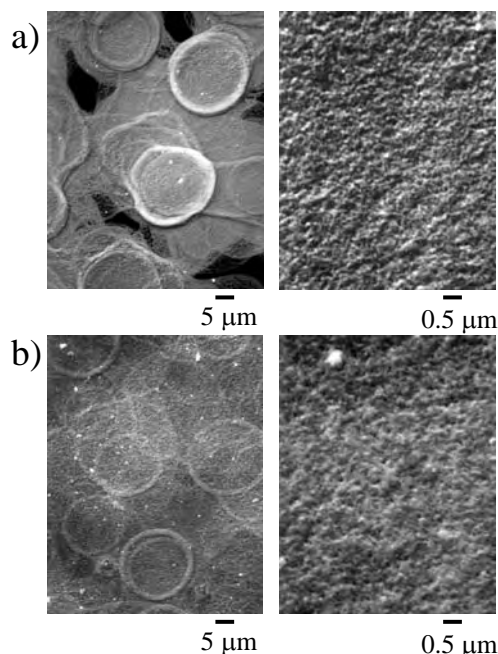


Figure 5. High and low magnification SEM micrographs for SnO₂ films obtained from sol I, as deposited (a) and after annealing at 500 °C (b).

The surface of the as-deposited SnO₂ film from sol T is also rough (Fig. 6a). However, in this case, the structured circular domains are not as well-defined as in the previous case. After annealing (Fig. 6b), the surface of the films becomes smoother and domain borders almost disappear (Fig. 6b). A typical SEM micrograph of a SnO₂ film obtained from sol A is presented in Figure 7. The as-deposited film shows a morphology based on very well defined “O-ring shaped” domains. In this case however, in contrast to the sol I films, the domains seemingly intersect each other and constitute a complicated pattern of interconnected fibers distributed uniformly throughout the film surface (Fig. 7 a). After annealing, the number of rings increases, giving highly textured films (Fig. 7 b). The studied films exhibit different degrees of texture, as observed by SEM. The surface of the annealed films obtained from an inorganic precursor is less textured than the surface of films obtained from a metal alkoxide precursor. Figure 8 shows the cross section of the films obtained at 130 °C for 60 min. The film thicknesses vary, being, in the case of sol A, thicker and more textured.

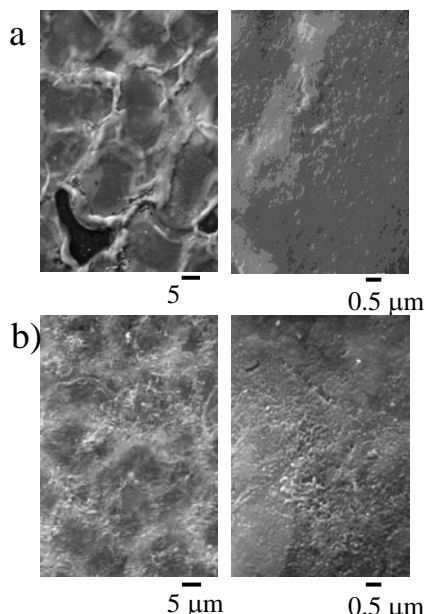


Figure 6. High and low magnification SEM micrographs for SnO₂ films obtained from sol T as deposited (a) and after annealing at 500 °C (b).

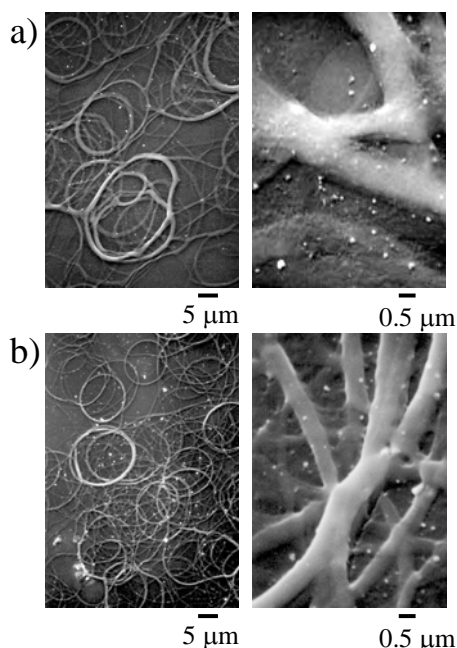


Figure 7. High and low magnification SEM micrographs for SnO₂ films obtained from sol A, as deposited (a) and after annealing at 500 °C (b).

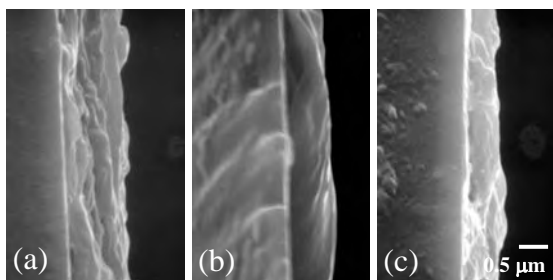


Figure 8. Cross section of the annealed SnO₂ films, obtained from (a) sol A, (b) sol I, and (c) sol T.

The films annealed at 500 °C were used for gas-sensing experiments. Figure 9 shows the film conductance in response to different concentrations of ethanol in air. In general, all films respond to the presence of ethanol, with signals of the same order of magnitude. However, the response of the highly textured films obtained from metal alkoxide (sol A) was more stable and had a shorter response time. The other films (sol I and T) were unstable and had lower response times than the most textured ones.

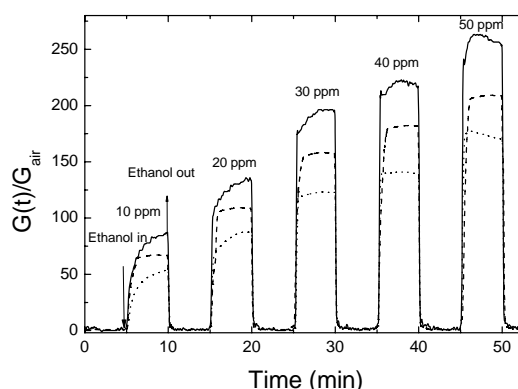
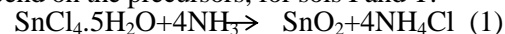


Figure 9. Conductance response, $G(t)/G_{\text{air}}$ as a function of time of SnO₂ films from sol T (solid line), sol I (dotted line) and sol A (dashed line), after annealing at 500 °C, subjected to different ethanol concentrations in air at 400 °C.

4. Discussion

The reactions taking place during hydrolysis depend on the precursors; for sols I and T:



And for sol A:



For sols I and T NH₄Cl is the main by-product, while for sol A *t*-AmOH is the main by-product.

As shown above, the stability of the sols strongly depends on pH and ionic strength. The effect of pH is related to the pH zpc (zero point charge) of the SnO₂, which is close to 4.5. At pH 9, the surface of the SnO₂ particles is negatively charged resulting in electrostatic repulsion. However, the presence of peptizers and the remaining by-products also affects some properties of the sols; for example their RGV values are notably different (see Table 1).

The high RGV value for sol I may be a result of sol destabilization produced by the presence of approximately 0.033 M ammonium chloride in solution. As the solvent is evaporated to produce xerogels, the

concentration of NH_4Cl increases. Increments in the electrolyte concentration reduce the double layer thickness, diminishing the inter-particle repulsion. Both processes, solvent evaporation and diminution of inter-particle repulsion, lead to gelation of the sol [13]. When gelation occurs in sol I, an important amount of water and ammonium chloride is occluded inside the gel. These volatile compounds are eliminated during the thermal treatment of the xerogel in several steps involving endothermic processes, as shown in Figure 1. FTIR analysis indicates that NH_4Cl is mostly eliminated in the range 300-400 °C and water is eliminated at 450-500 °C through oxolation reactions that increase the number of Sn-O-Sn bonds, as manifested by the increment of the intensity of the corresponding band in the FTIR spectra (see Figure 2). The de-hydroxylation of the xerogel leads to an increment in grain size and to an important reduction of surface area, as shown in Tables 2 and 3.

It was reported ([14]), that tetraethylalkyl ammonium cations could stabilize polyanions in solution and the effect was used to synthesize stable sols of TiO_2 . In the case of sol T, the hydrophobic alkyl chains of the TEA^+ cation adsorbed on the sol particles and avoid their aggregation by steric interaction; gelation takes place when a fraction of solvent larger than in the case of sol I has been removed. The presence of TEA^+ also has important consequences on the microstructure of the xerogel. The surface area of this xerogel at 300 °C is notably larger than that of xerogels I and A (see Table 3). This phenomenon could be a consequence of the presence of organic matter in between the particles. The organic matter diminishes the contact between particles, hindering aggregation and further crystal growth. When all the organic matter is eliminated at ca 400°C (as indicated by TGA and FTIR analysis; see Figure 1a and 2b), the contact between particles increases, leading to oxolation processes that produce dehydration followed by crystallization of the xerogel (see Figures 1a, 2b and Table 2).

In the case of sol A, prepared from alkoxides and consequently free of salts, the thick electric double layer and high interparticle repulsion leads to the very low RGV. The possible presence of alkyl chains on the surface of the particles may also increase the repulsion between particles and sol stability. Due to the high stability of the sol, it is necessary to remove a considerable amount of solvent before the particle-particle interaction necessary for gel formation is reached. Consequently, the xerogel produced from this sol has the lowest amount of

volatile compounds, the particles are packed very closely and the surface area is the lowest at all the temperatures studied.

The results discussed above have important consequences on the final morphology of the films. The amount of solvent that needs to be eliminated to obtain a gel depends on the type of sol, in the case of sols with high RGV, the amount of solvent that has to be evaporated before gelification is low and the sol-gel transition occurs rapidly once the sol reaches the hot surface of the substrate. Under similar conditions of film formation, sol I will produce gel-films faster than T and A.

The morphology of the films can be explained on the basis of the so-called "coffee drop deposition" (see Y. O. Popov [16] and references therein) and the gelation behavior of the sols. As the droplets of sprayed sol touch the hot surface of the substrate, the solvent (water) starts to evaporate. The droplet are bounded by their contact line in the plane of the substrate. The contact line remains pinned during most of the drying process [17]. Evaporation is faster at the edges and a solvent flow from the interior to the border is established; the particles concentrate at the border and a gelled foot forms near the drop edge [18]. In the case of sol I, due to the high RGV, further water evaporation leads to the gelation of all the drops. As a consequence the drops acquire the shape of a flat cylinder with engrossed borders. In the case of sol A, due to the low RGV, the gel is produced only at the borders where the particles concentrate due to the solvent flow. This process leads to the production of O-Ring domains with well defined walls. During firing at 500 °C, the O-rings interconnect with each other, producing the fibrous morphology displayed in Figure 7b. From Figure 6; it seems that sol T behaves as an intermediate case between sols A and I. This behavior is in agreement with its intermediate RGV value (Table 1). The borders look poorly defined, probably due to the accumulation of viscous TEA-OH at the edges. As demonstrated by TGA and DTA, TEA-OH decomposes at temperatures higher than 300 °C.

The gas sensing properties of SnO_2 -based sensors for reducing gases are influenced by intrinsic and extrinsic factors. The intrinsic kind is related to the chemical composition and the second kind to the grain size and microstructure. The effect of the extrinsic factors on the sensing performance is related to the accessibility of inner oxide grains to the target gas [4, 19]. It was postulated that small thickness and large grain sizes improve the performance and sensitivity of the devices [1a]. In our case, the grain sizes of the films

are quite similar; this explains why the responses are similar. However, in agreement with the previous reports, the highest sensitivity was displayed by the device obtained from sol T, which has a lower thickness (see Figure 8) and larger grain size (see Table 2 and Figure 4). On the other hand, the sensor made from sol I showed the worst performance and the higher thickness and lower grain size. In the case of sol A, the film displayed an open macrostructure (see Figure 7) that may facilitate the diffusion of the ethanol molecules into the film, leading to a more stable response.

5. Conclusions

Nanocrystalline SnO₂ films were obtained by the spray-gel technique. Combining the spray pyrolysis and the sol-gel techniques (spray-gel) allows films with different macrostructures to be prepared. The morphology of the films strongly depends on the properties of the sol. The relation between sol RGV and film morphology can be described by the “coffee drop model”. The performance of the films in sensor devices followed the expected trends with grain size and thickness. The open microstructure produced a more stable response.

6. Acknowledgements

This work was financially supported by the International Program for Physical Science of Uppsala University, Sweden (IPPS), the Research Institute of Universidad Nacional de Ingeniería, the CONCYTEC (Peruvian Research Council), University of Buenos Aires (UBACyT; TX 117), ANPCyT (Agencia nacional de Promoción de Ciencia y Tecnología) PICT 10621 and CYTED network VIII-G.

7. References

1. N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B* 108 (2005) 2-14; b) N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B* 7, 7 (1991); c) W. Göpel, K.D. Schierbaum, “Electronic Conductance and capacitance Sensors”, chapter 9, pp 430, in “Sensors: a comprehensive Survey, W. Göpel, J. Hess, J.N. Zenel, Ed., Vol 2, VCH (1991); d) J. Watson, *Sensors and Actuators B*, 29 (1984).
2. a) K. Tabata, T. Kawabe, Y. Yamaguchi, E. Suzuki, T. Yashima; *J. Catalysis*, 231 (2005), 438-437; b) M. J. Fuller and M. E. Warwick, *J. Catalysis* 29, 441 (1973)
3. a) J. P. Chatelon, C. Terrier, J. A. Roger, *Semicond. Sci. Technol*, 14 (1999) 642-647; b) J. C. Manificier, *Thin Solid Films*, 90, 297 (1982).
4. D. D. Vuong, G. Sakai, K. Shimanoe, N. Yamazoe; *Sensors and Actuators B* 105 (2005), 437-442.
5. a) H. Gleiter, *Mater. Sci. Forum* 189-190, 67 (1995); b) R.W. Siegel, *Mater. Sci. Forum* 235-238, 851 (1997)
6. a) M.J. Madou and S.R. Morrison, *Chemical Sensing with Solid State Devices* (Academic Press, San Diego, 1989); b) N. L. Wu, S. Y. Wang, I. A. Rusakova; *Science*, 285 (1999), 1375-1377.
7. G. Korotcenkov, *Sensors and Actuators B* 107 (2005) 209–232.
8. a) J.P. Chatelon, C. Terrier, E. Bernstein, R. Berjoan, J.A. Roger; *Thin Solid Films*, 247, 162-168 (1994). b) S.S. Park, J.D. Mackenzie; *Thin Solid Films*, 258, 268-273 (1995). c) J.P. Chatelon, C. Terrier, J.A. Roger; *Semicond. Sci. Technol.*, 14, 642-647 (1999).
9. D.R. Acosta, E. P. Zironi, E. Montoya, W. Estrada, *Thin Solid Films*, 288 (1996) 1-7.
10. (a) A. Medina, J.L. Solis, J. Rodriguez, and W. Estrada, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 80, 473 (2003), (b) M.A. Damian, Y. Rodriguez, J.L. Solis, and W. Estrada, *Thin Solid Films* 444, 104 (2003).
11. I. Thomas, *Methods for producing stannic tertiary alkoxide*, U.S Patent 3 946 056.
12. J. Arakaki, R. Reyes, M. Horn, and W. Estrada, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 37, 33 (1995).
13. C.J. Brinker, G.W. Scherer; “Sol-Gel Science”, Academic Press INC, 1990.
14. *Introduction to sol-gel Processing*, Alain C. Pierre, Kluwer Academic Press, 1998. Chapter 3 “Colloidal Particles and Sols”, pag153.
15. B.D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley, Reading, MA, 1959.
16. Y. O. Popov, *Phys. Rev. E*, 71 (2005) 036313.
17. R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nogel, T. A. Witten; *Phys. Rev. E* 62 (2000) 756.
18. F. Parisse, C. Allain, *Langmuir*, 13 (1997), 3598-3602.
19. D.D. Vuong, G. Sakai, K. Shimanoe, N. Yamazoe; *Sensors and Actuators B* 103 (2004) 386-391.

Photocatalytic activity of nanostructured TiO₂ thin films prepared by pulsed spray pyrolysis

Alcides López^{1,2,3} alopez@ipen.gob.pe, Dwight Acosta¹, Arturo Martínez¹

¹ Thin Films Laboratory, Condensed Matter Department, Universidad Nacional Autónoma de México A.P. 20-364; 01000 México D.F., México

² Instituto Peruano de Energía Nuclear Av. Canadá 1470, Lima, Perú

³ Universidad Nacional de Ingeniería, P. O. Box 31-139, Av. Túpac Amaru 210, Lima, Perú

Abstract

Nano-structured TiO₂ thin films were deposited onto soda lime glass by the pneumatic spray pyrolysis method from a peroxo-titanium complex solution. Samples were prepared spraying 10 s the complex solution followed by an interruption of 20 s in order to avoid inadequate substrate cooling, the substrate temperature was varied from 230 to 430 °C in 50 °C steps. Amorphous as-deposited films crystallized to the anatase phase after an annealing process at 500 °C for 3 h. The photocatalytic activity of the nanostructured TiO₂ thin films was studied under UV irradiation with the degradation of methylene-blue. Amorphous as-deposited TiO₂ films prepared at low substrate temperatures (280 °C) showed the best photocatalytic activity, but after the annealing process films exhibit a decrease in the photocatalytic activity due to both the increase in the grain size and the decrease in the surface area.

Keywords: TiO₂ Thin Films; Spray Pyrolysis; Methylene blue; Photocatalyst

1. Introduction

Titanium dioxide is a wide band gap semiconductor with interesting chemical, electrical and optical properties [1, 2]. Nanoparticles and nanostructured TiO₂ thin films have been extensively studied in photocatalysis [3-5], electrochromism [6], gas sensing [7], etc. Photocatalytic degradation of organic compounds has been proposed as viable alternative to decontaminate either waste water or drinking water [1]. Nanostructured TiO₂ shows improved photocatalytic behaviour because of its greater specific surface area than conventional coarse-grained TiO₂ [3-5]. However, there is a drawback with TiO₂-nanoparticles when used in photocatalytic processes because it is not easy to remove from the degraded solution by centrifugation and filtration processes. Many alternatives have been proposed to overcome this limitation; for example, nanoparticles of titanium dioxide photocatalyst anchored or embedded onto support materials with large surface areas have been tested. These nanoparticles have been immobilized onto supports such as glass surface [8], polymer latex particles [9], high-surface-area ceramic hollow spheres [10] and activated carbon [11]. A number of methods have been reported for the preparation of TiO₂ thin films, including chemical vapor deposition [12], flame spraying [13], laser ablation [14], sol gel [15,16], sputtering [17-19], electron beam evaporation [20], hydrolysis by organo metallic route [21], reactive evaporation [22], spray pyrolysis (SP) [23-29], etc. Among

these techniques, SP is one of the most simple and inexpensive technique for different applications and can be easily use to coat large-surface areas with homogeneous properties. The precursor solution to prepare TiO₂ thin film by the SP technique mostly uses titanium(IV) organometallic compounds, such as Ti-tetra-ethoxide, Ti iso-propoxide, Ti isobutoxide, and Ti acetylacetonate in non-aqueous solvents; also, those compounds are expensive and release toxic products to environment after film deposition. Natarajan et al. [29] reported the TiO₂ film deposition by the SP method using a peroxo-titanium complex diluted in water for Li ion battery applications that is cheap and don't release toxic by products. Our main interest is to prepare titanium dioxide thin films with structural, optical and electronic characteristics suitable for photocatalytic applications, on the other hand, as a first step to produce supported oxide compounds, specially avoiding to release toxic products to the environment.

In this paper, we report the synthesis of peroxo-titanium complex solution and the preparation of transparent photocatalytic TiO₂ thin films onto soda-lime glass by SP method using this solution. The influence of the deposition temperature and the annealing conditions on the structural properties of TiO₂ films and the photocatalytic degradation of methylene blue under UV irradiation was systematically studied and discussed.

2. Experimental

2.1 Film deposition

The TiO₂ thin films were deposited using a conventional pneumatic spray pyrolysis system [30]. The spraying solution was prepared dissolving 0.450 g of titanium metal powder (100 mesh, 99% from Aldrich) in 53 ml 30% hydrogen peroxide and 2 ml of ammonia solution (J. T. Baker); the dissolution was completed in 3 h becoming a transparent yellow solution. This was under bubbling for 3 days and a 30 ml of hydrogen peroxide mixed with 255 ml of ethanol (Merck) were added to the solution, followed by 6 ml of HCl 36.8%; a 0.212 M concentration of HCl was obtained and kept constant in the solution during the synthesis of peroxo-titanium complex solution.

The solution prepared as described above was sprayed onto a hot 25 × 25 × 1 mm³ soda-lime glass substrate previous ultrasonically cleaned with soap, acetone and methyl alcohol. The temperature of the hot plate was controlled within ± 5 °C and the substrate temperature, *T_s*, was varied from 230 to 430 °C in 50 °C steps. The deposition was performed using compressed filtered and dehydrated air as carrier gas; kept at 12.4 l/min and 170 kPa. The spraying process consists in: a spraying of 10 s followed by an interruption of 20 s in order to avoid inadequate substrate cooling during the preparation. The as-deposited films were annealed in air at 500 °C for 3 h. The deposition time was carefully controlled in order to have films with a thickness around 400 nm.

When the aerosol droplets arrive close to the heated substrate a pyrolytic process is produced and a highly adherent film of TiO₂ develops according to the following reaction:



2.2 Morphology and structure

The thickness and roughness of the sprayed titanium dioxide thin films were measured using a Dektak IIA profilometer on the step formed during deposition with a standard scan length of 3000 μm. Spectral transmittance for TiO₂ films were recorded in the 290 < λ < 1100 nm wavelength range using an Agilent 8453 spectrophotometer.

The crystalline structures of as-deposited and annealed samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) using a Bruker AXS D8 Advance X-ray diffractometer with Cu K_α radiation (1.54056 Å). The surface morphology of the films were studied by

scanning electron microscopy (SEM) using a Jeol JSM 5200 CX instrument. The microstructure and grain size distribution of the films were carried out using a conventional TEM, Jeol 100 CX; the films were peeled off from the glass substrate scratching with a stainless steel knife, and the small flakes were floated in deionized water. They were mounted on 100 mesh carbon coated copper grids to be finally mounted in the TEM column.

2.3 Photoactivity measurements.

A methylene-blue (MB) dissolved in water was used in order to study the photocatalytic activity of both as-deposited and annealed TiO₂ films. The home-made photoreactor is shown schematically in Fig. 1; was used for in door experiments a 150 W Hg lamp placed 30 cm above the film. Photocatalytic efficiencies were evaluated irradiating during 6 h a 25 ml of a 20 ppm methylene-blue solution flowing over a 4 cm² of titanium dioxide thin film (see Fig. 1). The radiation intensity on the surface coating of TiO₂ close to ~ 18 mW/cm² was measured with a Spectra-Physics radiometer model 404. The solution was flowing on the TiO₂ thin film (Fig. 1) in a stationary regime controlled using a peristaltic pump, 2 ml of the MB solution was collected each 2 h from the photoreactor vessel and measured the methylene-blue concentration by the optical absorption at 656 nm wavelength [31] using an Agilent 8453 spectrophotometer, the solution was returned immediately after this measurement. 6 % of methylene-blue solution was photodegraded just UV irradiating in the absence of TiO₂ film; the photocatalytic activity measurements reported in this paper take into account this value for correction. The rate constants *k* and *k_s* (pseudo-first order rate constant per unit of surface area) for MB decomposition reaction was determined from the linear relationship between the logarithm of relative concentration of MB with the irradiation time [8, 31].

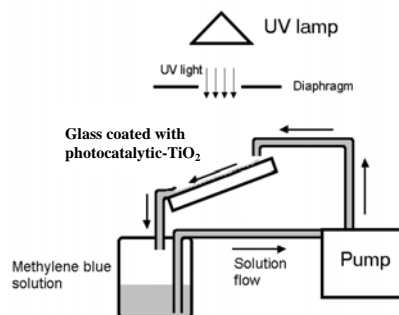


Figure 1. Schematic diagram of the photocatalytic reactor.

3. Results and discussion

3.1 Morphology and structure

The thicknesses for all the samples of the as-deposited TiO₂ films were around 400 nm from profilometer measurements. Also the roughness for both as-deposited and annealed TiO₂ films as a function of the substrate temperature, T_s , are presented in Fig. 2.

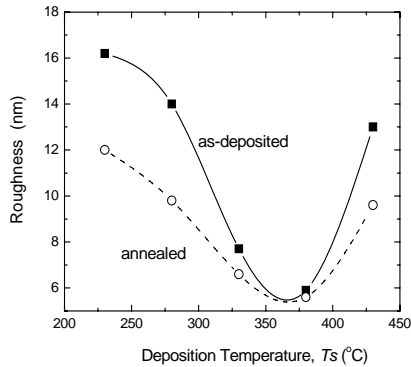


Figure 2. Surface roughness as a function of the deposition temperature, T_s , for as-deposited (■) and annealed at 500 °C for 3 h (○) TiO₂ films. Symbols denote data and the curves were drawn for convenience.

From the results it is found that the surface roughness is related to the deposition temperature; in fact, the root-mean-square (rms) roughness of the samples obtained with a substrate temperature between 230 and 380 °C decreases as a function of T_s (rms roughness of 16 nm for $T_s=230$ °C and 6 nm for $T_s=380$ °C). The fact can be explained by considering that a given substrate temperature the deposition of films is carried out by a real chemical vapor deposition process through heterogeneous chemical reactions, then the film is growing by an atomistic process. At higher T_s the adsorbed radicals have higher surface mobility resulting in a better accommodation and in a smoother surface of the deposited film. On the other hand, when a sample was additionally annealed at 500 °C for 3h in air atmosphere is induced the phase transformation, which implies a significant increase on the density and the grain growth effects [32].

Figure 3a shows SEM images of the surface of as-deposited TiO₂ thin films prepared varying T_s between 230 to 430 °C, on glass substrate, figure 3b shows SEM images for the surface of the same samples of figure 3a annealed at 500 °C for 3 h in air atmosphere. Films with smoother surfaces are obtained at $T_s=330$ and $T_s=380$ °C, which is coherent with results showed in figure 2 and the respective discussion. Between the as-deposited and annealed films there is a

slightly difference. The as-deposited and annealed TiO₂ films obtained with $T_s=280$ °C show some cracks with consequent high chemisorptions level (due to the increase the surface places with greater coordination number [33]). From the X-ray measurements it was observed (in figure 4a) that samples of as-deposited TiO₂ thin films prepared varying T_s between 230 to 430 °C are amorphous. This result is in agreement with the non-crystalline structure obtained and reported for deposition temperatures below 400 °C [34], for $T_s=430$ °C also can be seen a small peak around 25° from 2 θ corresponding to anatase phase. The X-ray measurements from samples annealed at 500 °C for 3 h in air atmosphere corresponds to the polycrystalline microstructure of anatase phase (JCPDS card 21-1272) as shown in figure 4b. In all these cases the peak with the highest intensity is associated with reflection from the (101) family planes. The main characteristic in those spectra is the low intensity of the diffraction peak and the mean grain size obtained by Scherrer's equation from $T_s=230$ to 380 °C and $T_s=430$ °C are around 5.0 nm and 5.25 nm, respectively. The initial small amount of anatase with a peak for (101) family plane change to the weak peak (211) reducing its crystalline property, this can interpreted as a loss of crystalline properties of the material in agreement with the phase change from anatase-TiO₂-II that can be obtained only in laboratory [35]. (the TiO₂-II structure has the same non-crystalline structure of α -PbO₂).

The TEM bright field micrographs and selected area electron diffraction (SAED) patterns for as-deposited and annealed TiO₂ films are shown in Fig. 5. The as-deposited films have basically a non-crystalline configuration; except some small amounts of brookite crystalline phase (JCPDS card 29-1360) were identified in a non-crystalline background (Fig. 5a), also we can observe that the small amount of the crystalline structure increase as a function of the substrate temperature T_s . The grain size measured from TEM micrographs for the as-deposited TiO₂ thin films prepared varying T_s between 230 to 380 °C were around 7.5 nm, and for $T_s=430$ °C was around 15 nm. The annealed TiO₂ films revealed polycrystalline anatase phase (JCPDS) card 21-1272) with an average grain size of 10 nm measured from thin films prepared varying T_s between 230 to 380°C (Fig. 5b), for $T_s=430$ °C the grain size was close to 20 nm. From the SAED patterns and the grain size observed it observed that thermal treatment induced crystallization promoted the grain growth, which reduce the effective surface area.

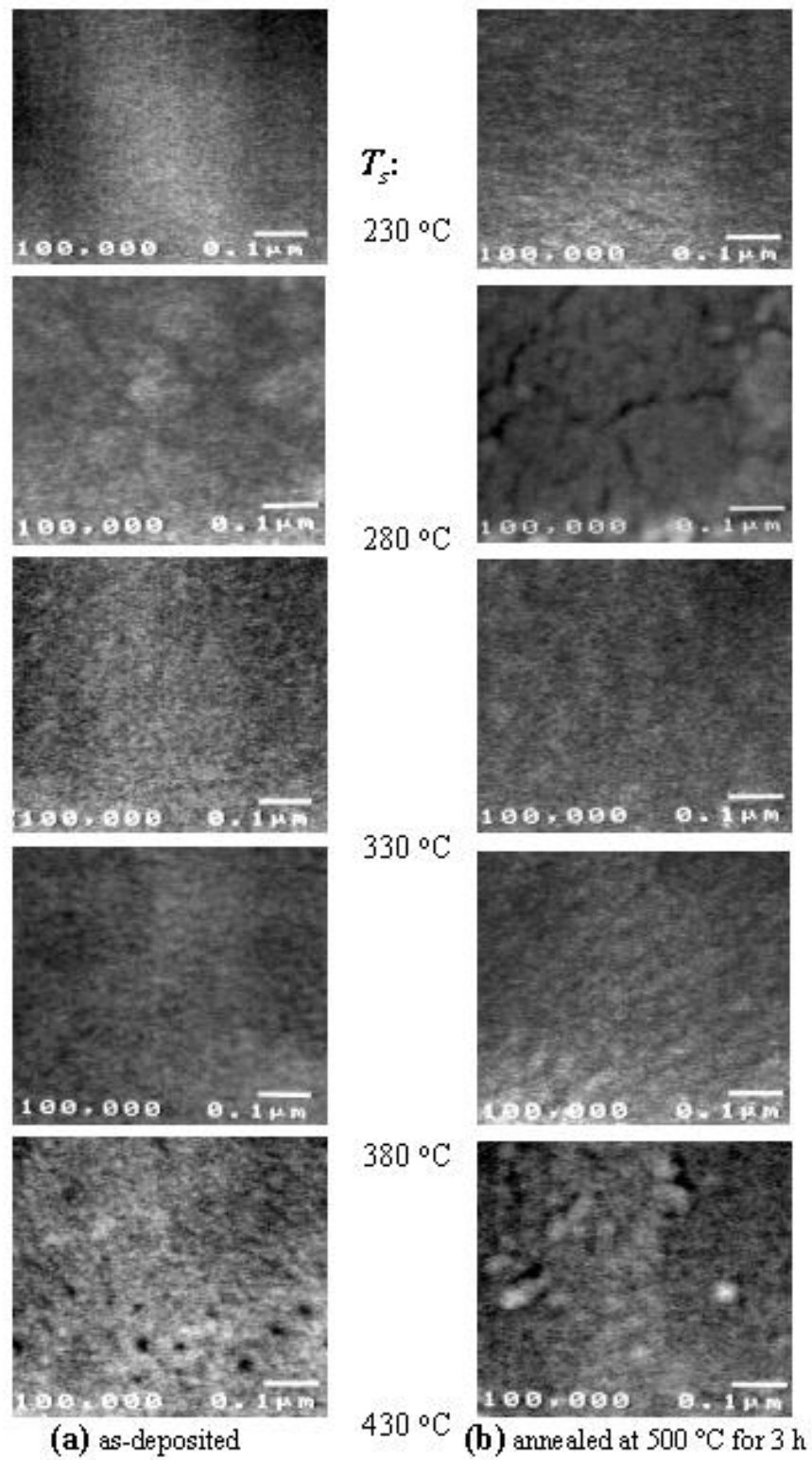


Figure 3. SEM micrographs for (a) as-deposited and (b) annealed at 500 °C for 3 h TiO₂ films obtained at the shown deposition temperature, T_s .

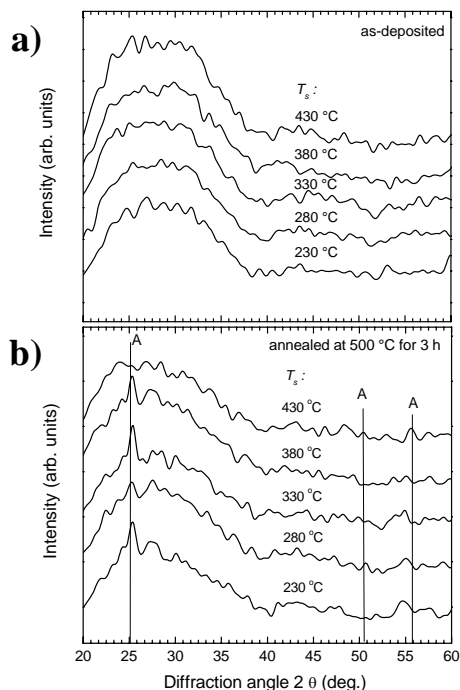


Figure 4. XDR patterns for (a) as-deposited and (b) annealed at 500 °C for 3 h TiO₂ films obtained the shown deposition temperature, T_s . The letter A denote the anatase phase peaks.

3.2 Optical Characterization

The optical transparency of the titanium dioxide thin films (Fig. 6) change depending the deposition temperature T_s , film thickness and structural configuration. In order to characterize the optical transparency we have used the luminous transmittance, T_{lum} , which is the ratio of the luminous flux transmitted by the film to the incident luminous flux, taking into account the spectral luminous efficiency of the eye in daylight [36]:

$$T_{lum} = \frac{\int T(\lambda) \Gamma_e(\lambda) d(\lambda)}{\int \Gamma_e(\lambda) d(\lambda)} \quad (2)$$

Here, $T(\lambda)$ is the optical transmittance and Γ_e is a weighting function for the response of the human eye. Fig. 6 displays T_{lum} of as-deposited and annealed TiO₂ films as a function of substrate temperature, T_s . The maximum T_{lum} for as deposited is at $T_s = 350$ °C, whereas the annealed films shows a maximum T_{lum} at $T_s = 380$ °C.

The transparency of the as-deposited films (figure 6) increases with the deposition temperature. Transparent films were obtained at 330 and 380 °C, whereas highly diffuse films were obtained at 230, 280 and 430 °C. The films with high diffusivities in air is attributed to the light scattering due to roughness of the films; an alternative explanation could be the phase changes near to 400 °C in the substrate temperature [33] during the annealing process [34]. For both as-deposited and annealed samples, the transparency behaviors are in agreement with the results obtained in the roughness analysis (Fig. 2).

3.3 Photocatalytic characterization

The relative concentration, C/C_0 , of methylene-blue in water as a function of the irradiation time for as-deposited and annealed TiO₂ films are shown in Fig. 7. The initial methylene-blue concentration in aqueous solution, C_0 , was 20 ppm. The as-deposited film prepared at 280 °C has the best degradation efficiency, 25 %, (Fig. 7a). The films annealed at 500 °C for 3 h show less variation respect to the as-deposited films in the photocatalytic activity, the annealed films obtained at higher T_s than 280 °C improved their photo catalytic efficiency respect to that of the as-deposited films (Fig. 7b). Therefore for those films, the heat treatment improves the photocatalytic activity of the as-deposited TiO₂ which can be ascribed mainly due to the transformation of TiO₂ films to crystalline anatase phase [37]. Those films prepared at $T_s=280$ °C and $T_s=230$ °C presented a decrement of their photocatalytic activity, when they are heat treated which can be ascribed to a reduction of the active surface area as a consequence of the coalescence of the particles, promoted by the annealing. On the other hand, the cracks formed (see figure 3b) can be poisoned due to its high chemisorptions level [33], which decreases the photocatalytic activity because either the other reactant molecule cannot react with the MB or the MB molecules or the by products of the reaction are immobilized inside the porous [38].

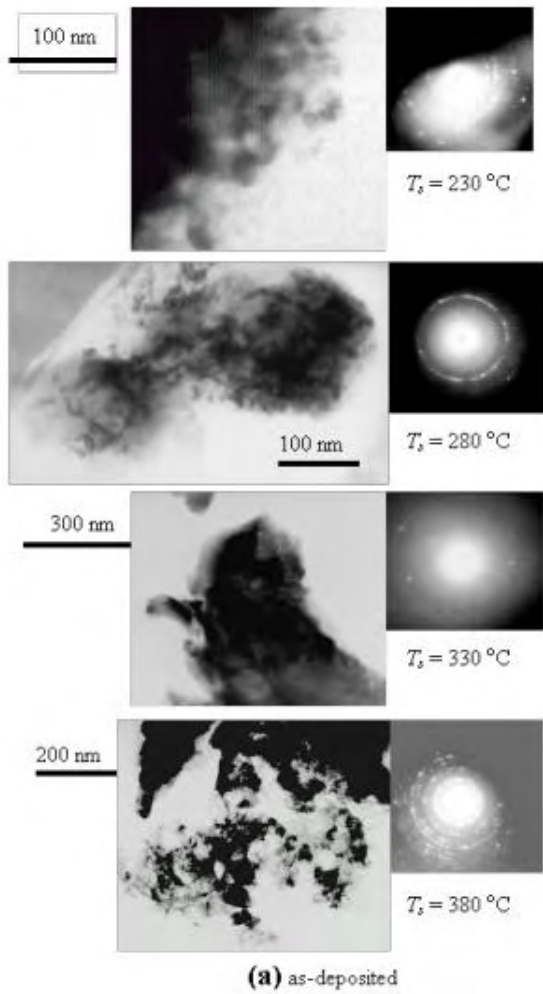


Figure 5 a). Typical TEM micrograph and its corresponding SAED pattern for (a) as-deposited TiO₂ thin films obtained the shown deposition temperature, T_s

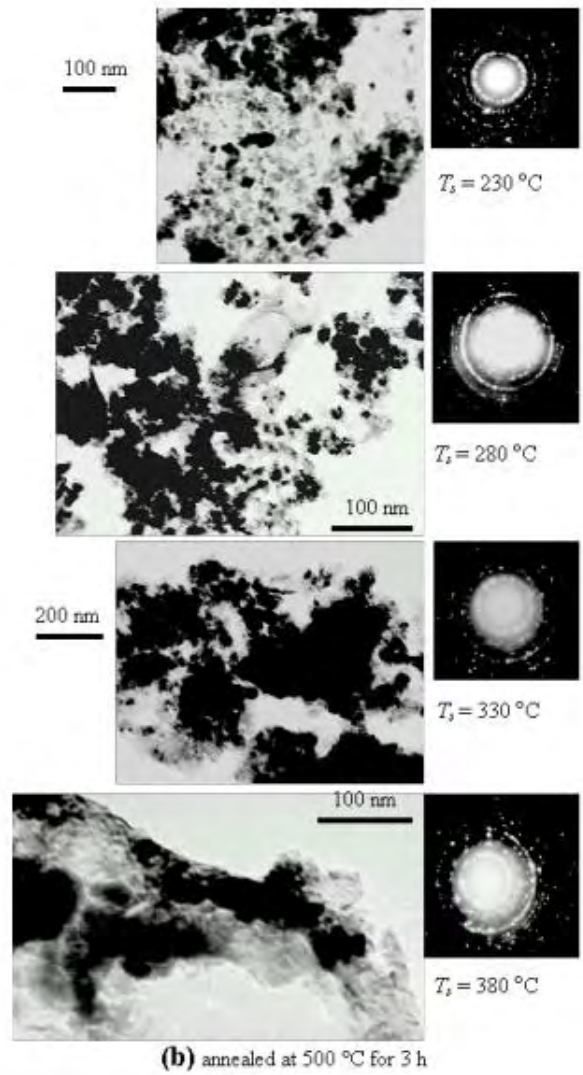


Figure 5 b). Typical TEM micrograph and its corresponding SAED pattern for annealed at 500 °C for 3 h TiO₂ films obtained the shown deposition temperature, T_s

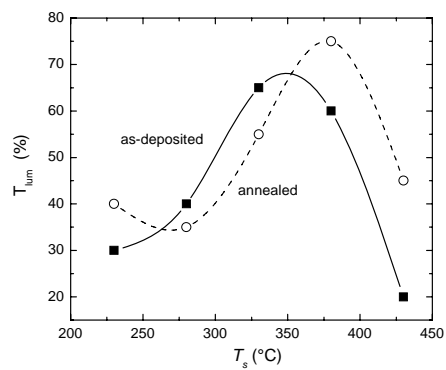


Figure 6. Luminous transmittance T_{lum} for as-deposited (■) and annealed at 500 °C for 3 h (○) TiO₂ deposited at different substrate temperatures. Symbols denote data and the curves were drawn for convenience.

Table 1. Pseudo-first order rate constants (k) and pseudo-first order rate constant (k_s) per unit of surface area obtained from the least square fitting of the semi-logarithmic plots of concentration ratio (C_0/C) as a function of irradiation time.

Substrate temp. (°C)	As-deposited Samples		Annealed Samples	
	k (h^{-1})	k_s ($\text{h}^{-1}\text{m}^{-2}$)	k (h^{-1})	k_s ($\text{h}^{-1}\text{m}^{-2}$)
230	0.025	62.50	0.017	42.50
280	0.046	115.00	0.037	92.00
330	0.013	32.50	0.023	57.50
380	0.007	17.50	0.023	57.50
430	0.007	17.50	0.023	57.50

The rate constant k and k_s of photocatalytic decomposition reaction obtained from the linear relationship of logarithms of relative concentration of MB with the irradiation time are listed in Table 1. It can be seen that the k_s value for as-deposited TiO_2 film obtained with $T_s=280$ °C ($115.00 \text{ h}^{-1}\text{m}^{-2}$) is the highest.

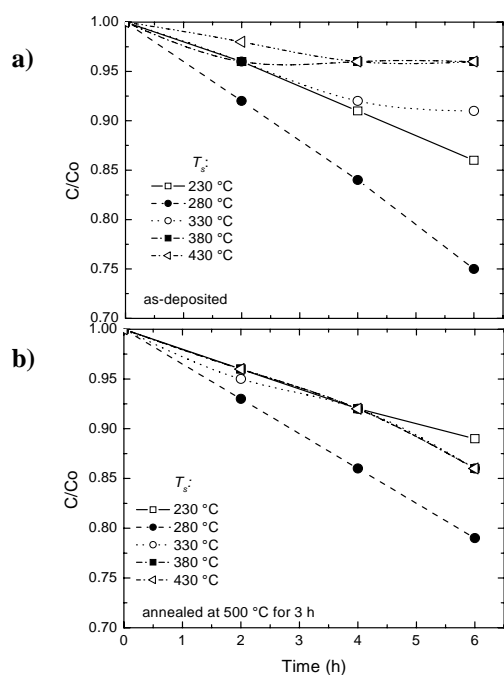


Figure 7. Relative concentration, C_0/C , as a function of irradiation time for (a) as-deposited and (b) annealed at 500 °C for 3 h TiO_2 films. C_0 is the initial concentration of methylene-blue of 20 ppm.

The annealing process increases the rate constant k_s for TiO_2 films obtained with T_s higher than 280 °C. After annealing k_s increases 1.76 and 3.38 times for TiO_2 films obtained with $T_s = 330$ °C, and $T_s = 380$ °C - 430 °C, respectively. However, it should be

pointed out that evaluation of rate constant can serve as guidance for the different systems (geometric configuration, illumination intensity, contaminant concentration, catalyst quantity, films thickness, etc.).

4. Conclusions

The feasibility of depositing transparent nanocrystalline structure of the $\text{TiO}_2/\text{glass}$ thin films has been successfully prepared by pulsed spray pyrolysis technique from a peroxo-titanium complex dissolved in ethanol. This method is simple, quick, safe, cost-effective and reproducible. The as-deposited samples did not show any XRD diffraction peaks; and crystallizes to anatase phase after annealing at 500 °C for 3 h. The SAED patterns from the as-deposited samples shows the presence of a few segregates of brookite phase with an average grain size ~ 7.5 nm and after the annealing process at 500 °C for 3 h the structure becomes to a polycrystalline anatase phase with an average grain size of ~ 10 nm.

Photocatalytic activity of the nanostructured- TiO_2 obtained by spray depends on morphology characteristics of the films. We found that TiO_2 film obtained at 280 °C has the optimal photo catalytic processes for degrading methylene-blue in water. The low deposition temperature (280 °C) gives the possibility to use flexible polymer as substrates. These results support the viability of the SP technique and may expand to decomposition of other pollutants in water and also in gaseous state, though still experimental examinations are desired. The as-deposited TiO_2 thin films prepared at 280 °C could be use in a cost-efficient solar water treatment process.

5. Acknowledgments

The authors are grateful to J. Cañetas, J. G. Morales, C. Magaña, M. Aguilar, Dr. J. M. Hernandez and Dr. H. Murrieta from IFUNAM, Dr. A. Ortiz from IIM, to CONACYT and DGAPA-UNAM from Mexico, for the support in the projects 34821-E and IN109500 respectively. One of us (A. L.) wants to thank to Dr. W. Estrada, J. Rodriguez and J. Solis for fruitful discussion.

6. References

1. A. Fujishima, K. Hashimoto, and T. Watanabe, *TiO₂ Photocatalysis Fundamentals and Applications*. (BKC Inc., Japan, 1999).
2. T. Kodas and M. J. Hampden-Smith. *Aerosol Processing of Materials*. (Wiley-VCH, U.S.A., 1999).
3. D. Dvoranová, V. Brezová, M. Mazúr, and M. A. Malati, *Appl. Catal. B* 37 (2002) 91.
4. W. H. Leng, Z. Zhang, and J. Q. Zhang, *J. Mol. Catal. A* 2006 (2003) 239.
5. M. Gomez, J. Rodriguez, S. Tingry, A. Hagfeldt, S. E. Lindquist, and C. G. Grandvist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 59 (1999) 277.
6. M. Kitao, Y. Oshima, and K. Urabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 4423.
7. D. Bhattacharyya, N. K. Sahoo, S. Thakur, and N. C. Das, *Thin Solid Films* 360 (2000) 96.
8. M. Miki-Yoshida, V. Collins-Martínez, P. Amézaga-Madrid, and A. Aguilar-Elguézabal, *Thin Solid Films* 419 (2002) 60.
9. A. B. R. Mayer; W. Grebner, and R. Wannemacher, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 72.
10. H. Tamai, T. Ikeya, F. Nishiyama, H. Yasuda, K. Tida, and S. Nojima, *J. Mater. Sci.* 25 (2000) 4945.
11. T. Torimoto, Y. Okawa, N. Takeda, and H. Yoneyama, *J. of Photobiology A: Chem.* 103 (1997) 153-157.
12. A. Mills, N. Elliott, I. P. Parkin, S. A. O'Neill, and R. J. Clark. *Photochem. Photobiol. A* 151 (2002) 171.
13. C. Li, G. Yang, and Z. Wang, *Mater. Lett.* 57 (2003) 2130.
14. M. Hirasawa, T. Seto, T. Orii. N. Aya, and H. Shimura *Appl. Phys. Sci.* 197-198 (2002) 661.
15. C. Legrand-Buscema, C. Malibert, and S. Bach, *Thin Solid Films* 418 (2002) 79.
16. H. Lin, H. Kozuka, and T. Yoko, *Thin Solid Films* 315 (1998) 111.
17. M.C. Barnes, A.R. Gerson, S. Kumar, and N.-M. Hwang, *Thin Solid Films* 446 (2004) 29.
18. P. Zeman and S. Takabayashi, *Surf. Coat. Technol.* 153 (2002) 93.
19. L. Sirghi, T. Aoki, and Y. Hatanaka, *Thin Solid Films* 422 (2002) 55.
20. S. H. Oh, D. J. Kim, S. H. Hahn, and E. J. Kim, *Mater. Lett.* 57 (2003) 4151.
21. H. Shin, R. J. Collins, M. R. De Guire, A. H. Heuer, and C. N. Sukemik, *J. Mater. Res.* 10 (1995) 692.
22. D. Mergel, D. Buschendorf, S. Eggert, R. Grammes, and B. Samset, *Thin Solid Films* 371 (2000) 218.
23. J. M. Nedelj Kovic, Z. V. Saponjic, Z. Rakocevic, V. Jocanovic, and D. P. Uskokovic, *Nanostructured Mater.* 9 (1997) 125.
24. P.P. Ahonem, E. I. Kaupinen, J. C. Joubert, J. L. Deschanvres, and G. Van Tenedlo, *J. Mater. Res.*, 14 (1999) 3938.
25. G. L. Messing, S. Zhang and G. V. Jayanthi, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 2707.
26. J. Lee, H. Cho, and S. Park. *Ceramic Powder Sci. IV* (1992) 39.
27. M. O. Abou-Helal, and W. T. Seeber *Appl. Surf. Sci.* 195 (2002) 53.
28. F. Di Muzio, M. Masi, and S. Carrà. *Mater. Chem. Phys.* 66 (2000) 286.
29. C. Natarajan, N. Fukunaga, and G. Nogami, *Thin Solid Films* 322 (1998) 6.
30. A. I. Martinez, D. Acosta, *Thin Solid Films*, to be published.
31. M. Toyoda, Y. Nanbu, Y. Nakasawa, M. Hirano, M. Inagaki, *App. Catálisis B: Environmental* 49 (2004) 277.
32. L. Castañeda, J.C. Alonzo, A. Ortiz, E. Andrade, J. M. Saniger, J. G. Bañuelos, *Mat. Chem. And Physics* 77 (2002) 938.
33. M. Blesa (Ed.), *Monografía: Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea*, Red Temática CYTED, Argentina 2001.
34. A. Conde-Gallardo, M. Guerrero, N. Castillo, A. B. Soto, R. Frago, J. G. Cabañas-Moreno *Thin Solid Films* 473 (2005) 68-72.
35. Relva C. Buchanam and Taeun Park *Materials Crystal Chemistry* Marcel Dekker Inc. USA 1997
36. M. Gómez, J. Lu, J. L. Solis, E. Olsson, A. Hagfeldt, and C. G. Granqvist. *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 8712.
37. J. Yu, X. Zhao, and Q. Zhao, *Mater. Chem. Phys.* 69 (2001) 25
38. P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, UK 1995.

III. Ingeniería Nuclear

Análisis de la corrosión y sedimentos en el reactor RP-10 del Centro Nuclear “RACSO”

Constantino León¹ cleon@ipen.gob.pe, Alcides López^{2,3} alopez@ipen.gob.pe,
Iván Babiche¹ cbabiche@ipen.gob.pe, Ángel Revilla¹ arevilla@ipen.gob.pe,
Francisco Paraguay⁴ francisco.paraguay@cimav.edu.mx

- ¹ Grupo de Corrosión – Inst. Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima - Perú
² Lab. Mic. Electrónica – Inst. Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima - Perú
³ Univ. Nac. de Ingeniería, P.O. Box 31-139, Av. Túpac Amaru 210, Lima - Perú
⁴ Centro de Investigación de Materiales Avanzados CIMAV, Chihuahua, México

Resumen

Se describe los estudios de inmersión, monitoreo, remoción y análisis de cupones de corrosión así como los sedimentos de corrosión después de 407 días de exposición en las inmediaciones de los cementerios de elementos combustibles gastados, localizados en la pileta auxiliar del reactor nuclear RP-10 del Centro Nuclear RACSO. Los resultados de la inspección visual de estos cupones, indican que la corrosión ocurre aun cuando la calidad de agua de los contenedores sea controlada y mantenga los parámetros adecuados. Esta corrosión, originados principalmente por picado, es fuertemente influenciada por la presencia de sedimentos en la superficie, los mismos que forman resquicios que favorecen la formación de celdas de aireación diferencial. En una etapa avanzada, la corrosión localizada (picadura) puede conducir a la perforación de la vaina y liberar material radioactivo durante el largo período de almacenamiento en húmedo en los cementerios. Teniendo en cuenta que la iniciación de la corrosión es promovida comúnmente por picaduras, cuplas galvánicas y por resquicios; se caracterizó la calidad del agua y estudió el efecto de la concentración de algunos iones presentes (como los cloruros) y demás sedimentos con la finalidad de correlacionarlos con la corrosión de las vainas fabricadas con aleaciones de aluminio. Los análisis de las muestras se llevaron a cabo mediante microscopia de luz, microscopia electrónica de barrido, espectroscopia de energía dispersiva con electrones y fluorescencia de rayos X. Esta investigación plantea soluciones prácticas al problema.

1. Introducción

Se describen los resultados de la inspección visual y microscópicas de los cupones de corrosión, en los cuales se observa que la corrosión tiene lugar y es originada principalmente por picaduras, cuplas galvánicas y por resquicios [1 - 4]; se hacen análisis de los procesos corrosivos y se correlaciona con los resultados analíticos hasta lograr contribuir con la disminución de los riesgos que el problema enfrenta.

1.1 Consideraciones Teóricas

La corrosión en resquicio en aleaciones de aluminio es un tipo de corrosión localizada, la cual ocurre en superficies estrechamente juntas e iniciándose con el ingreso de agua en el resquicio. La teoría general considera que existe un mecanismo complejo en el cual los iones cloruros son arrastrados al resquicio donde las condiciones ácidas son allí predominantes, promoviendo la disolución del metal. Los resquicios entre el soporte del

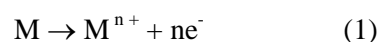
combustible y el combustible, así como en las cubetas de almacenamiento y los sedimentos incrementan la probabilidad de que ocurra este tipo de corrosión. [5]

1.2. Condiciones para la corrosión en resquicio:

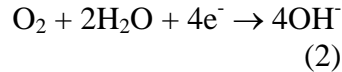
- El resquicio tiene que estar lleno de agua.
- Las superficies adyacentes al resquicio también deben tener contacto con el agua.
- El ancho del resquicio debe ser del orden de las milésimas de pulgada.

Mecanismo: Se muestran las reacciones iniciales de la corrosión en aguas oxigenadas con pH cercano al neutro.

Ánodo:



Cátodo:



Con el tiempo el oxígeno dentro del resquicio se agota y se crea una celda de concentración diferencial de oxígeno, el agua oxigenada fuera del resquicio permite que la reacción (2) continúe, volviéndose una región catódica, dentro del resquicio, la reacción (1)

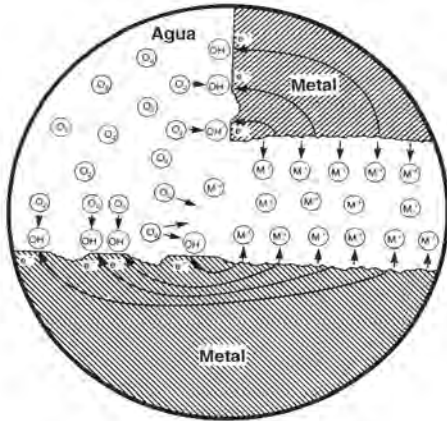
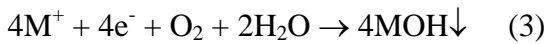


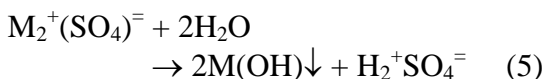
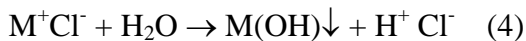
Figura 1. Esquema de la etapa inicial de la corrosión cerca de un resquicio [1].

continúa. Los iones metálicos que emigran fuera del resquicio reaccionan con el oxígeno disuelto y el agua para formar hidróxidos metálicos de acuerdo a las reacciones:



Al incrementarse la concentración de iones metálicos en el interior del resquicio, se acumula una carga positiva neta en el electrolito del resquicio, atrayendo a los iones de carga negativa disueltos en el agua. Los cloruros, sulfatos y otros aniones se concentran espontáneamente dentro del resquicio.

Adicionalmente, la hidrólisis produce ácidos en el interior que aceleran el ataque (el pH puede llegar a 2 o menos).



La corrosión se le llama “Autocatalítica”, debido al aumento espontáneo en la corrosión que se alimenta de sí misma [1].

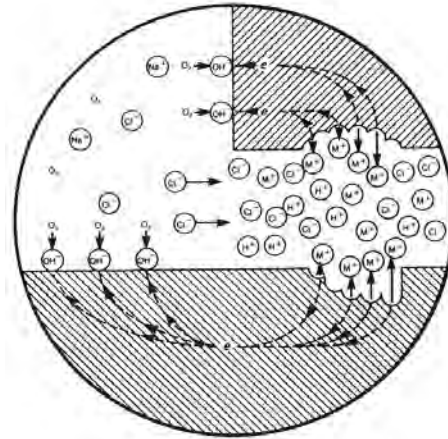


Figura 2. Esquema de la etapa avanzada de corrosión en resquicios en aguas oxigenadas conteniendo cloruros (Cl⁻).

2. Técnicas Experimentales

El estudio de muestras de sedimentos se llevaron a cabo mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) [6,7] y espectroscopia de energía dispersiva (EDS), haciendo uso del microscopio electrónico de barrido JSM-5800 a 15 keV de potencial en el Centro de Investigación de Materiales Avanzados CIMAV, Chihuahua-México, estos análisis fueron complementados con fluorescencia de rayos X [8] excitados con fuente radiactiva Cd-109 y detector de Si-Li. La visualización de Cupones se hizo mediante el Microscopio Inverted Research for material testing LEICA DMIRM IPEN Brasil, Software Leica Qwin y camera de video TKC1480/1481 JVC.

2.1 Descripción de los Materiales utilizados actualmente en el IPEN

2.1.1 Aluminio

El AlMg1 se usa en vainas del elemento combustible, el AlMgSi1 se usa en vainas del elemento combustible normal y de control así como en elementos reflectores de berilio, el AlMgSi0.5 se usa en los reflectores de grafito, adicionalmente los dos últimos se usan en la construcción de placas laterales, boquillas, tornillos, remaches y guías entre otros.

Tabla 1. Composición química porcentual de las aleaciones de aluminio.

Aleación	AlMg1 AA5005A	AlMgSi1 AA6082	AlMgSi0.5 AA6060
Si	0.3	0.7 - 1.3	0.3 - 0.6
Fe	0.45	0.5	0.1 - 0.3
Cu	0.05	0.1	0.1
Mn	0.15	0.4 - 1.0	0.1
Mg	0.7 - 1.1	0.6-1.2	0.35-0.6
Cr	0.1	0.25	0.05
Zn	0.2	0.2	0.15
Ti	0	0.1	0.1
Otros	0.05-0.15	0.05-0.15	0.05-0.15

2.1.2 Acero Inoxidable

El revestimiento interior de la pileta auxiliar y del tanque principal es de acero inoxidable 316L, cuyas características de su composición se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Composición química porcentual de la aleación de acero Inoxidable 316L.

Aleación	AISI 316L
C	0.03
Mn	2
Si	1
Cr	16 - 18
Ni	10 - 14
P	0.045
Si	0.03
Otros	2 - 3 Mo

2.1.3 Materiales en el Área de Almacenamiento

En el revestimiento de la pileta auxiliar y tanque principal se usa SS 316L y en el depósito o grillas (Grid): Aluminio 99.5 IRAM 681 (Al 99.5 min., Si+Fe 0.5 max., Zn 0.1 max., Cu 0.1 max., Mg 0.05 max., Mn 0.05 max.).

3. Procedimiento Experimental

3.1 Capacidad de almacenamiento en la pileta auxiliar

La capacidad de almacenamiento temporal con que se cuenta en la pileta auxiliar está constituido por 112 espacios para elementos combustibles.

3.2 Calidad del agua

Los resultados de las variaciones de pH, temperatura, conductividad eléctrica, concentraciones de cloruros y hierro, obtenidos de las muestras de agua del circuito

primario del RP-10 durante el período comprendido entre Octubre del 2004 y Noviembre del 2005 pueden apreciarse en la figura 3.

Durante el monitoreo de la calidad del agua de la pileta auxiliar, donde se encuentra el cementerio de elementos combustibles gastados, se tomaron muestras de agua, cuyos intervalos de los parámetros de trabajo se muestran en la tabla 3.

3.3 Rack de corrosión

El rack de corrosión, empleado en el estudio de la presente investigación se encuentra ubicado en el cementerio de elementos combustibles gastados al fondo de la pileta auxiliar, una vista fotográfica de su ubicación y el mismo rack pueden ser apreciados en la figura 4, complementariamente la figura 5 nos muestra los detalles de la estructura y la disposición de los elementos sensibles como son los cupones y las cuplas galvánicas.

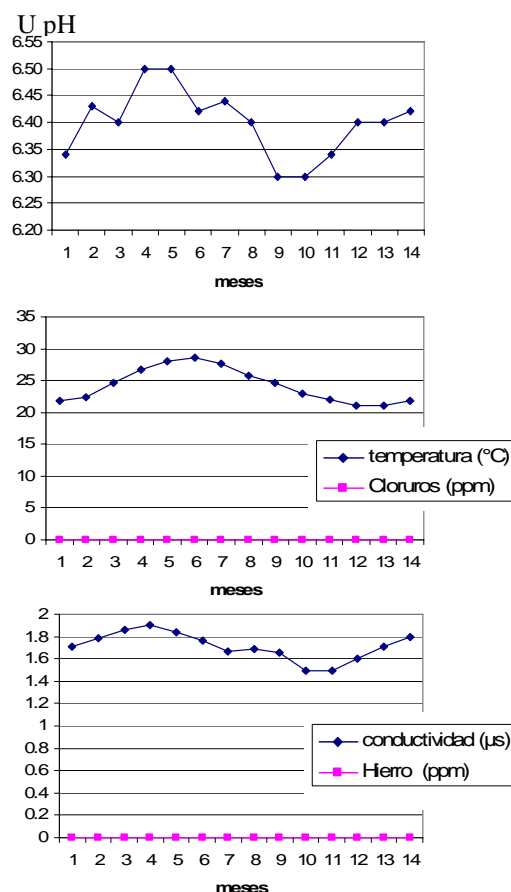


Figura 3. Variación del pH, temperatura, conductividad y la concentración de cloruros y hierro disueltos en el agua.

Tabla 3. Valores de los parámetros de trabajo para el agua del circuito primario.

Parámetro	Intervalo de Trabajo
Temperatura (°C)	15 < °C < 45
Conductividad (μS/cm)	< 2.00
pH (u.pH)	5.5 < pH < 6.5
Cloruros (mg/l)	< 1.00
Fierro Total (mg/l)	< 0.05

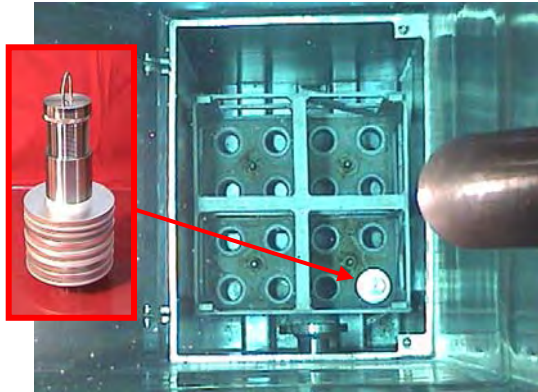


Figura 4. Vista fotográfica de la ubicación del Rack 32 en el cementerio, a la izquierda se aprecia el mismo Rack de Corrosión.

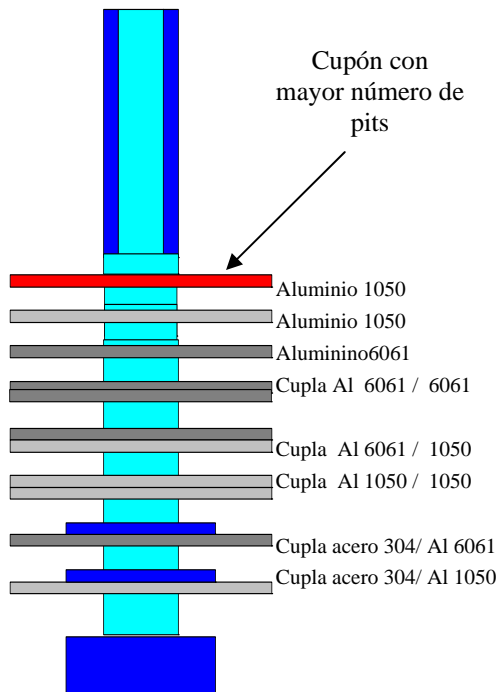


Figura 5. Esquema del Rack de Corrosión mostrando sus componentes y ubicación.

3.4 Visualización de cupones

Los cupones fueron analizados utilizando el Microscopio Inverted Research for material testing LEICA DMIRM IPEN Brasil, Software Leica Qwin y cámara de video TKC 1480/1481 JVC

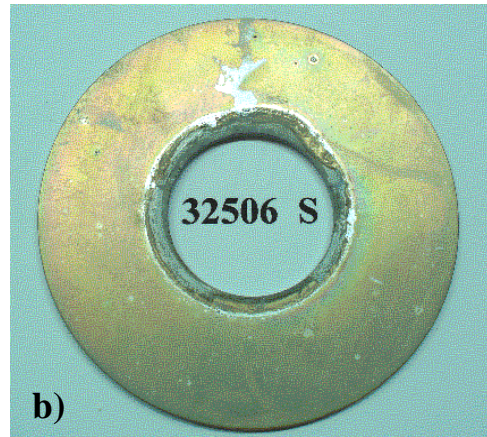


Figura 6. Vista fotográfica de Cupones correspondientes al rack de corrosión. a) Cupón 32506, cara superior al inicio. b) Cupón 32506, cara superior al final.

En la figura 6 a) se muestra el cupón 32506 hecho de aluminio 1050 que por estar ubicado en la parte superior presenta la mayor cantidad de pits registrados después de ser sometidos a una exposición de 14 meses, la figura 6 b) corresponde al cupón de la base, conformada por la cupla de acero 304/Al 1050, los efectos de la corrosión después del mismo periodo de tiempo pueden notarse en el borde del orificio central.

La figura 7 muestra las imágenes amplificadas de dos pits, en b) se aprecia claramente la zona anódica central y la zona catódica al contorno producido por efecto de la corrosión.

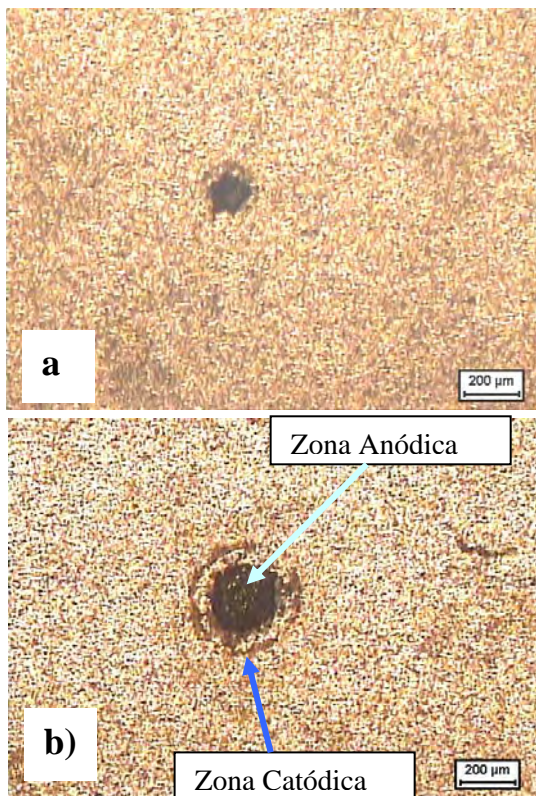


Figura 7. Imágenes de pits producidos por corrosión en resquicio, en b) se observa las zonas anódica y catódica.

Los resultados estadísticos de la distribución de pits (picaduras) producidos por corrosión en resquicio de acuerdo al diámetro alcanzado pueden ser apreciados en la figura 8. Los más abundantes tienen alrededor de 100 µm.

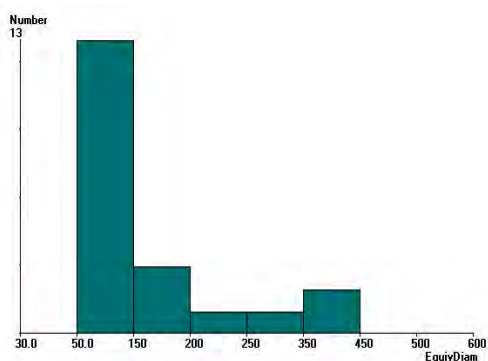


Figura 8. Distribución de pits vs. Diámetro equivalente en µm.



Figura 9. Vista fotográfica de los componentes del colector de sedimentos.

3. 5. Colector de sedimentos

El agua del colector de sedimentos fue homogenizada y los sedimentos filtrados al vacío, utilizando papel filtro de 8 µm. Los sedimentos fueron secados en un horno a 50 °C por 24 horas y luego pesados. La figura 9 muestra al colector desarmado momentos previos a su instalación en la pileta auxiliar, este colector esta hecho de acero inoxidable 304, su diámetro es 20 cm y su altura 10 cm. La figura 10 muestra la ubicación de este colector dentro de la pileta auxiliar.

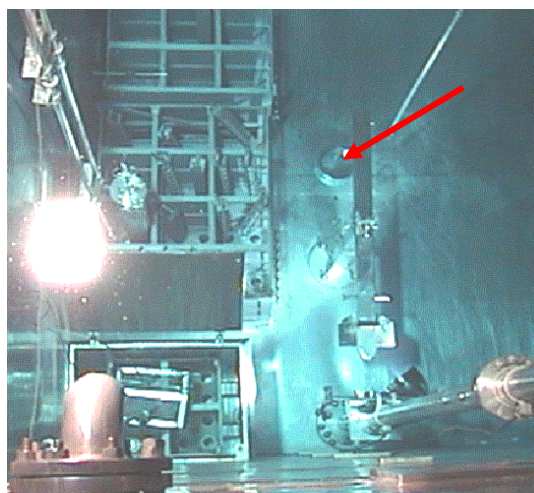


Figura 10. Ubicación del colector de sedimentos en la pileta auxiliar (ver flecha).

4. Resultados Experimentales

Los parámetros de trabajo mas importantes involucrados en el presente trabajo se indican en la tabla 4.

Tabla 4. Parámetros de trabajo obtenidos.

Material	AISI 304
Ubicación	RP-10, pileta auxiliar
Fecha de Inmersión	05 Octubre del 2004
Fecha de Remoción	15 de Noviembre del 2005
Duración	407 días
Diámetro	20 cm
Área de Colección	314 cm ²
Peso del Sedimento	104.20 mg
Velocidad de Sedimentación	29.11 µg/cm ² .mes
Actividad Medida	20µSv/h en contacto
Inspeccion Visual	Polvo pardo

4.1 Análisis elemental de sedimentos mediante Fluorescencia de Rayos X.

Es tipo de análisis, debido a la fuente radioactiva (Cd 109) que se emplea para excitar la muestra y el detector de Si-Li, sólo permite hacer buenos análisis para elementos a partir del Potasio (K), razón por la cual no se aprecian C, O, S, Al y Si que si son perceptibles por EDS de excitación electrónica.

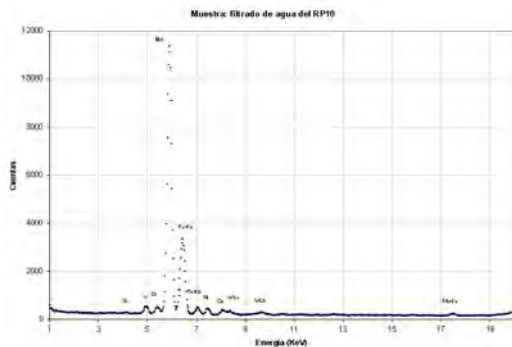


Figura 11. Espectro de Fluorescencia de Rayos X.

Los elementos químicos encontrados mediante Fluorescencia de Rayos X fueron: Sc, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Mo, W, esta técnica no cuantifica los análisis, el tiempo de irradiación fue de 63000 s.

4.2 Análisis morfológico y elemental de sedimentos en el RP-10

4.2.1 Análisis de sedimentos a baja magnificación

Los sedimentos acumulados en el colector fueron filtrados en papel filtro de 8 µm y analizados con un microscopio binocular de 30X adaptado con una cámara fotográfica digital, los resultados muestran partículas prominentes hasta alrededor de 2 mm, de aspecto plástico que podrían ser restos de

pinturas (figura 10a), fibras sintéticas y naturales de diversos espesores y colores (figura 10b), en ambas imágenes se aprecian una gran cantidad de granos pequeños de tamaños y colores variados.

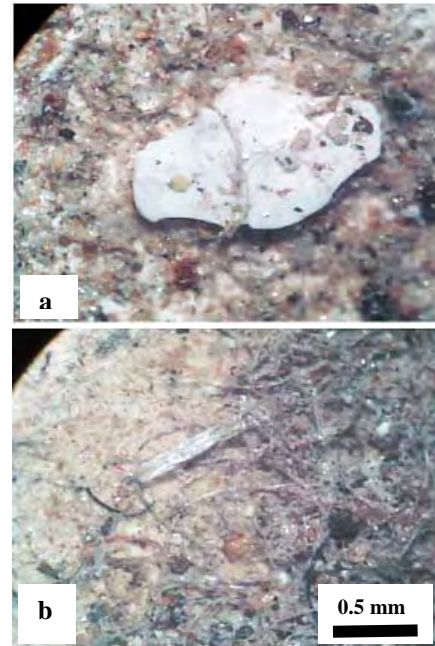


Figura 12. Vista de sedimentos. a) Se ven partículas prominentes, b) Abundancia de fibras.

4.2.2 Microanálisis morfológico y elemental de sedimentos por microscopía electrónica de barrido

Los sedimentos acumulados en el colector fueron analizados morfológicamente por SEM, las imágenes fueron obtenidas mediante electrones retrodispersados y electrones secundarios, los primeros han dado mejor resolución de imagen y se han podido medir partículas tan pequeñas como 1 µm tal como puede apreciarse en la figura 13 a) indicadas con flechas, en esta técnica, la brillantez de cada punto de la imagen está asociada directamente al número atómico. La misma zona de la muestra ha sido analizada con electrones secundarios en la cual se puede apreciar el contraste de tipo morfológico, tal como puede verse en la figura 13 b).

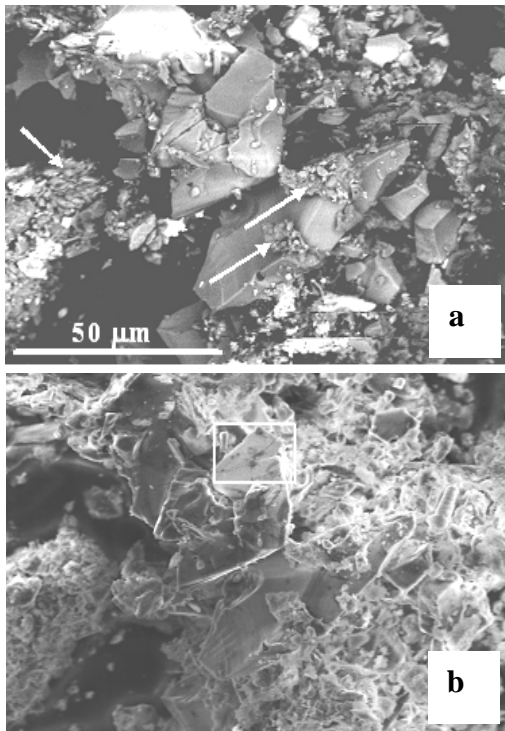


Figura 13. Micrografías SEM de sedimentos a) Imagen con electrones retrodispersados y b) Imagen con electrones secundarios.

En general, se observa una distribución amplia del tamaño de partícula que bien podrían estar entre 1 y 50 micras.

El microanálisis elemental se realizó a 15 keV y se obtuvieron resultados en forma de mapas puntuales de elementos químicos, como los mostrados en la figura 14 y en forma de espectros integrados de toda la zona visible como pueden apreciarse en la figura 15. Cada mapa elemental es una replica de la imagen topográfica situada en la parte superior izquierda, cada uno indica el elemento identificado. Las transiciones energéticas corresponden a la transición K_{α} (decaimientos L - K) en cada caso. La figura 15 muestra un espectro microanalítico por EDS de la imagen incorporada en la parte superior e incluyendo la tabla correspondiente de los componentes encontrados.

La figura 16 muestra las imágenes SEM obtenidas con electrones retrodispersados y secundarios respectivamente, en los cuales se aprecia la presencia de un filamento de aproximadamente 5 micras de diámetro rodeado de un fuerte campo magnético que distorsiona la imagen formada en su entorno, evidenciando la existencia de partículas magnéticas permanentes.

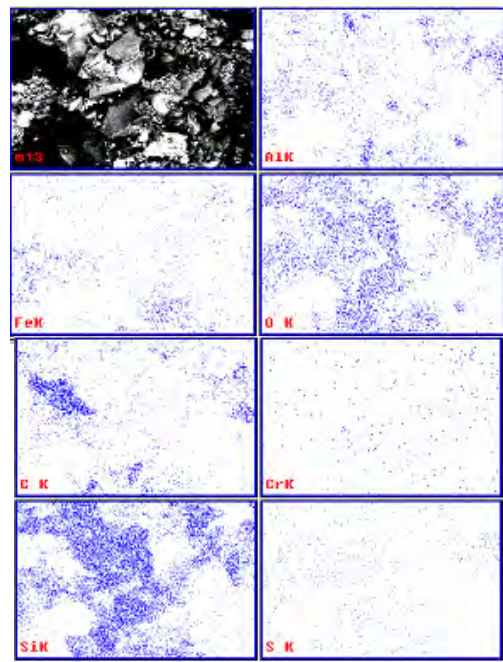


Figura 14. Microanálisis por EDS de la imagen mostrada en el extremo superior izquierdo, en cada cuadro se visualiza la localización del elemento químico indicado (mapeo elemental).

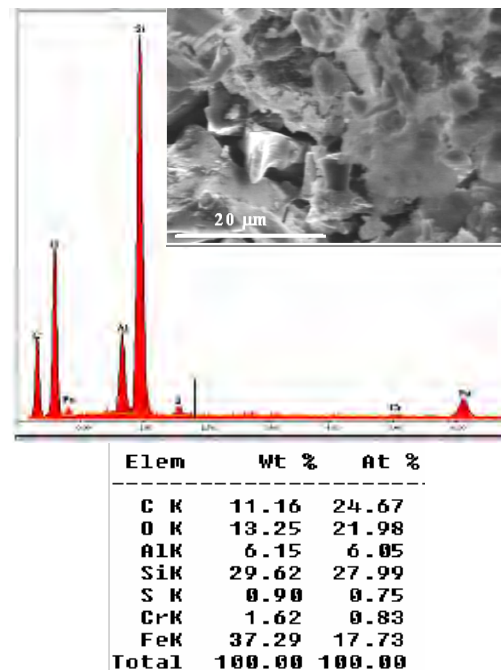


Figura 15. Espectro EDS, imagen y contenido elemental en porcentajes en peso y atómico de los sedimentos.

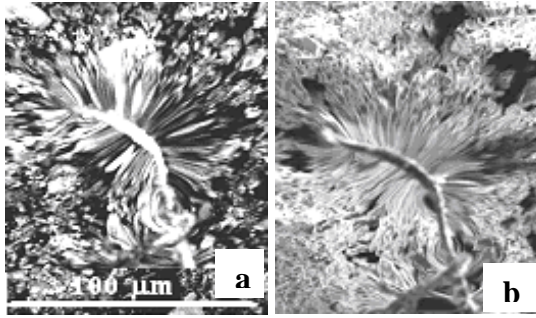


Figura 16. Imágenes SEM de un hilo magnético obtenidas con electrones: a) retrodispersados y b) secundarios.

5. Conclusiones

La presente investigación ha revelado que los niveles de sedimentación en la pileta auxiliar son considerables y exponen los elementos alojados en ella a condiciones corrosivas peligrosas. La velocidad de sedimentación estimada fue de $29.11 \mu\text{g}/\text{cm}^2\text{mes}$ y la actividad en contacto fue de $20 \mu\text{Sv}/\text{h}$. Las muestras de sedimento vistas al microscopio de luz tienen partículas con tamaños que varían de 0.1 a 2.5 mm y fibras abundantes de apariencia sintética. Aun cuando el sistema de purificación este operando con un filtro físico (que nominalmente debería retener partículas del orden de 25 micras), por SEM se aprecian partículas con una gran variedad de tamaños comprendidos entre 1 y 50 micras, algunas partículas muestran caras fracturadas limpias y otras erosionadas, el análisis morfológico también muestra la presencia de filamentos magnéticos con diámetros de aproximadamente 5 micras.

Los análisis elementales por FRX muestran picos considerables de Mn y Fe que podría provenir de partículas grandes y esporádicas, adicionalmente se han detectado V, Sc, Cr, Ni, Cu, Mo y W, sin embargo en el análisis

por EDS, el Mn no es notorio pero si la abundancia de Si y O con lo cual sugiere la abundancia de óxidos de silicio Si_xO_y , adicionalmente se han detectado C, O, Al, Si, S, Cr, Fe, V, Mn, Ni, Cu, Mo y W; lo cual indica que tanto la pileta auxiliar como el mismo reactor se encuentran expuestos a la formación de resquicios. Las partículas, especialmente las metálicas, promueven la iniciación de la corrosión ya que éstas facilitan la formación de celdas de aireación diferencial.

Los resultados de la presente investigación sugieren, a fin de minimizar el efecto promotor de la corrosión, se tomen las siguientes medidas:

1. Implementar el uso intensivo de filtros físicos de aperturas de $1 \mu\text{m}$ así como trampas magnéticas.
2. Restringir las actividades cercanas a la vecindad del cementerio, que promuevan la contaminación por caída de partículas.
3. Respetar el empleo de procedimientos de limpieza exhaustiva para la introducción de elementos y componentes a la pileta auxiliar.
4. Reponer agua de mejor calidad (menor conductividad) en los contenedores
5. Recircular de forma forzada y filtrar el agua de la base y de las cercanías de los dispositivos dentro de la pileta.

6. Agradecimientos

Se agradece la colaboración de la Ing. Paula Olivera del Departamento de Química del Centro Nuclear RACSO y al Organismo internacional de Energía Atómica OIEA por el financiamiento parcialmente del estudio.

7. Referencias

1. Herro & Port. *Nalco para análisis de fallas en los sistemas de enfriamiento por agua*. Ed. Mc Graw Hill, 1996.
2. O.S. Benderskaya, P.K. De, R. Haddad, et al. *Corrosion of Research Reactor Aluminium Clad Spent Fuel in Water*. Technical Reports Series N° 418. International RERTR Meeting, 2002.
3. Roberge Pierre. R. *Handbook of Corrosion Engineering*. McGraw-Hill., 2000.
4. Herbert H. Uhlig, R. Winston Revie. *Corrosion and Corrosion Control*. Jhon Wiley & Sons. Inc. 3 Edition, 1985.
5. Iván Babiche F. *Criterios para la Protección contra la Corrosión en los Elementos Combustibles Gastados en el Almacenamiento Húmedo Provisional en el Centro Nuclear RACSO*. Informe Técnico Interno.
6. M. J. Yacaman, J. Reyes G. *Microscopia electrónica una visión del microcosmos*. Ed. ECA México, 1998.
7. Ian Watt. *The Principles and Practice of Electron Microscopy*. Cambridge University Press 2nd Ed., 1997.
8. V. Grieken, R. E.; Markowicz, A. A. *Handbook of X-Ray Spectrometry*. Vol. 29, 2nd Ed., Marcel Dekker Inc. New York, 2002.

Evaluación de los cupones de corrosión inmersos en el reactor de investigación RP-10 del Centro Nuclear “RACSO”

Iván Babiche¹ cbabiche@ipen.gob.pe, Constantino León¹ cleon@ipen.gob.pe,
Ángel Revilla¹ arevilla@ipen.gob.pe

¹ Instituto Peruano de Energía Nuclear. Grupo de Corrosión, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

Resumen

Se describe el trabajo relacionado a la inmersión, monitoreo, remoción y análisis de cupones de corrosión, después de uno, dos y tres años de exposición en los cementerios de los elementos combustibles gastados, pileta auxiliar y tanque principal del reactor nuclear RP-10. Como se conoce, las vainas de los elementos combustibles de los Reactores de Investigación son fabricadas con aleaciones de Aluminio, razón por la cual, mediante estos ensayos, se pretende obtener información de los daños que por efecto del fenómeno de corrosión ocurrirán durante el largo periodo de almacenamiento en húmedo en los cementerios de los elementos combustibles. Los daños que se alcancen por este fenómeno están en función del tipo de material de fabricación, la calidad del agua y las condiciones de almacenamiento. Los tipos de corrosión que se presentan comúnmente son: corrosión por picado, corrosión galvánica y por resquicio. En tal sentido se caracterizó la calidad del agua y el efecto de la concentración de algunos iones presentes, principalmente cloruros, sobre la corrosión de la vaina de los elementos combustibles gastados, para luego establecer un procedimiento de control durante su permanencia en los depósitos de almacenamiento temporal en húmedo. Con este propósito se evaluó el deterioro de cupones de acero inoxidable 304 y de aluminios AA1050 y AA6061.

1. Calidad del Agua

Durante el monitoreo de la calidad del agua del tanque principal y pileta auxiliar, que se realizó desde octubre del 2002 a octubre del 2005, y donde se encuentran los depósitos para almacenamiento de los elementos combustibles gastados, se tomaron muestras en diferentes puntos, registrándose valores mínimos y/o máximos de pH, conductividad, temperatura, concentración del ión cloruro hierro total.

Tabla 1

Parámetro	Intervalo de Trabajo
Temperatura °C	15 < °C < 45
Conductividad µS/cm	< 2.00
pH u.p.h.	5.5 < pH < 6.5
Cloruros mg/L	< 1.00
Fierro Total mg/L	< 0.05

2. Combustible

2.1 Generales

Tipo de Combustible	Tipo de Elemento	Enriquecimiento (%)
MTR	PLACA	19.75
Material Meat	Peso Nominal/Caja U ²³⁵ (g)	Material de la Vaina
U ₃ O ₈ -Al	SF ^[1] : 280 CF ^[2] : 210	AlMg1 ^[3]

^[1] Standard Fuel Element

^[2] Control Fuel element

^[3] Mg % Peso 0.7 – 1.1 Al (99.5 %) peso restante

2.2. Elemento Combustible

Tipo de Elemento Combustible	PLACAS
Longitud nominal y dimensiones de sección del elemento (cm)	Longitud : 65.5 Sección : 6.72 x 0.176
Dimensiones Nom. del meat (cm)	61.5 x 6.275 x 0.1
Peso Nominal total del meat (g)	168.2
Forma Química del meta	U ₃ O ₈ -Al
Peso Total del U, peso del U235 (g)	U: 88.6, U ²³⁵ : 17.5 ± 0.26
Material Dispersante	Dispersión de U ₃ O ₈ en Al
Material de la Vaina	AlMg1
Espesor de la Vaina (mm)	0.38

2.3 Elemento Combustible Normal

Número de Elementos por Caja	16 Placas
Dimensiones Externas (cm)	95.73 x 8.124 x 7.62
Peso Total (g)	6790
Peso Total de U (g)	1418
Peso Total de U ²³⁵ (g)	280 ± 4.16
Enriquecimiento (%)	19.75
Placa Lateral: Material Dimensiones (cm)	02 placas laterales: AlMgSi1 ^[4] 80.5 x 8.124 x 4.5
Boquilla Final: Material Dimensiones totales (cm)	01 boquilla de fijación: AlMgSi1 cilindro: 6.15 diámetro externo, 12.5 altura, 0.535 espesor
Otras partes estructurales (tornillos, remaches): Material, cantidad y dimensiones	01 Pin de manipuleo: AlMgSi1 con 1.3 diámetro, 08 Tornillos: AlMgSi1 M6 x 10

^[4] Si % peso 0.7 – 1.3, Mg % peso 0.6 – 1.2, Al (99.5 % peso restante)

2.4 Elemento Combustible de Control

Número de Elementos por Caja	12 Placas
Dimensiones Totales (cm)	163.33 x 8.124 x 7.62
Peso Total (g)	9420
Peso Total de U (g)	1063
Peso Total de U ²³⁵ (g)	210 ± 3.12
Enriquecimiento (%)	19.75
Placa Lateral: Material Dimensiones Totales (cm)	02 placas laterales: AlMgSi1 148.2 x 8.124 x 4.5
Boquilla Final: Material Dimensiones totales (cm)	01 boquilla de fijación: AlMgSi1 cilindro: 6.15 diámetro externo, 12.5 altura, 0.535 espesor
Otras partes estructurales (tornillos, remaches, guías): Material, cantidad y dimensiones	04 guías de placas: AlMgSi1 c/levas internas superficiales 30 Tornillos: AlMgSi1 M6 x 10 04 Tornillos: AlMgSi1 M10x16

2.5 Elementos Reflectores

Elemento Reflector de Berilio (ECR): (ISO) AlSi1MgMn – (DIN) AlMgSi1 (Si 0.7 – 1.3, Fe 0.5, Cu 0.1, Mn 0.4 – 1.0, Mg 0.6 – 1.2, Cr 0.25, Zn 0.2, Ti 0.1, otros 0.15).

Elemento Reflector de Grafito (ERC): (ISO) AlMgSi – (DIN) AlMgSi0.5 (Si 0.3 – 0.6, Fe 0.1 – 0.3, Cu 0.1, Mn 0.1, Mg 0.35 – 0.6, Cr 0.05, Zn 0.15, Ti 0.1, otros 0.15).

3. Inventario del Combustible Irradiado

Tipo de Combustible	Número de Cajas en Núcleo Actual	Número Promedio Gastados por año	
MTR	29	3 ^[5]	
Número de Cajas Irradiadas en Depósito de Almacenamiento		Fallados durante	
Tanque y Pileta Auxiliar	Facilidad de Almacenamiento	Operación	Mantenimiento
5 ECN y 2 ECC	Ninguna	1 ECC ^[6]	Ninguna

^[5] A partir del 2002 cuando se alcanzó la configuración de equilibrio.

^[6] Falla de ensamble mecánico, no de fisura.

4. Composición de los Materiales

4.1 Aluminio utilizado por el IPEN (actualmente)

Aleación	AlMg1 AA5005A	AlMgSi1 AA6082	AlMgSi0.5 AA6060
Uso	Vaina del Elemento Combustible	Elemento Combustible Normal y de Control y Elemento Reflector de Berilio ^[1]	Elemento Reflector de Grafito ^[1]
Si	0.3	0.7 – 1.3	0.3 – 0.6
Fe	0.45	0.5	0.1 – 0.3
Cu	0.05	0.1	0.1
Mn	0.15	0.4 – 1.0	0.1
Mg	0.7 – 1.1	0.6 – 1.2	0.35 – 0.6
Cr	0.1	0.25	0.05
Zn	0.2	0.2	0.15
Ti	0	0.1	0.1
Otros	0.05 – 0.15	0.05 – 0.15	0.05 – 0.15

^[1] Placas laterales, boquillas, tornillos, remaches y guías.

4.2 Acero inoxidable utilizado por el IPEN (actualmente)

Aleación	AISI 316L
C	0.03
Mn	2
Si	1
Cr	16 – 18
Ni	10 – 14
P	0.045
Si	0.03
Otros	2 – 3 Mo

4.3 Aluminio utilizado por el IPEN (en los ensayos)

Aleación	AlMg1SiCu AA6061	AA 1050
Si	0.4 – 0.8	0.25
Fe	0.7	0.4
Cu	0.15 – 0.4	0.05
Mn	0.15	0.05
Mg	0.8 – 1.2	0.05
Cr	0.04 – 0.35	0
Zn	0.25	0.05
Ti	0.15	0.03
S	0	0.05
Otros	0.05 – 0.15	0.03

4.4 Acero inoxidable utilizado por el IPEN (en los ensayos)

Aleación	AISI 304
C	< 0.08%
Cr	19
Ni	9

5. Materiales en el Área de Almacenamiento

Lining de Pileta Auxiliar y Tanque Principal: SS 316L.

Depósito o Grillas (Grid): Aluminio 99.5 IRAM 681 (Al 99.5 min., Si+Fe 0.5 max., Zn 0.1 max., Cu 0.1 max., Mg 0.05 max., Mn 0.05 max.).

6. Capacidad de Almacenamiento

La capacidad de almacenamiento temporal en pileta auxiliar y tanque principal es de 136 posiciones para elementos combustibles (112 en la pileta auxiliar y 24 en el tanque principal).

7. Racks de Corrosión

7.1 Racks Verticales

Arribo a Lima-Perú : 29-07-2002

Inmersión de Racks : 10-10-2002

En Pileta Auxiliar: N° 32, 33 y 34

En Tanque Principal: N° 35, 36 y 37

Extracción de Racks :

10-10-2003: Racks N° 34 y 37

17-10-2004: Racks N° 33 y 36

17-10-2005: Racks N° 32 y 35

7.2 Racks Horizontales

Arribo a Lima-Perú : 22-11-2004

Inmersión de Racks : 01-02-2005

En Pileta Auxiliar: N° 33H

En Tanque Principal: N° 37H

Extracción de Racks :

24-10-2005: Racks N° 33H y 37H

7.3 Colector de Sedimentos

Inmersión del Colector : 05-10-2004

Extracción del Colector : 15-11-2005



Colector de Sedimentos

7.3.1 Características del Colector de Sedimentos

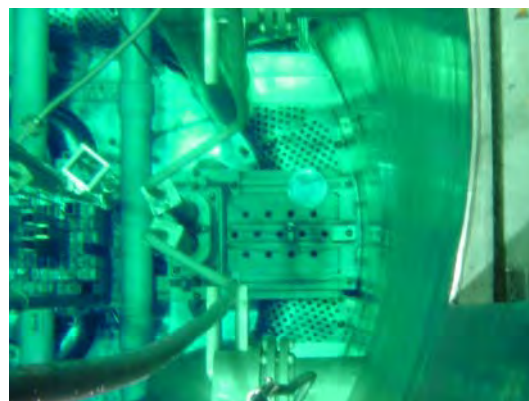
Materiales : SS 304/AA 1050

Ubicaciones : TK-Principal/Pileta Auxiliar

Diámetro : 20 cm

Altura : 10 cm

Área : 314.16 cm²



Tanque Principal del Reactor RP-10



Pileta Auxiliar del Reactor RP-10.

8. Número de Picaduras por Rack y por CUPÓN después de la Inmersión

RACK 32												
DIA (µm)	30	50	75	100	150	200	250	350	450	500	600	TOTAL POR CUPÓN
CUPÓN												
501-I	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
506-S	0	0	18	1	1	0	0	0	0	0	0	20
611-I	0	0	17	2	1	0	0	0	0	0	0	20
612-I	0	3	16	13	2	0	0	0	0	0	0	34
TOTAL DEL RACK												74

RACK 33												
DIA (µm)	30	50	75	100	150	200	250	350	450	500	600	TOTAL POR CUPÓN
CUPÓN												
501-I	8	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	14
612-S	3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	4
613-S	20	0	0	7	0	0	0	0	0	0	0	27
614-I	26	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	28
502-I	17	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	20
503-S	14	0	0	0	7	0	0	0	0	0	0	21
504-I	14	0	0	0	8	0	0	0	0	0	0	22
505-S	5	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	6
615-S	9	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	12
506-S	5	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	6
TOTAL DEL RACK												160

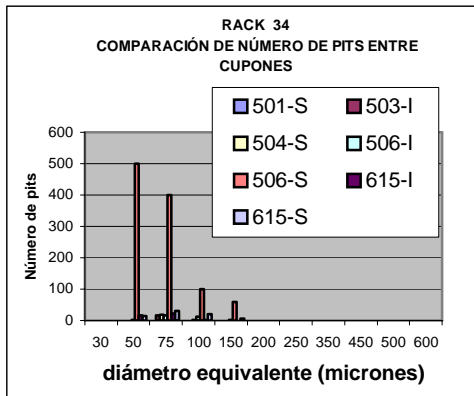
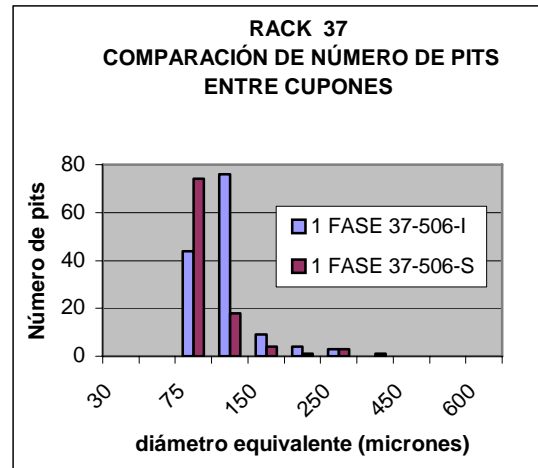
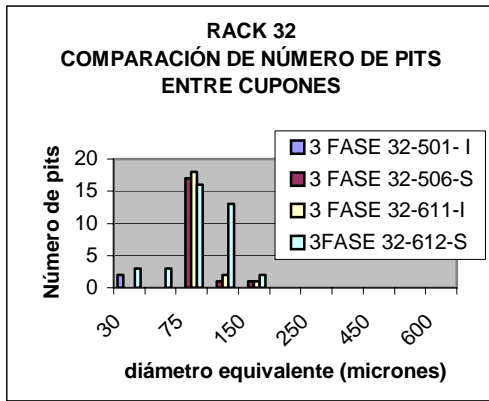
RACK 34												
DIA (µm)	30	50	75	100	150	200	250	350	450	500	600	TOTAL POR CUPÓN
CUPÓN												
503-I	0	0	17	1	1	0	0	0	0	0	0	19
504-S	0	0	18	2	1	0	0	0	0	0	0	21
506-I	0	3	16	13	2	0	0	0	0	0	0	34
506-S	0	500	400	100	60	0	1	0	0	0	0	1061
615-I	0	16	23	2	0	1	0	0	0	0	0	42
615-S	0	14	30	20	6	0	0	0	0	0	0	70
TOTAL DEL RACK												1247

RACK 36												
DIA (µm)	30	50	75	100	150	200	250	350	450	500	600	TOTAL POR CUPÓN
CUPÓN												
611-I	2	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	5
501-I	22	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	23
612-S	9	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	11
613-S	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1
502-S	9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9
503-I	13	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	15
504-S	12	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	13
506-S	13	0	0	0	7	0	0	0	0	0	0	20
TOTAL DEL RACK												97

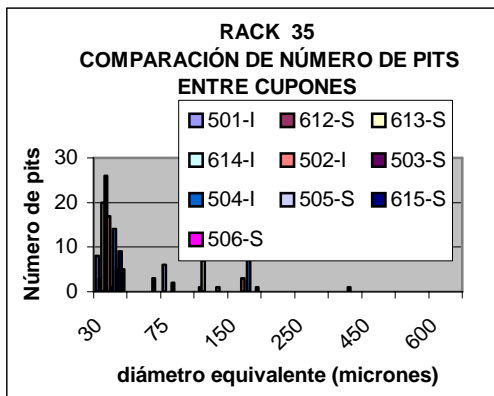
RACK 37												
DIA (µm)	30	50	75	100	150	200	250	350	450	500	600	TOTAL POR CUPÓN
CUPÓN												
506-I	0	0	44	76	9	4	3	0	0	0	0	136
506-S	0	0	74	18	4	1	3	1	0	0	0	101
TOTAL DEL RACK												237

RACK 37												
DIA (µm)	30	50	75	100	150	200	250	350	450	500	600	TOTAL POR CUPÓN
CUPÓN												
506-I	0	0	44	76	9	4	3	0	0	0	0	136
506-S	0	0	74	18	4	1	3	1	0	0	0	101
TOTAL DEL RACK												237

RACK 33-H												
DIA (µm)	30	50	75	100	150	200	250	350	450	500	600	TOTAL POR CUPÓN
CUPÓN												
1050-EX-16	0	0	16	0	0	0	0	0	0	0	0	16
1050-R-16	0	20	16	8	11	0	0	0	0	0	0	55
0081-R-17	0	5	5	1	0	0	0	0	0	0	0	11
TOTAL DEL RACK												82



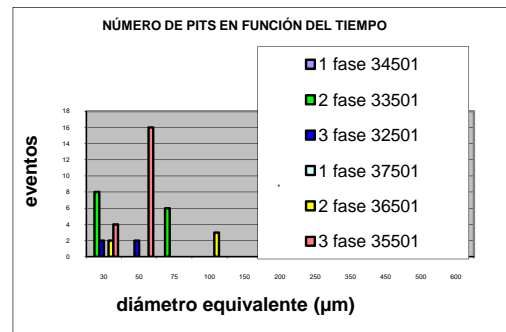
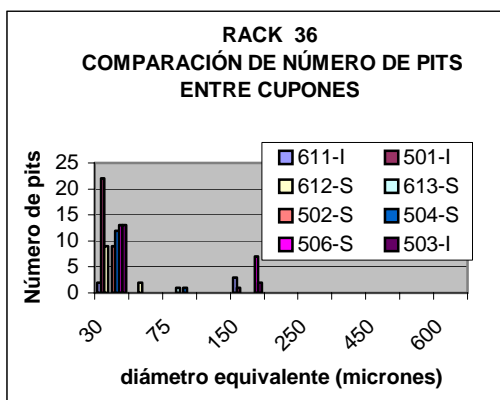
Micrografía del Cupón 36502-S



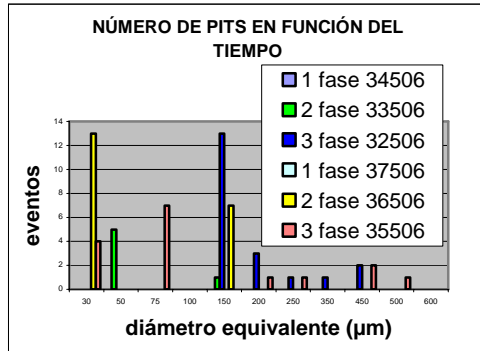
9. Desarrollo de Picaduras en los Cupones en Función del Tiempo

Número de Picaduras en Función del Tiempo

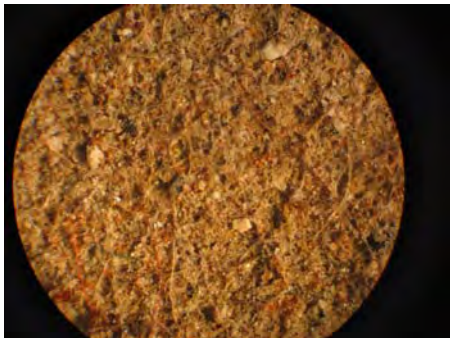
CUPÓN	FASE	Diámetro Equivalente (µm)													
		30	50	75	100	150	200	250	350	450	500	600			
PILETA	1 ^{ra} /34501	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2 ^{da} /33501	8	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	3 ^{ra} /32501	2	2	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
TANQUE	1 ^{ra} /37501	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2 ^{da} /36501	2	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	3 ^{ra} /35501	4	16	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0



Número de Picaduras en Función del Tiempo												
	FASE	Diámetro Equivalente (μm)										
		CUPÓN	30	50	75	100	150	200	250	350	450	500
PILETA	1 ^{ra} /34506	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2 ^{da} /33506	0	5	0	0	1	0	0	0	0	0	0
	3 ^{ra} /32506	0	0	0	0	13	3	1	1	2	0	0
TANQUE	1 ^{ra} /37506	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2 ^{da} /36506	13	0	0	0	7	0	0	0	0	0	0
	3 ^{ra} /35506	14	0	7	0	0	1	1	0	2	1	0



10. Evaluación de Sedimentos



Sedimentos de la Pileta de la Pileta Auxiliar del Reactor RP-10

Material: AISI 304

Ubicación: Pileta Auxiliar (RP-10)

Fecha de Inmersión: 05 – 10 – 2004

Fecha de Remoción: 15 – 11 – 2005

Duración: 407 días

Área de colección: 314 cm^2

Peso del Sedimento: 104.20 mg

Velocidad de Sedimentación: 29.11 $\text{g}/\text{cm}^2.\text{mes}$

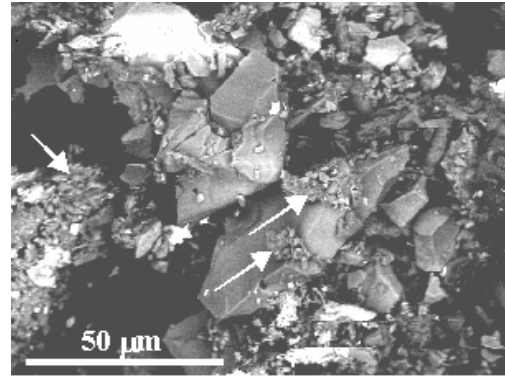
Actividad Medida: 20 $\mu\text{Sv}/\text{h}$ en contacto

10.1 Análisis de Sedimentos por SEM-EDS

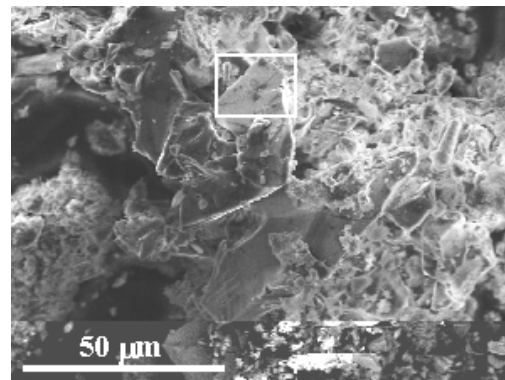
Los sedimentos acumulados fueron filtrados a 8 μm , una parte representativa fue cortada y montada en un portamuestras de SEM, y recubiertas por una fina capa de carbón tal

como se procede en la forma estándar de preparación de muestras.

Los estudios de muestras de sedimentos del RP-10 se llevaron a cabo mediante la técnica de SEM-EDS, haciendo uso del microscopio electrónico de barrido JSM-5800 a 15 keV de potencia en el Centro de Investigación de Materiales Avanzados CIMAV, Chihuahua-México, en colaboración Laboratorio de Microscopía Electrónica del IPEN-Perú.



A. Imagen SEM con electrones retrodispersados



B. Imagen SEM con electrones secundarios

Las dos imágenes anteriormente mostradas han sido obtenidas mediante SEM, la **A.** con electrones retrodispersados y la **B.** con electrones secundarios.

Los electrones retrodispersados ayudan a resolver partículas con tamaños menores a una micra, como lo indicado con flechas en la figura A. Sin embargo, la alta energía de estos electrones no permite observar partículas finas como las mostradas en el recuadro de la figura B.

11. Conclusiones

- No existe una marcada diferencia de ataque por corrosión en los cupones, después de uno, dos y tres años de inmersión, requiriéndose mas tiempo para poder observar una mayor diferencia. La corrosión de las aleaciones en estudio, tienen

- probablemente mayor dependencia con respecto a la composición de los materiales, que con el tiempo de inmersión de éstos en el contenedor.
- b) Los cupones ubicados en zonas con circulación de agua, presentan un menor número de picaduras con respecto a los cupones ubicados en zonas estancas.
 - c) La reposición de agua de mejor calidad (menor conductividad) en los contenedores, minimiza el efecto de las impurezas (iones solubles Cl^- , Fe y SO_4^{2-}) sobre los cupones.
 - d) Ya que la corrosión de los cupones es sensible a la calidad del agua del contenedor, el monitoreo de los parámetros físico-químicos como el pH, concentración de iones Cl^- , Fe^{+2} y Fe^{+3} , temperatura, conductividad y STD, ha permitido controlar el proceso de corrosión de las aleaciones de aluminio y del acero inoxidable.
 - e) Para nuestro caso en estudio, la corrosión generalizada no tiene la misma importancia que la corrosión localizada (picadura), ya que la segunda puede conducir a la perforación de la vaina del elemento combustible y liberar material radioactivo, además la experiencia mostró que la corrosión por picadura fue la principal forma de corrosión en los cupones de aluminio.
 - f) La aleación AA6061 presenta un comportamiento más anódico que la aleación AA 1050, con respecto al SS 304 cuando forman cuplas galvánicas, ya que el número de picaduras formadas en la primera aleación es mayor.
 - g) La buena calidad del agua en los contenedores no garantiza que las aleaciones de aluminio no sufran algún tipo de ataque por corrosión, debido a la formación de cuplas, resquicios y picaduras.
 - h) Los cupones de Aluminio pre-oxidados presentan mayor resistencia a la corrosión, sin efecto aparente sobre la ralladura.
 - i) La corrosión por picado es fuertemente influenciada por la presencia de sedimentos en la superficie de los cupones, siendo éstos los iniciadores por la formación de celdas de aireación diferencial.
 - j) Los cupones orientados horizontalmente presentan una mayor cantidad de picaduras que los orientados verticalmente.
 - k) Los resultados de la inspección visual de los cupones indican que la corrosión ocurre aunque la calidad del agua de los contenedores sea controlada y adecuada.
 - l) A mayor tiempo de inmersión, la película de óxido formada se hace más gruesa, protegiendo al material de posteriores oxidaciones.
 - m) Como los valores de pH dentro de los resquicios y cuplas formadas son menores a los valores de pH del agua del contenedor, y además, valores de pH menores a 5 u.p.h. disuelven la película de óxido protector del aluminio, estas dos condiciones promueven la corrosión de la aleación.
 - n) La limpieza de los cupones con agua desmineralizada después de la remoción de éstos, no parece ser suficiente, debiéndose implementar en el protocolo una ligera limpieza con solución decapante de Aluminio para evitar que el sistema de análisis contabilice picaduras inexistentes.
 - o) En general la severidad de la corrosión varió del siguiente modo:
 AA 1050 > AA6061
 p/superior cupón > p/inferior cupón
 cuplas > cupones individuales
 cupones horizon. > cupones vertic.
 - p) Los sedimentos recolectados tienen una gran variedad de tamaños que varían entre 1 a 50 micras.

12. Agradecimientos

Los autores agradecen al Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) y al Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN) por su aporte para la realización del presente trabajo. Además, los autores agradecen al Dr. Francisco Paraguay Delgado por las micrografías SEM.

13. Bibliografía

- [1] IAEA. Corrosion of Research Reactor Aluminum Clad Spent Fuel in Water. Technical Reports Series N° 418.
- [2] Herbert H. Uhlig, R. Winston Revie. Corrosion and Corrosion Control. Jhon Wiley & Sons. Inc. 3 Edition, 1985.
- [3] Iván Babiche. Criterios para la Protección contra la Corrosión en los Elementos Combustibles Gastados en el Almacenamiento Húmedo Provisional en el Centro Nuclear RACSO. Informe Técnico Interno.
- [4] ALUMINUM AND ALUMINUM ALLOYS. Introduction to aluminum and aluminum alloys. Volume I, (ASM International).
- [5] Workshop on Characterization, Management and Storage of Spent Fuel from Research and Test Reactors. IAEA Project RER/9/058 in Swierk, Poland, 8-12 May 2000.
- [6] IPEN. Primera fase de la evaluación de cupones de corrosión en los cementerios de los elementos combustibles en el RP-10 del Centro Nuclear RACSO. Informe Técnico Interno.

IV. Aplicaciones en la Industria y Medio Ambiente

Prototipo de fibrómetro digital computarizado para medición automática del espesor de fibra de alpaca

Oscar Baltuano¹ obaltuano@ipen.gob.pe, Justo Rojas¹, Jorge Aching³, David Rojas³, Germán Comina², José Díaz², Alex Rojas, Ever Cifuentes¹, Eduardo Cunya¹, Javier Gago¹, José Solís^{1,2}, Juan Rodríguez^{1,2}

¹ Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima, Perú

² Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, P.O. Box 31-139, Lima, Perú

³ Facultad de Ingeniería Electrónica, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú

Resumen

Se presenta el desarrollo de un fibrómetro automatizado y portátil para la medición del espesor de las fibras de alpaca. Se describe en detalle la implementación del sistema óptico para la captura de la imagen, la digitalización de las mismas y las etapas principales del desarrollo del software de procesamiento de las imágenes para la caracterización automatizada de las fibras. Los resultados de la medición del espesor de tres tipos de fibras de alpaca son comparadas con los resultados de medición similar realizadas mediante el LASERSCAN, encontrándose una correlación aceptable.

Abstract

We report the development of automated and portable fibermeter for the measurement of the thickness of alpaca fiber. The implementation of the optical system for the capture of the image, the picture digitalisation and the main stages of the software development for image processing is described in detail. The results of the measurement of the thickness of three types of alpaca fibers were compared with the results of similar measurement made by means of LASER SCAN, being in acceptable correlation.

1. Introducción

Existen diferentes alternativas para la clasificación del espesor de las fibras de alpaca. Unas, un tanto rudimentarias, utilizan la clasificación por el tacto, o el análisis de la variación de un flujo conocido de aire experimentado al colocar el vellón de la alpaca y en base a tablas estimar un diámetro aproximado. Otras, mas sofisticadas, utilizan un microscopio acoplado a un sistema de tratamiento de imágenes para la obtención de las características de la fibra, por ejemplo los equipos de la serie OFDA que fueron desarrollados en la década pasada [1,2]. Finalmente, la técnica conocida como LASERSCAN [3] dispersan fibras cortas en una mezcla de agua con alcohol isopropanol y la suspensión resultante fluye por una cámara de medida e intercepta la luz láser. El haz se incide sobre un detector donde se producen señales eléctricas que son proporcionales a la cantidad de haz incidente que le llega. Entonces cuando una fibra corta pasa a través del haz láser, la señal eléctrica producida por el detector es reducida por una

cantidad que es directamente proporcional al área proyectada, el cual esta relacionada con el diámetro de la fibra. La relación entre la magnitud de la disminución de la señal eléctrica y el diámetro medio de la fibra se determina por la calibración del equipo usando fibras patrones. Las dos últimas además del espesor de la fibra proveen de un análisis estadístico de las mismas; sin embargo, son inaccesibles a los criadores por su costo. El LASER SCAN sobrepasa los 100000 USD y no hay equipos portátiles, mientras que en el caso de los equipos OFDA, en donde si hay disponibles equipos de campo, el precio supera los 70000 USD.

El diagrama de bloques del sistema que se ha desarrollado en este proyecto se muestra en la Figura 1. Se ha diseñado y construido el sistema óptico para la adquisición y digitalización de las imágenes y el control basado en una computadora portátil.

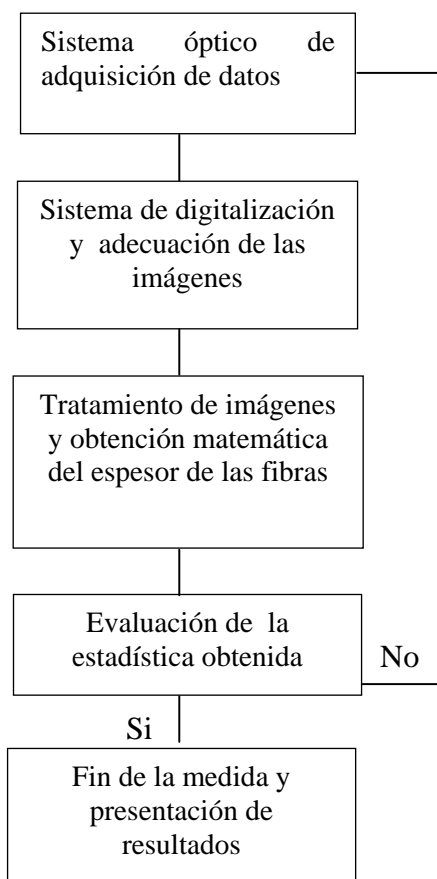


Figura 1. Diagrama de bloques del sistema automatizado de caracterización para la medida de la fibra de alpaca.

2. Sistema automatizado de caracterización del espesor de la fibra de alpaca

El tamaño del espesor de la fibra de alpaca está en el rango de 17 a 35 micrómetros. Las fibras de alpaca tienen una estructura y morfología compleja, como se puede observar de la Fig. 2, donde las micrografías han sido obtenidas con una magnificación de 3000x en el microscopio electrónico de barrido Phillips XL30 TMP de la Universidad Nacional de San Marcos. Una magnificación de 200x es suficiente para la medición del espesor de la fibra. Debido a que la magnificación requerida no es grande, la adquisición de la imagen se puede realizar usando lentes, de la misma forma que un microscopio y la visualización se puede realizar directamente con una cámara fotográfica digital. Una vez que se tiene una buena imagen se la digitaliza, esto se realiza conectándola a una computadora portátil.

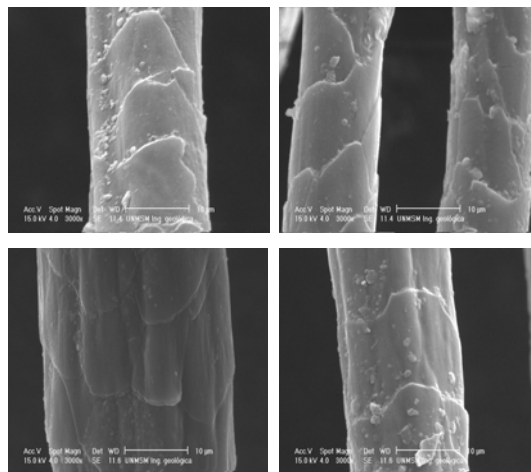


Figura 2. Micrografías de microscopía electrónica de barrido de diferentes fibras de alpaca.

2.1 Sistema para la amplificación y visualización de la fibra

El sistema diseñado para la caracterización de la fibra de alpaca se muestra en las Figuras 3 y 4. La amplificación de la fibra de alpaca se basó en el principio de un microscopio óptico. Los microscopios son aparatos que, en virtud de las leyes de formación de imágenes ópticas aumentadas a través de lentes convergentes, permiten la observación de pequeños detalles de una muestra dada que a simple vista no se percibirían. El sistema desarrollado está conformado por tres sistemas:

- El sistema de iluminación comprende la cantidad de luz necesaria para efectuar la observación.
- El sistema óptico comprende un conjunto de lentes dispuestas de tal manera que produce el aumento de las imágenes que se observan a través de ellas.
- El sistema mecánico está constituido por una serie de piezas en las que van instaladas las lentes que permiten el movimiento para el enfoque.
- El sistema de registro de la imagen que es una cámara digital.

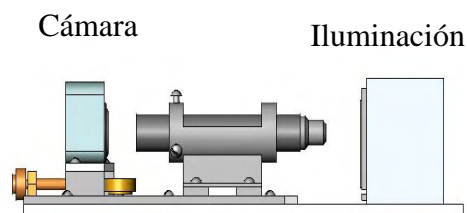


Figura 3. Esquema general de adquisición de imágenes.

2.2 El sistema de iluminación

Este sistema tiene como finalidad dirigir la luz de tal manera que ilumine la fibra de alpaca que se observará por medio de un sistema óptico.

Inicialmente se hizo con una lámpara incandescente, pero como el sistema que se está desarrollando será portátil, se optó por usar un LED de alta luminosidad que puede ser alimentado con una batería. Se utilizó un LED blanco (2300 mCd) de Chicago Miniature Lamp Inc. de la serie CMD333 UWC. Como la luz del LED es focalizado no se necesita usar un sistema condensador para concentrar el haz en la muestra.

2.3 Sistema de alimentación eléctrica

En el proyecto de la medición del grosor de la fibra de alpaca un punto importante es que el equipo pueda trabajar en el lugar de acopio, entonces el sistema debe de ser portátil por cuanto su área de trabajo es externa al laboratorio. Se consideró como fuente de alimentación principal una batería de 12 V y 7 A/h, para darle una autonomía de trabajo de varias horas.

Se diseñó y construyó un equipo que nos permita acondicionar la tensión de alimentación para la cámara y el sistema de iluminación a partir de la tensión de los 12 V DC de la batería. Las características del mismo son:

- La cámara fotográfica digital se alimenta con una tensión de 4.6V DC.
- El sistema de iluminación está compuesto de 1 LED de iluminación blanca brillante, cuya tensión de trabajo es 3.7 V DC.

Ambas tensiones deberían tener una buena estabilidad en la regulación de la tensión, motivo por el cual se usó los reguladores LM317T y el LM337K, en la elección también se consideró la corriente de consumo por ambos equipos.

En ambos casos la tensión de salida, V_o , está basado en la siguiente relación:

$$V_o = 1.25(1+R_2/R_a) \quad \dots\dots(1)$$

donde: $R_2 = 240 \Omega$, $R_a =$ variable según el respectivo cálculo.

Los diodos D1 al D5 y D6 al D10 tienen por objetivo bajar la tensión de entrada a los reguladores con la finalidad que no disipen mucha potencia.

2.4 Sistema óptico

Un microscopio compuesto difiere de un simple lente de aumento por que hay dos pasos de magnificación separados en vez de uno. El objetivo está cerca al objeto sujeto a observación y nos da una imagen real magnificada. El ocular magnifica la imagen real que produce el objetivo y nos da una imagen virtual apropiada para el ojo humano.

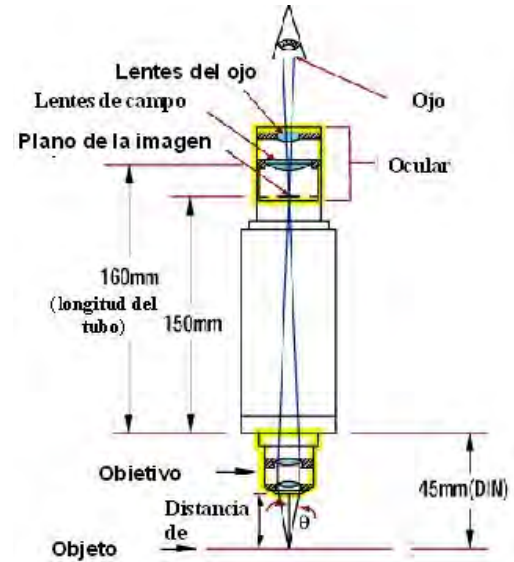


Figura 4. Detalles del sistema óptico.

Los microscopios han sido estandarizados para simplificar el diseño y fabricación. La mayoría de microscopios emplean la norma Deutsche Industrie Norm (DIN). Los microscopios DIN tienen un distancia de objeto-imagen de 195 mm, y fijan la distancia objeto con respecto a la parte posterior del objetivo en 45 mm (ver Fig. 3). La distancia restante de 150 mm hacia el ocular donde se tiene la imagen real, define como 10 mm desde la parte final del tubo mecánico. Este tubo tiene forma cilíndrica y está ennegrecido internamente para evitar las molestias que ocasionan los reflejos de la luz. En su extremidad superior e inferior se coloca el ocular y el objetivo, respectivamente.

Para el sistema óptico diseñado se utilizó los siguientes lentes: Ocular: WF 20x D
Objetivo: Plan 4/0.10 160/0.17.

Estos lentes nos dan una magnificación de 80x, lo cual es suficiente para las fibras de alpaca.

2.5 Sistema de visualización

En vez del ojo humano donde se formará la imagen se utilizó una cámara digital con pantalla de cristal líquido. Se seleccionó una cámara digital compacta con CCD de 4 Megapíxeles, con lente zoom óptico de alta calidad de 3x, marca Canon PowerShot A85 con una máxima resolución de 2272x1704

píxeles. La magnificación total del sistema diseñado es 240x, lo cual es suficiente para medir el espesor de la fibra de alpaca. La cámara se fija justo en el punto donde se observa la imagen nítida.

2.6 Sistema mecánico

La parte mecánica del sistema consiste en la base del soporte, un tornillo micrométrico y el porta objeto que se pueda mover. La base soporta la parte óptica y de iluminación, el tornillo micrométrico permite los desplazamientos necesarios para el enfoque del objeto moviendo la cámara digital y el sistema óptico.

El portamuestra es una pieza metálica plana en la que se coloca la preparación u objeto que se va a observar. Presenta un orificio en el eje óptico del tubo que permite el paso de los rayos luminosos a la preparación. La platina tiene un dispositivo colocado sobre la misma que permite deslizar la preparación con movimiento ortogonal de adelante hacia atrás y de derecha a izquierda.

El tornillo micrométrico mediante el movimiento casi imperceptible que produce al deslizar el tubo con la cámara logra el enfoque exacto y nítido de la muestra.

Debido a que para procesar aproximadamente 500 – 1000 fibras se requiere realizar varias fotos es necesario automatizar el proceso de adquisición de las imágenes, para lo cual se diseñó un sistema XY de movimiento operada con motores a paso. La Fig. 5 muestra el diseño del sistema mecánico. Se ha diseñado también el sistema que controla el movimiento tanto horizontal así como el vertical, además que se pueda comunicar con la PC, con la finalidad de sincronismo en la toma de las fotos, para ello se ha construido un módulo basado en el microcontrolador 8051 con dos drivers L298 y dos inversores MC4049.

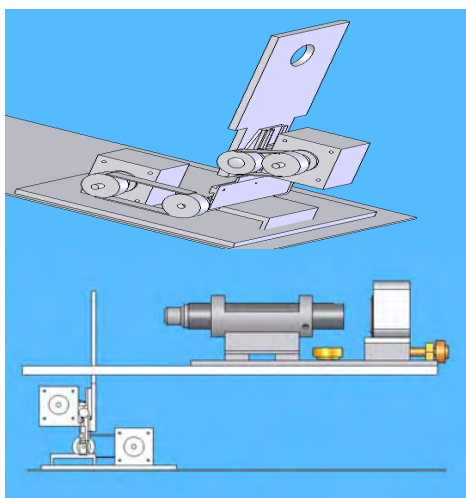


Figura 5. Sistema mecánico del fibrómetro.

En el sistema con el microcontrolador se escribió un programa que esencialmente controla la secuencia de los motores paso a paso. Este programa se grabó en la memoria Flash interna del microcontrolador. Los puertos 0 y 1 son las salidas para los drivers de los motores y las señales de control. El control desde la PC se hace por el RS232. El IC L298 se usa como driver de los motores paso a paso.

En la lógica del control de toma de fotos de manera automática debe existir una comunicación entre la PC y el microcontrolador, toda vez que la PC tiene el control de la toma de la foto y el microcontrolador tiene a cargo la parte del movimiento. Consideramos para nuestro prototipo: 10 movimientos horizontales y 05 movimientos verticales de modo que se puedan tomar 50 fotos. El diagrama de flujo se muestra en la Fig. 6.

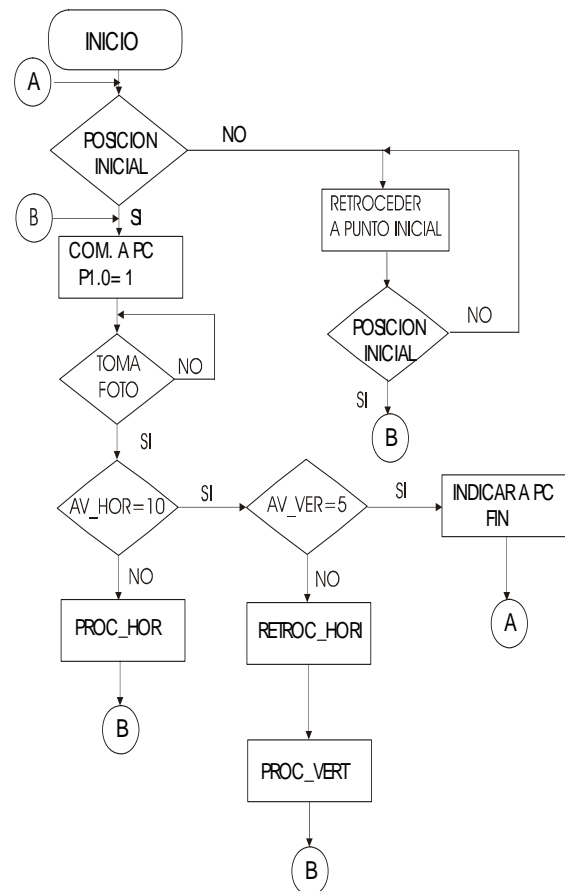


Figura 6. Diagrama de flujo de control del movimiento de la portamuestra.

Se tiene las siguientes funciones:

- INICIO significa configurar los puertos y dar valores iniciales a las variables.
- POSICIÓN INICIAL, significa colocar nuestro sistema de movimiento en la

posición 0.0, para ello hacemos uso de una lógica de giro inverso tanto vertical como horizontal lo cual se logra haciendo uso de 02 detectores ópticos, cuyas señales son ingresadas al microcontrolador. Una vez que se ha alcanzado la posición inicial el microcontrolador ha alcanzado la posición 0.0, pone un “1” en el bit 0 del puerto 1 ($P1.0 = 1$).

- COM. A PC, significa que la PC ya puede seguir con el programa y tome las fotos, esto se realiza a través de la detección de $P1.0 = 1$, lo cual significa que la PC puede activar el programa de TOMA DE FOTO, mientras dura este proceso el microcontrolador esta a la espera de un comando de que la toma de la foto ha culminado. Si recibe el comando de que la toma de foto ha culminado el sistema seguirá con el proceso de movimiento comunicándose con el microcontrolador para que continúe con el movimiento.
- Para desplazar la mesa XY el microcontrolador hará girar uno de los dos motores a pasos una distancia prefijada. En el modo horizontal, la función PROC_HOR desplaza la tabla XY, se toma una foto y AV_HOR se incrementa en 1, esto se repite hasta que el número de iteraciones AV_HOR=10. Si AV_HOR=10 el sistema pregunta si el AV_VER=5, en el caso que sea negativo, el motor retrocederá a la posición horizontal 0 y AV_VER se incrementa en 1. Luego se avanza una cierta distancia en modo vertical (PROC_VER), para luego seguir en el modo horizontal, hasta que AV_VER=5. En ese momento el microcontrolador comunicará a la PC que procedimiento de tomas de fotos ha terminado.

2.7 Digitalización de la imagen

La cámara digital Canon se controla mediante una computadora portátil vía una conexión USB. Esto se logra usando el programa comercial PS Remote Pro con el cual la computadora controla la operación de la cámara digital, la cual permite visualizar la imagen en tiempo real y grabar la imagen que se desea en el disco duro de la computadora. Las fibras a analizar se cortan de unos 0.25 mm de longitud y se esparce sobre una lámina porta objeto de microscopio, y finalmente se cubre con otra lámina porta objeto.

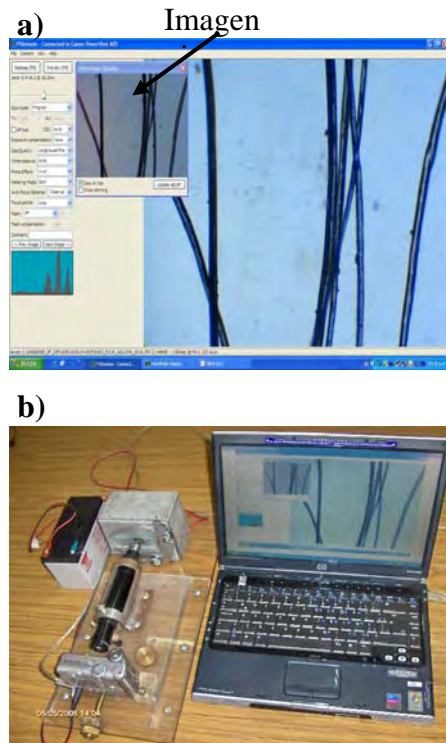


Figura 7. a) Software PS Remote, b) vista general del prototipo de fibrómetro.

La Fig. 7 a) muestra el funcionamiento del software PS Remote Pro, se tiene una pantalla pequeña donde se observa la imagen en vivo de la muestra y al fondo la imagen grande que es almacenado en la memoria de la PC. El sistema completo desarrollado se muestra en la Fig.7 b) el cual consta de un sistema para la digitalización de la imagen y el análisis de la misma. El software de análisis desarrollado se detalla a continuación.

3. Desarrollo del software de análisis

Las imágenes digitalizadas de las fibras analizadas se muestran en la Fig.8. El diámetro promedio de las fibras (Mean Fibre Diameter - MFD) es el espesor promedio de una muestra de fibras medido en micrones.

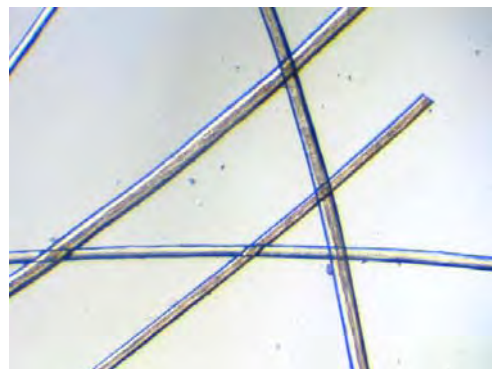


Figura 8. Ejemplo de imagen digitalizada.

En la actualidad existen tres métodos e instrumentos comerciales usados para medir la finura de la lana: Sirolan Laserscan, OFDA y Airflow. Debido a que las fibras individuales tienen diferentes longitudes, el diámetro promedio es ponderado por la longitud.

La distribución del diámetro de las fibras de alpaca en una muestra puede ser expresada como una tabla de frecuencias o como un histograma de frecuencias con datos agrupados en intervalos de clases de tamaño de un micrómetro y valores enteros de micrómetros como puntos medios de los intervalos de clase. Estos resultados pueden ser reportados de varias maneras, incluyendo usualmente el diámetro medio de las fibras analizadas, la desviación estándar, el coeficiente de variación y el porcentaje de fibras con grosores mayores a un valor dado, tal como treinta micrómetros. Este valor se usa porque el confort de una fibra está relacionada con el diámetro medio, si es mayor que 30 μm el cuerpo humano siente picazones.

Para realizar las medidas, las fibras son cortadas en pequeños segmentos, dispersadas en una placa de vidrio transparente y capturadas por una cámara a través de un sistema óptico con una magnificación adecuada. Debido a la inherente variabilidad de la lana, una predicción fiable de sus propiedades debe basarse en la medida de un gran número de fibras. Por lo que la muestra necesita ser ubicada de tal manera que permita capturar un mayor número de fibras en diferentes posiciones.

Además, debido a las características propias del sistema de captura se presentan algunas dificultades, tales como:

- Es difícil mantener bien enfocadas todas las imágenes.
- Las fibras con bordes borrosos pueden causar errores en las mediciones debido a que es problemático localizar apropiadamente estos bordes.
- Las fibras usualmente se cruzan o se tocan con otras, las medidas tomadas en los cruces pueden distorsionar seriamente los datos medidos.
- Debido a que las fibras usualmente están retorcidas, los bordes usualmente están fuertemente curvados, lo que añade errores en la estimación de las direcciones a lo largo de las fibras.

A continuación, se presentan los algoritmos que hemos diseñado para tratar con estas dificultades, en un esfuerzo por desarrollar un sistema de medición eficiente y confiable.

3.1 Cambio de escala

Se crea una nueva imagen cuatro veces más pequeña que la imagen original. En esta nueva imagen se efectuará todo el procesamiento posterior para detectar e identificar las regiones de las fibras en donde se realizarán las mediciones del espesor correspondientes. Este tipo de transformación geométrica permite disminuir el tiempo de procesamiento sin perder precisión, puesto que todas las mediciones se tomarán finalmente en la imagen original. Hemos empleado el método de interpolación por vecino más próximo [6] debido a su bajo costo computacional.

3.2 Mejora de la imagen

Homogeniza los niveles de gris de los píxeles en las regiones pertenecientes a las fibras y al fondo sin alterar su dimensiones. Este proceso permite reducir la transparencia presente en algunas fibras sin afectar las propiedades de las fibras opacas. Para conseguir esto se emplea un filtrado morfológico [7] aplicado a la imagen en escala de grises. Estos filtros bidimensionales pueden ser considerados como un tipo especial de filtros pasa bajos de suavizado. Primero aplicamos el operador de erosión y luego de dilatación, empleando una máscara espacial cuadrada de siete píxeles por lado (Fig. 9).

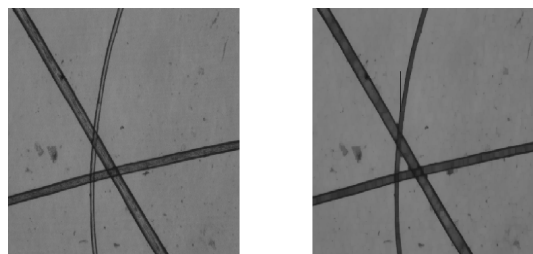


Figura 9. a) Imagen escalada, b) imagen mejorada.

3.3 Filtrado y binarización

Se crea una nueva imagen con sólo dos niveles de grises desde una imagen con 256 niveles de grises, a esta nueva imagen se la conoce como imagen binaria. Sin embargo, es necesario primero realizar un filtrado de suavizado para reducir los efectos no deseados del ruido presente en la imagen [8]. Por tanto empleamos una máscara espacial de Gauss cuadrada simétrica respecto a la rotación, de siete píxeles por lado y con una desviación estándar de cinco. Obtener la imagen binaria requiere de un umbral en la imagen en escala de grises, es decir realizar a nivel de píxeles una comparación respecto a un valor umbral, determinado usando el método de Otsu [9]. En esta nueva imagen los

píxeles que representan a las fibras poseen un valor de cero y los píxeles correspondientes al fondo un valor de uno.

3.4 Mapa de distancias

Crea una nueva imagen en escala de grises desde la imagen binaria. El proceso de crear esta nueva imagen es conocido como la transformada de distancia [6], en este caso hemos empleado como métrica la distancia Euclidiana, a esta nueva imagen se le conoce como el mapa de distancia Euclidiana (Euclidean Distance Map - EDM). El objetivo de obtener esta nueva imagen es calcular localmente la orientación en determinadas regiones de las fibras para rastrearlas.

3.5 Esqueletizado

Transforma una imagen binaria en una imagen en que las fibras se representan a través de curvas cuyo grosor es de un píxel, conocida como imagen esquelética. Para esto se aplica sucesivamente el operador morfológico de erosión en la imagen binaria hasta que se cumplan un determinado conjunto de condiciones que permiten asegurar la unicidad de los objetos presentes en la imagen [10] (Fig. 10)

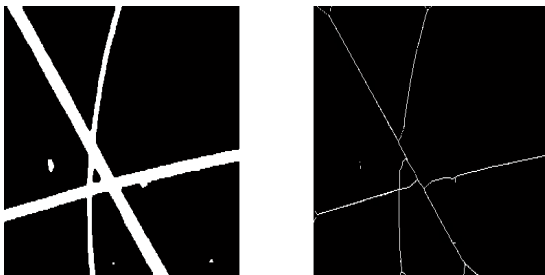


Figura 10. a) Imagen binaria, b) imagen esquelética.

3.6 Detección de cruces y finales

Crea una lista que contiene las posiciones de la imagen en donde las fibras se cruzan entre sí o finalizan. Esto es sencillo de determinar empleando la imagen esquelética, puesto que los píxeles correspondientes poseen números definidos de vecinos locales. Por lo que empleamos una tabla de búsqueda local para obtener estas posiciones (Fig. 11)

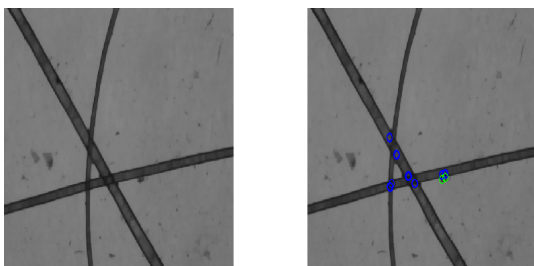


Figura 11. Cruces e irregularidades detectadas (círculos en colores).

3.7 Detección de puntos iniciales

Crea una lista que contiene las posiciones de la imagen en donde empezará el rastreo de cada una de las fibras. Para esto se obtiene el perfil de cada uno de los cuatro bordes del mapa de distancias y se calculan los puntos máximos determinando la ubicación de los cruces por cero en sus correspondientes derivadas (Fig. 12).

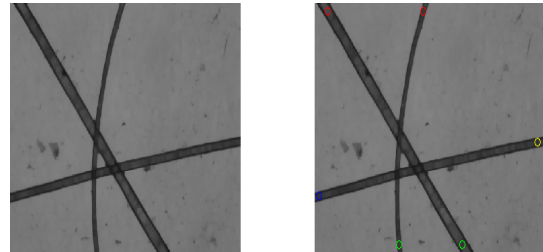


Figura 12. Detección de puntos iniciales.

3.8 Rastreo y validación

Crea una lista que contiene las posiciones en donde se realizarán las mediciones en la imagen original. Para esto se realiza un rastreo transversal en cada una de las regiones correspondientes a las fibras, empleando el mapa de distancias para determinar la orientación local y la imagen esquelética para determinar los cruces o posibles zonas en donde exista suciedad adherida a la fibra, de forma similar a la técnica planteada en [11].

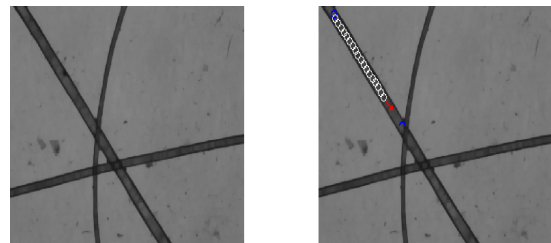


Figura 13. (a) Imagen original (b) Rastreo de fibras, puntos detectados con círculos de color blanco, la flecha indica la dirección del rastreo.

4. Resultados de la evaluación experimental

Se seleccionaron tres muestras de fibras de alpaca de diferente grosor. Estas se analizaron usando un equipo Sirolan LASERSCAN IWTO-98, del Laboratorio de Fibras Textiles, Piel y Cueros, Programa de Ovinos y Camélidos Americanos, Universidad Nacional Agraria La Molina. Los resultados se muestran en la Fig. 14.

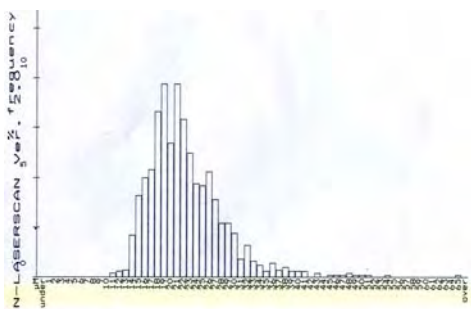


Figura 14. Histograma de la medición de la muestra N3 mediante LASERSCAN.

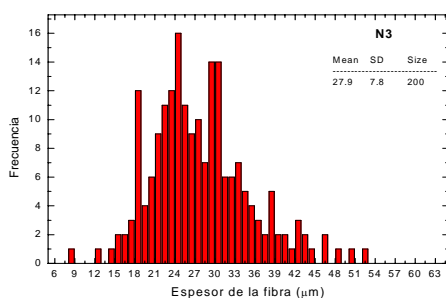


Figura 15. Histograma de la medición de la muestra N3 mediante el fibrómetro.

Ejemplo del histograma con los resultados de la misma muestra que se presenta en la Fig. 15 se obtuvieron en nuestro prototipo, se puede observar que en general las desviaciones estándar, crecen a medida que crecen los espesores de las fibras. Los perfiles de los histogramas obtenidos en ambas técnicas (Fig. 14 y 15) son bastante similares. En la tabla 1 están resumidos los resultados de ambas técnicas.

Tabla 1. Espesor de las fibras medidas con dos técnicas diferentes.

	FIBRO METRO		LASER SCAN	
	Mean	SD	Mean	SD
N1	29.9	9.2	26.7	6.8
N2	37.3	12.2	33.2	9.5
N3	27.9	7.8	22.4	6.0

Adicionalmente, se observa que hay un desplazamiento respecto los resultados obtenidos por el LASERSCAN, el cual se puede representar por un factor de corrección lineal, tal como se denota en la Fig. 16.

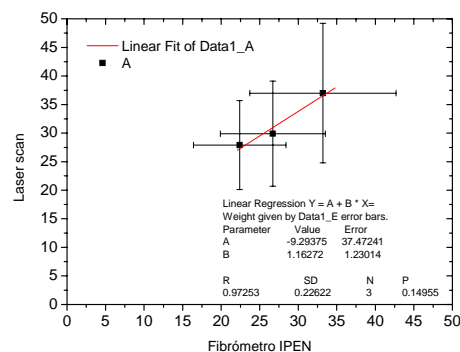


Figura 16. Comparación de los resultados obtenidos entre el LASERSCAN y el fibrómetro desarrollado por el IPEN.

Las diferencias que se obtuvieron en ambas técnicas se deben a que nuestro prototipo requiere de una mayor cantidad de fibras para tener una buena estadística. Nuestro prototipo ha logrado medir el espesor medio de la fibra de alpaca y el valor obtenido se debe corregir usando un patrón. El LASERSCAN tiene un patrón de calibración, se debe usar ese patrón para verificar que diámetro promedio nos da nuestro prototipo. Se requiere de una mayor cantidad de pruebas con diferentes fibras de alpaca para mejorar el software de análisis y una sistematización de la toma de imágenes para tener una representación de todas las fibras analizadas.

Conclusiones

Se ha desarrollado y construido un sistema para medir el tamaño del grosor de la fibra de alpaca. El sistema esta basado en el análisis de una imagen 240x de la fibra, el sistema que toma la imagen ya esta completamente implementado, es portátil y autónomo. La parte del análisis de las imágenes se ha implementando y se tiene una primera versión de la misma. Se requiere hacer pruebas de campo y probar con una mayor cantidad de fibras para mejorar la estadística.

Agradecimientos

Se le agradece al Sr. Yuri Hernández por los trabajos de maquinado del primer prototipo.

Bibliografía

- [1] Brims, M.A., Peterson A.D., et.al., *Introducing the OFDA 2000. For rapid measurement of diameter profile on greasy wool samples.* IWTO, Raw wool group report RWG04, Florence, Italy, 1999.
- [2]. Baxter, B.P. "On-farm" classing of animals & fleeces with the OFDA2000"

- Wool technology and Sheep Breeding **49** (2001)133.
- [3].<http://www.nzwta.co.nz/testfleece%20measurement.htm>.
- [4] McColl A., "*Objective Fiber Diameter Measurement Methods for Measuring Microns*", Yocom-McColl Testing Laboratories, Inc., Denver, USA, 2004.
- [5] De la Escalera A., *Visión por Computador: Fundamentos y Métodos*, Prentice Hall, 2001.
- [6] Pajares G., y De la Cruz J. M., *Visión por Computador: Imágenes Digitales y Aplicaciones*, Alfaomega Ra-Ma, 2002.
- [7] Gonzales R., Woods R. and Eddins S., *Digital Image Processing using MATLAB*, Pearson Education, 2003.
- [8] Otsu, N., "*A Threshold Selection Method from Gray-Level Histograms*", IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics, **9** (1) (1979) 62.
- [9] Heinz B., Gil J., Kirkpatrick D. and Werman M., "*Linear Time Euclidean Distance Transform Algorithms*", IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, **17** (5) (1995) 529.
- [10] Russ J. C., *The Image Processing Handbook. 2nd Edition*, CRC Press,1994.
- [11] Huang Y., and Xu B., "*Image Analysis for Cotton Fibers, Part I: Longitudinal Measurement*", Textile Research Journal, **72** (2002) 713.

Sistema de Espectroscopía Láser para el Análisis de Material Arqueológico y de Obras de Arte. Reporte Preliminar

Eduardo Cunya¹ ecunya@ipen.gob.pe, Miguel Asmad² masmad@pucp.edu.pe,
Susana Petrick³ spetrick@uni.edu.pe, Flora Ugaz⁴ yachaywasi@yachaywasi.com

¹ Dpto. de Física, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Apartado Postal 1687, Lima, Perú

² Sección Física, Pontificia Universidad Católica del Perú, Apartado postal 1761, Lima 100,
Lima, Perú

³ Escuela de Física, Universidad Nacional de Ingeniería, Apartado Postal 31139, Lima, Perú

⁴ Instituto Superior de Conservación y Restauración Yachay Wasi, calle Bolognesi 300 Miraflores,
Lima 18, Perú

Resumen

En el país se dispone de una vasta cantidad de objetos arqueológicos y de arte, de los que se precisa conocer, su origen, procedencia y composición, permitiendo con ello la posibilidad de acceder a la información de gran valor artístico e histórico. El proyecto implementa una herramienta de análisis, basada en LIBS (Espectrometría de Ruptura Inducida por Laser) para ser empleada en el reconocimiento de pigmentos sobre obras de arte y la caracterización de materiales culturales arqueológicos e históricos.

1. Introducción

La conservación y restauración de material arqueológico sea de procedencia orgánica o inorgánica es de interés en el campo de la tecnología de los materiales. El sistema que se está desarrollando es una implementación de la técnica de espectrometría de emisión atómica basada en el uso de una fuente láser de alta intensidad empleada en el reconocimiento de pigmentos sobre obras de arte y la caracterización de material arqueológico e histórico. Esta es una técnica de análisis elemental, rápido aplicable *in situ* y casi no destructivo, ofreciendo una alternativa y de complementación a otras técnicas tal como la Fluorescencia de rayos X, la espectrometría de masas o de rayos X, usados en este contexto. Nuestro país dispone de un gran número de objetos arqueológicos y de arte, de los que se desconocen, información valiosa sobre su origen o procedencia y una de las principales causas de esta falencia se relaciona con la insuficiente calidad de las técnicas de análisis de muestras, disponibles en el país. Las técnicas que se suelen usar en nuestro medio presentan dificultades tanto en la obtención de muestras así como en los métodos que disminuyen la incertidumbre de los resultados. Sin embargo, en la actualidad, -gracias al avance tecnológico- se dispone de nuevos dispositivos en instrumentación analítica, que presentan alta sensibilidad, dimensiones reducidas y bajo costo que los hacen muy atractivos y útiles en el examen de muestras; ese es el caso, del actual prototipo en desarrollo que describimos en este estudio.

2. Procedimiento Experimental

El proyecto empieza con el estudio de los efectos del uso de emisiones electromagnéticas sobre muestras de arte o material arqueológico y la selección de criterios a considerar en la conservación y preservación de material con valor histórico o artístico. Prosigue una especificación detallada de los componentes principales del sistema de análisis (véase esquema en la Figura 1). En esta etapa se diseña la fuente de luz láser, las características de operación, la disposición de los elementos ópticos esenciales, las dimensiones del prototipo, el suministro de energía al sistema, las condiciones de operación y las recomendaciones para su almacenamiento y transporte. En la etapa de integración y ensamble de los componentes, se prueba el prototipo usando material de ensayo o piezas de características similares en composición a las reales, esto permite optimizar los parámetros de análisis tales como la resolución, las dimensiones del área de análisis, el tipo de material, el rango espectral de análisis, la duración del pulso y la intensidad de la fuente láser.

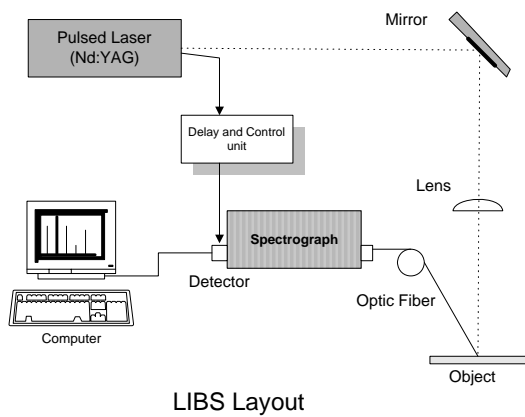


Figura 1. Esquema de un sistema LIBS.

2.1 Procedimiento

En esta etapa del proyecto se realizó la integración y disposición de los principales componentes del sistema de espectroscopía, los cuales consisten en la fuente de luz láser pulsado de 532 nm de longitud de onda y cuya energía es de 4,7 mJ/pulso; el sistema óptico, que está compuesto por un elemento no lineal denominado duplicador de frecuencia, la función de este dispositivo es obtener emisión láser UV a partir del láser primario de 532 nm., aquí sus especificaciones, KDP longitud de onda de salida: 265 – 380 nm; ángulo de efecto no lineal: 62 °; y el sistema de detección, que lo constituye un espectrógrafo de rango visible basado en dispositivos CCD (Charge Coupled Device) cuya resolución es de 1 nm, espectrografo con relación f / #: 3.0 y rango de longitudes de onda: 400 – 700 nm. Asociado al espectrógrafo se instala un tramo de fibra óptica de 200 μm de diámetro para

acoplar al espectrógrafo, la emisión producida por el plasma generado sobre el material bajo análisis.

Durante las pruebas se observó una fuerte atenuación de la intensidad del pulso láser UV como consecuencia del uso del KDP haciendo difícil la detección de la emisión en el espectrógrafo por lo que se decidió retirarlo. Empleando el láser directamente producido por la fuente de luz (532 nm) se tuvo en consideración el efecto Rayleigh producido en la muestra por la agitación térmica electrónica debido al láser incidente. Este fenómeno es controlado con el uso de un **filtro de reflexión dicróico** colocado en posición previa a la entrada del detector, eligiendo un ángulo conveniente respecto a la dirección de incidencia del haz de emisión procedente de la muestra.

En la Figura 2 se muestra la disposición de los componentes del sistema junto a la muestra bajo análisis y su interconexión con el sistema de adquisición de datos para la elaboración de los espectros.

Para la adquisición de los espectros se utiliza un programa de software que acompaña el espectrógrafo CCD, este programa es ejecutado en el SO Windows© 98 SE y con él cual se pudo obtener ficheros tanto de tipo hoja de cálculo (extensión Excel) como de formato únicamente de texto (extensión .txt)



Figura 2. Disposición de los elementos en el sistema LIBS.

3. Resultados y Conclusiones

Se obtuvieron los respectivos espectros para las siguientes muestras:

Azufre (S), Cromo (Cr), Manganeseo (Mn).

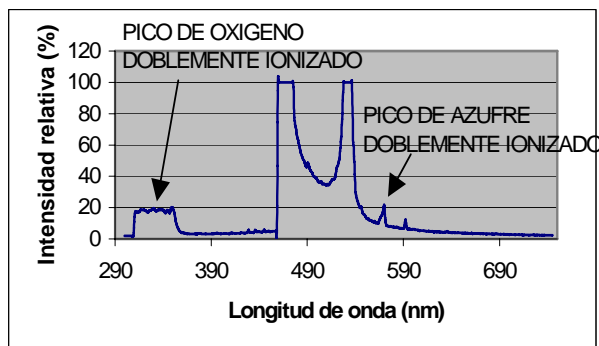


Figura 3. Espectro para muestra de Azufre (S).

El la figura 3 se muestra el espectro que corresponde a una muestra Azufre (S), en ella se puede observar la línea correspondiente a la emisión de longitud de onda del verde (532 nm) y las que probablemente pertenecen a los elementos que componen el aire, pues los ensayos se realizan en laboratorio a condiciones normales de presión y temperatura y sin lámparas de iluminación tipo diurna.

Los trabajos prosiguen en la identificación de los elementos presentes en los espectros además de la presencia de algunos compuestos tales como óxidos o sulfatos. Este procedimiento es de tipo manual y consiste en comparar los picos obtenidos con una tabla de líneas de emisión estandarizada[1]. Se ha empezado la automatización de la identificación de las líneas de emisión mediante el uso de un software que incorpore una base de datos tanto de elementos neutros e ionizados de manera que el proceso se acelere y podamos analizar mas datos en tiempos mas reducidos.

4. Agradecimientos

Deseamos expresar nuestro agradecimiento a la Dirección General de Promoción y Desarrollo Tecnológico y en especial al Dpto. de Física, quienes nos brindaron todas las facilidades para realizar las actividades programadas en la construcción del prototipo. Igualmente, nuestro reconocimiento al profesor Miguel Asmad por su ayuda y sugerencias, logrando que el proyecto empiece a dar sus primeros resultados. Finalmente, a la Dra. Susana Petrick, por su decidido apoyo en facilitar la instrumentación que demanda la implementación de la técnica.

5. Bibliografía

- [1] D. Anglos, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in Art and Archaeology*. Applied Spectroscopy 55 (6), 186A-205A. 2001.
- [2] J.M. Anzano, M.A. Villoria, I.B. Gornushkin, B.W. Smith, J.D. Winefordner. *Laser-Induced Plasma Spectroscopy of Characterization Archaeological Material*. Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy 47(5) 2002 Whatever 18 (1999) 145-151.
- [3] S. Svanberg. *Atomic and Molecular Spectroscopy: Basic Aspects and Practical Applications*. 3rd Edition Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.
- [4] Peter Hearing, Jan Peter Lay, Sandra Stry. *Laser in Environmental and Life Sciences*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 2004.
- [5] J. Reader, C. H. Corliss. *Line Spectra of the Elements" Handbook of Chemical*. 1994.
- [6] I.B. Gornushkin, B.W. Smith, H. Nasajpour, J.D. Winefordner. *Identification of Solid Materials by Correlation Analysis Using a Microscopic Laser-Induced Plasma Spectrometer*. Analytical Chemical 71, 5157-5164, 1999.

Desinfección de agua mediante energía solar en un reactor tipo piscina

Juan Rodríguez^{1,2} jrodriguez@ipen.gob.pe, Javier Palomino³ jgpalominog@hotmail.com, Edward Carpio², José Díaz², Joel Pérez⁴, Alcides López^{1,2} alopez@ipen.gob.pe, Pedro Zanabria³, José Solís^{1,2} jsolis@ipen.gob.pe, Walter Estrada^{1,2} westrada@ipen.gob.pe

¹ Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima, Perú

² Universidad Nacional de Ingeniería, P.O. Box 31-139, Av. Túpac Amaru 210, Lima, Perú

³ CECADE

⁴ ROTOPLAS

Resumen

En este trabajo se muestran los estudios de desinfección y descontaminación solar de agua contenida en envases de plástico diseñados específicamente como un reactor que utiliza el efecto combinado de la banda ultravioleta-A (310 - 400 nm) y la descontaminación basada en la tecnología avanzada de oxidación denominada fotocatalisis heterogénea con óxido de titanio. Los resultados obtenidos en los análisis de propiedades de descontaminación y desinfección solar de agua en este nuevo tipo de reactor han mostrado resultados promisorios para el tratamiento de agua en zonas rurales, lográndose tratar hasta 200 L en un día de tratamiento.

Abstract

Water disinfection was reached by using solar radiation. It uses the effect of the UV-A component of the solar radiation (310 – 400 nm) impinging onto a specific designed reactor and driving two effects for bacteria inactivation, the so called photolysis and photocatalysis. Designed system works under bath conditions, it was optimized under laboratory conditions and tested on site. Preliminary results indicate us that is possible treat volumes of the order of 200 L in just one day.

1. Introducción

La tecnología de desinfección solar de agua “SODIS” [1-7] se basa en la exposición al sol por algunas horas de botellas de plástico conteniendo el agua contaminada a potabilizar. Los rayos solares actúan contribuyendo con la radiación UV-A (310 – 400 nm), para la cual el agua es completamente transparente mientras que es muy absorbente de la radiación infrarroja. La tecnología SODIS viene siendo aplicada con éxito en zonas rurales de diversos países de la región, pues asegura una reducción importante de la carga microbiana, sin embargo se ve limitada por los bajos volúmenes de tratamiento. Por otro lado la fotocatalisis Heterogénea (FH) [8-18] pertenece al grupo genérico de métodos de purificación de aguas conocidas como Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAO). Estas buscan transformar (oxidar) cuantitativamente la materia orgánica a dióxido de carbono y otros compuestos simples, logrando así su mineralización completa. La FH usa partículas de TiO₂, un semiconductor que absorbe la componente UV del sol (con longitud de onda menor que 400 nm) y genera centros oxidantes altamente reactivos que, además de destruir los contaminantes químicos, promueven también la eliminación de los agentes

patógenos. La inmovilización del fotocatalizador sobre esferitas de sílice u otro material conveniente, permite su fácil recuperación luego del tratamiento. Utilizando la irradiación solar como fuente de energía en este trabajo se reporta la validez de la tecnología SODIS para la desinfección de agua en zonas rurales de Lima [15] y Cusco, descontaminado agua utilizando la tecnología FH [16,18].

1.1 Aguas utilizadas

Para los estudios de laboratorio se utilizaron aguas de consumo humano corresponden al pozo de Trapiche en el distrito de Comas km 22 de la Av. Túpac Amaru al Norte de Lima, las cuales fueron contaminadas con E-colis cultivadas. En este caso 40 litros de estas aguas fueron inoculadas con la cepa de *Escherichia coli* ATCC 25922 entre 10⁻³ a 10⁻⁴ ufc/ml (ufc: unidades formadoras de colonia) y se distribuyeron en cada uno de los recipientes, la toma de muestras se realizó cada hora durante un periodo de 3 a 4 horas. El horario escogido para la experiencia fue de preferencia entre las 10:00 am y las 15:00 pm. En la segunda parte de la investigación se trabajó con aguas del río Yaurisque.



Figura 1. Entrada al poblado de Yaurisque, una de las zonas en donde se implementó el prototipo de desinfección solar.

El río Yaurisque, Fig. 2, situado en el Distrito de Yaurisque en el Cusco, presenta contaminación de sus aguas debido a actividades antropogénicas.



Figura 2. Río Yaurisque cuyas aguas contaminadas se investigaron.

2. Técnicas experimentales

2.1 Medidas bacteriológicas

La caracterización bacteriológica del agua se realizó utilizando el Equipo para prueba de agua OXFAM – DELAGUA (Universidad de Surrey y Oxfam). Este equipo utiliza para la cuantificación de los coliformes totales, el método de filtración de membrana, el medio de cultivo utilizado es caldo Lauril Sulfato y la membrana es de la marca Oxoid. Se realizaron diluciones de 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} y 10^{-4} , tomándose para el trabajo las últimas tres diluciones. Una vez filtradas las muestras, las membranas son colocadas en placas petri que contienen el medio de cultivo y son incubadas a $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas. Se realizaron las lecturas y cuentas de ufc/ml de las Bacterias.

2.2 Medidas fisicoquímicas

Para realizar las medidas espectrofotométricas se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 10, con rango entre 200 y 1200 nm. La radiación solar global se midió con un radiómetro construido en nuestro laboratorio y equipado con un sistema remoto de adquisición de datos. La medida de la radiación solar UV-A (310 –400 nm) se realizó con un radiómetro UDT-268. La medida de la temperatura se realizó con un termómetro de mercurio y para los análisis por activación neutrónica se utilizó el Reactor Nuclear RP-10 y un espectro fotómetro de rayos gamma del Centro Nuclear RACSO.

3. Procedimiento Experimental

3.1 Estudio de la Transmitancia óptica del agua en el rango UV-A

Se sabe que el agua es altamente transparente por encima de los 200 nm hasta el infrarrojo cercano, sin embargo las partículas suspendidas en su volumen, hacen que cierto porcentaje de la radiación incidente sea dispersado y absorbido, con un resultado efectivo de la reducción del porcentaje de su transmitancia óptica. Para evaluar el porcentaje de luz ultravioleta en el rango A: (310-400 nm) que se transmite el agua como función de la altura, se usó un envase opaco con base transparente y se hizo la medida de la transmitancia en el rango UV-A

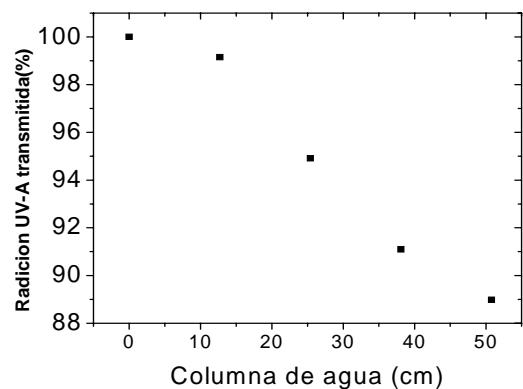


Figura 3. Transmitancia en la banda UV-A dependiendo de la altura de una columna de agua.

La figura 3 muestra los resultados y se observa que la transmitancia UV-A ha decrecido un 12 %. Eso implica que el poder bactericida del sol, que es asociado al espectro UV-A, ha decrecido el 12 % en 50 cm de una columna de agua. Mayores valores de turbidez harán que la transmitancia de la radiación solar

disminuya, por lo que el estudio se viene realizando actualmente.

4. Resultados de la evaluación de la desinfección solar de E-coli en agua

Con el objetivo de analizar las condiciones bajo las cuales la degradación bacteriana pueda llevarse a cabo, se realizaron diferentes análisis, entre los que se analizó la influencia del catalizador, soportado y no soportado, con y sin flujo; los cuales pasamos a detallar.

4.1 Influencia de un fotocatalizador colocado en la base y con agua en reposo

Se usó dos tanques con 9 litros de agua cada uno e inoculados con 4.05×10^5 ufc/ml de Coli, la altura que ocupa este volumen fue 15.5 cm, un recipiente contenía en su base un catalizador de celulosa soportando al óxido de titanio (Ahlstrom) (ver figura 4), el otro no. Se irradiaron durante tres horas bajo el sol, las condiciones de experimentación se muestran en la figura 5 y los resultados en la Tabla 1.

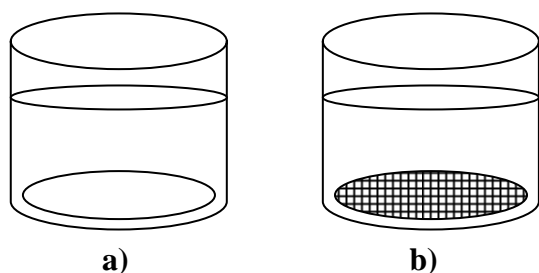


Figura 4. Esquema que muestra la disposición de los tanques, a) sin papel fotocatalizador, b) con papel fotocatalizador basado en TiO_2 .

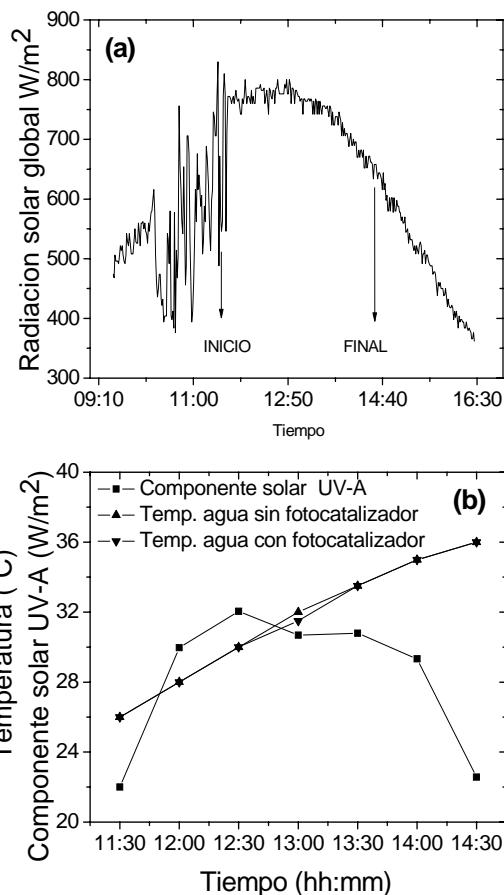


Figura 5. Radiación solar (a) global, (b) componente solar UV-A y temperatura del agua medida durante un experimento de irradiación solar de envases de polietileno con 9 litros de agua contaminada con bacterias.

Tabla 1. Concentración de bacterias como función del tiempo de irradiación. Se muestran también los controles en oscuridad tomados al inicio y al final del experimento.

Tiempo (min)	Con TiO_2 , E-coli UFC/mL	Sin TiO_2 , E-coli UFC/mL
0	2.82E5	2.34E5
180	0	0
Cont. inicial		2.82E5
Cont. final		1.35E5

4.2 Influencia de un fotocatalizador colocado en la base y con agua en circulación

Se usó dos recipientes con 9 litros de agua cada uno e inoculados con E. Coli, de concentración 4.05×10^5 ufc/ml, la altura de este volumen fue 15.5 cm, un tanque contenía papel catalizador Ahlstrom en el fondo, el otro no, se irradiaron durante 4

horas bajo el sol, con flujo recirculante y caudal entre 16 y 19 l/min. Los detalles se pueden apreciar en la figura 6.

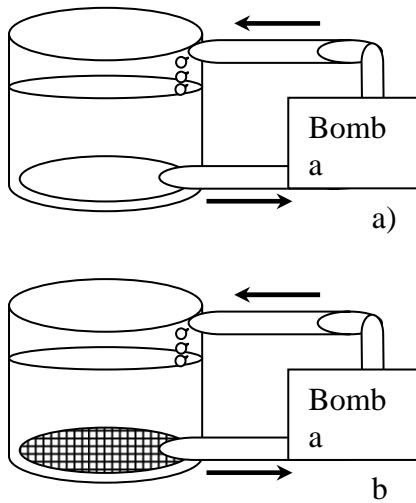


Figura 6. Esquema que muestra la disposición de los tanques recirculantes (a) sin papel fotocatalizador (b) con papel fotocatalizador basado en TiO_2

En este caso los resultados de la degradación bacteriana fueron similares a los observados en el caso anterior. Es decir se observa la desinfección del agua en ambos casos.

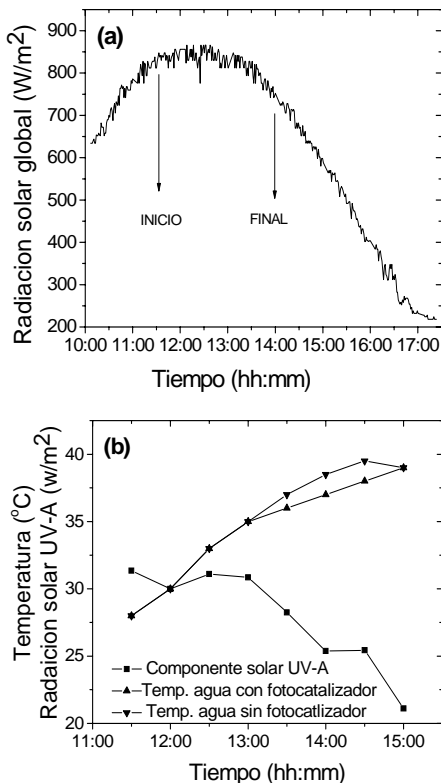


Figura 7. Radiación solar (a) global, (b) componente UV-A y temperatura del agua.

4.3 Influencia de las cubiertas: vidrio y polietileno

El objetivo de este experimento es evaluar la acción de la banda solar UV-A sobre las bacterias, considerando que atraviesa primero una cubierta de vidrio o un film de plástico. Se usaron dos recipientes con 9 litros de agua inoculados con *E. Coli*, de concentración $4.05 \text{ E}5 \text{ ufc/ml}$, la altura que ocupaba este volumen fue de 15 cm en los recipiente que se usaron, se irradiaron durante 4 horas bajo el sol, con flujo de agua recirculante y caudal entre 16 y 19 l/min. Uno de los recipientes tiene doble tapa de vidrio sodo cálcico con un espesor de 2 mm separados 1 cm entre ellos. El otro recipiente tiene como tapa a dos laminas de plásticos separado entre sí.

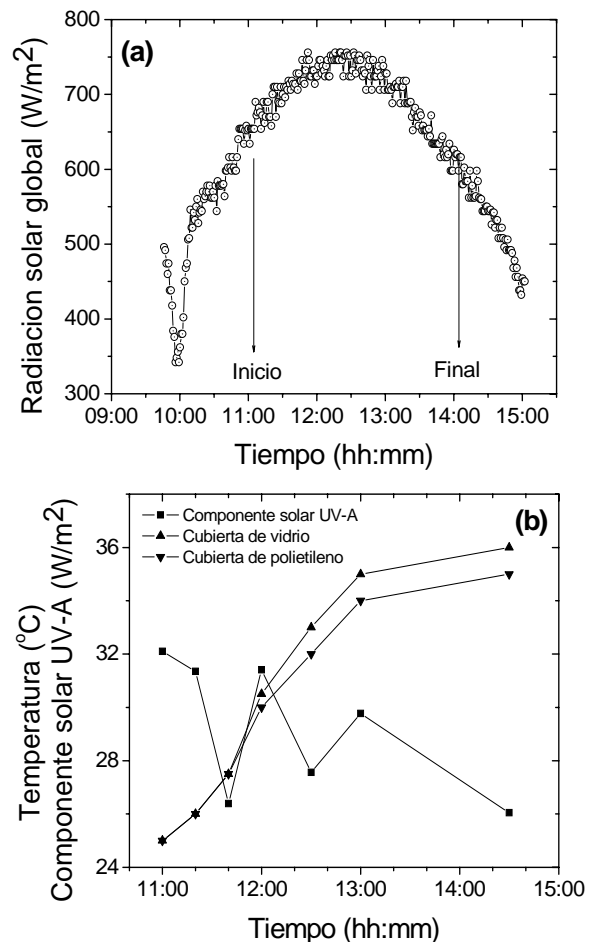


Figura 8. (a) Radiación solar global, (b) componente UV-A y temperatura del agua.

Tabla 2. Concentración de bacterias como función del tiempo de irradiación. Se muestran también los controles en oscuridad tomados al inicio y al final del experimento.

Tiempo (min)	Cubierta de vidrio, E-coli UFC/mL	Cubierta de polietileno, E-coli UFC/mL
0	3.91E5	3.4E5
20	367E5	2.61E5
40	2.13E5	6.0E3
60	7.32E4	2.0E2
90	3.2E4	0
120	1.38E4	0
210	2.14E3	
Cont. inicial		3.66E5
Cont. final		3.79E5

En la Tabla 2 se observan los resultados de las evaluaciones bacteriológicas, se puede notar el efecto positivo de la cubierta de polietileno, frente a la cubierta de vidrio. Ello principalmente debido a su mejor transmitancia óptica en el cercano ultravioleta.

4.4 Influencia de la concentración del fotocatalizador en suspensión

Con el objetivo de evaluar la influencia de fotocatalizador en suspensión, se utilizaron diferentes concentraciones de TiO₂ nanoparticulado Degussa P-25. Se usaron tres recipientes con 5, 10 y 15 cm de altura de agua inoculada con 4.05 E⁵ ufc/ml de E. Coli. Se irradiaron con 30 W/m² de luz ultravioleta UV-A y un flujo de agua de 15 l/min. En este estudio se utilizaron tres concentraciones de nanoparticulas de P-25: 1 ppm, 2 ppm y 3 ppm

Tabla 3. Concentración de bacterias como función del tiempo de irradiación de una columna de agua de 15 cm. Se muestran también los controles en oscuridad tomados al inicio y al final del experimento.

Tiempo (min)	1 ppm	2 ppm	3 ppm
0	437000	480000	472000
10	245000	185000	173000
20	193000	91000	56000
30	7100	3600	2700
40	500	20	80
50	100	0	0
60	80	0	0
Cont. inicial		487000	
Cont. final		425000	

Se puede notar que la concentración de 2 ppm es la mínima necesaria para, bajo estas condiciones, comenzar a obtener la desinfección del agua.

4.5 Evaluación de la influencia del TiO₂ soportado en el polietileno

Nanopartículas de óxido de titanio fueron soportados en una matriz de polietileno. El material compuesto fue caracterizado por microscopía óptica y activación neutrónica para analizar su composición elemental así como su potencial para la inhibición del crecimiento bacteriano en su superficie. Las muestras compuestas por TiO₂ y polietileno fueron caracterizadas por microscopía de luz a baja magnificación para observar sus características morfológicas. En general las muestras de polietileno mostraron una superficie plana, la cual a medida que aumentó la concentración de TiO₂, se incrementó la rugosidad, esto se explica por el incremento de cúmulos de TiO₂ sobre la matriz del polímero, las imágenes se aprecian en la figura 9.



Figura 9. TiO₂ en polietileno. En el material compuesto, se observó un efecto bacteriostático, es decir las bacterias no crecen en su superficie.

4.6 Caracterización por activación neutrónica

La concentración de titanio obtenida por la técnica de activación neutrónica (Tabla 4), difiere ligeramente de los valores de concentración previstos en la fabricación. Este hecho se debe a la aglomeración del fotocatalizador y a factores de segregación de este dentro de la matriz polimérica.

Tabla 4. Cantidad de Ti obtenido por espectrometría de activación neutrónica.

Muestra	preparado	peso de Ti (%)
a	Polietileno	0
b	Polietileno +1% TiO ₂	1.21 ±0.06
c	Polietileno +5% TiO ₂	3.9 ±0.5



Figura 10. Detalle de la cubierta de polietileno implementada en el reactor.

4.7 Implementación y evaluación del prototipo en Yaurisque, Cusco

El equipo optimizado geoméricamente fue construido por la compañía ROTOPLAS (figura 10) y su subsidiaria DALKA y transportado al distrito de Yaurisque provincia de Paruro departamento de Cuzco,

con coordenadas geográficas 13° 40' 1" latitud sur y 71° 55' 16" longitud oeste.

En esta evaluación el volumen considerado fue de 176 litros con un equivalente a 10 cm de altura del tanque reactor rotomoldeado.

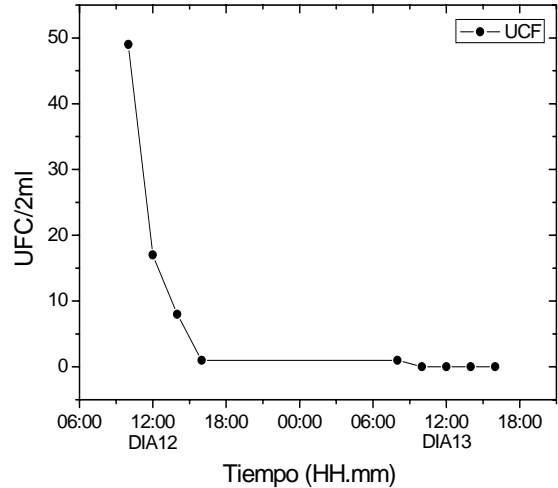


Figura 11. Variación temporal de la concentración bacteriana durante el experimento de desinfección de agua con irradiación solar realizado el 12 de Noviembre del 2005.

4.8 Medidas de la radiación solar a lo largo del año

Como una forma de evaluar la factibilidad de utilizar la tecnología propuesta para la desinfección de agua en la ciudad de Lima se hizo una medida sistemática de la radiación solar en la ciudad de Lima a partir del 01 de Enero del 2005. En la Fig. 12 se muestra la radiación solar global al medio día, se observa que la intensidad de la radiación solar muestra una función que alcanza su máximo a fines de enero, para luego disminuir de manera consistente a medida que avanzan los meses

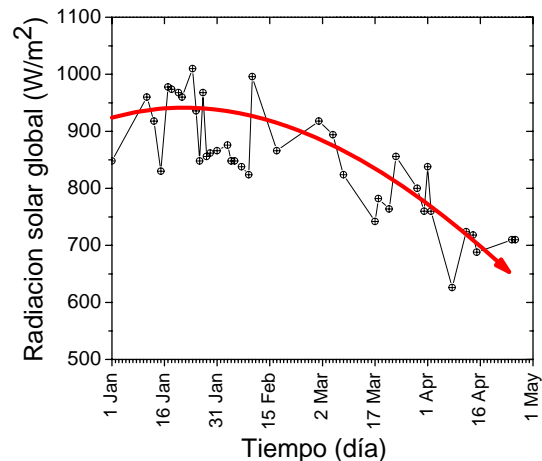


Figura 12. Variación de la radiación solar promedio al medio día en la ciudad de Lima.

5. Conclusiones

De los resultados obtenidos se desprende que en todos los experimentos realizados hubo decrecimiento bacteriano del agua analizada por efecto de la irradiación solar. La temperatura del agua alcanzada en nuestros experimentos no es un parámetro relevante e incluso puede ir a favor de la activación bacteriana ya que alcanza valores cercanos a los ideales para su incubación, sin embargo la radiación solar de la banda UV-A es sumamente importante.

La inclusión del catalizador como material compuesto en la matriz polimérica hace que esta se comporte como un inhibidor efectivo del crecimiento de bacterias en su superficie. La desinfección completa de agua se logró en un sistema bajo irradiación solar durante un día claro. El óxido de titanio como fotocatalizador soportado sobre celulosa o polietileno (Conc. $3.9 \pm 0.5\%$), no ha mostrado una eficiencia mayor que la sola irradiación solar para la desactivación de la E-coli en agua, pero su poder bactericida está en evidencia al limitar el desarrollo de pseudomonas y evitar el crecimiento de estas en su superficie.

En casos en que se utiliza el fotocatalizador en suspensión, 2 ppm de nanopartículas de TiO_2 son suficientes para llegar a la desinfección del agua en 1 h. En el estudio en campo del prototipo de reactor de desinfección de agua con irradiación solar, con capacidad mayor a 350 litros de agua, se ha logrado una disminución radical de la concentración de bacterias en el agua. Sin embargo estudios que permitan analizar el recrecimiento bacteriano o la reactivación en oscuridad son necesarios para dilucidar su potencialidad.

6. Agradecimientos

A la Ing. Blanca Torres y Pablo Mendoza por las medidas por activación neutrónica.

7. Bibliografía

[1] A. Acra, Z. Raffoul y Y. Karahagopian, "Solar disinfection of drinking water and oral rehydration solutions", *UNICEF, S.A.L.*, Beirut, Lebanon (1984).
[2] S. Arafa y M.C. Cotis, "Solar disinfection for rural communities" *Taller en Brace Research Institute*, 15-27 de Agosto, Quebec, Canadá, (1988).
[3] B. Sommer, "Solar water disinfection: impact on vibrio cholerae and faecal coliforms", *Taller CINARA*, Universidad del Valle, Cali, Colombia y EAWAG/SANDEC, Duebendorf, Switzerland (1995).

[4] EAWAG-SANDEC, "Water & sanitation in developing countries", <http://www.sodis.ch>.

[5] M. Wegelin, , *EAWAG News*, 48 September (2000) 11-12

[6] "¿Con que tipo de botellas se puede hacer SODIS?", *Desinfección solar de agua SODIS*, 8 (2004) 7,8.

[7] P. Galarza, E. Sánchez, D. Maurtua, J. Rodríguez, *et al.* "Desinfección Solar de Aguas en Tambo Pariachi, Huaycán, Lima, Perú", Cap. 3 en *Desinfección de aguas en comunidades rurales de America Latina*, Ed. *Marta Liter y Hector Mansilla*, Bs. As. (2003).

[8] P. Zúñiga, J. Rodríguez, S. Ponce, J. Solís y W. Estrada, "Degradación fotocatalítica de fenol con nanopartículas de óxido de titanio soportadas en una matriz de polidetil-siloxano", a publicarse en las *memorias del X Simposio Peruano de Energía Solar*, 17-22 Nov. (2003).

[10] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 69.

[11] D. Bahnemann, J. Cunningham, M.A. Fox, E. Pelizzetti, P. Pichat, *et al.* "Aquatic and Surface Photochemistry", *G.R. Helz, R.G. Zepp, D.G. Crosby* (editores), Lewis Publ., Boca Raton, Florida, (1995) 261.

[12] D.F. Ollis, E. Pelizzetti y N. Serpone, "Photocatalysis Fundamentals and Applications", *N. Serpone y E. Pelizzetti* (editores), *Wiley Sons*, N.Y., USA (1989).

[13] D.F. Ollis y H. Al-Ekabi (editores), "Purification and Treatment of Water and Air", *Elsevier, Amsterdam*, (1993).

[14] A. Fujishima, K. Hasimoto, T. Watanabe, en "TiO₂: Photocatalysis, Fundamentals and Applications", *A. Donald, Y. Kitamura y N. Tamaki* (editores), *BKC*, Tokyo, Japón, (1999).

[17] E. Carpio, P. Zúñiga, S. Ponce, J. Solís, J. Rodríguez and W. Estrada, "Photocatalytic degradation of phenol using TiO₂ nanocrystals supported on activated carbon". *J. Catalysis A. Chemical*, 228 (2005) 293.

[18] E. Marchand, "Microorganismos Indicadores de la Calidad del Agua de Consumo Humano en Lima Metropolitana". Lima, UNMSM. *Tesis para optar el Título Profesional de Biólogo con mención en Microbiología y Parasitología*. (2002).

Análisis por activación neutrónica de gammas inmediatos para aplicaciones en la minería y medicina

José Solís^{1,2} jsolis@ipen.gob.pe, Marco Munive¹ mmunive@ipen.gob.pe,
Oscar Baltuano¹ obaltuano@ipen.gob.pe, Walter Estrada^{1,2}

¹ Dirección General de Promoción y Desarrollo Tecnológico, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

² Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Tupac Amaru 210, Lima, Perú

Resumen

El análisis por activación neutrónica de gammas inmediatos (PGNAA), es una técnica que se puede aplicar al análisis en línea en aplicaciones médicas e industriales, este sistema se vuelve más viable si la fuente de neutrones es portátil. Se ha adquirido un sistema PGNAA basado en una fuente de Cf 252 para aplicaciones en la fase de exploración minera. Además se está implementado un sistema PGNAA usando una fuente de Am-Be (5 Ci) para la detección de nitrógeno, la cual tendría aplicaciones médicas como medida de proteínas corporal, en el ámbito industrial en la detección de explosivos y de drogas. En el presente trabajo se detalla ambos sistemas y los resultados preliminares obtenidos.

Abstract

The prompt gamma neutron activation analysis (PGNAA), it is a technique that you can apply to the on-line analysis in medical and industrial applications, this system becomes more viable if the source of neutrons is portable. A system PGNAA has been acquired based on a source of Cf 252 for applications in the phase of mining exploration and other system PGNAA is implemented using source of Am-Be (5 Ci) for the nitrogen detection, which would have applications in medicine, as corporal measure of proteins and in the industrial environment in the detection of explosive and drugs. Presently work is detailed both system and the obtained preliminary results.

1. Introducción

El análisis por activación neutrónica de gammas inmediatos (Prompt Gamma Neutron Analysis Activation, PGNAA), es conocida desde hace muchos años como método de análisis elemental y complementaria al análisis por activación neutrónica (AAN). Cuando un material es bombardeado con neutrones, las interacciones con el núcleo resultan en la emisión de rayos gamma de alta energía de una variedad de niveles de energía [1]. Las reacciones nucleares producen rayos gamma de energías específicas al núcleo y el tipo de reacción nuclear. Si la intensidad y energía se mide con un detector espectrométrico, entonces se puede determinar el tipo y la cantidad de un elemento presente en la muestra.

Los rayos Gamma emitidos pueden ser clasificados como inmediatos, o retardados provenientes del decaimiento de la radioactividad inducida. Para PGNAA se detecta los fotones gamma inmediatos producidos por la reacción nuclear de captura

neutrónica (ver Fig. 1). La reacción nuclear de captura neutrónica es:

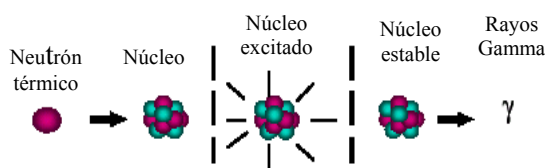
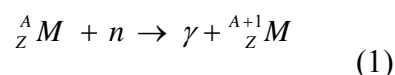


Figura 1. Esquema de la reacción nuclear de captura neutrónica.

Su principal ventaja se encuentra en que tiene una amplia aplicación en la identificación simultánea de varios elementos presentes en una muestra. Es un método no-destructivo de análisis que presenta una baja actividad residual y es flexible a los requerimientos de las muestras; es decir, la forma química y la

geometría de la muestra son relativamente irrelevantes. Es una técnica de rápida respuesta ya que los núcleos en estado de excitación presentan una vida media muy corta: 10^{-13} s. El rango de energías de la radiación gamma de captura neutrónica va desde 50 keV hasta 11 MeV.

La técnica de PGNAA ha encontrado aplicaciones en sistemas de medida en línea y en el campo, por ejemplo para la exploración en la industria minera, para determinar la calidad de la mezcla en la industria cementera, también existen aplicaciones médicas, etc.

Este sistema se está usando en la industria minera desde 1994, inicialmente se usó para minas de carbón para estimar la calidad de carbón de la mina, donde ha tenido gran éxito reduciendo los costos de la exploración [2]. Esta técnica se está convirtiendo en una técnica estándar en minas de carbón de tajo abierto. Últimamente se está usando para minas de cobre, de hierro y zinc con excelentes resultados. Este método debido a que muestrea un gran volumen y provee un análisis en tiempo real es particularmente útil para el monitoreo geofísico en la producción de perforaciones de exploración. El sistema de PGNAA puede dar resultados de campo para medir la concentración de determinados elementos de interés. Es importante medir la concentración de azufre y hierro en muestras de carbón mineral que serán usados en la industria siderúrgica, y la medida en línea de la concentración de insumos (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO) para la industria cementera reduciría costos de producción y mejoraría la calidad del cemento.

La cuantificación de fotones gammas inmediatos producto de la captura de neutrones en seres vivos es una de las posibilidades de medición no invasiva de determinados elementos componentes de la estructura humana conocida como análisis por activación neutrónica en seres vivos (IVNAA) [3], por ejemplo nitrógeno, cloro, calcio, fósforo, cadmio, etc. Siendo una técnica de diagnóstico y hasta de terapia para aplicaciones médicas, entre las aplicaciones donde se puede usar son: Osteoporosis o medida de calcio a cuerpo completo, medida de cadmio y mercurio, medida de nitrógeno a cuerpo completo para el estudio del estado proteico, etc.

En nuestro país, los trabajos de PGNAA se iniciaron por el año 1991, bajo un proyecto OIEA PER2/012: “Métodos de análisis por activación neutrónica”. Con este proyecto se implementó una facilidad de análisis por activación neutrónica por gammas inmediatos, la cual se debió de instalar en uno de los conductos de irradiación del Reactor Nuclear RP-10, ubicado en el Centro Nuclear Oscar de la Guerra. RACSO. El detector del sistema se

malogró y el sistema nunca funcionó. Conociendo las bondades de la técnica PGNAA, sobre todo su posibilidad de aplicación en línea o de campo y como en nuestro país la industria minera es la que mayor divisas genera, se presentó un proyecto al Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) para introducir esta técnica a la industria minera nacional.

El proyecto OIEA PER/1/014: “Prompt gamma neutron activation analysis (PGNAA) method and instrumentation for coal/iron/copper grade estimation in large diameter blast holes at open-cut Small Peruvian Mines”. (Método e instrumentación del análisis por activación neutrónica de gammas inmediatos para la estimación del grado de cobre/carbón/hierro en la exploración en pequeñas minas peruanas de tajo abierto) aprobado es de USD 127255 y tiene una duración de 2 años a partir del 2005. El proyecto incluye la adquisición de un sistema PGNAA de análisis de minerales en minas de tajo abierto, así como el entrenamiento del personal de IPEN en el uso y mantenimiento del sistema.

2. Experimental

Para la etapa de exploración tradicional minera se obtiene muestras del subsuelo a profundidades variables. La perforación puede ser perforación diamantina con toma de núcleos y perforación mediante circulación inversa, en programas de superficie ó subterráneo. Su principal problema deriva de su representatividad, pues no hay que olvidar que estas muestras constituyen, en el mejor de los casos (sondeos con recuperación de testigo continuo) un cilindro de roca de algunos centímetros de diámetro, que puede no haberse recuperado completamente (ha podido haber pérdidas durante la perforación o la extracción), y que puede haber cortado la mineralización en un punto excepcionalmente pobre o excepcionalmente rico. Esta roca es posteriormente enviada al laboratorio para hacer los análisis respectivos. Esto conlleva en un tiempo para obtener los resultados y el error que representa la manipulación de la muestra. Con el sistema PGNAA de análisis de minerales en minas se puede determinar en toda la perforación el grado de cobre/carbon/hierro del mismo en tiempo real.

El equipo puede ser usado en minas de carbón, cobre, hierro, fosfatos, etc. Una vez que el sistema se calibra, los resultados

se pueden obtener justo después de la toma de datos en una perforación. Dentro del proyecto se ha adquirido el sistema SIROLOG de CSIRO Exploration and mining, Australia. Actualmente el sistema está en nuestro laboratorio y se ha comenzado a realizar las primeras pruebas.

2.1 Sistema SIROLOG

La Figura 2 muestra el esquema del sistema SIROLOG. El equipo consta básicamente de una sonda de medida, un cable de acero inoxidable que conecta a una interface y esta a una computadora portátil donde se procesan los datos. El radio de acción de los neutrones térmicos es 0.3 a 0.4 m. Por ende se obtiene información detallada de los estratos como el espesor y profundidad de la mena, esta información no se obtiene del análisis convencional de las perforaciones.

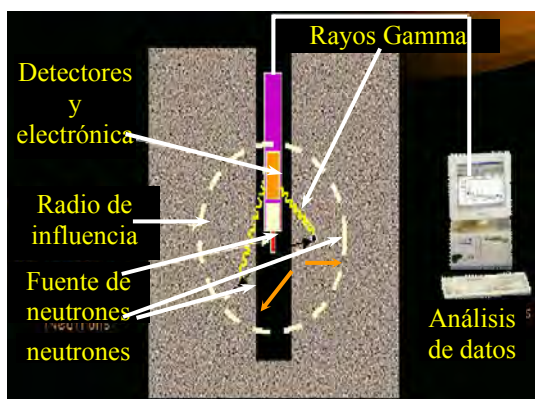


Figura 2. Esquema del sistema de análisis por activación neutrónica de gammas inmediatos SIROLOG.

La sonda consta de una fuente de neutrones de Cf^{252} de 100-140 MBq, un cristal $Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO) como detector de gamma junto a un fotomultiplicador, y el blindaje (ver Fig. 3). La electrónica necesaria está contenida junto al detector en un tubo de 1.5 m. El Sistema está conectado con un cable de acero inoxidable de 450 m, el cual mediante un motor y sistemas de poleas puede introducir el sistema dentro de la perforación y retirarlo. La señal llega a una interface que está conectada a una computadora portátil. Todo el sistema se puede transportar usando una camioneta y monitorear las perforaciones en el campo ya que el sistema opera con una batería (Figura 4).



Figura 3. Esquema de la sonda del sistema SIROLOG.



Figura 4. Todas las componentes del sistema SIROLOG.

Para la introducción del sistema a la industria minera se tiene dos estrategias, analizar muestras de la mina en el Centro Nuclear, haciéndolo de forma estática o escoger una o varias minas piloto donde se puede realizar el monitoreo de una perforación de exploración. A diferencia de los métodos tradicionales de exploración donde se tiene una medida del grado del mineral por perforación, con la técnica de PGNAA se puede tener el perfil de la perforación, es decir la concentración del metal cada 20 cm. Esta información puede llevar a reducir el número de perforaciones y tener la información en menor tiempo. Esta etapa se trabajará con gente de empresas mineras encargadas de la exploración.

2.2 Sistema PGNAA desarrollado

Se ha implementado parcialmente un nuevo sistema de PGNAA a inicios del año 2005, como una actividad del proyecto OIEA PER /1/014. Esta facilidad de PGNAA se ha instalado en el centro

nuclear para que de este modo se tenga un respaldo de análisis a la activación neutrónica (AAN). Se ha implementado la facilidad de PGNAA en el conducto de irradiación No 05 del reactor nuclear RP-10, tal implementación se encuentra en la fase inicial, la cual consiste en las pruebas de blindaje del sistema, y sensibilidad de detección según posición y colección de espectros de gammas inmediatos, para muestras típicas [4]. Como detector se está usando el de centelleo de NaI (Tl) de 3"x3",

según los datos obtenidos aún no presenta una buena eficiencia de detección para fotones gammas de alta energía, se está trabajando en la corrección de dicho inconveniente. La facilidad para análisis por activación neutrónica por gammas inmediatos consta de tres partes básicas, la colimación, el porta muestra y el sistema de detección gamma, los cuales se aprecian en la Figura 5, detallaremos cada uno de ellos.

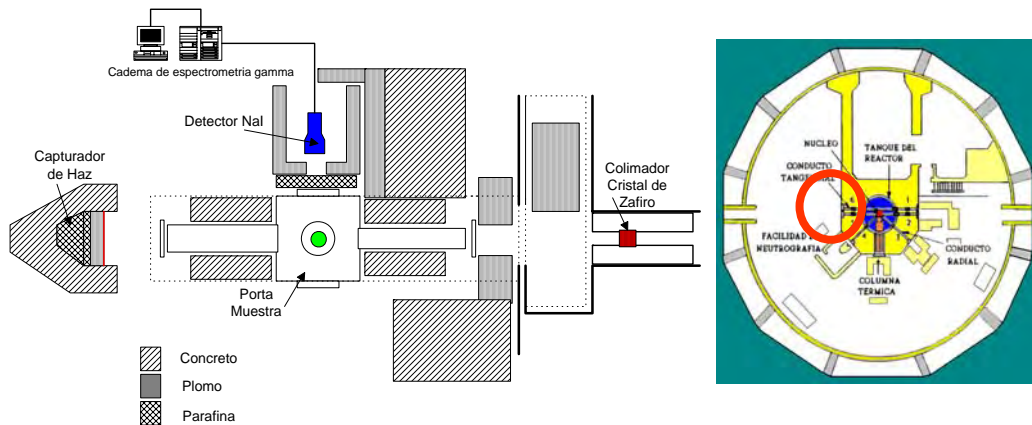


Figura 5. Esquema de la instalación de la técnica PGNAA en el conducto de irradiación No 05 del reactor nuclear RP-10.

Para la colimación de neutrones se ha colocado en el conducto de irradiación No 05 un colimador de acero inoxidable de forma cilíndrica que contiene agua. El colimador de 98 cm de longitud está formado de dos tubos de acero inoxidable concéntricos con diámetros de 20 y 5 cm, respectivamente, y tapas de acero inoxidable. Como medio atenuador de neutrones y fotones gamma en el colimador se colocó un cristal de zafiro de forma cilíndrico, de 7 cm de diámetro y 10 cm de longitud.

El porta muestra es de aluminio y consta de un cubo de 50 cm de arista con dos tubos salientes en caras opuestas. El final de cada tubo está sellado con láminas de aluminio. Las otras caras del cubo tienen accesos, dos de ellos opuestos que tienen la función de soportar el contenedor de la muestra y en los otros dos accesos uno tiene una tapa de 5 cm de aluminio puro en dirección del sistema de detección gamma y el opuesto a este es un acceso para mantenimiento del porta muestra. Todas las paredes internas del cubo de aluminio están revestidas de fluoruro de litio (LiF), el cual es un atenuador de neutrones. El sistema está herméticamente sellado para poder hacer vacío en ella. Se usa aluminio porque para neutrones este material presenta una sección eficaz de interacción muy baja, es decir es casi imperceptible a neutrones.

El sistema de detección gamma consta de una cadena de medición, el cual consta de un detector de NaI(Tl), de 3"x3" de dimensión y un tubo fotomultiplicador de marca Canberra y la electrónica asociada. Los espectros son colectados mediante el software S100. Una parte fundamental de la instalación es el blindaje para lo cual usamos materiales densos (concreto, plomo) para blindar de los rayos gamma y materiales livianos para blindar neutrones (parafina, LiF, Polietileno). Lo más importante en el diseño del blindaje es la protección del detector de NaI (Tl), tanto para disminuir los fotones gamma que no provienen de la muestra como de los neutrones dispersados por la misma muestra.

En el centro nuclear también se está instalando una facilidad de IVNAA, sobre todo para poder medir concentración de nitrógeno en muestra biológicas, para esta facilidad se usa una fuente de neutrones de $^{241}\text{Am-Be}$ (5 Ci) y el detector de NaI(Tl) [5]. Esta implementación conllevará a tener un dispositivo para aplicaciones médicas, donde se pueden realizar estudios de diagnóstico y terapia, o podría también derivar en un sistema de análisis en línea para otra aplicación en la industria, por ejemplo cementeras, siderúrgicas, detección de explosivos y drogas, etc.

Al usar una fuente de neutrones se debe de tener en cuenta qué materiales se usaran en el

blindaje biológico, deben de contener materiales hidrogenados y combinarse con materiales densos ya que la fuente que se usará es emisora de neutrones y fotones gamma. Para lograr una mejor eficacia en el diseño del blindaje se uso código de simulación (MCNP 4b), con el cual se determinó la mejor distribución de los materiales de blindaje y lograr que la tasa de exposición o de dosis para ambos campos (neutrones, fotones gamma) sean las más bajas posibles, de modo que no sobrepase los límites anuales permisibles (40 $\mu\text{Sv/h}$) [6].

En la Figura 6 se tienen el diagrama de la facilidad instalada. La ubicación de la fuente de neutrones $^{241}\text{Am-Be}$ es dentro de un contenedor cilíndrico de acero de 10 cm de largo por 3.9 cm de diámetro, la cual se coloca dentro de un recipiente de polietileno borado, y este a la vez dentro de un cilindro de parafina. La pared de este cilindro de parafina es de 10 cm, y una altura de 55 cm, este cilindro se encuentra rodeado por parafina adicional de 5cm de espesor, seguido de una pared de concreto de 50 cm de espesor, en la parte superior del cilindro se coloca una plancha de aluminio de 1 cm de espesor y según sea la necesidad se coloca un medio moderador (parafina, polietileno). En la parte superior se coloca el porta muestra el cual es una caja de acrílico, dependiendo de lo requerido este porta muestra se llenará de agua y con las concentraciones del material que se quiera determinar.

La muestra de prueba usada es urea diluida en agua. A los lados laterales del porta muestra se ha colocado castillos de plomo y concreto, el cual hará de blindaje al detector de centelleo. El diseño contempla dos castillos ya que se ha proyectado el uso de hasta dos detectores, estos detectores se encargan de registrar los fotones gamma inmediatos producidos de la interacción de los neutrones con el medio o muestra, el detector usado es de NaI (Tl) de 3"x3", el cual esta conectado a una cadena de medición gamma. El castillo o blindaje posee una pared de LiF frente al porta muestra que se encargará de eliminar o atenuar los neutrones.

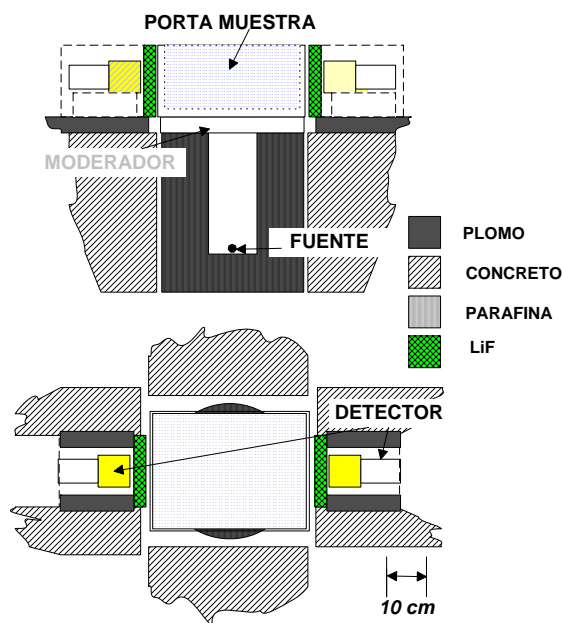


Figura 6. Esquema de la instalación de la técnica PGNAA con una fuente de neutrones $^{241}\text{Am-Be}$.

3. Resultados y Conclusiones

En la Figura 7 se muestra el espectro de diferentes muestras de mineral obtenido en rangos de baja (Fig. 7a) y alta energía (Fig. 7b). La estabilización se realiza usando el pico en 2.2 MeV del H, el cual se identifica al comenzar a tomar datos de esta forma se tiene en cuenta las variaciones de temperatura que afecta al BGO. Este pico de H proviene de la matriz del mineral en caso del carbón o del polietileno que se tiene en la sonda. Se detecta además el B, debido a que el cobertor de la sonda esta recubierta con 16 mg/cm^2 de B^{10} para absorber los neutrones térmicos provenientes de la fuente de neutrones. El espectro en la zona de baja energía son muy similares (Fig. 7a), mientras que en la zona de alta energía (Fig. 7b) si cada muestra presenta picos característicos con lo cual se puede identificar y cuantificar la concertación del elemento de interés en la muestra. El BGO no tiene una resolución como el Ge ultrapuro pero si se hace cocientes entre las diferentes zonas de interés se puede hacer una curva de calibración.

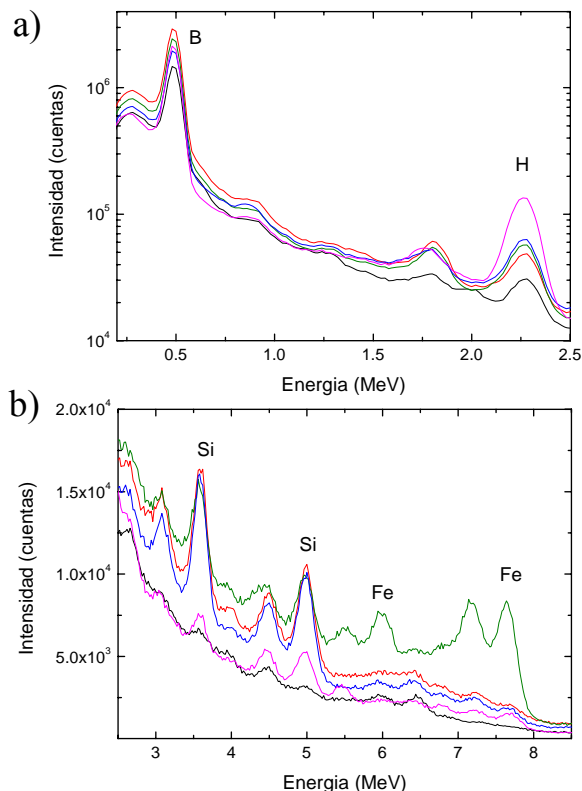


Figura 7. Espectro de diferentes muestras de mineral en la región de baja (a) y alta energía (b).

Estos espectros se pueden obtener cada 5, 10 o 20 cm en la perforación de exploración. Lo cual puede dar un perfil de la perforación de exploración. La Figura 8 muestra el perfil de una perforación en la mina Chuquicamata de tajo abierto de cobre, Chile, usando el sistema SIROLOG. Se puede apreciar que el sistema una vez calibrado nos da el perfil de la perforación en función de la profundidad, mientras que con el método tradicional tenemos un valor promedio representativo de la perforación.

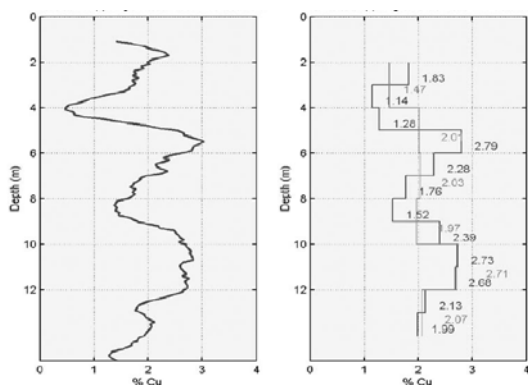


Figura 8. Ejemplo de la estimación de Cu en función de la profundidad de una perforación de exploración derivada usando el sistema SIROLOG de la mina Chuquicamata [7].

La Figura 9 muestra el espectro de ácido bórico tomadas en el sistema montado (ver Fig. 5), se puede apreciar claramente el pico del Boro y el Hidrógeno.

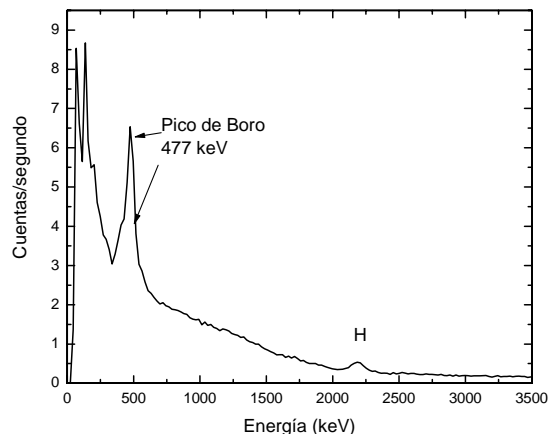


Figura 9. Espectro de una muestra de ácido bórico.

La Figura 10 muestra el espectro del fondo y de urea diluida en agua, se puede apreciar en la región de altas energías el pico correspondiente al Nitrógeno. Debido que el pico es pequeño se esta procediendo a colocar otro detector para poder hacer una curva de calibración de nitrógeno.

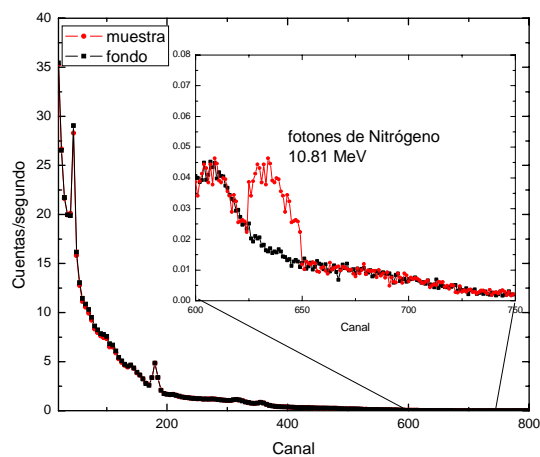


Figura 10. Espectro del fondo y de una muestra de urea diluida en agua (400g/l), colectada en la posición de mejor detección del sistema implementado para PGNA.

4. Conclusiones

Como una conclusión preliminar del proyecto, se evalúa que la técnica de PGNAA tiene una potencialidad para su uso en campo, empleando fuente de neutrones. Permite determinar varios elementos como: hidrógeno, nitrógeno, cobre, hierro, zinc, mercurio, etc. El proceso de cuantificación se puede realizar teniendo patrones o medidas por otras técnicas que nos sirven para hacer la calibración.

5. Agradecimientos

Se agradece al Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) por la financiación del proyecto PER/1/014.

6. Bibliografía

- [1] Paul R.L., Lindstrom R.M. Prompt gamma ray activation analysis: Fundamentals and applications. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2000; 243(1):181-189.
- [2] Borsaru M., Ceravolo C. A low activity spectrometric gamma-gamma borehole logging tool for the coal industry. *Nucl. Geophys.*1994; 8:343-350.
- [3] Wang H., Waana Ch. M. IVNAA Investigation of Factors affecting The Background in the Measurement of Nitrogeno, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1991; 151(2):293-299.
- [4] Knoll G.F. *Radiation Detection and Measurement*. 2nd, John Wiley & Sons, 1979.
- [5] Mendez R., Iñiguez M.P. Response Components of LiF: MgLi around a Moderated Am-Be Neutron Source. *Radiation Protection Dosimetry*. 2002; 98(2): 173-178.
- [6] ICRU, Quantities and Units in Radiation Protection Dosimetry, *ICRU Report 51*, International Commission on Radiation Units and Measurements, Bethesda, Maryland, 1993.
- [7] Charbucinski J., Malos J., Rojc A., Smith C. Prompt gamma neutron activation analysis method and instrumentation for copper grade estimation in large diameter blast holes. *Applied Radiation and Isotopes*. 2003; 59: 197-203.

El uso de *Usnea sp.* y *Tillandsia capillaris*, como bioindicadores de la contaminación ambiental en la ciudad de Lima, Perú

Patricia Bedregal¹ pbedregal@ipen.gob.pe, Blanca Torres¹ btorres@ipen.gob.pe, Pablo Mendoza¹ pmendoza@ipen.gob.pe, Marco Ubillus¹ mubillus@ipen.gob.pe, Jazmín Hurtado² jehurt@upch.edu.pe, Ily Maza³ a20034932@pucp.edu.pe, Rosa Espinoza³

¹Departamento de Química Instituto Peruana de Energía Nuclear Canadá 1470 Ap. 1445 Lima 41 Perú

²Universidad Peruana Cayetano Heredia, Av. Honorio Delgado 210 Lima Perú

³ Universidad Nacional de Ingeniería Av. Tupac Amaru 210 Lima 25 Perú

Resumen

Con la finalidad de evaluar la contaminación en la ciudad de Lima Metropolitana se realizó un monitoreo ambiental utilizando los bioindicadores: líquen *Usnea sp* y *Tillandsia capillaris*. Las muestras fueron recogidas de una zona no contaminada y expuestas por tres meses en diferentes distritos de la ciudad, luego fueron recogidas, preparadas y analizadas utilizando la técnica de activación neutrónica. Los resultados obtenidos mostraron contaminación significativa en algunas Zonas de la ciudad procedente de la actividad industrial y de las emisiones vehiculares.

Abstract

In order to evaluate pollution in the city of Lima, Perú, an environmental monitoring was carried out using two species of bioindicators: lichen *Usnea sp* and *Tillandsia capillaris*. Both samples were taken from an uncontaminated area to be exposed during three months in different sampling sites of the city. Then samples were collected, prepared and analyzed by instrumental neutron activation analysis. Results showed important contamination in East and North Zone of the city coming from industrial activities and vehicular emissions.

1. Introducción

Es sabido que el uso de bioindicadores en estudios de contaminación ambiental tiene varias ventajas comparando con el uso de filtros de aire o muestreadores de deposición. Los beneficios están relacionados con la simplicidad del muestreo, el grado de acumulación de los metales pesados [1] y el uso de equipo más económico [2].

Líquenes [3-6], musgos [7-9] y tillandsias [10-11] se han aplicado satisfactoriamente como bioacumuladores de metales. La eficiencia de bioacumulación de musgos y líquenes proviene de su capacidad de intercambio catiónico, el cual se debe a la carga negativa de los constituyentes en las paredes de la célula (en su mayoría grupos ácido carboxílicos) que pueden establecer enlaces iónicos con elementos catiónicos en forma soluble [12]. Los elementos pueden

también ser retenidos en los espacios intracelulares o en superficies irregulares. Los líquenes son los más utilizados como bioacumuladores porque no toman sus nutrientes de la raíz, hojas o flores sino de la atmósfera. Las tillandsias también son consideradas como una buena alternativa para biomonitorizar el ambiente, ya que sus requerimientos de agua y nutrientes son mínimos y todas sus necesidades las toman del aire, a través de las hojas.

En casos donde las especies no están presentes en el lugar de evaluación, éstas pueden ser transplantadas de lugares no contaminados.

En el presente estudio, se seleccionaron como bioindicadores el líquen *Usnea sp.* y la planta *Bromeliaceae*, *Tillandsia capillaris*. Ambas especies fueron recogidas de un lugar no contaminado en la sierra del Perú y

transplantadas a la ciudad de Lima. Después de tres meses de exposición en 16 puntos de la ciudad de Lima (Perú) y dejando un biomonitor de control, éstas fueron colectadas y analizadas utilizando el análisis por activación neutrónica, método ksubcero.

2. Experimental

2.1 Muestreo y preparación de la muestra

Debido a la ausencia de especies de biomonitores en la ciudad de Lima, éstos fueron recogidos, en época de otoño de la sierra norte, situada a 400 Km. de Lima y a 3000 metros sobre el nivel del mar. Las muestras fueron transportadas al laboratorio en bolsas de polietileno con el debido cuidado para evitar contaminación.

Cada muestra se colocó en pequeñas bolsas de tul de malla 12, las que se colgaron de un pequeño perchero para ser ubicadas en cada punto de muestreo a una distancia de 1.65 m del suelo. En cada sitio de muestreo se expusieron 2 muestras de *Tillandsia capillaris* y 2 del líquen, *Usnea sp.* reservándose el mismo número de muestras sin exponer para ser utilizarlas como blancos. Las muestras se distribuyeron en 16 puntos de muestreo, cubriendo las zonas Norte, Centro, Sur y Este de la ciudad. La Fig. 1 [13] muestra los sitios de muestreo.

Después de tres meses de exposición, durante la estación de invierno, las muestras fueron recogidas y llevadas al laboratorio para ser preparadas para el análisis. Estas se lavaron con agua desionizada para retirar el polvo y finalmente se enjuagaron con agua bidestilada. Luego se molieron utilizando nitrógeno líquido y se secaron a 50°C durante 24 horas. Se tamizaron, envasaron, homogenizaron por 6 horas y se irradiaron con una fuente de ⁶⁰Co, para su preservación hasta el análisis.

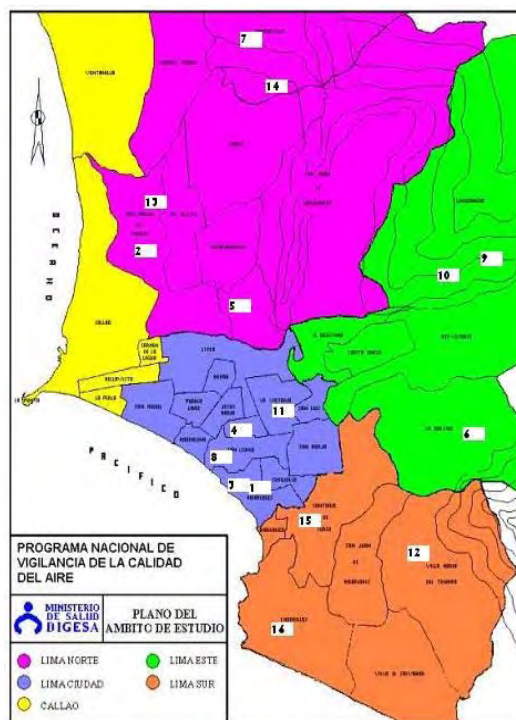


Figura 1. Puntos de muestreo en la ciudad de Lima.

2.2 Procedimiento analítico

Un total de 30 muestras (17 del líquen *Usnea sp.* y 13 de *Tillandsia capillaris*) fueron analizadas por duplicado, utilizando el análisis por activación neutrónica instrumental (INAA), método k subcero. Se pesaron aproximadamente 300 mg de muestra, se prepararon pastillas y se colocaron en bolsas de polietileno, previamente lavado con solución de ácido nítrico.

Para la aplicación del método k subcero, se utilizó estándar de sodio, el que fue preparado depositando una alícuota de solución estándar de sodio grado espectroscópico en pequeños discos de papel Whatman No. 42, de 13 mm de diámetro. Luego éstos fueron evaporados bajo lámpara infrarroja y preparados en forma de pastillas y se colocaron en bolsas de polietileno.

Aproximadamente 250 mg de material de referencia líquen (IAEA-336) se pesaron y prepararon de igual manera que las muestras.

2.3. Análisis por activación neutrónica, método ksubcero

Para la determinación de Al, Ca, Cl, V, Mg, Mn, Na y Ti las muestras y estándares fueron irradiados por 15 minutos a un flujo térmico de 10^{12} n-cm⁻².s⁻¹ en el reactor RP 10 del Centro Nuclear RACSO. Para la cuantificación de los otros elementos (As, Br, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Hg, K, La, Rb, Sb, Sc, Sm, Th, y Zn.), las muestras y estándares se irradiaron por 6.5 horas a un flujo de 3×10^{13} n-cm⁻².s⁻¹. Las mediciones de la actividad inducida se llevaron a cabo en un detector de Ge de 15% de eficiencia, con una resolución de 1.9 keV para el pico de 1408 keV del ¹⁵²Eu. Para la primera irradiación, las mediciones se realizaron por 900 segundos, después de un tiempo de decaimiento de 300 segundos. De la segunda irradiación se realizaron dos mediciones: por 1500 segundos, después de un tiempo de decaimiento de 5 a 7 días y por 20000 – 30000 segundos después de un tiempo de decaimiento de 15-20 días.

3. Resultados y Discusión

Los resultados están expresados en base seca. Las figuras 2, 3, 4, 5 y 10 muestran los resultados de 24 elementos, obtenidos en las muestras de líquen *Usnea sp.* Las figuras 6, 7, 8, 9 y 10 muestran los resultados de 23 elementos, obtenidos en las muestras de *Tillandsia capillaris*. La figura 11 muestra los resultados obtenidos en el material de referencia utilizado para asegurar la calidad de la información reportada.

El punto de muestreo 0 es punto de control y corresponde a las muestras que no han sido expuestas al ambiente y que han sido guardadas a temperatura y humedad controladas.

Los puntos de muestreo 1, 3, 4, 8 y 11 están ubicados en la Zona Centro de la ciudad de Lima. Los puntos 1, 3, 8 corresponden a una zona residencial y cercana al mar (distritos de Miraflores y San Isidro), siendo el punto 1 una avenida, con afluencia de tráfico vehicular y transporte público, así como los puntos 4 y 11 (Lince y La Victoria) donde existe denso tráfico vehicular, además de áreas comerciales y servicios múltiples, como estaciones de expendio de gasolina y talleres de mecánica.

Los puntos de muestreo 2, 5, 7, 13 y 14 están ubicados en la Zona Norte de la ciudad. Los puntos 2, 5, 7 y 14 (distritos de San Martín de Porres, Carabayllo y Rímac) están ubicados en avenidas donde existe tráfico vehicular, significativamente, el punto 5 (Av. Túpac Amaru). Los puntos de muestreo 6, 9 y 10 están ubicados en la Zona Este. El punto 6 corresponde a una zona residencial (distrito La Molina) y los otros dos puntos a una zona de actividad industrial y tráfico vehicular (distrito de Lurigancho). Los puntos de muestreo 12, 15 y 16 están ubicados en la Zona Sur (distritos de Villa María del Triunfo y Surco).

Se obtuvo un valor alto de As en la muestra blanco del líquen, lo que indicaría la presencia de una fuente importante de contaminación cerca al área de donde se transplantó dicho biomonitor. Sin embargo, nos permite comparar con otros puntos de muestreo como el punto 10, donde la concentración es significativamente mayor.

Las figuras 2 y 3 muestran que la mayor concentración de As y V están en el punto de muestreo 10. El As proviene de la actividad minera e industrial de la Zona y el V por la emisión de gases de combustión del petróleo usado en vehículos pesados.

Se ha reportado[14] correlación significativa entre Pb y Br. La fig 10 muestra alta concentración de Br en los puntos de muestreo 1, 5, 14, 9 y 10 del biomonitor líquen y de tillandsia, lo que confirmaría la fuente de emisión en dichos puntos, por vehículos que utilizan Pb como combustible.

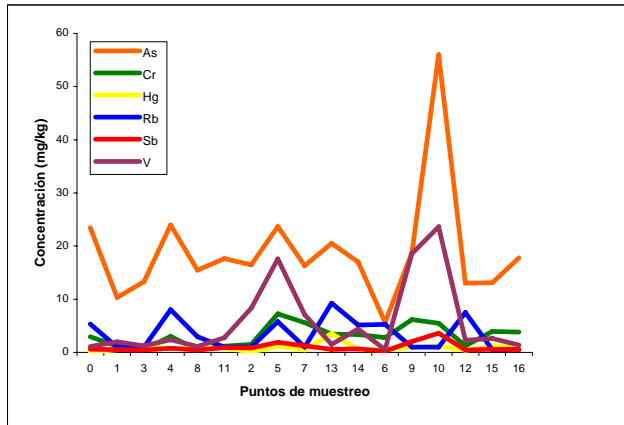


Figura 2. Resultados de As, Cr, Hg, Rb y Sb en líquen *Usnea sp*

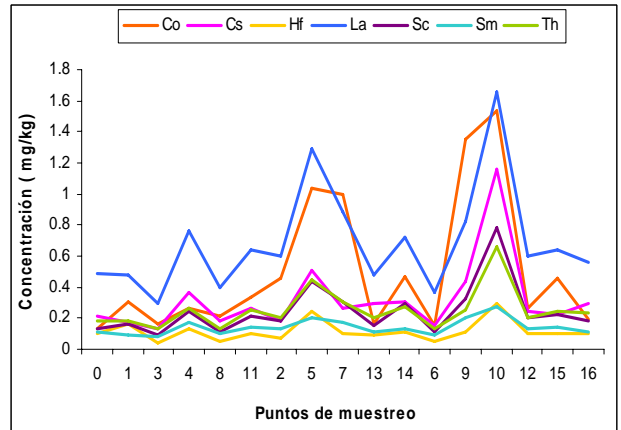


Figura 4. Resultados de Co, Cs, Hf, La, Sc, Sm, Th y V en líquen *Usnea sp*

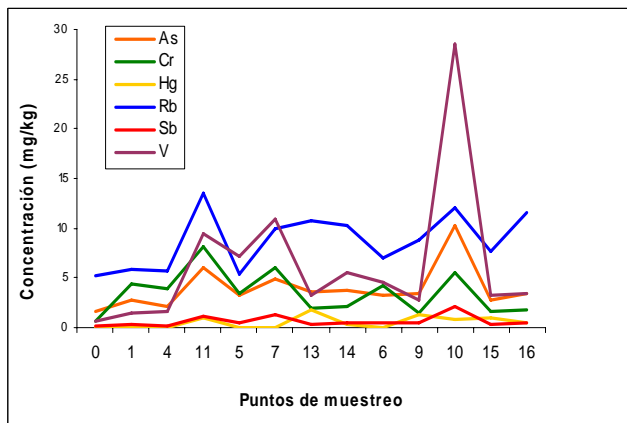


Figura 3. Resultados de As, Cr, Hg, Rb, y Sb en *Tillandsia capillaris*

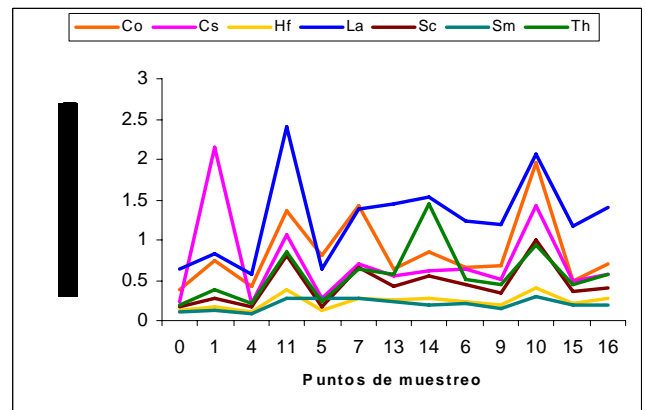


Figura 5. Resultados de Co, Cs, Hf, La, Sc, Sm, Th y V en *Tillandsia capillaris*

Las figuras 4 y 5 muestran concentraciones altas en las zona Este de la ciudad, significativamente el punto 10 con concentraciones altas de Co y La. Si comparamos con los resultados obtenidos en los biomonitores de control, observamos que la mayoría de elementos incrementan su concentración en casi todos los puntos de muestreo.

Las figuras 6 y 7 muestran otro grupo de elementos cuyas concentraciones son altas para elementos como el Ca, Na, K, Mg, elementos de origen natural. La concentración de Al es alta en el punto de muestro 10 de la Zona Este, el punto 5 de la Zona Norte y el punto 11 de la Zona Centro de la ciudad.

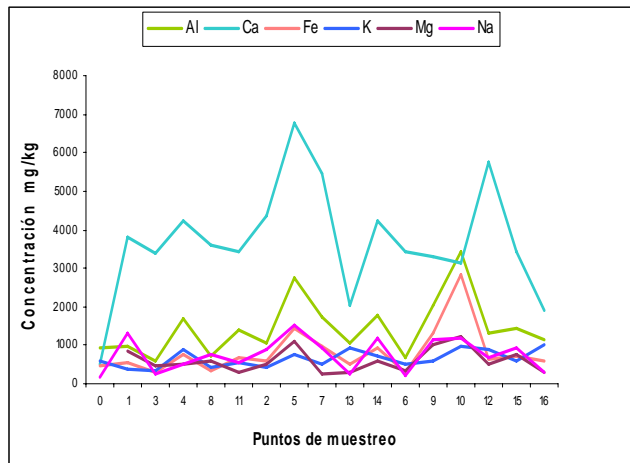


Figura 6. Resultados de Al, Ca, Fe, K, Mg y Na en líquen *Usnea sp*

Siendo el Al un metal, muy usado en utensilios, envases, materiales de construcción, pinturas etc, la actividad industrial en la zona Este y Norte y los pequeños talleres en el punto 11 (distrito La Victoria), serían las fuentes de emisión de este metal a la atmósfera.

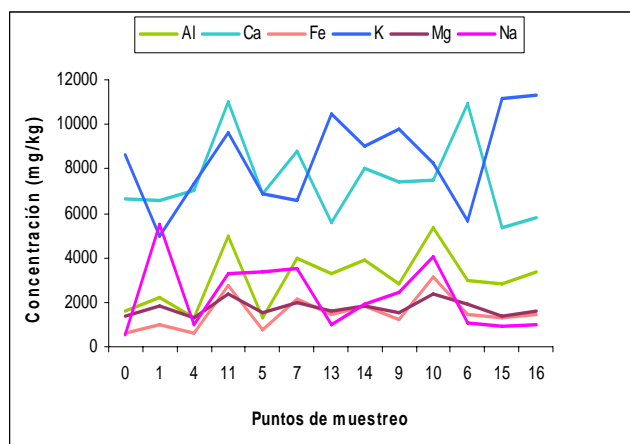


Figura 7. Resultados de Al, Ca, Fe, K, Mg, y Na en *Tillandsia capillaris*

Las figuras 8 y 9 muestran claramente la presencia significativa de Zn en el punto de muestreo 10, en la Zona Este, cuya fuente principal es la Refinería de Zn de Cajamarquilla. También se observa la presencia de Cd en el líquen en el mismo punto de muestreo.

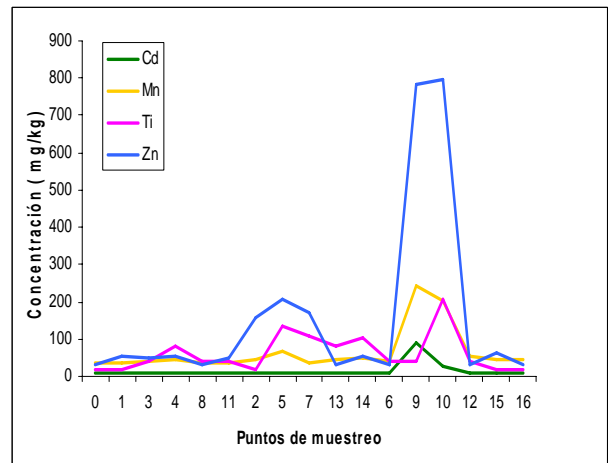


Figura 8. Resultados de Cd, Mn, Ti y Zn en líquen *Usnea sp*

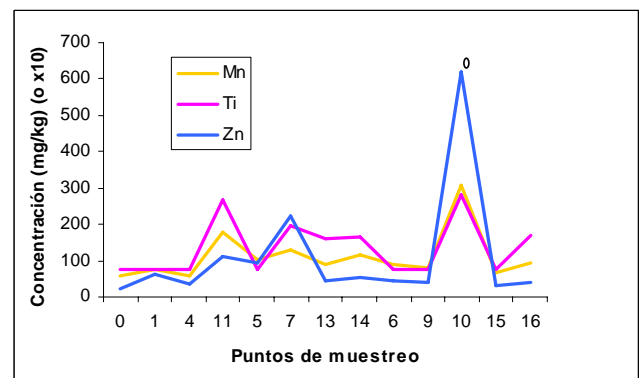


Figura 9. Resultados de Mn, Ti y Zn en *Tillandsia capillaris*

La Zona Sur evaluada, no ha mostrado presencia significativa de elementos contaminantes.

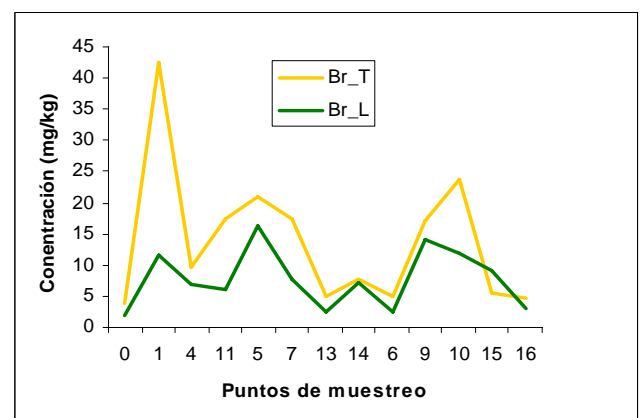


Figura 10. Resultados de Br en Líquen *Usnea sp.* y *Tillandsia capillaris*

La figura 11 muestra los resultados obtenidos por el laboratorio (IPEN-336) en el material de referencia y los reportados en el certificado (IAEA-336). Se observa una buena concordancia entre ambos resultados, lo que garantiza la veracidad de la información producida en el presente estudio.

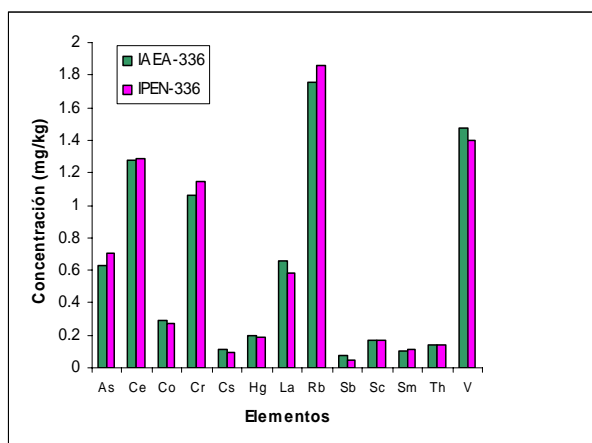


Figura 11. Resultados en el material de referencia IAEA-LICHEN - 336.

4. Conclusiones

Las altas concentraciones obtenidas en los elementos analizados indican que el grado de contaminación en algunos distritos de la ciudad de Lima es elevado siendo las fuentes principales la actividad industrial y las emisiones vehiculares.

El biomonitor liquen *Usnea sp.* posee mayor poder de absorción de elementos cuya fuente de emisión es de origen antropogénico.

5. Bibliografía

[1] H.A. Carreras, M.L. Pignata. *Comparison among air pollutants, meteorological conditions and some chemical parameters in the transplanted lichen Usnea amblyoclada.* Environmental Pollution 111-1: 45-52, 2001

[2] M. Saiki, G-G. Chaparro, M.B.A. Vasconcellos. *Determination of trace elements in lichens by INAA.* JRANC. 217-1: 111-115, 1997.

[3] M. Freitas. M.A. Reis, L.C. Alves, H.Th. Wolterbeek. *Biomonitoring of trace elements air pollution in Portugal: Qualitative Survey.* JRANC 217-1. 21-30, 1997.

[4] M. Freitas. M.A. Reis, L.C. Alves, H.Th. Wolterbeek. *Distribution in Portugal of some pollutants in the lichen Parmelia sulcata.* Environmental Pollution 106-2: 229-235, 1999.

[5] S. Yenisoy Karakas, S.G. Tuncel. *Comparison of accumulation capacities of two lichen species analyzed by INAA.* JRANC. 259-1, 113-118, 2004.

[6] J. Sloof, B. Wolterbeek. *Interspecies comparison of lichens as biomonitors of trace element air pollution.* Environmental Monitoring and Assessment 35: 263-286, 1995.

[7] H. Th. Wolterbeek, P. Kuik and T.G. Verburg. *Moss interspecies comparison in trace element concentrations.* Environmental Monitoring and Assessment 35: 263-286, 1995.

[8] B. Market, U. Herpin, et. al. *A comparison of heavy metal deposition in selected Easter European countries using the moss monitoring method, with special emphasis on the Black Triangle.* Science of the Total Environment, 193-2: 85-100, 1996.

[9] P. Kuik, B. Wolterbeek. *Factor analysis of atmospheric trace element deposition data in the Netherlands obtained by moss monitoring.* Water, Air and Soil Pollution, 84: 323-346, 1995.

[10] M.L. Pignata, G.L. Gudiño, et. al. *Atmospheric quality and distribution of heavy metals in Argentina employing tillandsia capillaries as a biomonitor.* Environmental Pollution, 120-1: 59-68, 2002.

[11] M.T. Alonso, M.V. Wilkinson, et. al. *Utilización del género tillandsia como biomonitores de la contaminación atmosférica utilizando técnicas radioquímicas.* Report of Buenos Aires University, presented in NURT 2001.

[12] H. Th. Wolterbeek, J. Garty, M.A. Reis, M.C. Freitas. *Biomonitoring in use Bioindicators and Biomonitors.* Chapter 11", Elsevier Sciences Ltd, 2003, ISBN: 0-08-044177-7.

[13] Informe DIGESA-Ministerio de salud. *Calidad del aire para el área Metropolitana.* Lima-Callao. 1996-2000.

[14] E. Cortés. "Investigation of air pollution in Chile using biomonitors". Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 262 (1) (2004) 269-276.

Aplicaciones de la tecnología de irradiación en plantas medicinales en el Perú

Johnny Vargas^{1,2} jvargas@ipen.gob.pe, Mónica Vivanco¹ vilmvm@yahoo.com,
Marco Linares¹ mlinares@ipen.gob.pe, Enoc Mamani¹ emamani@ipen.gob.pe,
Paula Huamanlazo¹ phuamanlazo@ipen.gob.pe, Flor Quispe³ probuysa@yahoo.es

¹ IPEN Dirección de Aplicaciones, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

² UNAC. Escuela de Post-Grado, Av. Juan Pablo II 306 Callao 2, Perú

³ PROBUYSA E.I.R.L. Jr. Libertad 455, Lima 17, Perú

Resumen

Las plantas medicinales en el mundo representan a una industria que vale más de US\$ 60 mil millones, debido al incremento constante en su uso. En el Perú, tenemos una gran variedad de plantas medicinales, tanto para consumo local, como para la exportación. Si bien es cierto que las plantas medicinales poseen propiedades preventivas y curativas de enfermedades, estas se encuentran muy contaminadas, debido a la falta de buenas prácticas de agricultura, de recolección, de manufactura y la no adopción del plan HACCP, etc. En el presente estudio se realizaron análisis microbiológicos a diferentes plantas medicinales, en diversas presentaciones como uña de gato (corteza micropulverizada, liofilizado y en extracto), yacón (hoja micropulverizado, raíz micropulverizado y en hojuelas), caihua, hojas de sen, chanca piedra, maca y sangre de grado. Se encontraron altos niveles de contaminación microbiana entre 10^7 y 10^8 UFC/g en hojas de sen, hojas de yacón y caihua micropulverizados. Se aplicó radiación gamma a diferentes dosis alternativas, para seleccionar la dosis mínima óptima que reduce significativamente la población microbiana. La dosis de 8 kGy redujo significativamente la población de bacterias y hongos en estos productos. Se evaluó la sensibilidad a las radiaciones de microorganismos indicadores (*Coliformes* totales NMP/g) y microorganismos patógenos (*Escherichia coli*) en hojas de sen micropulverizado y sangre de grado a dosis de 5 y 8 kGy.

1. Introducción

En los últimos años ha aumentado el uso de las plantas medicinales como tratamiento complementario en la salud de los pacientes. Las plantas medicinales pueden ser la respuesta natural a algunas enfermedades y por lo general pueden adquirirse fácilmente. Por estas razones, están teniendo popularidad en países acaudalados y su uso permanece extendido en países en vías de desarrollo. Por otro lado, la calidad de las plantas medicinales puede verse afectada por el medio ambiente, métodos de recolección, cultivo, cosecha, transporte y prácticas de almacenamiento, comprometiendo la inocuidad y la calidad de los productos herbarios.

La Organización Mundial de la Salud (OMS), publicó en el 2003 las directrices sobre buenas prácticas agrícolas y de recolección (BPAR) para las plantas medicinales. Esta Norma esta diseñada para que los gobiernos nacionales garanticen la producción de hierbas medicinales de buena calidad, seguros, sostenibles y que no representen una amenaza a las personas ni al medio ambiente.

Según la Secretaría del Convenio sobre la Diversidad Biológica, se estima que las ventas mundiales de productos herbarios ascendieron en el año 2000 a más de US\$ 60 mil millones de dólares (1).

El Perú es uno de los países con mayor diversidad biológica y de ecosistemas y cuenta con innumerables especies de plantas medicinales, como: la uña de gato, sangre de grado, yacón, achiote, maca, etc, con propiedades naturales para el tratamiento de diversas enfermedades.

Asimismo, en busca de nuevas plantas medicinales y sus productos (principios activos) se han explorado intensamente casi todas las selvas del Mundo como las de América Central, Asia y África. Sin embargo, en el Perú a pesar de ser un país con una biodiversidad reconocida mundialmente, no se ha explorado profundamente.

Las plantas medicinales por lo general están muy contaminadas y no cumplen con las especificaciones microbiológicas exigidas por los países importadores o de los laboratorios

farmacéuticos, esto es debido a que no se siguen unas buenas practicas agrícolas y de recolección (BPAR) y durante su procesamiento, no se cumple con las buenas prácticas de manufactura (BPM) o plan HACCP. Por ejemplo, se han llegado encontrar en plantas medicinales, poblaciones microbianas de aerobios mesófilos en el orden de 10^8 UFC/g, siendo las especificaciones entre 10^3 y 10^2 UFC/g.

El secado disminuye la contaminación de microorganismos, las operaciones posteriores de molido, mezcla envasado, almacenamiento, tipo de producto y la humedad, aumentan nuevamente la población de microorganismos. Hay que tener en cuenta que la humedad en la costa peruana es alta, además un exceso de manipuleo favorece la contaminación por microorganismos patógenos.

Dosis entre 7 y 9 kGy son recomendadas para el tratamiento de las hierbas, que tienen una contaminación mayor de 10^4 y menor de 10^8 (Lescano).

Las plantas medicinales al estar contaminadas microbiológicamente, pueden ser perjudiciales para la salud y no cumplir con los requisitos de calidad que exigen los laboratorios y los mercados internacionales. Por este motivo en el Perú, la Tecnología de Irradiación surge como una alternativa viable, como tratamiento en la descontaminación microbiana en plantas medicinales. En este trabajo se presentan algunos resultados de investigaciones llevadas a cabo con plantas medicinales y realizadas en el Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN).

Objetivos

Los objetivos de la irradiación en los productos trabajados fueron:

- Determinar el grado de contaminación microbiana de las plantas medicinales estudiadas.

- Determinar la dosis mínima óptima que permita la reducción de la población bacteriana, mohos y levaduras, cumpliendo con las especificaciones más exigentes.
- Eliminar microorganismos patógenos.

2. Método Experimental

Los productos fueron irradiados en el equipo de Irradiación Gammacell 220 y Gammacell 220 Excel (Nordion, Atomic Energy of Canadá Ltd.) del Instituto Peruano de Energía Nuclear.

Se hicieron análisis dosimétricos para cada producto, de acuerdo a la densidad y geometría nos permitió calcular los tiempos de exposición a la radiación gamma, para administrar las diferentes dosis deseadas a ser estudiadas.

Para las dosimetrías se utilizó el método ASTM E 1026 – 1995 Practice for Using the Fricke Reference Standard Dosimetry System.

Los análisis microbiológicos fueron realizados a las plantas medicinales deshidratadas en diferentes presentaciones, como micropulverizados, liofilizados, extractos, filtrantes y encapsulados.

Los métodos empleados en los análisis microbiológicos fueron consultados de FDA, Ed. 6ta., 1984. Los medios usados para el estudio microbiológico fueron: Agar Casoy, Caldo Casoy, para RAM; Agar OGY, para hongos; Caldo Lauril Sulfato, Caldo Brilla, Caldo E.C., Agar EMB, MacConkey para coliformes totales, fecales y E coli; Agar SIM, Agar Citrato, Caldo MRVP para la determinación bioquímica.

Todos los controles de laboratorio se realizaron en los productos irradiados y sin irradiar.

3. Resultados

Tabla 1. Población microbiana en uña de gato en diferentes presentaciones (3).

DOSIS	MICRO PULVERIZADO	LIOFILIZADO	EXTRA CTO
Control	$3,7 \times 10^5$	$6,7 \times 10^3$	230
8 kGy	<10		
6 kGy		<10	
3 kGyl			<10

Tabla 2. Numeración de aerobios mesófilos viables en yacón control e irradiados en diferentes presentaciones.

Dosis	YACÓN HOJA	YACÓN RAIZ	YACÓN HOJUELA
Control	$2,1 \times 10^8$	$6,0 \times 10^4$	$6,0 \times 10^3$
5 kGy			<10
8 kGy	$4,7 \times 10^4$	<10	

Tabla 3. Numeración de hongos en yacón control e irradiados en diferentes presentaciones.

Dosis	YACÓN HOJA	YACÓN RAIZ	YACÓN HOJUELA
Control	$8,4 \times 10^3$	$3,7 \times 10^3$	740
5 kGy			<10
8 kGy	<10	<10	

Tabla 4. Numeración de aerobios mesófilos viables (ufc/g) a diferentes dosis en plantas medicinales deshidratadas contaminadas.

DOSIS (kGy)	CAIHUA	HOJAS DE SEN	CHANCA PIEDRA	MACA	UÑA DE GATO
CONTROL	$1,4 \times 10^8$	$1,0 \times 10^7$	$9,0 \times 10^5$	$1,8 \times 10^6$	$1,2 \times 10^5$
8	$4,0 \times 10^4$	$7,0 \times 10^4$	$3,4 \times 10^2$	500	< 10
10	$1,9 \times 10^3$	$8,0 \times 10^2$	----	----	----
12	150	----	----	----	----

Tabla 5. Numeración de hongos (ufc/g) a diferentes dosis en plantas medicinales deshidratadas contaminadas.

DOSIS (kGy)	CAIHUA	HOJAS DE SEN	CHANCA PIEDRA	MACA	UÑA DE GATO
CONTROL	$5,5 \times 10^4$	$2,0 \times 10^4$	$5,6 \times 10^4$	$6,0 \times 10^3$	$1,0 \times 10^3$
8	45	150	< 10	<10	< 10
10	10	< 10	----	----

Tabla 6. Análisis microbiológico en Sen micropulverizado.

DETERMINACIONES	CONTROL	5 kGy	8 kGy
Recuento de microorganismos aerobios mesófilos (UFC/g)	$6,7 \times 10^5$	$1,4 \times 10^3$	<10
Recuento de Mohos	$6,0 \times 10^4$	40	<10
Detección de Salmonella en 25 g	Ausencia	Ausencia	Ausencia
Coliformes Totales (NMP/g)	<1 100	<3	<3
Detección de E.coli en 25 g	Presencia	Ausencia	Ausencia

Tabla 7. Análisis microbiológico en sangre de grado.

DETERMINACIONES	CONTROL	5 kGy	8 kGy
Recuento de microorganismos aerobios mesófilos (UFC/g)	$6,0 \times 10^4$	$3,5 \times 10^2$	20
Recuento de Hongos (UFC/g)	$4,0 \times 10^3$	10	<10
Coliformes Totales (NMP/g)	>1 100	<10	<10

4. Conclusiones

- En el recuento de microorganismos aerobios mesófilos, la uña de gato micropulverizada se encuentra más contaminada ($3,7 \times 10^5$ UFC/g) que la uña de gato liofilizada ($6,7 \times 10^5$ UFC/g) y la uña de gato en extracto (230 UFC/g).
- Dosis de radiación de 8, 6 y 3 kGy reducen la población microbiana en uña de gato micropulverizada, liofilizada y en extracto respectivamente a valores < 10 UFC/g.
- Las hojas de yacón micropulverizadas se encuentra más contaminada con microorganismos aerobios mesófilos y hongos ($2,1 \times 10^8$ UFC/g) ($8,4 \times 10^3$ UFC/g) que la raíz de yacón micropulverizado ($6,10^4$ UFC/g) ($3,7 \times 10^3$ UFC/g) y yacón en hojuelas ($6,0 \times 10^3$ UFC/g) (740 UFC/g).
- Dosis de 8 kGy reduce en 4 ciclos logarítmicos la población microbiana en hojas de yacón micropulverizada de $2,1 \times 10^8$ a $4,7 \times 10^4$ UFC/g y en raíz de yacón micropulverizado de $6,0 \times 10^4$ a < 10 UFC/g.
- Dosis de 8 kGy reducen en 3 ordenes de magnitud la numeración de hongos de valores mayores a 10^3 en hojas de yacón y raíz de yacón micropulverizado a <10 UFC/g.
- Dosis de 5 kGy son suficiente para descontaminar totalmente la población de bacterias ($6,0 \times 10^3$ UFC/g) y hongos (740 UFC/g) a < 10 UFC/g en el producto yacón en hojuelas.
- Dosis de 8 kGy reduce la numeración de aerobios mesófilos viables de 3 a 4 ciclos logarítmicos en caihua, hojas de sen, chanca piedra y maca micropulverizados.
- Dosis de 8 kGy reduce significativamente la numeración de Hongos UFC/g de niveles de 10^4 en caihua, hojas de sen chanca piedra y de 10^3 en maca a niveles de 45, 150, <10 y < 10 UFC/g respectivamente.
- Los Hongos, *Coliformes* totales y *Escherichia coli*, son más sensibles a la radiación, que los microorganismos aerobios mesófilos.

- Dosis de 5 kGy son suficientes para eliminar Coliformes totales (NMP/g) de > 1 100 a <3 y < 10 en hojas de sen micropulverizado y sangre de grado, respectivamente.
- Con dosis de 5 kGy se logra eliminar *Escherichia coli* en hojas de sen micropulverizado.
- La Tecnología de Irradiación permitirá ampliar y mejorar el acceso de los productos peruanos a los mercados internacionales, acrecentando la calidad de las plantas medicinales, para el consumo local como su exportación.

5. Referencias

- [1]. OMS, *Directrices sobre buenas prácticas agrícolas y de recolección (BPAR) de plantas medicinales*. Ginebra 2003.
- [2]. M. Mejía, *Boletín de la NAPPO. Organización Norteamericana de Protección a las Plantas*. Marzo de 2005.
- [3]. J. Vargas, *et al. Población Microbiana en Uña de Gato (Uncaria tomentosa) y su Descontaminación por Radiación Gamma*. III Congreso Internacional de Científicos Peruanos, 27-30 de agosto, Lima, Perú, 2005.

V. Aplicaciones en Medicina y Biología

Utilidad del rastreo con MIBI – Tc99m en la localización de glándulas paratiroides hiperfuncionantes

Patricia Saavedra¹, José Sánchez², Cecilia Medina³, Roque Cano¹, Germám Mendoza¹, Rosanna Morales¹, Guillermo Salvatierra¹, Luis Muñoz¹, Juan Postigo¹, Pedro Sánchez¹, Teresa Nakasato¹, Arlene García¹

¹ Centro de Medicina Nuclear IPEN-INEN

² Hospital Nacional Cayetano Heredia

³ Hospital Nacional Arzobispo Loayza

Resumen

El objetivo del estudio fue determinar la utilidad de la gammagrafía con Sestamibi-Tc99m en el diagnóstico y localización de tumores paratiroides. Entre enero del 2003 y diciembre del 2004, se evaluó a 12 pacientes entre 24 y 69 años con sospecha clínica de hiperparatiroidismo primario. Los pacientes fueron evaluados mediante rastreo con MIBI Tc99m obteniéndose un área hipercaptadora en las imágenes tardías en todos los casos, cuyo diagnóstico histopatológico fue de adenoma paratiroideo en la localización establecida por la gammagrafía. Se concluye que la gammagrafía con Sestamibi Tc99m es útil para la localización del adenoma paratiroideo.

PALABRAS CLAVE: Sestamibi Tc99m, Adenoma paratiroideo.

1. Introducción

Las glándulas paratiroides son habitualmente cuatro, dos superiores y dos inferiores, localizadas en los polos de la glándula tiroides; existen variantes que pueden ubicarse desde la región submaxilar hasta el mediastino.

La patología paratiroidea funcional puede ser diagnosticada en forma precoz gracias a los avances en las técnicas de laboratorio a través de los valores séricos y urinarios de calcio y fósforo, así como utilizando la medición sérica de la hormona paratiroidea.

El hiperparatiroidismo es el trastorno más frecuente de las paratiroides (prevalencia 1:1000) [1] puede manifestarse a cualquier edad, pero es más frecuente en la cuarta década de la vida. Se clasifica en primario, secundario y terciario. Dentro de los primarios el 80%-95% corresponden a adenoma paratiroideo y la gran mayoría es un adenoma solitario. El resto corresponde a hiperplasia glandular (20%) y más raramente a carcinoma paratiroideo ($\leq 1\%$) [2].

Se encuentran glándulas ectópicas en el 20% de glándulas paratiroides y de éstas, el 13% se localiza en el mediastino. Un 6-10% de los casos de adenoma paratiroideo es de localización ectópica. Del 7 al 47% de casos con hiperplasia paratiroidea se encuentran en localización ectópica [3].

Es importante para el cirujano contar con métodos de imagen no invasivos que le proporcionen la ubicación más próxima del tumor en región cercana a la tiroides o ectópica.

El objetivo del trabajo es determinar la utilidad de la gammagrafía con Sestamibi Tc99m en el diagnóstico y localización del adenoma de la paratiroides.

2. Métodos

Entre enero del 2003 y diciembre del 2004, 12 pacientes (08 mujeres, 04 varones) con sospecha clínica de hiperparatiroidismo, fueron evaluados mediante rastreo con MIBI-Tc99m para localizar las glándulas paratiroides.

Todos los pacientes tuvieron previamente dosaje de PTH sérico, ecografía cervical, calcio sérico y fueron sometidos posteriormente a paratiroidectomía y estudio anatomopatológico, el cual fue la técnica "gold standard" para valorar el rastreo con MIBI – Tc99m.

Tabla: Características de la población en estudio.

	No. pacientes
SEXO: MASCULINO	04 (34%)
FEMENINO	08 (66%)
EDAD:	MEDIA: 40.5

Estudio de Imágenes

Rastreo con MIBI – Tc99m

Se realizó luego de la administración de 25 mCi de MIBI Tc99m por vía endovenosa. Se adquirieron imágenes luego de 10 min (imágenes precoces) y a las 2 h (imágenes tardías) de cuello y tórax anterior, con el paciente en posición supina y el cuello hiperextendido.

Las imágenes se obtuvieron usando un colimador de baja energía multipropósito y una ventana centrada en el pico de 140 KeV; con una matriz de 128 x 128 y 500000 cuentas [4].

Tanto las imágenes tempranas como las tardías fueron revisadas para detectar áreas de hipercaptación localizadas, sugestivas de glándulas paratiroides hiperfuncionantes.

Se consideró un hallazgo positivo cuando la acumulación del radiotrazador persistió en las imágenes tardías. Los rastreos fueron interpretados en forma independiente por 3 médicos especialistas, y el informe final resultó de un consenso.

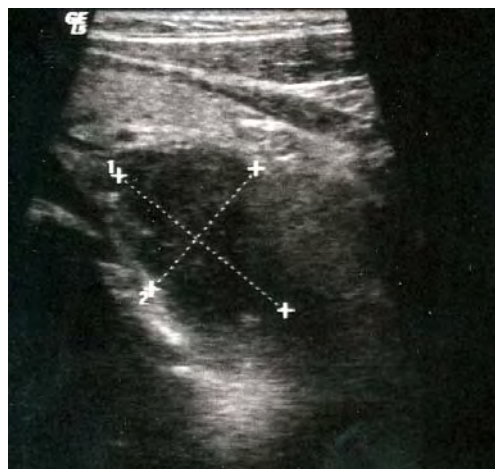
3. Resultados

Se siguió a doce pacientes derivados al servicio para realizar rastreo sestamibi-Tc99m, por sospecha de Adenoma de Paratiroides con cuadro clínico compatible con hiperparatiroidismo primario, confirmado por laboratorio (Parathormona incrementada, hipercalcemia, hipercalciuria e hipofosfatemia).

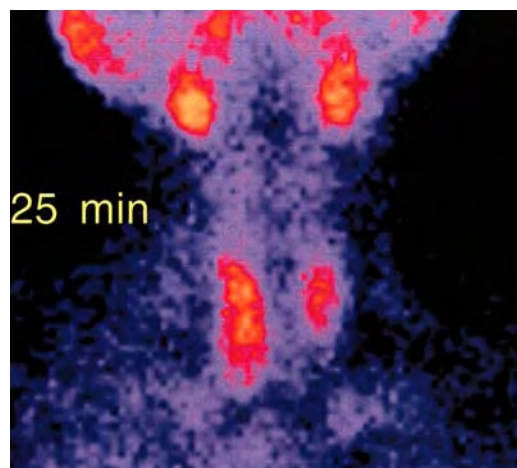
En doce pacientes (100%) se identificó 01 área hipercaptadora en las imágenes de 2 horas de la gammagrafía con sestamibi, en ningún caso se observó otros focos de hipercaptación.

Ocho pacientes (80%) tenían ecografía cervical previa, la cual fue informada como sospechosa de adenoma de paratiroides y

coincidió en todos los casos con el hallazgo gammagráfico.

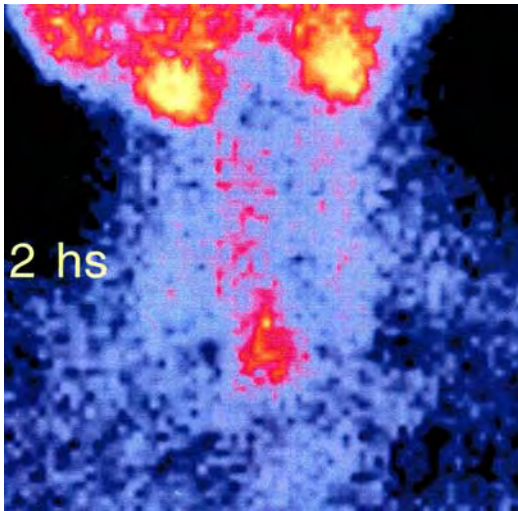


Ecografía: Adenoma paratiroideo de 3.28 x 2.42 cm., localizado por debajo del lóbulo derecho tiroideo.



Gammagrafía con Sestamibi Tc99m primera fase donde se observa imagen tiroidea.

Once casos fueron sometidos a intervención quirúrgica coincidiendo en su totalidad con la localización informada en los estudios gammagráficos. El resultado AP fue adenoma de paratiroides en todos los casos.



Gammagrafía con Sestamibi Tc99m Fase tardía en la que se observa imagen hipercaptadora en polo inferior del lóbulo derecho.

4. Conclusión

En el presente estudio se concluye que la gammagrafía con Sestamibi-Tc99m es una herramienta útil para la localización de adenoma de paratiroides, como técnica diagnóstica complementaria.

5. Bibliografía

- [1] Carrió I, González P. *Medicina Nuclear Aplicaciones clínicas*. Barcelona: Masson S.A.; 2003.
- [2] Taillefer R, Boucher Y, Potvin C, Lambert R. *Detection and Localization of Parathyroid Adenomas in Patients with Hyperparathyroidism Using a Single Radionuclide Imaging Procedure with Technetium 99m Sestamibi (Double-Phase Study)*. J Nucl Med 1992; 33:1801-1807.
- [3] Carvalho J, Balingit A, Rivera-Rodríguez J, Shriver C, Koops K. *Localization of an Ectopic Parathyroid Adenoma by Double-Phase Technetium 99m Sestamibi Scintigraphy*. J Nucl Med 1995; 36:1840-1842.
- [4] Billotey C, Sarfati E, Aurengo A, Duet M, Mündler O, Toubert M. *Advantages of Spect In Technetium 99m Sestamibi Parathyroid Scintigraphy*. J Nucl Med 1996; 37:1773-1778.

Pruebas biológicas del anticuerpo monoclonal IOR-CEA1 marcado con ^{131}I , por el método de la cloramina t, para el diagnóstico precoz de enfermedades relacionadas con el adenocarcinoma embrionario

Roberto Koga¹ rkoga@ipen.gob.pe, Manuel Otero¹ motero@ipen.gob.pe,
José Caballero¹ jcaballero@ipen.gob.pe

¹ *Planta de Producción de Radioisótopos –PPR-RAIS – IPEN / Lima-Perú.*

Resumen

El CEA es una glicoproteína que se encuentra muy concentrada en el propio tejido tumoral, pero escasamente elevada en el suero. Este marcador es útil en casos de cáncer colorectal, aumentado la concentración del antígeno con relación al estadio de la enfermedad. Una vez estandarizada la técnica de marcación, obteniendo una pureza radioquímica (PRQ) 97.57% con una estabilidad de seis días post-marcación, se procedió a realizar las evaluaciones biológicas de este anticuerpo (distribución biológica (DB), toxicidad aguda, esterilidad y pirógenos) en ratones sanos de la variedad Balb/c. Para las pruebas de DB, después de 24 horas de la inyección del anticuerpo Monoclonal (AcMo), se aloja en mayor concentración en los órganos específicos (intestino, hígado y estómago), siendo el mejor momento para realizar la toma de imágenes. Con respecto a las demás pruebas biológicas se concluye que tenemos un producto estéril, no tóxico y libre de pirógenos.

1. Materiales y Métodos

Anticuerpo monoclonal (AcMo):

IOR-CEA1 de origen murino, utilizado para el diagnóstico y seguimiento con pacientes con cáncer colorectal. Este reactivo fue donado por el OIEA, proyecto ARCAL LII.

Método de marcación:

Materiales:

Na^{131}I 100mCi/mL, para diluir se utiliza Buffer fosfato 0,25M pH=7,5; 2 mg/mL de Cloramina T, 2,4 mg/mL de L-Cysteina, 0,5 – 1,0 mg/mL de IOR-CEA1 todas los reactivos y se diluye con Buffer Fosfato 0,05M pH=7,5.

Método de marcación:

0,5-1,0mCi (5-10uL) de Na^{131}I , dispensado en un tubo de poliestireno, Agregue rápidamente a este tubo de poliestireno 50 a 100uL de una solución Buffer Fosfato 0,25M pH = 7,5. Se homogeniza con la ayuda de un vortex, luego se adiciona 10uL (5 a 10ug) de la solución del AcMo IOR-CEA1, luego agregar 25 μL de Cloramina T e incubar por 60 segundos y para detener la reacción de oxidación se le agrega 50uL L-cysteina.

Luego, se toma toda la solución y se la vierte a una columna PD-10 (previamente ha sido lavada con una solución Buffer Fosfato 0,05M). Una vez colocada la solución dentro de la columna PD-10, se lleva a un calibrador y se mide la actividad (Actividad Inicial).

Posteriormente, se agrega una solución buffer Fosfato 0,05M que contiene 2% de albúmina bovina, y se colecta la muestra mililitro por

mililitro, dentro de unos tubos de vidrio. Aproximadamente se colectan 20 muestras, cada tubo se lleva al calibrador, para poder ubicar la molécula marcada.

Luego se mide la actividad de la columna PD-10 para determinar el porcentaje de retención que hay en la columna.

a) Prueba de esterilidad

Para la determinación de la esterilidad del producto se utiliza dos medios de cultivos: Caldo Tripticasa de Soya (detección de microorganismos aerobios y mohos) y Caldo Tioglicolato (detección de microorganismos, anaerobios), procedimiento descrito en la USP 24 pp. 1818.

b) Toxicidad aguda

Para determinar la toxicidad aguda del ligando, se inyecta 0.1mL de solución de la molécula marcada, evaluar los ratones por un espacio de 1 a 2 semana.

c) Determinación de endotoxinas por el método de LAL

Se realiza una dilución de 1/200 del AcMo con agua despirogenada, homogenizando con la ayuda de un vortex por espacio de 30 segundos; con una jeringa se toma 0.2ml se agrega al tubo LAL control negativo, e igual cantidad al control positivo. Incubar por 1 hora a $37^{\circ}\text{C}\pm 1$ en baño maría.

Pasado el tiempo de incubación, el tubo de control positivo debe formarse una fase sólida y el control negativo mantenerse en fase líquido.

d) Distribución biológica

Se trabajo con ratones sanos de la variedad Balb/c, machos, edad aproximada de 6 meses y con un peso promedio de 33gr±2.

Inyectándole 0.1ml de una solución estéril del IOR-CEA1 marcado con ¹³¹I, por vena caudal a cada ratón, con una actividad de 50 a 100uCi.

Los ratones fueron sacrificados a las 4, 24h 48, 72 horas post-inyección. Posteriormente realizando la disección, extracción y pesado de los diferentes órganos. Realizando la medición de actividad de los órganos en el contador gamma CANBERRA con detector NaI (TI) tipo pozo. Determinando posteriormente el porcentaje de dosis de inyección de cada órgano.

2. Resultados

De los siete lotes analizados para los ensayos de esterilidad, se encontró que en ninguno de los lotes hubo crecimiento microbiano (Tabla 1).

Para esta prueba se realizaron tres ensayos, en cada ensayo se utilizó dos ratones de la variedad Balb/C. En el primer ensayo de toxicidad aguda, se inyectó el producto a los ratones y se les observó por espacio de una semana inicialmente, para verificar que el IOR-CEA1 marcado I¹³¹ no causaba algún efecto colateral. Como en la primera semana no se observó ninguna anomalía se decidió extender las observaciones por otra semana más, obteniendo igual resultado.

En las subsiguientes dos pruebas de toxicidad se realiza la observación de los ratones por un espacio de 2 semanas, concluyendo que de las tres pruebas realizadas con el IOR-CEA1 marcado con el ¹³¹I, no se detectó efectos colaterales después de su administración al modelo biológico utilizado y el producto es atoxico y puede ser utilizado en humanos.

Se realizó tres pruebas de distribución biológica; utilizando para cada ensayo un total de 8; un par de ratones para la distribución biológica (DB) a las 4, 24, 48 y 72 horas post-inyección de la molécula marcada.

De los tres controles de distribución biológica realizados se puede observar que la molécula marcada (IOR-CEA1+¹³¹I) tiene un decrecimiento exponencial. En las 4 primeras horas de la post-inyección de la molécula marcada hay una alta concentración en sangre, un 30%, esto se debe a que el CEA es un anticuerpo circulante, que poco a poco se va alojando en los órganos específicos como intestinos (7.46%), hígado (7.36%) y estomago (1.14%).

A las 24 horas de la post-inyección la concentración de AcMo marcado en sangre desciende al 19.71%, en intestino tiene un pequeño descenso a (6.12%), en hígado (2.69%) en estómago hay un pequeño incremento (3.28%) y en el resto de órganos se encuentran en concentraciones menores 0.5%. Esto se debe a que el CEA es una glicoproteína emparentada con las inmunoglobulinas y que por sus características se encuentra muy concentrada en el propio tejido tumoral y escasamente elevada en suero, pero en condiciones normales el CEA se produce naturalmente en intestino, estómago e hígado.

A las 72 horas de la post-inyección la concentración de la AcMo marcado es menor al 1% en todos los órganos. Con esto podemos decir que nuestra molécula tiene una buena depuración. (Figura 1).

Tabla 1. Resumen de control de esterilidad.

Lotes	Caldo Tripticasa de Soya	Caldo Thioglycolato	Resultados
1	-	-	Estéril
2	-	-	Estéril
3	-	-	Estéril
4	-	-	Estéril
5	-	-	Estéril
6	-	-	Estéril
7	-	-	Estéril

(-) Sin crecimiento.,(+) Con crecimiento

3. Discusión

En los ensayos de Distribución Biológica (DB) nos permite evaluar de forma indirecta la PRQ de nuestro anticuerpo, siendo una etapa esencial para el establecimiento y determinación de la eficacia de todo agente nuevo utilizado para diagnóstico y terapia. Para este ensayo de trabajo con un total de 24 ratones de la de la variedad Balb/c con un peso aproximado de 25gr; los análisis se realizaron a las 4, 24, 48 y 72 horas de las post inyección del AcMo IOR-CEA1 marcado con el ¹³¹I. En el cual se pudo observar que en las cuatro primeras horas de haber inyectado el anticuerpo marcado hay una alta concentración de esta molécula en sangre, esto se debe a que la principal vía de transporte de este anticuerpo es mediante el sistema circulatorio y poco a poco se va alojando en los órganos específicos como son el intestino, estómago e hígado, y en menor concentración en los otros órganos (<1%); Después de 24 horas de la post-inyección del anticuerpo en el ratón, la concentración del anticuerpo en sangre desciende mientras que

los órganos específicos el descenso el menor siendo el mejor momento para realizar la toma de imágenes gammagráficas, debido a que la emisión radiactivas en los órganos específicos (Intestino, estómago e hígado) se mantiene constante, mientras que en el resto de órganos la actividad de emisión radiactiva es despreciable, y prácticamente a las 71 horas de las post-inyección de la molécula, esta se ha depurado casi en totalidad del organismo del animal de experimentación; por lo que podemos decir que nuestro AcMo IOR-CEA1 marcado con ^{131}I tiene una buena depuración, lo cual es importante ya que no deja residuos radiactivos que sería contraproducente al paciente.

Según Martínez⁽⁵⁾ el área que ha despertado mayor interés en los últimos años ha sido el uso del IOR-CEA1 en el monitoreo de pacientes con enfermedades al colon y recto; la elevación de este marcador en pacientes asintomáticos, permite detectar recidivas cinco meses antes de que aparezca los síntomas.

En la actualidad, existe mayor interés por la aplicación de AcMo marcados con radioisótopos en tratamiento biológico de las células cancerosas, la modalidad de tratamiento todavía es controvertida, por que a pesar de que las células sean atacadas o destruidas, su regeneración de las mismas es rápida mientras se van eliminando las células cancerígenas. Esto se debe a que la localización de un AcMo es gradual, este

anticuerpo circula por el torrente sanguíneo y se va alojando poco a poco en la superficie del tumor y con ayuda de la radiactividad va matando a esta célula de forma específica.

La utilización de AcMo para radioinmunoterapia (RIT) esta todavía en la fase de investigación y desarrollo en muchas partes del mundo, pero esta mostrando que tiene un futuro promisorio por su eficacia en el tratamiento de tumores hematológico y será más ampliamente empleada en un futuro muy próximo en la terapia de tumores sólidos.

4. Referencias

- [1]Arista A., Sturiale C., *et al.* *Intralesional administration of ^{131}I labelled monoclonal antibodies in the treatment of malignant gliomas.* Acta Neurochirurgica 135:159-162, 1995.
- [2]Colturato M.; Muramoto E., *et al.* *Labelling of vasoactive intestinal peptide (vip) with 131-iodine. Preliminary biological distribution studies in animal.* Alasbim Journal. 2003. En: <http://www.alasbimjournal.cl/alasbimn>,
- [3]Guide radioiodination techniques. ^{125}I . Amersham Life Science: 59-61, 1993.
- [4]Harlow E., Lane D. *Antibodies a laboratory manual.* Cap. 9:329-329, 1988.
- [5]Martinez E., Marcos M., *et al.* *Marcadores tumorales circulantes con valor pronóstico.* Anales Sis. San Navarra vol.24 (supl. 1): 53-61, 2000.

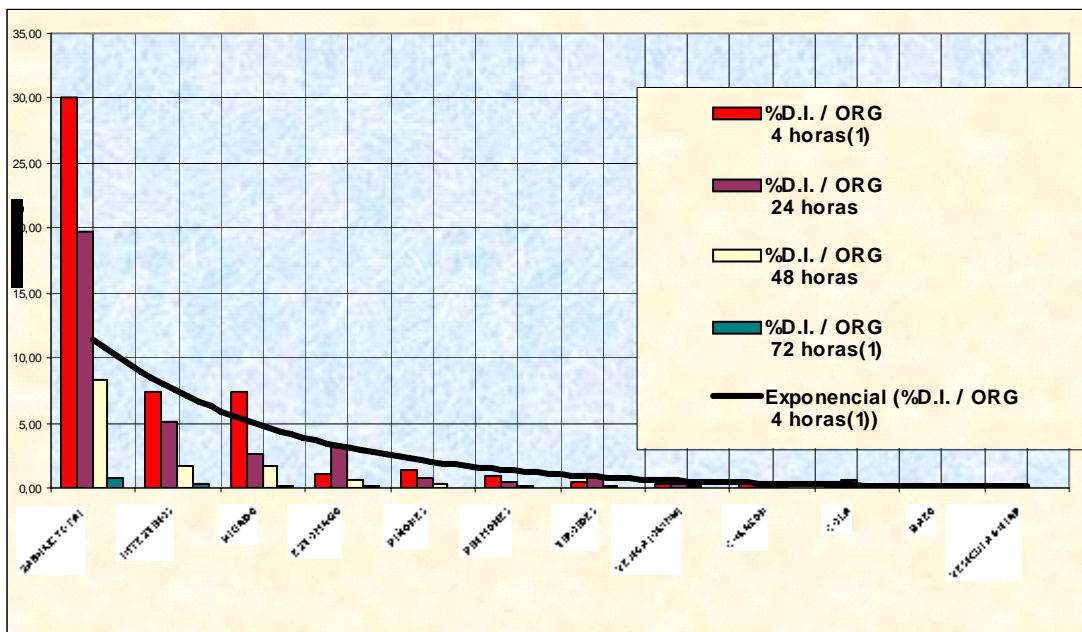


Figura 1. Resumen de las pruebas de distribución biológica del IOR-CEA1 marcado con el ^{131}I .

Hacia el mejoramiento de la productividad del algodón usando estrategias moleculares y nucleares

Arturo Olortegui¹ jaol_1@hotmail.com, Marco Espinoza¹ mespinoza@ipen.gob.pe,
Oswaldo Lezcano² aac@peru.com, Ricardo Balarezo² aac@peru.com,
Roberto Basilio² aac@peru.com, Ysabel Montoya¹

¹ Departamento de Producción y Desarrollo Tecnológico. Instituto Peruano de Energía Nuclear. Apartado Postal 1687. Lima, Perú

² Estación Experimental de Cañete. Asociación de Agricultores de Cañete. Km. 7.5 Carretera a Lunahuana. Lima, Perú

Resumen

Este es el primer trabajo de investigación que se realiza en el Perú, el cual permitirá conocer el grado de variabilidad genética que poseen 27 accesiones de algodón del Banco de Germoplasma de Cañete usando marcadores moleculares (AFLP). Dos de las nueve combinaciones de oligonucleótidos evaluados en la amplificación selectiva de AFLP (E1 M1 & E2 M2) fueron seleccionados por ser los más polimórficos. Estas dos combinaciones serían candidatos para la conformación de un panel de marcadores moleculares para la caracterización del algodón peruano. Asimismo, el desarrollo y las características morfo-productivas de plantas de algodón (CÑ-CPR-208-83) provenientes de 36,000 semillas que fueron previamente irradiadas con tres dosis de rayos gamma (150 Gy, 250 Gy & 350 Gy) será descrito. Las plantas mutantes en la primera generación (M1) presentaron variaciones morfológicas por efecto de la dosis de irradiación sin embargo la calidad de la fibra no se vio afectada. Todas las plantas M2 con signos de precocidad y/o rendimiento han sido seleccionadas y cosechadas. Durante la escritura de este artículo, las semillas M3 han sido colectadas para su posterior siembra y caracterización molecular usando SSR y AFLP.

Abstract

This is the first research performed in Peru with the objective of knowing the genetic variability among 27 cotton accessions belonging to the Cañete Germplasm Bank using molecular markers (AFLP). Two of out nine AFLP combinations (E1 M1 & E2 M2) were selected as candidates of a panel of molecular markers for the molecular characterization of Peruvian cotton. Moreover, 36,000 cotton Tangüis seeds were irradiated with γ -rays by using three doses: 150 Gy, 250 Gy & 350 Gy. Mutant plants belonging to the first generation (M1) showed morphological variations however the fiber of these plants kept their high quality. M2 plants with signs of early maturity and high yield were selected and harvested. During the writing of this article, M3 seeds were collected for their future sew and also their respective molecular characterization by using SSR and AFLP.

1. Introducción

El Perú es uno de los centros más importantes en diversidad biológica del algodón de fibra larga (Tangüis) y extralarga (Pima).

El algodón Tangüis es una especie tetraploide que contiene dos distintos genomas: A & D. El tamaño del genoma de algodón es de 2200 Mb/1C [1,2] y que con una longitud del mapa genético total aproximado de 5000 cM [3] es considerado grande en comparación a otros seres vivos. En la actualidad, el secuenciamiento del genoma del algodón continúa.

La diversidad genética en las plantas esta dada por la variación en la secuencia de ADN como resultado de las mutaciones

(espontáneas o inducidas por irradiaciones), recombinaciones y/o selecciones desarrolladas por los fitomejoradores. Todos estos eventos podrían causar cambios en los genes y ocasionar modificaciones en las características morfológicas.

En nuestro país, existen escasos y dispersos Bancos de Germoplasma de algodón desconociéndose las accesiones de algodón que poseen con el fin intercambiar accesiones y en la participación de las redes nacionales y mundiales de Bancos de Germoplasma existentes. El conocimiento de la variabilidad genética de una línea de algodón permitiría establecer un registro de genotipos en los Bancos de Germoplasma como control de calidad interno y servir de referencia nacional e internacional.

Las técnicas más usadas para conocer la biodiversidad de plantas son las denominadas Repeticiones de Secuencias Simples o microsátélites [4,5] y el Polimorfismo de Longitud de Fragmentos Amplificados conocido como AFLP [6]. En este artículo centraremos nuestra atención en AFLP

La principal ventaja de los AFLPs es que no requiere el conocimiento previo del genoma del algodón, nos ofrece un gran número de loci potencialmente polimórficos en pocos experimentos y además permite discriminar líneas de algodón relacionadas muy cercanamente [7,8]. Asimismo, AFLP está siendo aplicado en el conocimiento de la variabilidad genética y resulta útil para los propósitos de cruzamiento en un amplio rango de especies cultivables [9,10,11].

AFLP está basada en la amplificación selectiva de los fragmentos de restricción, producto de la digestión del ADN genómico usando la técnica de la Reacción en Cadena de la Polimerasa (PCR). La presencia o ausencia de los fragmentos amplificados genera un patrón genético específico para cada línea de algodón, el cual es analizado por visualización directa o por el empleo de programas software, dándole un valor de uno a las bandas existentes y de cero a las no observadas. En la actualidad, aun se carece de un panel de marcadores moleculares estándar para la caracterización del algodón. Sin embargo múltiples esfuerzos están realizándose para su obtención.

2. Materiales y Métodos

Material biológico

Treinta seis mil semillas de algodón Tangüis de la variedad CN-CPR-208-83 perteneciente a la Estación Experimental de Cañete de la Asociación de Agricultura de Cañete (AACñ) fueron sometidas a tres dosis de irradiación gamma (γ) en el Departamento de Servicios Radiológicos del Instituto Peruano de Energía Nuclear el día 10 de Marzo del 2005. Estas semillas fueron denominadas M1. El primer grupo de semillas ($n=12,000$) denominado M1/150 recibió 150 Gy de rayos γ . El segundo grupo de semillas ($n=12,000$) denominadas M1/250 recibió 250 Gy y el tercer grupo de semillas ($n=12,000$) denominadas M1/350 recibió 350 Gy de rayos γ . La Tabla N° 1 detalla la relación de las 27 líneas de algodón usados en los estudios moleculares (AFLP).

Por otro lado, es importante resaltar que la fibra del algodón peruano viene sufriendo un deterioro genético, debido a la continua selección entre las mismas líneas de algodón generando una disminución en la calidad de fibra. Una manera de incrementar la diversidad genética es la inducción de mutaciones mediante la irradiación de rayos gamma a las semillas de algodón.

Durante los últimos 70 años, más de 2,252 variedades de plantas mutantes inducidas por mutaciones con rayos gamma han sido oficialmente liberados por FAO/OIEA [12] resaltando algunas variedades de algodón tal como NIAB-78 en Pakistán el cual adquirió precocidad y permitió duplicar la producción de algodón en dicho país. Asimismo, el algodón mutante NIAB-86 fue cruzado con una línea de algodón americana W83-29 obteniéndose un nuevo cultivar con mejor tolerancia al calor y con alto rendimiento [13].

Este trabajo presenta los avances obtenidos durante la evaluación de la biodiversidad genética de algunas líneas y cultivares de algodón así como también describe el desarrollo de plantas de algodón cuyas semillas fueron irradiadas con rayos gamma, esperando seleccionar algodones candidatos, con características mejoradas (disminución de período vegetativo, aumento de rendimiento) en generaciones posteriores.

Tabla 1. Semillas de Algodón incluidos en la tipificación molecular provenientes del Banco de Germoplasma de la AACñ de propiedad de la Universidad Nacional Agraria la Molina (UNALM); Asociación de Agricultores de Ica (AAI); Instituto Nacional de Investigación y Extensión Agraria (INIA) y de la Ex Sociedad Nacional Agraria (Ex-SNA).

N°	ALGODÓN	ESPECIE	PROCEDENCIA	PROPIEDAD
1	CÑ-601-51	<i>G. barbadense</i> (Tangüis)	Cañete. Lima	AACñ
2	CÑ-221-52	<i>G. barbadense</i> (Tangüis)	Cañete. Lima	AACñ
3	Cañete (HDA Hualcara)	<i>G. barbadense</i> (Tangüis)	Cañete. Lima	AACñ
4	CÑ-CPR-198-74	<i>G. barbadense</i> (Tangüis)	Cañete. Lima	AACñ
5	CÑ-W-339-67	<i>G. barbadense</i> (Tangüis)	Cañete. Lima	AACñ
6	CÑ-CPR-208-83	<i>G. barbadense</i> (Tangüis)	Cañete. Lima	AACñ
7	UNA 1	<i>G. barbadense</i> (Tangüis)	Lima.	UNALM
8	ICA-757-60	<i>G. barbadense</i> (Tangüis)	Ica	AAI
9	ICA-573-52	<i>G. barbadense</i> (Tangüis)	Ica	AAI
10	ICA-1314-55	<i>G. barbadense</i> (Tangüis)	Ica	AAI
11	Tangüis Virescente	<i>G. barbadense</i> (Tangüis)	Moquegua	AACñ
12	LM.2-E (LM:12-40) 7-35	<i>G. barbadense</i> (Tangüis)	Lima	INIA
13	LM-1737-60	<i>G. barbadense</i> (Tangüis)	Lima	INIA
14	Tangüis Especial	<i>G. barbadense</i> (Tangüis)	Pisco	AACñ
15	C.B. 24-38	<i>G. barbadense</i> (Tangüis)	Huacho	AACñ
16	Algodón del país (CATIL)	<i>G. barbadense</i>	Moquegua	AACñ
17	Algodón del árbol	<i>G. barbadense</i>	Moquegua	AACñ
18	Semi aspero	<i>G. barbadense</i>	Huanuco	AACñ
19	SNA-5039	<i>G. barbadense</i> (Tangüis)	Lima.	ExSNA
20	(A-23-39) Pima-Direx-8	<i>G. barbadense</i> (Pima)	Piura	AACñ
21	Pima S-5 (Fundal) (a)	<i>G. barbadense</i> (Pima)	Arizona. USA	AACñ
22	CÑ-H. X 939-58 X	<i>G. barbadense</i>	Cañete. Lima	AACñ
23	T. Boza-Zarumilla	<i>G. darwinii</i>	Tumbes	AACñ
24	Sakha 7-37 X	<i>G. thurberri</i>	Cañete. Lima	AACñ
25	Coker-100-Star-1	<i>G. hirsutum</i>	USA	AACñ
26	Variedad punctatum	<i>G. hirsutum punctatum</i>	USA	AACñ
27	Del Cerro	<i>G. hirsutum</i>	Lambayeque	AACñ

Siembra y Cosecha

Las 36,000 semillas irradiadas de la variedad CÑ-CPR-208-83 fueron distribuidas en 6 parcelas por duplicado y en cada parcela se sembraron 3,000 semillas bajo la conducción de la AACñ en la ciudad de Casma el día 13 de marzo del 2005. En el estudio, 1,080 semillas testigo (sin irradiar) de la variedad CÑ-CPR-208-83 fueron incluidas.

El porcentaje de germinación de la generación M1 fue contado a los 12 días de siembra y el porcentaje Supervivencia de las plantas fue considerado a los 30 días después de la siembra. Los botones florales de la generación M1 fueron autofecundados. La cosecha de la generación M1 fue realizado el día 3 de Octubre del 2005.

Las nuevas semillas colectadas provenientes de los botones autofecundados fueron denominadas M2 y sembradas en la Estación Experimental de Cañete el día 8 de Octubre del 2005. La segunda generación, denominadas plantas M2 han sido

cosechadas obteniéndose las semillas M3 en Abril 2006.

Extracción y Restricción múltiple del ADN con las enzimas *EcoRI* y *MseI*

Las extracciones de ADN de algodón fueron realizadas usando el método de CTAB (14) a partir de 100 mg de hojas cotiledonarias. Posteriormente, 500 ng de ADN fue digerido con 10 U de la enzima *EcoRI* y 5 U de la enzima *MseI* e incubadas a 37°C. Transcurridas tres horas, las muestras biológicas fueron incubadas a 65°C durante 15 minutos (min) y almacenadas a 4°C hasta su uso.

AFLPs

La reacción de restricción múltiple obtenida en la etapa anterior, fue incubada con 3 U de T4 ADN ligasa; 50 pmol del Adaptador *MseI* y 5 pmol del adaptador *EcoRI* con el Buffer de ligación a 37°C durante 3 horas [6]. Los fragmentos de ADN digeridos y ligados con los adaptadores (20 ng) fueron amplificados

preseleccionados. Los oligonucleótidos cebadores usados para esta amplificación pre-selectiva [7] fueron EcoRI/A (5'-gac tgc gta cca att ca-3') y MseI / C (5'-gat gag tcc tga gta ac-3').

Posteriormente, la amplificación selectiva se realizó usando la dilución 1/5 del producto de pre-amplificación; 200 μ M de dNTPs, 50 ng de oligonucleótidos cebadores y 1 U de Taq ADN Polimerasa; 3.5 mM de Cl_2Mg . El primer ciclo de denaturación fue realizado a 94°C durante 40 seg. El anillamiento fue efectuado a 65°C durante 30 seg y 72°C para la extensión durante 60 seg, seguidos de 12 ciclos de touchdown PCR, en el cual la temperatura de anillamiento fue decreciendo 0.2°C en cada ciclo hasta una temperatura de anillamiento touchdown, que fue alcanzada a 56°C. Posteriormente, se repitieron 20 ciclos. En esta amplificación selectiva se usaron seis nucleótidos cebadores [7] en sus nueve combinaciones posibles denominados E1 (5'-gac tgc gta cca att **caa** g^{3'}); E2 (5'-gac tgc gta cca att **cac** c^{3'}); E3 (5'-gac tgc gta cca att **cag** c^{3'}); M1 (5'-gat gag tcc tga gta **act** g^{3'}); M2 (5'-gat gag tcc tga gta **aca** t^{3'}) y M3 (5'-gat gag tcc tga gta **aca** c^{3'}).

Los productos de amplificación fueron separados en geles de poliacrilamida al 6% en condiciones denaturantes a 1000 V. El gel fue teñido con nitrato de plata y los productos de amplificación fueron visualizados.

La presencia o ausencia de los fragmentos amplificados generaron un patrón genético o genotipo específico para cada línea de

algodón, el cual fue analizado por visualización directa, dándole un valor de uno a las bandas existentes y de cero a las no observadas.

3. Resultados y Conclusiones

La primera generación de la población de plantas CN-CPR-208-83 cuyas semillas recibieron la dosis de 150 Gy (M1/150) no presentaron notorios cambios en la morfología de las plantas, productividad ni en la calidad de fibra. La variabilidad existente parecería ser resultado del medio ambiente.

La generación M1 que recibieron la dosis de 250 Gy y 350 Gy produjeron efectos limitantes en la germinación y supervivencia. Las plantas M1/250 mostraron un crecimiento aletargado y altura de planta disminuida. Las plantas M1/350 presentaron un alto número de plantas defectuosas y el crecimiento de un escaso número de plantas. La Figura No. 1 muestra tres parcelas de plantas M1 con las tres dosis de irradiación usadas.

En la segunda generación, todas las plantas M2 se desarrollaron normalmente. Durante la escritura de este artículo, todas las plantas M2 con signos de precocidad y otra característica morfo-productiva con valor agregado (rendimiento) han sido seleccionadas y cosechadas para su caracterización molecular. Las semillas M3 seleccionadas serán sembradas durante cinco generaciones adicionales con el fin de estabilizar las mutaciones de las progenies con fines económicos.



Figura 1. Las plantas M1 que crecieron en la primera generación fueron afectadas morfológicamente de acuerdo a la dosis de irradiación que las semillas recibieron.

Efecto de la irradiación en las semillas M1 en la Germinación y Supervivencia

En la primera generación, la viabilidad y la supervivencia de las plantas M1/150 no fue

afectada por la dosis de irradiación recibida en contraste con la población M1/250 y M1/350 quienes fueron fuertemente afectadas negativamente (Tabla N° 2).

Tabla 2. Todas las semillas M1 sufrieron efectos por la irradiación de rayos gamma en la germinación y en el número de plantas M1 supervivientes.

Dosis Irradiación (Gy)	Nº semillas germinadas	% de germinación	Nº de plantas sobrevivientes	% de supervivencia
Testigo	810	80	747	92
150	4315	73.4	3743	86.7
250	3756	64.2	2774	73.9
350	2961	50.8	1393	47

Características morfoproductivas de la generación M1

Las características morfoproductivas de las plantas M1/150 fueron muy similares a las plantas testigo. En contraste, la altura de las

plantas M1/250 se vio seriamente afectada llegando alcanzar únicamente 90 cm. Asimismo, el número de ramas fruteras (n=13), el número de órganos por planta (n=12) así como otras características morfológicas en relación con las plantas testigo fueron variadas (Tabla 3).

Tabla 3. Las características morfoproductivas de las plantas M1 no fueron afectadas seriamente excepto en las plantas M1/350.

Dosis de Irradiación	Altura de planta (m)	Posición Nudal	Nº de ramas vegetativas	Nº de ramas fruteras	Nº de órganos por planta
Testigo	1.82	8	3	26	22
150 Gy	1.68	8	3	24	25
250 Gy	1.45	7	4	19	18
350 Gy	0.98	7	4	13	12

Porcentaje de plantas M1 al final de la cosecha

Un mayor número de plantas M1/150 (n=3,676) fueron cosechadas en contraste con las plantas M1/250 (n=2,551) como se muestra en la Tabla 4.

La mortalidad de las plantas M1/350 continuo durante todo el desarrollo llegando a la cosecha únicamente el 4.9% de las plantas con poca productividad.

Tabla 4. El porcentaje de plantas M1/150 y M1/250 fue mayor al 90% no siendo así para las plantas M1/350.

Dosis de Irradiación (Gy)	Nº de plantas M1 cosechadas	Porcentaje de plantas M1 cosechadas (%)
Testigo	739	98.9
150	3,676	98.2
250	2,551	91.9
350	68	4.9

Todas las plantas M1 conservaron la calidad de su fibra

Es importante mencionar que la calidad de la fibra no se vio afectada ni presentó variación de consideración por efecto de dosis de irradiación. La ligera variabilidad observada se debería al medio ambiente y el muestreo (Data no mostrado).

Las plantas M2 han sido cosechadas

Todas las semillas M2 colectadas (22,448) provenientes de las plantas M1/150 fueron

sembradas así como las 1,174 semillas provenientes de las plantas M1/250. y todas las semillas M2 (n=999) provenientes de las plantas M1/350. Ninguna de ellas mostraron variaciones morfológicas negativas ni disminución en el tamaño de manera resaltante. Algunas plantas M1 y M2 mostraron un mayor número de ramas (indicador de mayor rendimiento) así como el inicio de botones y el inicio de floración han sido reducidos a un menor tiempo (indicadores de precocidad).



Figura 2. La mayoría de las plantas M2 (M2/150, M2/250 y M2/350) están creciendo morfológicamente similar a las plantas testigo.

Identificación de dos marcadores moleculares polimórficos

Dos combinaciones de oligonucleótidos de segunda selección denominadas E1M1 y E2M2 fueron seleccionadas por ser las más polimórficas de las nueve combinaciones de oligonucleótidos evaluadas de segunda selección.

Ambas combinaciones de oligonucleótidos son candidatos para tipificar el algodón peruano desde que están en el tamaño y rango esperado (aproximadamente 25-50 bandas). Sin embargo, debe mencionarse que los AFLP generados del ADN genómico de algodón muestran mayor polimorfismo con el marcador E2M2 que con el marcador E1M1.

Las figuras 3 & 4 muestran el perfil genético de las 27 líneas de algodón incluidos en este estudio incluyendo el cultivar CÑ-CPR-208-83, antes de recibir la irradiación gama.

Es importante señalar que un mayor número de combinaciones de marcadores están siendo evaluadas con el fin de obtener un patrón genético específico para cada algodón y preservar los derechos del obtentor de las semillas así como proteger nuestra biodiversidad de la biopiratería.

Un árbol filogenético será construido con las 27 líneas de algodón después de analizar un mayor número de marcadores moleculares así como se establecerá la distancia genética existente entre ellos.

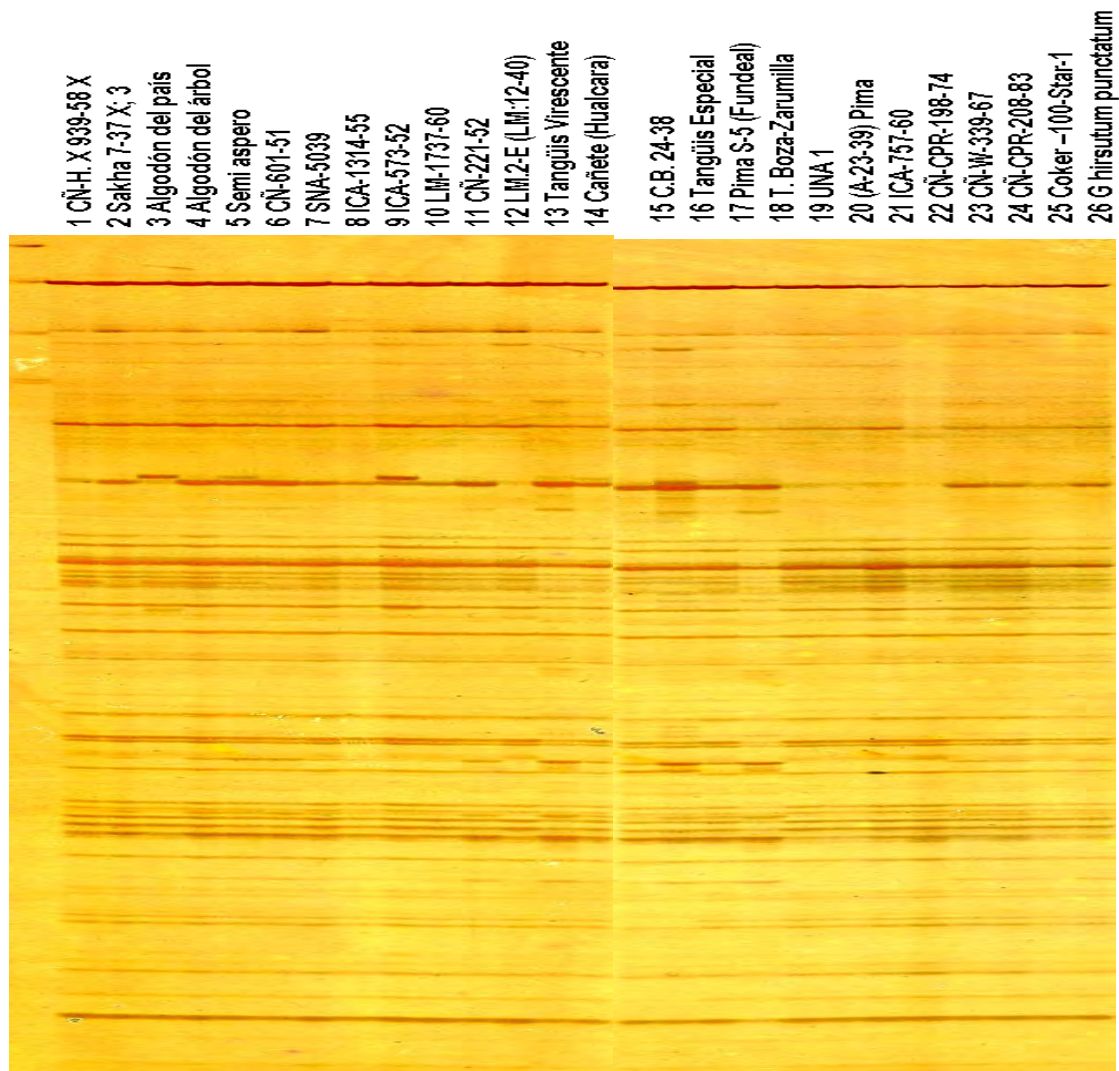


Figura 3. AFLPs generados del ADN genómico de algodón usando las combinaciones de oligonucleótidos E1M1.

Además, consideramos que los marcadores moleculares seleccionados (E1M1 & E2M2) formaran parte de un panel de marcadores que serán útiles herramientas para discriminar genéticamente las accesiones del Banco de Germoplasma de Algodón de la AACñ.

Estos resultados son los avances iniciales de este estudio con el que se espera construir dendrogramas que permitirán establecer las bases del conocimiento de la biodiversidad genética, la distancia genética y sus relaciones intra-específicas.

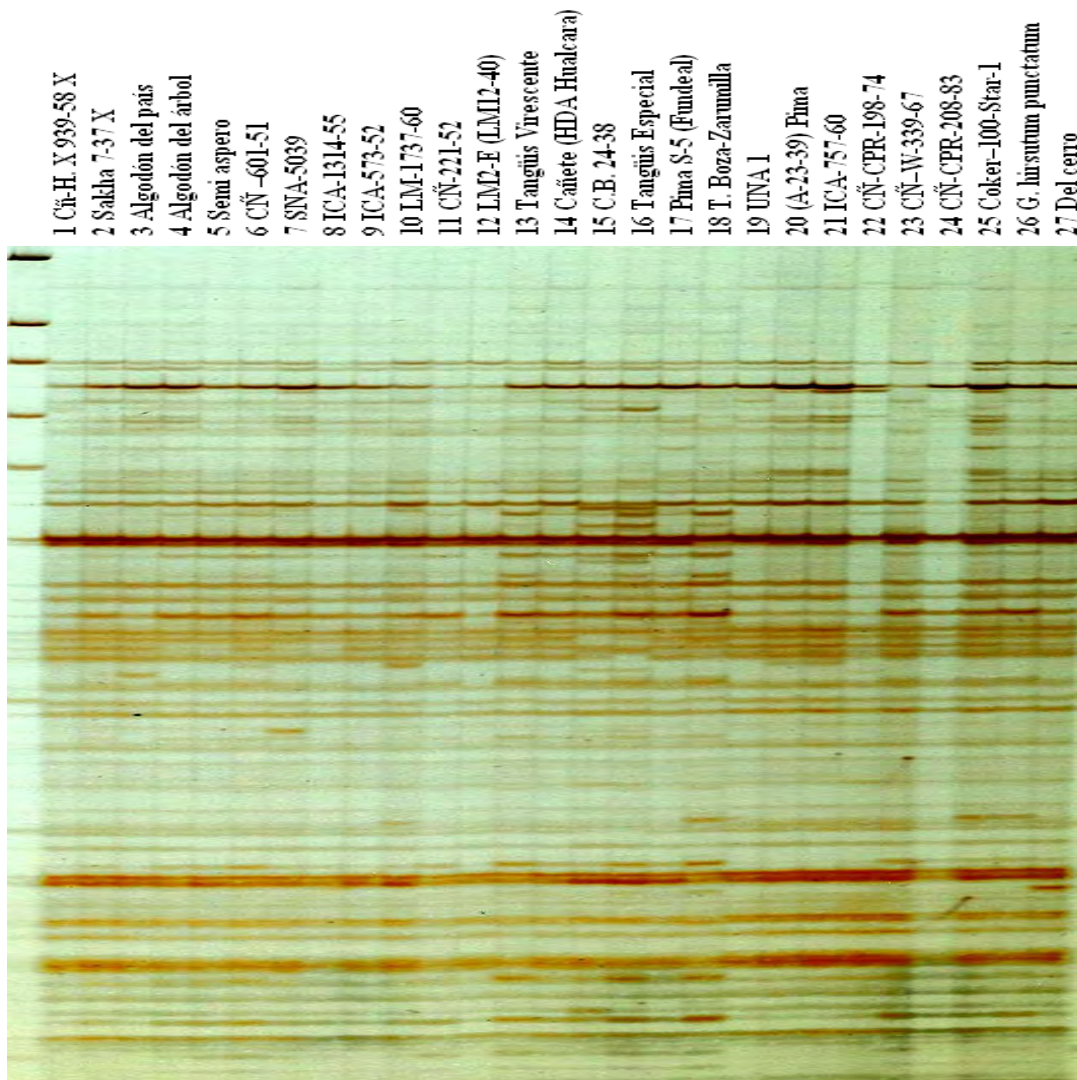


Figura 4. AFLPs generados del ADN genómico de algodón usando las combinaciones de oligonucleótidos E2M2.

4. Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento al Concejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONCYTEC) y al Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) por el apoyo financiero recibido para la ejecución de este trabajo de investigación.

Asimismo, agradecemos al Ing. Marco Linares, Ing. Johnny Vargas y al Ing. Jorge Condori, del Departamento de Servicios Radiológicos del Instituto Peruano de Energía Nuclear por su esmerado cuidado en el proceso de la irradiación de las semillas de algodón.

5. Bibliografía

- [1] Arumuganathan K., E.D. Earle. Nuclear DNA Content of Some Important Plant Species. *Plant Molecular Biology Reproductive*. (1991) 9:208-218.
- [2] Michaelson M.J., H.J. Price, J.R. Ellison, J.S. Johnston. *Comparison of Plant DNA Contents determined by Feulgen Microspectrophotometry and Laser Flow Cytometry*. *American Journal of Botany*. (1991) 78(2):183-188.
- [3] Patterson A. H. & Smith R. H. *Future horizons: biotechnology for cotton Improvement*. In: C.W. Smith and J.T. Cothen (ed) *Cotton*. John Wiley & Sons, Inc., NY. (1999) 415-432.
- [4] Gutiérrez, O., S. Basu, S. Saha, JN. Jenkins, D.B. Shoemaker, CL. Cheathan and J.C: McCarty, Jr. *Genetic Distance among Selected Cotton Genotypes and Its*

- Relationship with F2 Performance.* Crop Science. (2002) 42: 1841-1847.
- [5] Kohel R.J. & Yu J. *Molecular characterization of Gossypium germplasm for cotton improvement.* In: Managing Plant Genetic Diversity. Eds J.M.M. Engels, V. Ramanatha Rao, A.H.D. Brown & M.T. Jackson. (2002). pp 67- 75
- [6] Vos, P., Hogers R., Bleeker M., Reijans M., Van de Lee T., Hornes M., Fijters A., Pot J., Peleman J., Kuiper M. & Zabeau M. *AFLP: a new technique for DNA fingerprinting.* Nucleic Acids Research. (1995). 23:4407-4414.
- [7] Abdalla AM, Reddy OUK, El-Zik KM, Pepper AE. *Genetic diversity and relationships of diploid and tetraploid cottons revealed using AFLP.* Theoretical and Applied Genetics. (2001). 102: 222-229.
- [8] Pillay M, Myers G.O. *Genetic Diversity in Cotton Assessed By Variation in Ribosomal RNA Genes and AFLP Markers.* Crop Science. (1999) 39: 1881-1886.
- [9] Mba C, Tohme J. *Use of AFLP markers in surveys of plant diversity.* Methods in Enzymology. (2005) 395:177-201.
- [10] Laborda PR, Oliveira KM, Garcia AA, Paterniani ME, de Souza AP. *Tropical maize germplasm: what can we say about its genetic diversity in the light of molecular markers?* Theoretical Applied Genetic. (2005) Nov; 111 (7):1288-99.
- [11] Besse P, Taylor G, Carroll B, Berding N, Burner D, McIntyre CL. *Assessing genetic diversity in a sugarcane germplasm collection using an automated AFLP analysis.* Genetica. (1998) Oct; 104(2):143-53.
- [12] Maluszynski, M., K. Nichterlein, L. van Zanten & B.S. Ahloowalia,. *Officially released mutant varieties – the FAO/IAEA Database.* Mutation Breeding Review. (2000). 12: 1–84.
- [13] Ahloowalia B.S; Maluszynski M. & Nichterlein. *Global impact of mutation-derived varieties.* Euphytica. (2004) 135: 187-204.
- [14] Patterson A.H.; Brubaker C.L. & Wendel J.F. *A rapid method for extraction of cotton (Gossypium spp) genomic DNA suitable for RFLP or PCR analysis.* Plant Molecular. Biology Reproductive. (1993) 11(2): 122-127.

Pruebas de reconocimiento biológico del AcMo IOR CEA1 marcado con ^{99m}Tc utilizando tumores de adenocarcinoma embrionario

Roberto Koga¹ rkoga@ipen.gob.pe, Anita Robles¹ arobles@ipen.gob.pe,
Bertha Ramos¹ bramos@ipen.gob.pe, Juvenal Sánchez², Gianina Ventocilla²

¹ Instituto Peruano de Energía Nuclear, Planta de Producción de Radioisótopos

² Instituto Peruano de Enfermedades Neoplásicas, Departamento de Patología

Resumen

Convencionalmente para los ensayos de inmunoreactividad se utiliza cromatografía de afinidad en tiras de ITLC-SG, siendo un método sencillo de análisis, pero por cada ensayo se debe utilizar cierta cantidad de antígeno adenocarcinoma embrionario purificado, lo cual elevan los costos de control. La utilización de tumores para las pruebas de reconocimiento biológico es un ensayo alternativo de bajo costo para la evaluación de la actividad biológica del radiofármaco anti-CEA marcado con ^{99m}Tc. En este trabajo se tuvo como objetivo desarrollar una metodología de control de calidad de este anticuerpo monoclonal (AcMo), logrando obtener un porcentaje de unión específica antígeno-anticuerpo entre el 58.59 y 67.64%, siendo resultados muy similar al trabajo realizado por Zamora et al. que obtuvieron un 63% y Rodhes obtuvo entre el 35 a 65% de unión en sus pruebas de inmunoreconocimiento utilizando el método de cromatografía de afinidad con tiras de ITLC-SG.

1. Introducción

El cáncer es un grupo muy amplio de enfermedades que se distinguen por el crecimiento incontrolado de las células anormales que se propagan desde su sitio de origen. Cuando ese crecimiento es incontrolable, el cáncer invade órganos vitales y el resultado es la muerte. Las modalidades de tratamiento contra este tipo de enfermedades son: la cirugía, radioterapia, quimioterapia y terapia hormonal.

El tratamiento convencional del cáncer con agentes quimioterapéuticos y radiaciones ionizantes tiene un índice terapéutico bajo; se dañan todas células proliferantes sin discriminar entre el tejido sano y el tumoral. Desde el punto de vista teórico los anticuerpos, particularmente los monoclonales son moléculas ideales para el marcaje de tumores debido a su capacidad transportadora o portadora y son específicos para tumores.

Los AcMo marcados con radioisótopos pueden matar a las células tumorales a cierta distancia, sin que tengan que unirse a la misma o tenga que llegar a su interior. Esta es la gran ventaja de los anticuerpos monoclonales (AcMo) marcados con radioisótopos (radioinmunomarcados). Cuando se emplea un anticuerpo monoclonal con fines de diagnóstico o terapéutico, es esencial comprobar que en el proceso de marcación no haya dañado la región del mismo que reconoce al antígeno. A esa

capacidad de reconocimiento específico que posee el antígeno por el anticuerpo se le denomina reconocimiento biológico.

2. Materiales y Métodos

Materiales:

Tubos de vidrio 50 x 10mm con tapa
Tubos criogénicos
Homogenizador de células
Centrífuga refrigerada
Baguetas de vidrio
Solución 0.25% de sacarosa
Balanza
Contador de Pozo marca CAMPINTEC
Jeringas de insulina de 1cc.
Placa Petri
Guantes
Contenedor de plomo
Kit liofilizado de anti-CEA 1.2mg
Tumores de Adenocarcinoma embrionario.

3. Metodología

Para el transporte del material biológico:

Colocar las muestras biológicas recién extraídas del colón dentro de los tubos criogénicos, se codifica y se llevan a congelar.

Para transportar la muestra biológica del hospital a la Planta de Producción de Radioisótopos (PPR), se utilizó un termo, el cual contiene gel refrigerante. Posteriormente, las muestras son llevadas a congelar dentro de un cilindro el cual contiene Nitrógeno líquido, hasta su uso.

Las muestras biológicas pueden almacenarse en nitrógeno hasta por 4 meses sin que pierda su actividad biológica.

Marcación del Kit liofilizado anti-CEA con el ^{99m}Tc:

Retirar del refrigerador un frasco del AcMo anti-CEA liofilizado y dejar que adquiera la temperatura ambiente (18-20°C). Se Coloca el frasco del AcMo dentro de un contenedor de plomo y se le adiciona 1.48 – 1.85 GBq (40 – 50mCi) de ^{99m}TcO₄⁻ volumen entre 1 a 5mL. Se incuba por 15 minutos a temperatura ambiente.

Control de reconocimiento biológico:

Se saca las muestras del nitrógeno líquido y se deja descongelar a temperatura ambiente. Luego con la ayuda de una pinza se coloca el tumor en una placa petri y con un bisturí se procede a fraccionar la muestra. Las fracciones son llevadas a un homogenizador celular. Se le agrega 4 a 5mL. de sacarosa al 0.25% y se procede a realizar la trituración para obtener el homogenato celular. Una vez obtenido el homogenato, se reparte 1mL. de hogenato en 4 tubos de vidrio previamente pesados. Luego, las muestras son centrifugadas a 2000 rpm por 10 minutos. Extraer el líquido sobrenadante, pesar los tubos para conocer la masa celular y agregarle 1mL de sacarosa al 0.25% y volver a centrifugar.

Retirar el líquido sobrenadante y 1mL de sacarosa 0.25% y dejar reposar por 24 horas, para que las células puedan rehabilitarse. Luego, a cada tubo se le agrega aproximadamente unos 0.24ugr de AcMo marcado con ^{99m}Tc e incubar a 37°C 1, 2, 4 y 24 horas. Incubar en esas mismas condiciones tubos que solo contiene anti-CEA marcados con ^{99m}Tc (Utilizados como blancos). Luego del tiempo de incubación se mide la actividad en el contador de pozo, luego se lleva a

centrifugar la muestra a 2000 rpm por 10 minutos.

Quitar el liquido sobrenadante y quedarse con el pellets y se mide la actividad. Calcular el % de unión específica mediante la siguiente formula:

$$\% \text{ Unión específica} = \frac{\% \text{ muestra tumor} - \% \text{ muestra blanco}}{\% \text{ muestra tumor}}$$

4. Resultados

Para estos ensayos se utilizaron muestras tumorales de cáncer al colon con una concentración de CEA >5 ng/mL para poder realizar estas pruebas; debido que es necesario tener un exceso de antígeno para que el anticuerpo puede unirse a ella sin ningún problema. De los resultados obtenidos en estos ensayos que a la primera hora de incubación del antígeno de CEA con el AcMo marcado con el ^{99m}Tc se obtuvo un porcentaje de unión del 39.67%, incrementándose esta unión hasta un 60.94% a las 24 horas de incubación (Tabla 1).

Tabla 1: Resumen de unión de antígeno marcado vs. Piezas tumorales de cáncer de colón.

1hr	2hr	3hr	4hr	22hr	24hr
39.15%	45.55%	50.97%	51.66%	54.41%	62.67%
39.08%	45.69%	47.54%	52.79%	55.46%	58.53%
40.25%	44.99%	53.09%	53.15%	54.89%	61.61%
39.49%	45.41%	50.53%	52.53%	54.92%	60.94%

Esto se debe a que el ior-CEA1 se va alojando poco a poco en el tumor y a las 24 horas de incubación es donde la mayor cantidad de anticuerpo se une al antígeno del tejido tumoral del colón. (Figura 1).

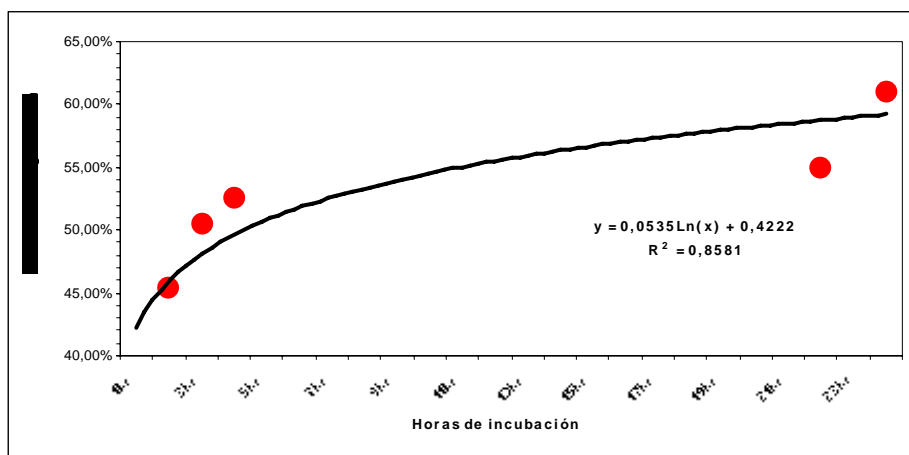


Figura 1. Comportamiento del unión ior-CEA1 marcado con 99mTc vs. Muestras de tejido tumoral de cáncer de colon.

5. Conclusiones

Se ha demostrado que el tiempo de incubación influye en los resultados del reconocimiento biológico entre el tejido tumoral del cáncer al colon con el AcMo ior-CEA1 marcado con ^{99m}Tc . Durante la primera hora de marcación se obtiene un porcentaje de unión de 39.49% incrementándose este porcentaje de unión llegando a un máximo de 60.94% después de 24 horas de incubación, este valor es muy semejante a los obtenidos por Zamora *et al.* del 54 al 63% de unión, pero ellos utilizaron las prueba de inmunoreactividad por cromatografía en capa fina en papel utilizando antígeno purificado de CEA, esta misma técnica también esta descrita en el manual de preparación, control de calidad de radiofármacos para inmunocentellografía, basados en anticuerpos monoclonales, ARCAL LII – OIEA.

La diferencia entre una y otra técnica, es que para las pruebas cromatográficas en tiras se deben utilizar antígenos purificados de CEA con una pureza > 95%, lo cual elevan considerablemente los costos del ensayo.

Es por ello que se desarrolló otro tipo de ensayo, en el cual se aprovecha las biopsias de cáncer de colon obtenidas en los hospitales, el cual es una fuente natural de antígeno CEA, abaratando los costos de este ensayo. La finalidad de este trabajo no es reemplazar la metodología de los ensayos de control de calidad de reacción inmunoreactividad del AcMo ior-CEA1 marcado con el ^{99m}Tc ; sino el de proponer

una metodología de control alternativo de menor costo para poder realizar dichos ensayos.

6. Referencias

- [1]. Ramos B., Robles A. *Optimización del ensayo de inmunoreactividad por el método de cromatografía de afinidad en capa fina para anticuerpo monoclonales marcados con ^{99m}Tc* . En: Instituto Peruano de Energía Nuclear. Informe Científico Tecnológico 2003, Lima, Perú, 2004. p. 53-56.
- [2]. Ferro G., Alvarez E., *et al.* *Manual sobre preparación de y control de calidad de radiofármacos para inmunocentellografía, basados en anticuerpos monoclonales*. ARCAL LII.-OIEA 2001.
- [3]. Haisma H., Pinedo H., Silva C., Boven E. *Determination of the immunoreactive fraction of radiolabeled monoclonal antibodies directed against intracellular antigens*. Journal Immunological Methods 154(1):55-60, 1992.
- [4]. Rhodes B., Buckelew J., Pant K., Hinkle G. *Quality control test for immunoreactivity of radiolabeled antibody*. Biotechniques 8(1): 70-75, 1990.
- [5]. Lidmo T., Boven E., Cuttitta F., Fedorko J., Bunn P. *Determination of the immunoreactive fraction of radiolabeled monoclonal antibodies by linear extrapolation binding at infinite antigen excess*. Journal of Immunological Methods 72: 77-79, 1984.
- [6]. Zamora P., Sass K., Cardillo A. Lambert C.; Budd P.; Rodees B.; *Affinity Thin-layer chromatography test of the immunoreactive fraction of radiolabeled antibodies*. Biotechniques 16(2), 1994.

Estudio del valor nutricional e identificación de los diferentes minerales que alberga el *Gryllus assimilis* (Orthoptera: Grillidae)

Roberto Koga¹ rkoga@ipen.gob.pe, Fred García² fgarcia@mail.urp.edu.pe

¹ Planta de Producción de Radioisótopos – IPEN / Lima-Perú

² Universidad Ricardo Palma, Facultad de Ciencias Biológicas URP / Lima-Perú

Resumen

Se trabajó con el *Gryllus assimilis* que es un Hexapoda de la Clase Insecta, perteneciente al orden Orthoptera de la Familia Grillidae. A este insecto se le realizó los análisis químicos correspondientes, obteniendo los siguientes resultados: proteínas 54.69%, grasa 29.78%, fibra 4.85%, carbohidratos 7.85%, minerales (cenizas) 2.83%. De los diferentes minerales encontrados a través de espectrofotometría por absorción atómica se identificó los siguientes compuestos: fósforo, potasio, calcio, magnesio, zinc, cobre manganeso, hierro y sodio. Así mismo, se pudo identificar por cromatografía de capa fina la presencia de algunos aminoácidos libres como: ácido aspártico, glicina, fenilalanina, alanina y tirosina.

1. Introducción

En la última década ha aumentado el interés por la nutrición, especialmente en la búsqueda de nuevas fuentes de proteínas de bajo costo. En los países pobres las proteínas de origen animal, como el caso de las carnes y lácteos, suelen ser muy caros y gran parte de la población no pueden adquirirlos en cantidades suficientes y en muchos casos se prescinde de ellos. Es por ello, que la pobreza es un factor condicionante para la desnutrición y esta directamente relacionada con la alta tasa de enfermedades.

En muchas partes del mundo se está comenzando a utilizar los insectos como una nueva fuente de proteínas, debido a su gran abundancia, ya que los insectos representan casi el 75% de todas las especies animales conocidas.

En nuestro país, aún no se realizan investigaciones para conocer la calidad nutricional a base de insectos, debido principalmente a las costumbres y a los hábitos alimenticios de nuestra población; sin embargo, en muchas partes del mundo como África, Asia y algunos grupos étnicos de Latinoamérica como México, los insectos son utilizados como parte de su dieta, incluyendo aproximadamente unas 186 especies de uso comestible.

2. Materiales y Métodos

Material Biológico

Phylum: Arthropoda

Clase: Insecta

Sub-Clase: Pterigota

Orden: Orthoptera

Familia: Grillidae

Especie: *Gryllus assimilis*



Tratamiento de la muestra

Los grillos capturados con la ayuda de una red, fueron colocados en un frasco (de vidrio o plástico), luego sacrificados por congelación a -20°C por una hora. Luego, se lleva a un horno a 60°C para secar la muestra extrayendo toda la humedad. Una vez seca se procede a realizar la molienda transformándola en una especie de harina.

Determinación de proteínas

Para determinación de proteínas se utiliza el método de Kjeldah (Método 976.05 oficial de la AOAC).

Determinación de grasas

Se utiliza la destilación con N-Hexano, Método 972.28 oficial de la AOAC.

Determinación fibra cruda (FC)

Se realiza una digestión ácida de la muestra, para ello se pesa 1g de la muestra en un vaso provisto de un refrigerante y se le agrega 200mL de H_2SO_4 al 1.25% por 30 minutos. Se filtra y se lava con agua para destilada con el objeto de neutralizar la acidez. Luego, se añade a la muestra filtrada 200mL de NaOH al 1.25% y se hierve por 30 minutos. Se filtra y se lava con agua destilada. Posteriormente, se deja secar la muestra y se toma el peso (P1), luego se lleva

a una mufla a 600°C por 24 horas y se anota el peso después de la incineración (P2).
Cálculo del Porcentaje de fibra cruda:

$$\%FC = ((P1 - P2) / 1g.) \times 100$$

Determinación de cenizas

Se coloca en crisoles 2 a 3 g (P1) de muestra en crisoles previamente tratados, luego las muestras son llevadas a una mufla a 600°C por 24 horas y se pesa (P2).

Cálculo del Porcentaje de Ceniza:

$$\%C = (P2 / P1) \times 100$$

Identificación de minerales

La muestra es tratada con ácido nítrico concentrado para destruir toda materia orgánica, evaporando hasta sequedad y se disuelve la muestra con ácido nítrico al 10%, en caliente. Luego, la solución resultante es llevada a un espectrofotómetro de absorción atómica para identificar los diferentes metales.

Identificación de aminoácidos libres

Se utiliza láminas para cromatografía TLC aluminio activadas en estufa a 100°C por 1 hora; usando como sistema butanol, ácido acético glacial y agua (15:3:7) y revelando con ninhidrina al 1%.

3. Resultados

Se trabajó con total de 100 g de harina de grillo aproximadamente para realizar todos los análisis respectivos. Se determinó que el *Gryllus assimilis* contiene un porcentaje de proteínas del 54.69%, también se pudo apreciar que contiene un bajo porcentaje de fibra 4.85%, si bien la fibra es considerado como material no digerible en productos vegetales, aquí la fibra la consideramos a la quitina que contiene el insecto que es la parte no digerible del insecto, teniendo valores interesantes en sus porcentajes de grasa, minerales, carbohidratos y humedad (Tabla 1).

Tabla 1. Valor nutritivo del *Gryllus assimilis* (base seca por gramo).

Proteínas	54.69%
Grasa	29.78%
Minerales (cenizas)	2.83%
Humedad	78.09%
*Fibra	4.85%
Carbohidratos	7.85%

* Fibra la consideramos la cantidad de quitina del insecto, parte no digerible.

En lo que corresponde análisis de minerales por absorción atómica, se observa que este insecto alberga gran variedad de minerales y en cantidades nada despreciables que intervienen en las actividades enzimáticas, como es el caso del calcio, esencial en la coagulación de la sangre (Tabla 2).

Tabla 2. Contenidos de minerales en el *Gryllus assimilis*.

Fósforo	0.74%
Potasio	1.02%
Calcio	0.38%
Magnesio	0.11%
Sodio	0.43%
Zinc	203ppm
Cobre	55ppm
Manganeso	43ppm
Fierro	654ppm

De los aminoácidos libres que se pudo encontrar en el grillo fueron los siguientes: glicina, ácido aspártico, tirosina, fenilalanina y alanina.

4. Discusión

A través de los análisis químicos correspondientes se pudo determinar que este insecto contiene un alto porcentaje de proteínas 54.69% de origen animal, siendo muy importante este valor ya que las proteínas son indispensables en la construcción de tejidos, crecimiento y requieren ser ingeridos diariamente, debido a que nuestro organismo por sí solo no puede sintetizarla. La cantidad de proteínas que nos ofrece el grillo es alta y esta dentro del rango de contenido proteico de los orthopteros que tiene un rango que va desde 52 al 77% según Ramos *et al.*[5] en su trabajo sobre insectos comestibles en México, comparándola con otros alimentos, encontramos como ejemplo: la carne de pollo solo tiene 18.8% de proteínas, el hígado vacuno 20.0% y en caso de los peces de mayor consumo, la cojinova con solo 20.2% de proteínas (Gráfico 1). Las grasas junto con los carbohidratos sirven como elemento combustible para nuestro organismo y el grillo esta constituido 29.78% y 7.85% respectivamente.

Por otro lado, se ha podido identificar 5 aminoácidos libres como son la glicina, ácido aspártico, tirosina, fenilalanina y alanina, pero no significa que sean los únicos aminoácidos presentes en este insecto, para ello es recomendable realizarle un aminograma y de esta manera se podrá conocer en forma cualitativa y cuantitativa todos los aminoácidos presentes en este insecto.

Pero no solo las proteínas, grasas, fibras y carbohidratos son esenciales para una buena nutrición, también intervienen los minerales en menor cantidad, pero de igual importancia, como componentes formativos en muchos fenómenos vitales. En el análisis realizado se encontró muchos minerales importantes, como el calcio que esta concentrado en el grillo en un 0.38%, este elemento es requerido para la actividad de muchas enzimas, interviniendo en algunas respuestas hormonales y esencialmente en para la coagulación de la sangre. El fósforo se encuentra en un 0.74% en este insecto, la falta de este elemento puede producir en el organismo hipofosfatemia, que es causante de la debilidad muscular y producir una forma de raquitismo.

Por otro lado, este insecto aportaría a la dieta una alta concentración de hierro 645ppm. La carencia de este elemento en la dieta produce anemia.

De manera general podemos señalar que este insecto tiene un alto valor nutritivo, ya que alberga una gran cantidad de proteínas. El índice para medir la calidad de la dieta sin descartar el contenido de carbohidratos y grasas. De acuerdo a la clasificación de alimentos realizada por Flores [3] en 1977, los insectos pueden ubicarse entre los concentrados proteicos, porque tienen un volumen reducido, en relación con su masa y contienen una escasa cantidad de fibra cruda.

5. Conclusiones

La harina de *Gryllus assimilis* tiene un porcentaje proteico alto (54.69%) en comparación con otros alimentos de consumo masivo, siendo una fuente alternativa para la obtención de proteínas de origen animal.

Incentivar el consumo de esta proteína bajo diversas formas, no solo para consumo

humano sino utilizado como complemento nutritivo en animales.

El uso racional de este recurso podría cubrir las necesidades nutritivas, logrando una mejoría de la actividad física y mental de la población.

6. Referencias

1. A.O.A.C. Oficial Methods of Analysis of the Association of Oficial Analytical Chemist. Washington D.C. 16th by Patricia Cunniff. 1995.
2. Beingolea, O. Guía para identificar familias de insectos de interés agrícola. Ediciones de Red de Acción en Alternativa al uso de Agroquímicos (RAAA), p. 4-36. 1994.
3. Flores, J. Bromatología animal, tercera edición. Editorial LIMUSA p. 46-53. 1990.
4. Ramos, J., Bouges, H. Valor nutritivo de ciertos insectos comestibles en México y lista de algunos insectos comestibles del mundo. An. Inst. Biol. Nac. Autón. Mex. 48, Ser. Zoología(I):165-186. 1977.
5. Ramos, J. Pino, J. Valor nutritivo y calidad de la proteína de algunos insectos comestibles de México. Folia Entomológica Mexicana N° 53:111-118. 1982.
6. Ramos, J, Pino, J. Contenido calórico de algunos insectos comestibles de México. Rev. Soc. Quim. Mex. 34(2) Marzo-Abril p. 56-68.

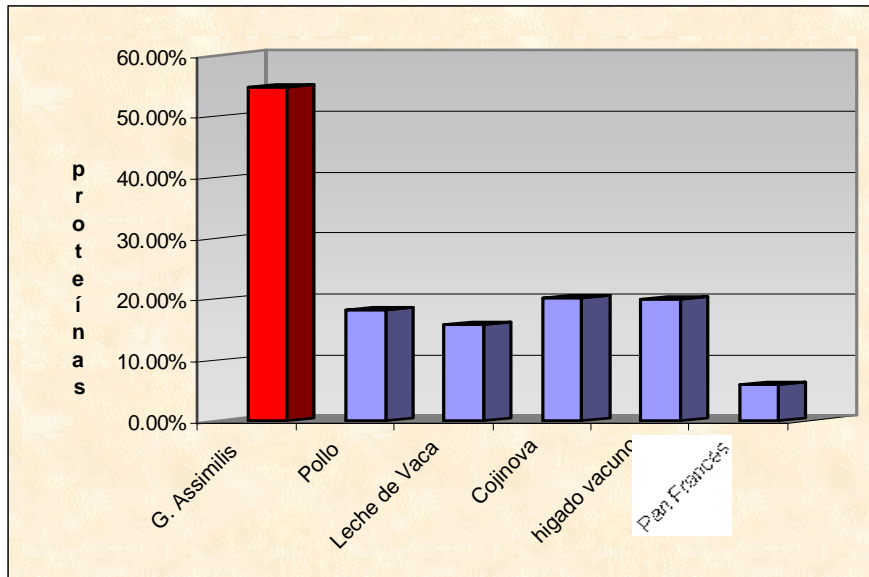


Gráfico 1. Cuadro comparativo entre la cantidad de proteínas entre *Gryllus assimilis* vs. algunos alimentos.

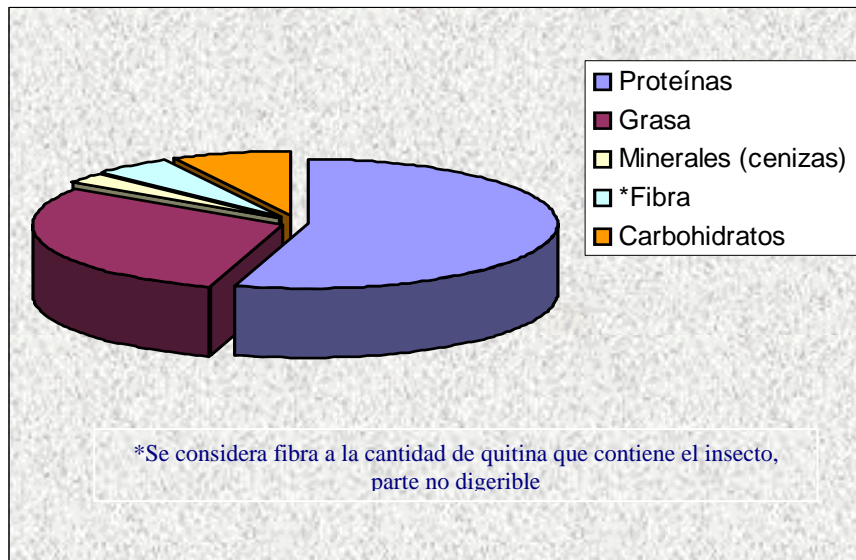


Gráfico 2. Contenido proteico del *Gryllus assimilis* en base seca.

Informe preliminar del estudio de desarrollo marcación y estabilidad de un radiofármaco basado en el anticuerpo monoclonal anti-CD20 con ¹³¹I, utilizado para la detección temprana de linfomas

Roberto Koga¹ rkoga@ipen.gob.pe, Bertha Ramos¹ bramos@ipen.gob.pe, Arturo Portilla¹ aportilla@ipen.gob.pe, Manuel Otero¹ motero@ipen.gob.pe, Luis Huatay¹ luhatay@ipen.gob.pe, Luis Gonzales¹ lgonzales@ipen.gob.pe, Jorge Herrera¹ jherrera@ipen.gob.pe, Conrado Seminario¹ cseminario@ipen.gob.pe

¹ Planta de Producción de Radioisótopos – IPEN

Resumen

Linfoma es un término general que se utiliza para describir cualquier tipo de cáncer que afecta al sistema linfático, particularmente en los ganglios linfáticos. Generalmente, se clasifican en dos grupos: Enfermedad de Hodgkin (EH) y Linfomas no Hodgkinianos (LNH). Los LNH constituyen un grupo muy heterogéneo de procesos linfoproliferativos que tienen mayor predilección que la EH por diseminarse a zonas extraganglionares. Los LNH tienen diferentes modelos de comportamiento y respuestas variables al tratamiento. El pronóstico depende del tipo histológico, la etapa y la respuesta al tratamiento. El anticuerpo monoclonal (AcMo) anti-CD20 es específico para los receptores de la superficie CD-20, tras la unión del anticuerpo con el CD20 expresado en la membrana celular esta no se internaliza ni se excreta al medio circulante, por lo cual el anti-CD20 no circula en el plasma como antígeno libre, de modo que no compite por la unión al anticuerpo. Este AcMo es marcado con ¹³¹I por el método de la cloramina T con dosis para diagnóstico. Teniendo una PRQ promedio de 99.37% y con una estabilidad de 60 días (>90% de PRQ).

Materiales y Métodos

1. Anticuerpo monoclonal (AcMo):

Anti-CD20 es una AcMo quimérico de murino/humano utilizado para el diagnóstico y tratamiento de pacientes con linfomas. Este reactivo fue una donación del Instituto de Investigaciones Nucleares (ININ-México).

2. Preparación de soluciones:

- Cloramina T: Pesar 10mg de Cloramina T y disolverlos en 5mL de Buffer fosfato 0.01M pH 7 (2mg/mL).
- Metadisulfito de Sodio: Pesar 10mg de metadisulfito de Sodio y disolverlo en 10mL buffer fosfato 0.01M (1mg/mL).
- Yoduro de Potasio: Pesar 10mg de Yoduro de Potasio y disolverlo en 10mL de buffer fosfato de 0.05M (1mg/mL).
- Preparar una solución “D” compuesta por Metadisulfito de Sodio y Yoduro de potasio en relación de 1:10 (1mL de Metadisulfito de Sodio y 10mL de Yoduro de Potasio).
- Prepara una solución E: Realizar una dilución de la solución “D” en relación de 1:10 (1mL de la solución D y 10mL con agua para inyectable o agua bidestilada libre de pirógenos).

3. Procedimiento de marcación:

- Colocar en un tubo ependorf 100uL (Diagnóstico) ó 1000mL(Terapia) del AcMo anti-CD20 con una concentración de 10mg/mL y adicionar 50uL de buffer fosfato 0.5M pH 7.
- Adicionar 20uL(Diagnóstico) ó 200uL(Terapia) de ¹³¹INa (296MBq ó 2.96GBq, 8mCi ó 80mCi), e inmediatamente adicionarle 25uL de la solución de Cloramina T.
- Dejar reaccionar durante 1min. y 30 seg. agitando en un vórtex.
- Transcurrido el tiempo de reacción se adiciona 500uL de la solución E y agitar unos segundos suavemente con la ayuda de un vórtex para detener la reacción de oxidación.

Nota: Antes de la purificación es importante verificar que el AcMo no esté precipitado, si lo estuviese, se debe desecharlo.

4. Preparación de las soluciones estabilizadoras:

El volumen final de la dosis para diagnóstico debe ser 10mL. Con una actividad final de 185-222mBq (5-6mCi); anti-CD20 1mg,

Polivilpirrolina (PVP) 0.5-0.6% ; maltosa 1-2mg/mL; cloruro de sodio 0.85 a .95mg/ml; ácido ascórbico 0.9-1.3mg/mg; pH 7.

5. Control de calidad de la pureza radioquímica (PRQ):

Tomar aproximadamente 0.1ml de la molécula marcada y colocarlo en una tira de papel Whatman n°1, con la muestra sujeta con un gancho de jebe dentro de la probeta, dejando correr que contiene con fase móvil una solución de metanol al 85% dejando correr por toda la tira hasta alcanzar una altura adecuada (como mínimo 10 cm.).

Alcanzada la altura, sacar las tiras y colocarlas sobre papel absorbente y llevar a secar al ambiente 15 a 20 minutos. Una vez secas las tiras son llevadas a contar a un equipo contador de pozo.

Se procede a cortar con la ayuda de una tijera y una pinza, se coloca dentro de unos tubos de plásticos que a su vez estos tubos van dentro de un rak, colocarlo dentro del equipo contador automático Wizzard Wallac, que previamente está calibrado para contar I¹³¹

Cromatografía Ascendente

SOPORTE	Whantman n°1
SOLVENTE	Metanol 85%
Rf ¹³¹ I-AcMo	1,0
Rf ¹³¹ I	10,0

La Pureza Radioquímica > 90%

6. Resultados

Se realizaron tres lotes experimentales con la finalidad de establecer una metodología de marcación del anti-CD20 con el ¹³¹I, que es producido en la Planta de Producción de Radioisótopos del IPEN.

Obteniendo un promedio de PRQ (porcentaje de pureza radioquímica) del 99.37%, ver tabla n°1, con una actividad de 5mCi por lote de producción (dosis para diagnóstico), al radiofármaco obtenido se le agrega las soluciones estabilizantes y es filtrada a través de un filtro esterilizante marca millipore de 0.22 micrómetros para eliminar las impurezas. Luego de ser filtrado y colocado dentro de un vial estéril, libre de pirógenos, sellado y colocado dentro de un blindaje de plomo y almacena entre 4 a 8°C.

A este radiofármaco se procede a realizar los ensayos de estabilidad, el cual consiste en que periodo de tiempo el ¹³¹I se

desliga con anti-CD20 hasta una PRQ <90%; Obteniendo como resultado que el anti-CD20 se mantiene unido 40 días con una PRQ >95% y 60 días > 90% (Figura 1)

Tabla 1. Resumen de la PRQ por Lotes.

Lote de Producción	PRQ
Lote n°1	99.01%
Lote n°2	99.58
Lote n°3	99.52
Promedio	99.37±0.003

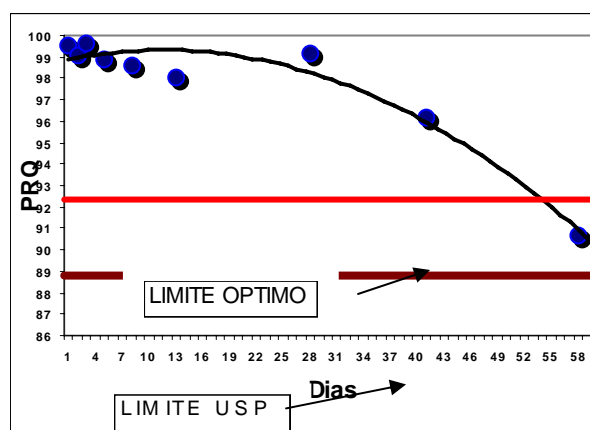


Figura 1. Estudio de estabilidad de anti-CD20 + ¹³¹I marcado con dosis de diagnóstico.

7. Discusión

Los anticuerpos monoclonales constituyen el primer ejemplo de una terapia exitosa para el tratamiento de linfomas a partir de los conocimientos adquiridos del sistema inmunológico. Cada linfoma es un clon de células idénticas que presentan la misma inmunoglobulina en la superficie. Centrándose los estudios en el antígeno CD20, ya que se encuentra expresado en el 95% de los linfomas de células B [6].

Por esta razón, en laboratorio se creó el anti-CD20 que es un anticuerpo monoclonal murino/humano específico para los receptores de superficie CD20 de los linfocitos B humanos. La unión este antígeno con el anticuerpo también induce a la apoptosis o muerte celular.

Al radiomarcarse este anti-CD20 con un radionucleído emisor B como es el caso del ¹³¹I, tiene como primer objetivo ayudar a eliminar las células oncogénicas causantes de esta enfermedad y aprovechando la emisión de fotones de este radionucleído obtener imágenes de su biodistribución en función al tiempo en el paciente.

Es por ello que en este trabajo de desarrollo fue la marcación del anti-CD20 con el ^{131}I utilizando el método de Cloramina T, purificando en una columna PD10 obteniendo un producto con un porcentaje de pureza radioquímica (PRQ) promedio de 99.37% siendo un porcentaje de pureza muy similar a los obtenidos por Nevares[5]. que obtuvo un PRQ del 98%.

Con respecto a los controles de estabilidad nuestro producto se mantuvo por encima 95% hasta los 40 días post-marcación, con este dato obtenido podemos concluir que esta molécula marcada se mantiene estable, pudiendo ser utilizado para estudios de diagnóstico. Más no para tratamientos radioinmunoterapéuticos, (RIT) ya que para el tratamiento de esta enfermedad se recomienda utilizar un producto que tenga una PRQ mayor al 97%, para un RIT se utiliza dosis radiactivas altas, es por ello que mientras más impuro sea el producto mayor probabilidad que irradie otros órganos que o estén comprometidos.

Otra ventajas importantes de marcar este anticuerpo monoclonal con el ^{131}I , es fundamentalmente su bajo costo, a su baja emisión de energía B, es útil para masas tumorales pequeñas y aprovechando a la emisión de energía gamma, se puede obtener imágenes y realizar estudios de su distribución en el organismos para realizar sus cálculos de dosimetría.

Agradecimiento

A la Dra. Guillermina Ferro Flores del Instituto Nacional de Investigaciones (ININ) México, quien gracias a sus conocimientos y esfuerzo fue la que elaboró el protocolo de marcación del anti-CD20 con ^{131}I y ^{188}Re y nos proporcionó el insumo para realizar los ensayos.

8. Referencias

1. C. Bellas. Linfoma Hodgkin. Rev. Esp. Patol. 2004; 37(2):129-138.
2. C. Friesen, A. Lubatschofki, J. Buchmann, S. Reske, K. Debatin. *Beta-irradiation used for systemic radioimmunotherapy induces apoptosis and activate apoptosis pathways in leukaemic cells.* Eur.J. Nucl. Med. Med. Imaging. 2003; 30:1251-1261.
3. G. Ferro y col. ARCAL LII - OIEA *Manual de Preparación, control de calidad de los Radiofármacos ^{188}Re -antiDC20 y ^{131}I -anti CD20 para el tratamiento de Linfomas.* 2004.
4. M. Hernández, S. Knox. Ind. J. Radiation Oncology Biol. Phy. 2004; 59(5):1274-1287.
5. N. Nevares, A. Zapata, J. Crudo. *^{131}I -anti CD20 para el tratamiento de linfomas: preparación y control de calidad.* Alasbinm Journal. 2006 January; 8(31).
6. JM.Vose. *Inmunoterapia en el Linfoma No Hodgkin.* Sociedad Iberoamericana de información Científica (SIIC), 2003. www.siisalud.com

Irradiación de pancreatina para aplicaciones médico-farmacéuticas

Emma Castro¹ ecastro@ipen.gob.pe, Marco Linares² mlinares@ipen.gob.pe, Kety León¹ ketyleon@yahoo.com

¹ Laboratorio de Irradiación de Productos Médicos, Departamento de Biología, Dirección General de Promoción y Desarrollo Tecnológico

² Laboratorio de Irradiación, Dirección de Aplicaciones, Dirección General de Seguridad Radiológica
Instituto Peruano de Energía Nuclear. Av. Canadá 1470, San Borja, Lima, Perú

Resumen

La pancreatina, sustancia conformada por la mezcla de enzimas digestivas, con aplicaciones en el campo médico-farmacéutico, por su origen y método de producción requiere ser sometida a un proceso de descontaminación. Así, muestras de pancreatina en polvo fueron empacadas en bolsas de polietileno de baja densidad y tratadas con radiación gamma a las dosis de 2, 3, 5, 6, 7, 8, 13 y 25 kGy. Se realizaron las pruebas microbiológicas y físico-químicas, indicadas en la US Pharmacopea, a las muestras irradiadas y control, para determinar la dosis óptima de descontaminación que permitiría el uso comercial del producto. Se determinó que las dosis mínima de 5 kGy era adecuada para descontaminar el producto ya que se lograba disminuir 3 ciclos logarítmicos de la carga inicial de microorganismos aerobios mesófilos en la muestra control, que incluía bacilos esporulados. De igual modo, a esta dosis, el porcentaje de humedad, la actividad enzimática, el olor y color del producto no sufrieron cambios significativos con respecto al control.

Abstract

Pancreatin is an enzyme mix conformed substance used in medical and pharmaceutical applications principally. Due to its origin and processing method, pancreatin possibly requires to undergo a decontamination process. Thus, sample of powdered pancreatin were packed in polyethylene bags and gamma irradiated at 2, 3, 5, 6, 7, 8, 13 and 25 kGy. Microbiological and physico-chemical tests specified in the US Pharmacopea were performed to the irradiated samples and control in order to determine the optimum decontamination dose which will permit the commercial use of the product. It was determined that 5 kGy as minimum dose was adequate to reduce in 3 log cycles the initial bioburden of the product, which was composed principally by aerobic mesophiles, specifically sporulated bacilli. Moreover, results of assays involved loss of drying, enzymatic activity, colour and odour performed in irradiated samples showed no significant alterations respecting the control.

1. Introducción

La pancreatina es una sustancia conformada por la mezcla de las enzimas, amilasa, lipasa y proteasa. Se obtiene del páncreas del cerdo, *Sus scrofa* Linné var. *domesticus* Gray (Fam. Suidae) o del buey, *Bos taurus* Linné (Fam. Bovidae) [1]. A granel, es un polvo amorfo de color amarillo-crema, parcialmente soluble en agua e insoluble en alcohol.

Su aplicación en el campo farmacéutico y médico se basa principalmente en la propiedad de las enzimas, que conforman el

producto, para digerir los alimentos. Se utiliza para tratar trastornos digestivos caracterizados por flatulencia gastrointestinal, dispepsia, cuadros de diarreas persistentes [2], fibrosis quística o inflamación crónica o en caso de extirpación del páncreas entre otras. Por otro lado, la pancreatina se utiliza también como terapia complementaria de enzimas en el tratamiento de diversos tipos de cáncer [3].

Por su origen y método de producción, previo uso en el campo médico, en algunas ocasiones, la pancreatina requiere ser

sometida a un método de descontaminación. La radiación gamma, proveniente del Cobalto-60 es un método eficaz para controlar el crecimiento microbiano. Una de sus ventajas frente a otros métodos es su capacidad de penetrar incluso a las células contaminantes menos accesibles. Igualmente, el aumento de la temperatura durante el procesamiento es insignificante, por lo que es posible tratar productos sensibles al calor, como son las enzimas. En nuestro país este método se aplica, a nivel comercial, para la descontaminación y esterilización de productos de uso médico, fármacos, cosméticos así como tejidos y derivados biológicos.

Trabajos previos sobre la irradiación de enzimas indican que dosis esterilizantes de radiación, equivalentes a 25 kGy pueden afectar la capacidad enzimática del producto, sin embargo la aplicación de dosis descontaminantes puede permitir la irradiación del producto con fines comerciales, si se tiene en cuenta el número y tipo de microorganismos presentes y las condiciones en que se lleva a cabo el proceso de radiación.[4,5,6].

Así, la radiación se convierte en una alternativa para garantizar la calidad microbiológica del producto, sin embargo este método no es un sustituto de la Buenas Prácticas de Manufactura (GMP) que se aplican durante la producción del producto.

El propósito de este trabajo es establecer los parámetros de irradiación para tratar comercialmente el producto pancreatina en polvo, mediante radiación gamma para su descontaminación. La US Pharmacopea[1], indica las especificaciones del polvo de Pancreatina para ser usado en formulaciones de uso farmacéutico. La pancreatina en polvo, luego de irradiada, a la dosis de descontaminación encontrada como óptima, debe mantener las especificaciones establecidas.

2. Metodología

Se irradió a diferentes dosis, muestras de pancreatina en polvo empacadas doblemente en polietileno de alta densidad, y se realizaron las pruebas estipuladas por la norma, en las muestras irradiadas y en el control no irradiado, de modo que se determine la dosis a la cual el producto se descontamina y no se alteran sus propiedades físico-químicas. A continuación se detallan las pruebas realizadas.

2.1 Dosimetría e irradiación de las muestras

La dosimetría permite determinar los tiempos de irradiación de las diferentes dosis y medir las dosis absorbidas por las muestras del producto. Los sistemas dosimétricos empleados fueron Fricke, de acuerdo a la Norma ASTM E1026-04 [9], como dosímetro de referencia y Etanol Clorobenceno como dosímetro de rutina, según la Norma ISO/ASTM 51538:2002 (E) [10]. Se realizó la dosimetría Fricke en aire y en producto, con una muestra de 2000g, con una densidad aparente en la cámara de irradiación de 0,566 g/cc.

Las irradiaciones se llevaron a cabo en el equipo de irradiación, modelo Gammacell 220 Excel, de la Nordion Inc. de Canada. Este equipo posee una fuente de Cobalto-60 con una actividad actual de 16 600 Ci al mes de mayo del 2006. Las dosis aplicadas fueron de 2, 3, 5, 6, 7, 8, 13 y 25 kGy.

Las lecturas de la absorbancia de los dosímetros Fricke irradiados, se realizaron a una longitud de onda λ de 303.00 nm, en el Espectrofotómetro Perkin Elmer, UV VIS, Lambda 2. A modo de control, durante la irradiación se colocaron con la muestra dosímetros de etanol clorobenceno cuya conductividad luego de irradiados se midió en el Oscilótitrator/TRIEM.

2.2 Límite microbiano

Este ensayo incluye las pruebas de Recuento Total de Aerobios Mesófilos; Recuento Total de Hongos, Detección de Patógenos: *Staphylococcus aureus*/10 g, *Escherichia coli*/10g y *Pseudomonas aeruginosa*/10 g. Los equipos que se utilizaron fueron: Autoclave Raypa AES-75 Dry, Estufa Incubadora VWR Scientific, Balanza toploading Mettler 682B, Agitador magnético Stuart Scientific, Baño maría Tecam, Shaker Orbital Labline, Agitador de tubos Fisher y Flujo Laminar Envair. Los medios de cultivo que se utilizaron fueron: Caldo Casoy, Agar Casoy, Agar Sabouraud Dextrosa 4%.

Las pruebas de detección de patógenos fueron realizadas por la empresa fabricante del producto. Los ensayos se realizaron según la US Pharmacopea[1].

Para conocer el tipo de microorganismos presentes en las muestras control e irradiadas, en las que se observó crecimiento, se llevaron a cabo tinciones Gram. De igual modo, en las mismas muestras se realizaron coloraciones de esporas según el método de Wirtz.

2.3 Pérdida por secado

Los equipos utilizados fueron: Estufa de Secado Fisher Isotemp, Vaccum Oven, Modelo 281 y la Balanza Analítica Fisher XA y desecador de vidrio.

Se realizó esta prueba a todas las muestras, irradiadas y control. La temperatura en la estufa de secado fue de 60°C y las muestras se secaron a un vacío de 25 psi. Las pruebas, que se realizaron por duplicado, se efectuaron según el método establecido por la US Pharmacopea[1].

2.4 Color y olor

Todas las muestras fueron examinadas para determinar variación en el olor. De igual modo fueron estudiadas para detectar cambios en el color. El fabricante de la pancreatina, realizó los estudios de actividad enzimática a la muestra control y a las muestras irradiadas a diferentes dosis.

3. Resultados y Conclusiones

3.1 Resultados

En lo que se refiere a las pruebas dosimétricas, los resultados fueron los siguientes, en aire el valor de la tasa de dosis fue de 13.26031 ± 0.39 kGy/hr siendo el error de 0,46% comparado con la tasa de dosis del fabricante. El mapeo de la dosis del producto en la cámara de irradiación determinó una tasa de dosis mínima de 9.1880 kGy/hr y una tasa dosis máxima de 15.2306 kGy/hr. La uniformidad de dosis hallada fue de 1.66, valor dentro del rango esperado para el equipo de irradiación y el peso del producto. La lectura del dosímetro de etanol clorobenceno, colocado en el sitio de dosis mínima indicó variaciones menores al 10%.

En lo referente a las pruebas microbiológicas, la Tabla 1 muestra los resultados de los ensayos realizados.

La coloración Gram, realizada a la muestra control, sin irradiar, y a las muestras irradiadas a diferentes dosis indicó la presencia de bacilos Gram +, esporulados. La coloración de Wirtz verificó la presencia de esporas de posición central.

Se evidencia una disminución de la carga microbiana a medida que aumenta la dosis de radiación. Sin embargo, se observa cierta resistencia en los microorganismos presentes que incluso a la dosis de 3 kGy presentan crecimiento. Esto se debe a que los bacilos esporulados presentes en la pancreatina se distinguen de otros aerobios mesófilos por su mayor radioresistencia [6,7]. Las muestras irradiadas con 5 kGy muestran la reducción de 3 ciclos logarítmicos.

Tabla 1: Pruebas microbiológicas en pancreatina.

Prueba[UFC/g]	Dosis[kGy]				
	0	2	3	5	8
Recuento Total Microorganismos Aerobios Mesófilos	3000	200	110	< 10	< 10
Recuento Total de Hongos	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Detección de patógenos	Ausencia	--	--	--	--

En la Tabla 2 se muestran los valores promedio de los % de humedad obtenidos de las muestras control e irradiadas.

Tabla 2: Porcentaje de humedad en muestras de pancreatina irradiada.

Dosis [kGy]	% de Humedad
0	2.8410
2	3.0059
3	2.7253
5	2.9146
6	2.8004
7	2.9434
8	2.8568
13	2.7660
25	3.0605

Los valores se encuentran dentro del rango, estipulado por la US Pharmacopea para la pancreatina en polvo, equivalente al 5% de humedad.

El fabricante del producto reportó que la actividad enzimática de la pancreatina desde la dosis 2 kGy a 8 kGy no había variado significativamente. Este dato corrobora el resultado presentado por Kairiyama *et al.* [5].

3.2 Conclusiones

- El producto sin irradiar no cumplía con las especificaciones establecidas por la Pharmacopea USA, lo que no permitía su uso comercial
- Las pruebas dosimétricas permiten la aplicación precisa y segura de las dosis de radiación establecidas.
- A la dosis de 5 kGy se logra la descontaminación del producto.
- La dosis relativamente alta de radiación que se requiere para descontaminar la pancreatina se debe, no sólo al tipo de microorganismos presentes en el producto sin también al bajo contenido de humedad de la pancreatina.

- La irradiación del producto, incluso a 25 kGy no afecta su contenido de humedad
- El color y el olor de la pancreatina no se alteran significativamente luego de irradiada incluso a 25 kGy
- Las propiedades enzimáticas de la pancreatina no se alteran significativamente a la dosis de 5 y 8 kGy.

Finalmente, según este estudio la pancreatina en polvo se descontamina mediante radiación gamma, aplicando una dosis mínima de 5 kGy. El tratamiento del producto con radiación ionizante permite su uso comercial por la industria médico-farmacéutica.

4. Agradecimientos

Se agradece el apoyo brindado por la Química Anita Robles para la realización de las pruebas de contenido de humedad.

5. Bibliografía

[1] US Pharmacopea XXVIII (2005), 1460-1461; 2246-225; 2429.

[2] Izquierdo A., Sabatier F., León R., *et al.* "Uso de las enzimas digestivas en el tratamiento de la diarrea persistente" *Rev Cubana Pediatr.* 1998; 70(1): 22-26.

[3] Matamala García M., "Algunos Aspectos de la Terapéutica Inmuno-Biológica de los Tumores Malignos". *Revista para la Salud de la Asociación "Amigos de Honduras"* Comunicación N° 3 (Marzo, 2003).

[4] Libicky A, Pipota J, Fidlerova J. "The effect of ionising radiation on enzymes". *Cesk Farm.* 1992; 3-10.

[5] Kairiyama E, Narvaiz P. "Decontamination of pancreatin powder by gamma irradiation." *Journal of Radiation Physics and Chemistry.* (1997; 49:399-401.

[6] Von Sonntag C. "The Chemical Basis of Radiation Biology - Enzymes" Taylor and Francis Ltd. 1987. p. 429-449.

[7] IAEA. "Manual of Radiation Sterilization of Medical and Biological Materials de irradiación- Effect of Ionizing Radiation on Bacteria". Technical Reports Series N° 149, 1973. p. 37-63.

[8] Tallentire A. "Radiation Resistance of spores". *Journal of Applied Bacteriology.* 1970; 33:141-6.

[9] Norma ASTM E 1026-04 "Using the Fricke Reference Standard Dosimetry System".

[10] Norma ASTM 51538:2002 (E) "Standard Practice for Use of the Ethanol-Chlorobenzene Dosimetry System".

VI. Seguridad Nuclear y Protección Radiológica

Acondicionamiento de fuentes selladas en desuso de ^{226}Ra

Mario Mallaupoma¹ mmallaupoma@ipen.gob.pe, Ludwig Guiop; Walter Cruz¹ wacruz@ipen.gob.pe

¹ Dirección General de Seguridad Radiológica
Centro Nuclear "RACSO", Instituto Peruano de Energía Nuclear.
Av. Canadá 1470 - Lima 41- Perú.

Resumen

El presente trabajo muestra los resultados obtenidos del primer acondicionamiento de fuentes de radio 226 en desuso realizado en el Centro Nuclear RACSO. Se gestionaron 30 fuentes de radio con un total de 0,87 GBq (235,4 mCi). La metodología empleada consideró las recomendaciones internacionales, teniendo en cuenta la colocación de las fuentes en cinco cápsulas de acero inoxidable que fueron selladas con soldadura TIG y que fueron sometidas a prueba de hermeticidad, a fin de garantizar que no presenten ningún tipo de fuga.

Palabras Claves: Acondicionamiento, Radio-226, Emisión Alfa, Radón

1. Introducción

Las fuentes de radiaciones en desuso de ^{226}Ra constituyen un gran problema para muchos países debido a su largo período de semidesintegración (1620 años) y la posible liberación del gas Radón y del propio Radio.

El radio-226 es parte del decaimiento de la cadena del uranio-238. El radio-226 decae por emisión alfa a radón-222, un gas noble con un período de semidesintegración de 3,82 días. Antes de que termine la cadena de decaimiento para llegar al isótopo estable plomo-206, se generan más de 8 radionucleidos; de los cuales, 4 son emisores alfa. Durante el decaimiento emiten radiaciones beta y gamma con diferentes energías. En una fuente de radio hay radio-226 y sus productos de decaimiento. El radio-226 es un radionucleido muy tóxico por ello es que tiene un muy bajo límite anual de incorporación. Algunas de sus características se pueden visualizar en la Tabla 1.

Tabla 1. Características de las Fuentes de Ra-226.

Período de semidesintegración	1600 años
Energía alfa (MeV)	hasta 7.7 MeV
Energía beta	hasta 2,8 Mev
Energía Gamma (MeV)	hasta 2.4 MeV
Constante Gamma (uSv / h GBq a 1m)	220

Como el decaimiento de cada átomo de radio-226 genera 5 átomos de helio, se produce una sobrepresión en la fuente sellada de radio, cerca de 0,2 atmósferas por año por gramo de radio, asumiendo un volumen libre de 1 centímetro cúbico, lo cual facilita la fuga y dispersión de la contaminación. Precisamente la fuga que presentan las fuentes de radio siempre ha sido uno de los grandes problemas para su manipulación. A inicios de su uso se produjeron explosiones y asimismo se reportaron rupturas explosivas de este tipo de fuentes. Todas estas características han llevado a muchos países a retirarlas de uso, en forma definitiva o gradual. Una de las actividades que más utiliza fuentes de radio-226 son las aplicaciones médicas en braquiterapia. Muchos países han prohibido su empleo, y en otros casos, generalmente en los países en vías de desarrollo, se han establecido políticas para realizar su retiro gradual, en un período que varía de 3 a 5 años.

2. Metodología

Este consiste en la ubicación de las fuentes de ^{226}Ra en cápsulas de acero inoxidable, cerradas herméticamente. Las cápsulas son colocadas en contenedores de plomo, los que a su vez se sellan herméticamente soldándose la tapa. Estos contenedores son introducidos en cilindros de acero al carbono.

La metodología empleada considera varias etapas:

Preparación de los puestos de trabajo

Las tareas directamente relacionadas con la manipulación de las agujas de ^{226}Ra se realizan en mesadas de trabajo que se ubican dentro de una zona controlada. El ambiente cuenta con un sistema de ventilación que

permite la renovación del aire en forma permanente. A fin de realizar las operaciones en tiempos adecuados, se hizo previamente una simulación de todas las operaciones en frío.

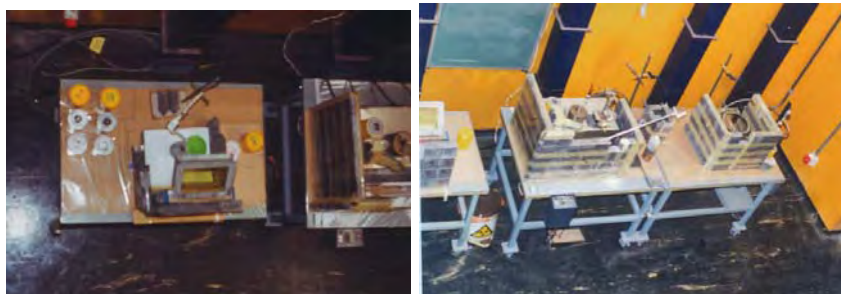


Figura 1. Preparación de mesadas para manipulación de fuentes radiactivas.

Preparación del tanque de 200 litros

El almacenamiento de las fuentes se realiza dentro de un tanque de acero al carbono de 200 litros. La superficie exterior e interior del tanque se pintan con pintura epóxica para una mayor protección contra la corrosión. En el interior del tanque se construye un encamisado de hormigón de 5cm de espesor que también servirá como blindaje. El encamisado de hormigón se refuerza con fierros de construcción para darle el reforzamiento y estabilidad requerida.

La manipulación de las fuentes de Radio se realiza con una pinza de laboratorio de 15 cm de largo. El agarre de la punta de la pinza es pequeño y seguro y se ajusta a las dimensiones de las fuentes.

Las cápsulas de acero inoxidable fueron fabricadas de forma tal que presenten hermeticidad. Cada una de ellas será identificada con el objetivo de poder conocer su contenido. Las cápsulas se cierran herméticamente por medio de soldadura. Para comprobar la hermeticidad del cierre se aplica el procedimiento descrito en la norma ISO 9978. (Figura 2)

Introducción de las fuentes dentro de las cápsulas de acero inoxidable



Figura 2. Cápsulas y blindaje para almacenamiento de fuentes de Ra-226

Definición de la cantidad de Radio a acondicionar por cápsula

La actividad máxima de Radio a acondicionar en una cápsula, se calcula teniendo en cuenta que el total de fuentes que se almacenan en un tanque de 200 litros, debe ser tal, que la masa de Radio no exceda los 500mg para cumplir con los niveles de actividad para ^{226}Ra que se exigen en el Reglamento de Transporte del OIEA [2] para un bulto tipo A y garantizar que la tasa de dosis en la

superficie del bulto no exceda los 2 mSv/h. Para estimar el valor de la actividad contenida en la cápsula, se empleó la expresión que indica la dependencia de la tasa de dosis gamma de la actividad de la fuente y del inverso del cuadrado de la distancia.

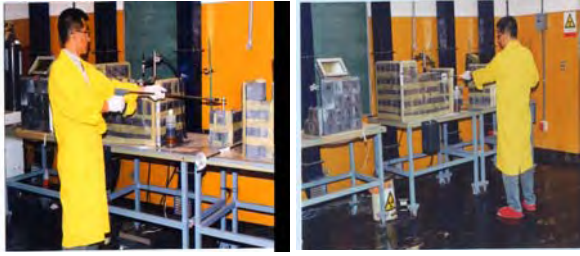


Figura 3. Operación con fuentes de radio-226.

Tratamiento posterior de las cápsulas selladas

Una vez garantizada la hermeticidad de la cápsula ésta se coloca dentro del contenedor de plomo que a su vez es sellado con una tapa de plomo y asegurado con tuercas. Posteriormente, este contenedor se coloca dentro de un cilindro de acero inoxidable utilizando un monorriel eléctrico, lo cual permite disminuir la dosis al personal que participa en estas labores.



Figura 4. Transporte y colocación en cilindros de 200 litros.

Medidas de Protección Radiológica

Algunas medidas de protección radiológica adoptadas fueron el blindaje en las zonas de trabajo y el empleo de pinzas y medios de izaje para la manipulación de fuentes y contenedores. Las operaciones se realizaron en una zona controlada que contaba con sistema de ventilación. El piso fue recubierto en su totalidad con un material de plástico a fin de facilitar la remoción de algún tipo de contaminación.

Como medios individuales de protección se utilizaron batas y overoles de mangas largas y cubrecalzados. Las operaciones de manipulación, tanto de fuentes como de contenedores se realizaron con guantes desechables y de goma respectivamente. Durante el trabajo se utilizaron mascarillas para la retención de polvo y como protección de las vías respiratorias.

Fueron elaborados procedimientos detallados para todas las operaciones, así como conocimientos para enfrentar la posible contaminación. Se aplicaron las instrucciones de Protección Radiológica para el trabajo en la zona controlada y el Manual de Protección Radiológica existente. Antes de realizar los trabajos con las fuentes radiactivas se realizaron pruebas en frío, para lo cual se hizo una simulación de todas las operaciones. Para el control radiológico se utilizaron equipos: monitores de contaminación superficial y de tasa de dosis. Las mediciones indirectas de contaminación superficial realizando frotis se evaluaron utilizando un sistema de espectrometría gamma con detector de yoduro de sodio.

3. Resultados

El acondicionamiento resultó satisfactorio y de acuerdo al procedimiento previamente establecido. Todas las operaciones fueron registradas en formatos identificando los resultados de las operaciones parciales que se realizaron. Un aspecto medular fue la prueba de hermeticidad de las cápsulas selladas las cuales resultaron 100 % efectivas, ya que no se detectó ninguna fuga. El contenedor de 200 litros que contiene el contenedor blindado de plomo, fue colocado en el almacén central de la planta de gestión de residuos radiactivos. Los datos sobre la cantidad de agujas introducidas en las cápsulas de acero inoxidable así como las tasas de dosis a 1 m y la identificación y ubicación de la cápsula en el cilindro, se indican en la Tabla 2. El trabajo se logró ejecutar cumpliendo la meta trazada.

Tabla 2. Inventario de fuentes de Ra-226 acondicionada.

Número de Cilindro	Número de Cápsula	Posición de la Cápsula	Actividad		Usuario
			mCi	GBq	
PR1	1	I	49.25	.1,82	HDAC
	2	II	51.28	1,90	
	3	III	52.48	1,94	HAAA
	4	IV	53.50	1,98	
	5	V	28.91	1,07	HG
ACTIVIDAD TOTAL			235.44	8,71	

HDAC = Hospital Daniel Alcides Carrión / HAAA = Hospital Almanzor Aguinaga Asenjo / HG = Hospital Goyoneche

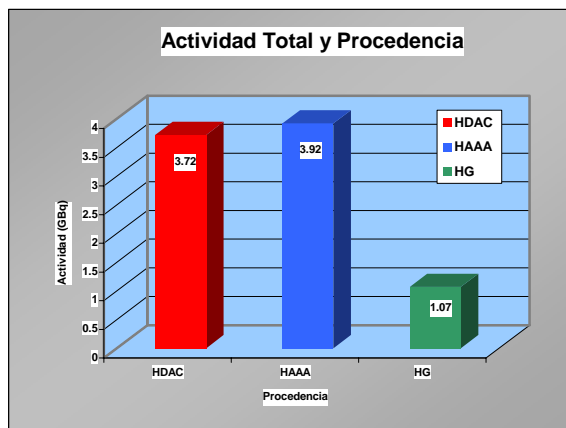


Figura 5. Actividad total de fuentes de Ra-226 y su procedencia.

4. Conclusiones

Se logró acondicionar en forma segura las fuentes de radio en desuso que pertenecieron al Hospital Daniel Alcides Carrión (HDAC), Almanzor Aguinaga Azenjo (HAAA) y del Hospital Goyoneche de Arequipa (HG). Se logró acondicionar un total de 8,71 GBq (235,4 mCi) de radio 226.

Las pruebas de hermeticidad para las cinco cápsulas utilizadas resultaron negativas lo

cual valida el trabajo realizado en forma integrada.

Se cuenta con un equipo que ha ganado la suficiente experiencia para desarrollar esta actividad, la misma que debe ser realizada con mucha precaución y cumpliendo rigurosamente las normas de seguridad radiológica.

5. Bibliografía

- [1] International Atomic Energy Agency, *Conditioning and Interim Storage of Spent Radium Sources*. TECDOC- 886, Vienna 1996.
- [2] Organismo Internacional de Energía Atómica, *Transporte Seguro de Materiales Radiactivos*. Colección de Normas de Seguridad TS-R-1 (ST-1 Revisada), Viena 2002.
- [3] International Standard Organization, *Radiation Protection Sealed Radioactive Sources- Leakage Test Methods*. ISO Standard 9978, Geneva 1992.

Modelamiento matemático de la adsorción del Cesio-137 sobre ferrocianuro de níquel ($\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)

César Pérez¹ cesar_vipega@hotmail.com, Genaro Rodríguez² grodriguez@ipen.gob.pe

¹ Facultad de Ingeniería Química y Textil, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima 25, Perú

² Instituto Peruano de Energía Nuclear, Lima 41, Perú.

Resumen

Debido a que el Cesio-137 puede coprecipitar con el Ferrocianuro de Níquel por adsorción sobre la superficie de este último, nos planteamos obtener una correlación entre la cantidad de Cs-137 adsorbido por unidad de masa del precipitado y la cantidad de Cs-137 en solución por unidad de masa de solvente (H_2O). En vista de que el proceso de adsorción es dependiente de las condiciones de pH y de la cantidad del portador por unidad de masa de solvente, es necesario en primer lugar, determinar las condiciones óptimas de estos 2 parámetros que permitan obtener factores de descontaminación apropiados para el proceso en la planta de tratamiento químico de residuos líquidos radiactivos.

Abstract

Because Cesio-137 can precipitate with Nickel Ferrocyanide by adsorption on the surface of this, we considered to obtain a correlation between the amount of Cs-137 adsorbed by unit of mass of precipitated and the amount of Cs-137 in solution by unit of mass of solvent (H_2O). In view of which the adsorption process is employee of the conditions of pH and the amount of the carrier by unit of mass of reliable, it is necessary in the first place, to determine the optimal conditions of these 2 parameters that allow to obtain appropriate factors of decontamination for the process in the plant of chemical treatment of radioactive liquid waste.

1. Introducción

Los residuos radioactivos de baja e intermedia actividad son generados en la producción de los radioisótopos y por el uso de material radioactivo en las diversas aplicaciones en la industria, medicina, agricultura e investigación. Los residuos radiactivos, requieren un sistema de gestión. Una de sus etapas es el tratamiento de los líquidos generados.

En la Planta de Gestión de Residuos Radioactivos (PGR) del Centro Nuclear RACSO, se han realizado técnicas de precipitación química para el tratamiento adecuado de los efluentes líquidos contaminados procedentes del reactor RP-10 y de la Planta de Producción de Radioisótopos (PPR). Estas técnicas se orientan a:

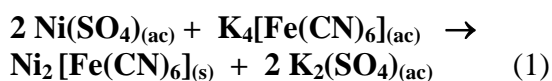
- Predecir el comportamiento del equilibrio sólido - líquido producido entre el agua y el precipitado de Ferrocianuro de Níquel a efectos de lograr que el Cesio 137 - considerado como elemento de riesgo sanitario por la OIEA - pueda ser separado de los efluentes líquidos radiactivos. De este modo se obtendrá una expresión matemática

que relacione la cantidad de Cesio 137, adsorbido por unidad de masa de Ferrocianuro de Níquel (sólido), con la cantidad de Cesio 137 en solución por unidad de masa de agua (disolvente).

- La obtención de esta correlación matemática nos permitirá optimizar las condiciones de tiempo de operación, conservando los parámetros adecuados que demanda la técnica y con ello mejorar la seguridad radiológica operacional. La base de datos para la obtención del modelo se apoya en el trabajo experimental de M.M Rhaman [2].

2. Metodología Experimental

El proceso de separación del Cesio 137 de los efluentes líquidos esta basado en la coprecipitación de este último con el Ferrocianuro de Níquel, el cual es producido por medio de la reacción.



La reacción anterior es del tipo de doble desplazamiento o metátesis, es decir la reacción entre dos compuestos que intercambian sus elementos para formar compuestos químicamente análogos al anterior. De los componentes que participan en la reacción podemos aprovechar las siguientes propiedades

- Debido a que los sulfatos de elementos tales como el Ba, Sr, Pb son prácticamente insolubles en agua, y la mayoría de las demás sulfatos son solubles como el sulfato de potasio.
- Además como los ferrocianuros de metales alcalinos y alcalinos térreos; debido a su bajo producto de solubilidad, son solubles en agua; los complejos como el ferrocianuro de Níquel (metal de transición) son insolubles en agua y se obtiene como precipitado.

El precipitado de níquel es aprovechado para la adsorción del elemento radioactivo. La adsorción del Cesio radioactivo (que se alimenta con el portador químico cloruro de cesio), se produce porque los iones $Ni^{2+}_{(aq)}$ y $[Fe(CN)_6]^{4-}$ dispuestos sobre la superficie del precipitado, generan fuerzas de atracción que permite atraer también a los iones Cesio en su superficie incluyendo los Cs-137.

Los iones están unidos a las partículas vecinas en todas las direcciones de modo que las fuerzas que actúan entre ellas se compensan recíprocamente, mientras que en el caso de las partículas de la capa superficial se amplía la recepción de iones. Por esto, en la superficie se crea un campo de fuerzas libres y las partículas pueden atraer iones de la solución.

La correlación matemática que se va utilizar es la isoterma de Freundlich, la cual en el rango pequeño de concentraciones de soluto [1], y en particular de soluciones diluidas es muy apropiada, su forma es:

$$Y = m * X^n \quad (2)$$

donde m y n son constantes empíricas que se obtienen mediante ajuste por mínimos cuadrados de los datos experimentales, X es la cantidad de masa adsorbida por unidad de masa de sólido e Y es la cantidad de soluto en solución por unidad de masa de disolvente.

La forma de la ecuación indica que si se gráfica Y vs X en coordenadas logarítmicas se obtendrá una línea recta de pendiente n e intersección $\log(m)$.

Debido a que la cantidad de Cs-137 es muy pequeña en el líquido radioactivo, se usa el portador CsCl, para tener una idea de la masa de la masa Cs-137, en una actividad de 1 KBq, se tiene 3.1053 E-27 mg.

La coprecipitación fue realizada a diferentes valores de pH en donde la relación molar de Ni^{2+} y $[Fe(CN)_6]^{4-}$ fue de 1.5 : 1, teniendo al CsCl como sustancia portadora a la concentración de 10^{-3} M. La adición de sustancias fue realizada bajo rápida agitación. Después de 1 minuto de mezclado, la velocidad fue reducida y se dejó sedimentar por 24 h, luego la solución sobrenadante fue separada por filtración y la cantidad de Cesio 137 fue determinada mediante espectrometría gamma [3]. Los factores de descontaminación (DF) se definen como

$$DF = \frac{A_o}{A_f} \quad (3)$$

donde:

- Ao = Actividad Inicial.
- Af = Actividad Final.

Materiales:

Se utilizó un sistema de espectrometría gamma de cristal NaI(Tl), un monitor de radiación gamma e instrumental de laboratorio.

3. Resultados y Discusión

Tabla 1. Efecto del pH.

Vol. de CsCl 10^{-3} Molar (ml)	pH	Vol. de $K_4[Fe(CN)_6]$ 0.5 Molar (ml)	Vol. de $NiSO_4$ 0.5 Molar (ml)	DF
10	2	1	1	220
10	4	1	1	98
10	6	1	1	347
10	8	1	1	497
10	9	1	1	618
10	10	1	1	654
10	11	1	1	598
10	12	1	1	93

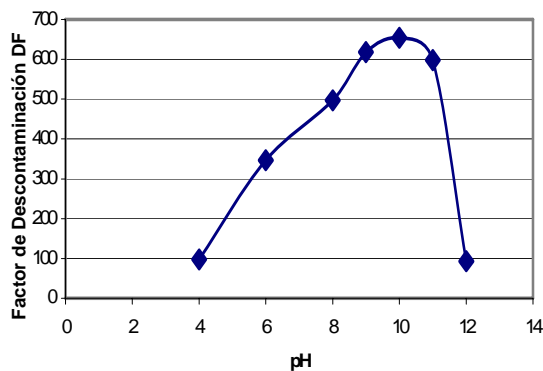


Figura 1. Factor de descontaminación como función del pH.

De este gráfico puede apreciarse que hay un valor óptimo de DF y este se obtiene a pH 10. También nos indica que el rango para poder obtener DF cercanos al óptimo es 9 – 11 y además que si superamos el límite superior el valor de DF cae abruptamente. Lo que se desprende que en la automatización del proceso de precipitación química el control de pH, adquiere una importancia vital para los resultados óptimos.

Tabla 2. Efecto de la cantidad de CsCl.

Vol de CsCl 10 ⁻³ Molar (ml)	Vol. de K ₄ [Fe(CN) ₆] 0,5 Molar (ml)	Vol. de NiSO ₄ 0,75 Molar (ml)	DF
2	1	1	45
4	1	1	80
6	1	1	130
8	1	1	180
10	1	1	296
12	1	1	293

KBq Cs-137 adsorbido /
KBq Cs-137 solución

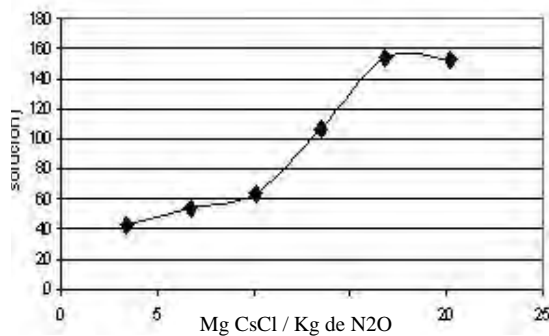


Figura 2. Efecto de la cantidad de CsCl por unidad de masa de solvente (H₂O).

Este gráfico se obtuvo trabajando a pH 10, valor al cual se obtienen valores óptimos de descontaminación, del gráfico se aprecia que hay un óptimo en la relación masa adsorbida de Cesio 137 por unidad de masa en solución de Cesio- 137 y este valor se obtiene para 17 mg CsCl por Kg de H₂O; ante lo cual se observa que el proceso se debe llevar cerca de este valor pues de lo contrario la cantidad adsorbida va a ver desfavorecida respecto a la cantidad en solución del elemento radioactivo.

Tabla 3. Efecto del K₄[Fe(CN)₆].

Vol. de CsCl 10 ⁻³ Molar (ml)	Vol. De K ₄ [Fe(CN) ₆] 0.5 Molar μL	Vol. de NiSO ₄ 0.5 Molar (ml)	DF
10	10	1	60
10	50	1	95
10	100	1	140
10	500	1	160
10	1 000	1	280
10	2 000	1	275

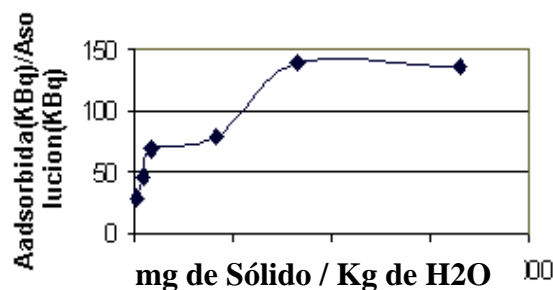


Figura 3. Efecto del K₄[Fe(CN)₆]

En la figura 3 podemos apreciar que existe un máximo de la relación cantidad adsorbida por unidad de cantidad en solución; este se alcanza cuando la relación de la masa del sólido (mg) respecto a la cantidad de H₂O (Kg) es 1 640. Sin embargo, cuando este último valor excede la cantidad adsorbida de Cesio-137, respecto a la que está en solución presenta una pequeña disminución; cabe mencionar que el valor máximo de la variable dependiente se obtiene cuando el Ni(SO₄) actúa como reactivo limitante para formar el sólido y además cuando se mantiene esta condición se presenta la disminución en la separación del Cesio 137 de la fase líquida.

Tabla 4. Efecto de Ni(SO₄).

Vol. de CsCl 10 ⁻³ Molar (ml)	Vol. de K ₄ [Fe(CN) ₆] 0.5 Molar (ml)	Vol. De NiSO ₄ 0.5 M (μL)	DF
10	1	10	45
10	1	50	80
10	1	100	130
10	1	500	180
10	1	1000	296
10	1	2000	293

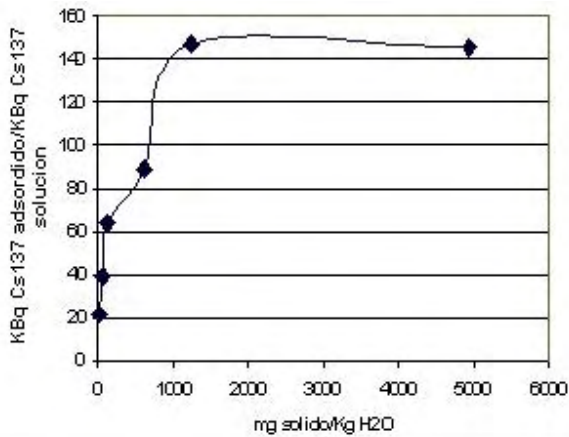


Figura 4. Efecto del Ni(SO₄).

En la figura 4 -al igual que en las anteriores- también se presenta un óptimo en la separación del Cesio 137 del efluente líquido por parte del sólido formado. Hay que notar que la disminución se presenta cuando el Ni(SO₄) deja de ser el reactivo limitante en la reacción de formación del sólido; por ello es que realizaremos el ajuste de datos por mínimos cuadrados tomando en cuenta solo los primeros 5 puntos y el último lo tomaremos como límite superior para saber hasta que valor es adecuada nuestra correlación.

- **Modelamiento matemático.** La expresión (1), se representa:

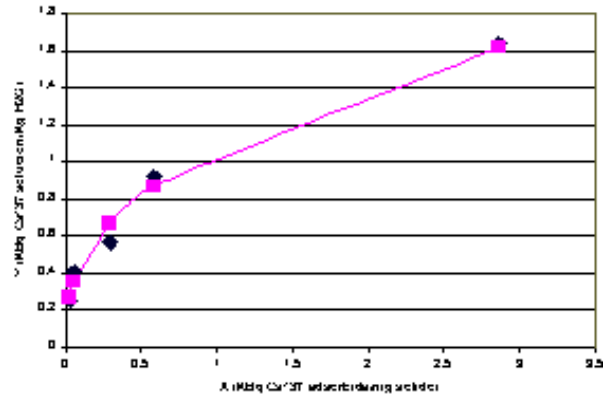
$$X = \text{KBq Cs } 137/\text{Kg H}_2\text{O}$$

$$Y = \text{KBq Cs } 137/\text{mg sólido}$$

Da el siguiente ajuste:

$$Y = 1.0729 * X^{0.3933}$$

(Con un factor de correlación R² = 0,97)



- ◆ Datos Experimentales
- Isoterma de Freundlich

4. Conclusiones

- La correlación obtenida R² = 0.97 indica que el modelo representa bien los datos experimentales.
- Esta correlación solo podrá ser utilizada cuando se trabaja a pH 10 y bajo una relación de masa de CsCl (mg) por masa de agua (Kg) de 16.8.
- El Ni(SO₄) se debe mantener como reactivo limitante en la reacción de formación del sólido.

5. Bibliografía

- [1] Robert E. Treybal. *Operaciones de Transferencia de Masa*. Editorial McGraw-Hill, 2^{da} Edición. p. 641–643.
- [2] M.M. Rahman. *Development of improved liquid radioactive effluents treatment by precipitation and ion exchange and the related analytical control system*. Final Report of Co-ordinated Research Programme, International Atomic Energy Agency, Viena (1991-1996). p. 129-134.
- [3] International Atomic Energy Agency. *Chemical Precipitation Processes for the treatment of Aqueous Radioactive Waste*. Technical Reports Series N° 337, Viena (1992). p. 47-91.

Dosimetría en el irradiador de Cs-137 perteneciente a SENASA (Piura-Perú)

Marco Linares¹ mlinares@ipen.gob.pe, Paula Huamanlazo¹ phuamanlazo@ipen.gob.pe,
Johnny Vargas¹ jvargas@ipen.gob.pe, Mónica Vivanco¹ monivimo@hotmail.com

¹ Dirección General Seguridad Radiológica – IPEN / Lima, Perú

Resumen

El Servicio de Sanidad Agraria del Perú (SENASA) cuenta con 03 equipos de irradiación autoblinados (Tipo I) y un equipo Gammabeam (Tipo II). En la ciudad de Piura (Perú) se encuentran emplazados 02 equipos autoblinados; uno de ellos, posee una fuente de Co-60 y el otro Cs-137. El irradiador de Cs-137 no contaba con datos oficiales actualizados de la tasa de dosis, por lo que fue necesario determinar la tasa de dosis experimental en aire en la parte central de la cámara y, posteriormente, compararla con una dosimetría anterior realizada por el IPEN en el año 1992. La principal aplicación del equipo es la irradiación de pupas de mosca de fruta, de la variedad *ceratitis capitata*. Fue necesario realizar la dosimetría con este producto como material de trabajo. De acuerdo a las pruebas experimentales, se obtuvieron los siguientes resultados (al 14-08-2005): la tasa de dosis en aire en el irradiador fue de 1.07943 kGy/h y su desviación comparada con la dosis teórica realizada el 31 de marzo de 1992 es de 5.44%. Cuando se trabaja con el factor de la ASTM la desviación es del 4.77262% y la tasa de dosis obtenida es de 1.1304 kGy/h lo que nos demuestra la reproducibilidad del sistema. La tasa de dosis mínima en pupas de mosca con un peso de 631g de pupas de mosca fue de 0.71085 kGy/h y la tasa de dosis máxima es 0.98354 kGy/h, siendo la uniformidad de dosis encontrada de 1.38357.

1. Objetivo

Los principales objetivos del presente trabajo fueron: la determinación de la tasa de dosis en aire (kGy/h) del irradiador horizontal de Cs-137, Modelo Tipo I; la determinación de la tasa de dosis mínima y máxima en el producto que se procesa, en el caso específico de este trabajo fueron las pupas de mosca (*ceratitis capitata*) y la determinación de la uniformidad de dosis (Dmax/Dmin).

2. Introducción

La dosimetría está basado en la Norma Técnica ASTM E1026-04 "Standard Practice for Using the Fricke Reference Standard Dosimetry System". Este irradiador TIPO I posee fuentes de Cs-137, que se encuentran en un blindaje de plomo, colocadas en un anillo alrededor de un eje cilíndrico por donde se desplaza la cámara de irradiación. Un sistema mecánico permite el ingreso de la misma hasta la posición donde se encuentra el anillo que contiene los lapiceros de Cs-137. El tiempo de ingreso y salida a la posición de irradiación de la cámara es de 3.5 segundos. El ingreso a su posición de irradiación se realiza en forma horizontal.

Para controlar el tiempo de permanencia de la cámara de irradiación se cuenta con un cronómetro digital ó "timer" el cual puede controlar el tiempo en segundos (00.00.00); el máximo valor que se puede cronometrar es de 999 segundos. Si el tiempo programado

llega su ciclo final, la cámara de irradiación sale a su posición de carga.

El único dato experimental con el que se contaba de este irradiador fue el de una dosimetría que se realizó el 31 de marzo 1992, la tasa de dosis en aire hallada fue de 1.5525 kGy/h. La Forma de la cámara de irradiación es un pentaedro (Figura 1), dentro del cual se coloca un contenedor cilíndrico de 16 cm de diámetro y 20 cm de largo de acero inoxidable.

3. Procedimiento Experimental - Materiales y Métodos

Antes de realizar las pruebas de dosimetría en un producto determinado, se realizó una dosimetría en aire. En esta operación se toma un punto referencial de la cámara de irradiación, generalmente es el centro, donde se colocan tres dosímetros distribuidas simétricamente en el centro del mismo (Figura 2), las irradiaciones se realizaron en cinco tiempos diferentes. Debido a la configuración de ingreso del contenedor en forma horizontal a la posición de irradiación, se procedió a irradiar los dosímetros en forma perpendicular a la cámara como se muestra en la Figura. 2.

Para la dosimetría Fricke en el producto (pupas de mosca) se procedió a irradiar los dosímetros con las pupas, a cinco tiempos diferentes, la ubicación de los dosímetros en diferentes posiciones con el producto,

depende de donde se encuentra la dosis máxima y mínima ó de la curva isodósica del equipo de irradiación (Figura N°4). Después de la irradiación las ampulas con la solución dosimétrica, son analizadas espectrográficamente, se lee la absorbancia de la solución irradiada a 303 nm. Las condiciones de medición deben ser a temperatura constante.

3.1 Dosimetría en el equipo Gammacell 220

Esta prueba se realizó en el Instituto Peruano de Energía Nuclear – IPEN, con el objetivo de verificar si la solución Fricke preparada

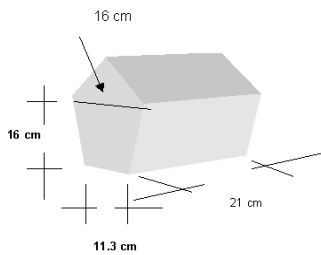


Figura N° 1

Forma de la Cámara de Irradiación

era estable, para lograr esto se irradió un número determinado de dosímetros, en el equipo de irradiación Gammacell-220, los diferentes tiempos de irradiación fueron de: 15; 25, 35; 45 y 55 segundos; por cada tiempo de irradiación se emplearon 03 dosímetros, manteniéndose la posición de los mismos en el centro de la cámara; los resultados obtenidos se graficaron y se obtuvo una regresión lineal (Tabla N°1). La tasa de dosis es la pendiente de esta curva, luego se comparó este resultado con los valores teórico-experimentales del fabricante del Gammacell 220. La desviación debe ser menor al 3%.

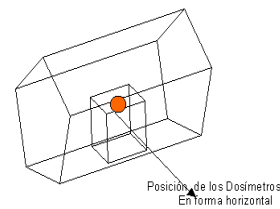


Figura N° 2
Ubicación de los dosímetros en la cámara de irradiación

3.2 Determinaciones experimentales en el equipo de irradiación de Cs-137

De acuerdo a los objetivos trazados, las principales determinaciones que se realizaron fueron: tasa de dosis en aire y dosimetría en

el producto (pupas de mosca), para la determinación de la dosis mínima y máxima, así como la ubicación de los mismos, dentro de la cámara de irradiación.

Calculo de la tasa de dosis en aire

T A B L A N ° 1

TIEMPO (s)	POSICION	ABSORBANCIA	DOSIS CORREGIDA [kGy]	DOSIS PROMEDIO [kGy]
15	1	0.289	0.36338	0.34870
	2	0.290	0.32297	
	3	0.287	0.35975	
	4	0.429	0.53691	
25	5	0.425	0.43814	0.50427
	6	0.431	0.53775	
	7	0.570	0.71008	
35	8	0.576	0.55240	0.66135
	9	0.581	0.72156	
	10	0.721	0.89406	
45	11	0.716	0.64154	0.81021
	12	0.724	0.89503	
	13	0.860	1.06153	
55	14	0.849	0.71342	0.94606
	15	0.864	1.06322	

TEMP. IRRADIACION:	23	FACTORES	FACTOR PARA Dw	Dosis Agua Dw
TEMP. MEDICION:	21	0.27603	1.004	0.277134326
TEMP. AMBIENTE:	20.0	0.27800		

$a = 0.02097344$
 $b = 14.6633676$ Taza de dosis = 14.66336763 kGy/h +/- 0.30844
 $S_b = 0.096918$ Dosis Nordion = 14.73626254 kGy/h
 $S_a = 0.00101627$ % ERROR Nordion = 0.494663471
 $R2 = 0.99986896$

T A B L A N° 2

DOSIMETRIA FRICKE EN AIRE EN EQUIPO IRRADIACION Cs-137 - PIURA

FECHA : 14/8/05
 PRODUCTO: SENASA FACTOR -ASTM 0.278
 Temp. Irrad. °C : 20 FACTOR-IPEN 0.27603
 Temp. Medic. °C : 23 ABSOR. BLANCO : 0.2076

TIEMPO (s/min)	POSICION	ABSORBANCIA DOSIMETRO	?ABSORB.	DOSIS [kGy]	DOSIS CORREGIDA [kGy]	DOSIS PROMEDIO [kGy]
300	1	0.7158	0.3388	0.09353	0.09557	0.09557
	2	0.7158	0.3388	0.09353	0.09557	
	3	0.7158	0.3388	0.09353	0.09557	
450	1	1.0260	0.5456	0.15061	0.15390	0.15390
	2	1.0260	0.5456	0.15061	0.15390	
	3	1.0260	0.5456	0.15061	0.15390	
600	1	1.2312	0.6824	0.18837	0.19249	0.19249
	2	1.2312	0.6824	0.18837	0.19249	
	3	1.2312	0.6824	0.18837	0.19249	
750	1	1.4803	0.8485	0.23421	0.23933	0.23933
	2	1.4803	0.8485	0.23421	0.23933	
	3	1.4803	0.8485	0.23421	0.23933	
900	1	1.6846	0.9847	0.27179	0.27774	0.27774
	2	1.6846	0.9847	0.27179	0.27774	
	3	1.6846	0.9847	0.27179	0.27774	

TIEMPO [s]	Dosis Promedio	Constante	0.011899	TASA DOSIS AIRE	1.07943 kGy/h
300	0.09557	Error Estandar Y	0.006126	DOSIS TEORICA	1.14162 kGy/h
450	0.15390	R cuadrado	0.994465	% ERROR	5.44764
600	0.19249	Grados de Libertad	3.0		
750	0.23933	Coefficiente X	0.000300		
900	0.27774				

Dosimetría en producto

T A B L A N° 3

DOSIMETRIA FRICKE EN PRODUCTO

FECHA :14/08/2005 EMPRESA : SENASA PRODUCTO A TRATAR :PUPAS DE MOSCA IRRAD. Cs-137
 PESO DE LAS PUPAS (gr) : 631 gr TEMP. IRRADIACION: 20 FACTORES FACTOR PARA Dw
 DENSIDAD Aparente(gr/ml) : 0.272 TEMP. MEDICION: 24 1.004
 Longitud de Onda : 303 nm TEMP. AMBIENTE: 19.0 FACTOR IPEN 0.27603
 ABSORBANCIA BLANCO: 0.2076 FACTOR ASTM 0.278

TIEMPO (s)	POSICION	ABSORB.	/A = Ai - A0	DOSIS [kGy]	DOSIS CORREGIDA [kGy]	DOSIS PROMEDIO [kGy]	DOSIS PROM.GRAL. [kGy]
300	1	0.5917	0.3842	0.10604	0.10759	Dmax: 0.14208	0.12484
	2	0.5917	0.3842	0.10604	0.10759		
	3	0.7149	0.5073	0.14002	0.14208		
	4	0.7149	0.5073	0.14002	0.14208	Dmin: 0.10759	
	5	0.7149	0.5073	0.14002	0.14208		
450	1	1.0785	0.8709	0.24040	0.24392	Dmax: 0.17309	0.15344
	2	0.6853	0.4777	0.13186	0.13379		
	3	0.7554	0.5478	0.15122	0.15344		
	4	0.8256	0.6180	0.17058	0.17309	Dmin: 0.13379	
	5	0.6853	0.4777	0.13186	0.13379		
600	1	0.7750	0.5674	0.15662	0.15892	Dmax: 0.23537	0.19714
	2	0.9754	0.7678	0.21195	0.21505		
	3	1.0480	0.8404	0.23197	0.23537		
	4	0.9163	0.7087	0.19561	0.19848	Dmin: 0.15892	
	5	0.8590	0.6514	0.17981	0.18244		
750	1	0.8704	0.6629	0.18297	0.18565	Dmax: 0.24392	0.21479
	2	1.0823	0.8747	0.24145	0.24499		
	3	1.0236	0.8160	0.22525	0.22855		
	4	1.0031	0.7955	0.21959	0.22281	Dmin: 0.18565	
	5	1.0785	0.8709	0.24040	0.24392		
900	1	1.0279	0.8203	0.22644	0.22976	Dmax: 0.31155	0.27065
	2	1.0279	0.8203	0.22644	0.22976		
	3	1.3200	1.1124	0.30705	0.31155		
	4	1.3200	1.1124	0.30705	0.31155	Dmin: 0.22976	
	5	1.3200	1.1124	0.30705	0.31155		

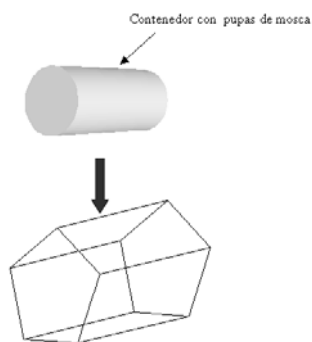
Tiempo [s]	Dosis Min.	Dosis Max.
300	0.10759	0.14208
450	0.13379	0.17309
750	0.18565	0.24392
900	0.22976	0.31155

DOSIS MINIMA (4 puntos)		DOSIS MAXIMA (4 puntos)	
Constante	0.045724	Constante	0.053743
Error Estandar Y	0.007557	Error Estandar Y	0.014363
R cuadrado	0.987148	R cuadrado	0.976020
Grados de Libertad	4	Grados de Libertad	4
Coefficiente X	0.000197	Coefficiente X	0.0002732

VALOR DOSIS MINIMA	0.7108 kGy/h
VALOR DE DOSIS MAXIMA	0.9835 kGy/h
UNIFORMIDAD DE DOSIS	1.38357

4. Discusión de Resultados

Como se describió anteriormente, el proceso de irradiación (en el equipo Gammacell 220 del IPEN) se realiza para determinar si la solución dosimétrica se encuentra bajo los parámetros normales de concentración. Se debe obtener una variación con respecto a la tasa de dosis sugerida por el fabricante de menos del 3%. Según la dosimetría Fricke realizada por los fabricantes del equipo de irradiación, la tasa de dosis en el centro de la cámara de irradiación con el contenedor vacío fue de 14.7362 kGy/h (12-08-2005). Los resultados experimentales determinan una tasa de dosis 14.6633 kGy/h, con un porcentaje de desviación o error de 0.49466% según el Factor experimental del IPEN (0.27603) y de 1.29502% si aplicamos el

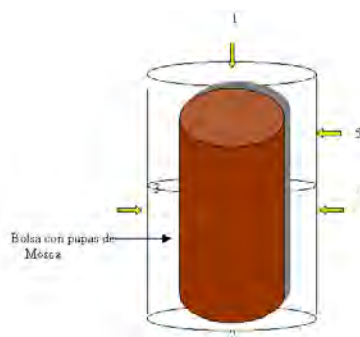


Forma de Ingreso del contenedor en la cámara de Irradiación
FIGURA N° 3

Factor Numérico de la ASTM (0.278). El coeficiente de correlación es de 0.9998689, lo cual demuestra la reproducibilidad del sistema.

Dosis en tránsito: Debido a los tiempos largos de irradiación, no se considera en este caso importante los cálculos de la dosis en tránsito.

Dosimetría en pupas de mosca: Mediante esta prueba se determina la ubicación de la Dosis Máxima y Dosis Mínima en el contenedor de irradiación, según los resultados obtenidos y presentados en la Tabla N° 3, la dosis máxima se encuentra en la posición N° 3 y la dosis mínima en la posición N° 1.



Posición de los Dosímetros en el Contenedor de Irradiación con Producto
FIGURA N° 4

5. Conclusiones

El equipo de irradiación de Cesio-137 de la ciudad de Piura emplazado en un ambiente con aire acondicionado, favorece las condiciones de irradiación en lo que respecta a la temperatura (20°C en promedio).

Los valores experimentales obtenidos el 14 de agosto del 2005 lo podemos resumir en:

- La tasa de dosis en aire en el irradiador es de 1.079566 kGy/h y su desviación comparada con la dosis teórica (realizada el 31-03-1992) es de 5.447361%. Cuando se trabaja con el factor de la ASTM la desviación es del 4.77262% y la tasa de dosis obtenida es de 1.1304 kGy/h lo que nos indica la reproducibilidad del sistema.
- La tasa de dosis mínima en pupas de mosca (14-08-2005) con un peso de 631g es 0.71085 kGy/h y la tasa de dosis máxima es 0.98354 kGy/h, siendo la uniformidad de dosis de 1.38357. Este valor alto de la uniformidad puede deberse al tipo de contenedor que se utiliza, que es de acero inoxidable y no de aluminio, como es el caso en otra clase de irradiadores.

6. Referencias

1. Fricke, H., and Hart, E. J., "Chemical Dosimetry", Radiation Dosimetry, 2nd Edition, Vol 2, Academic Press. pp. 167-239, 1966.
2. ASTM Standard: E 1026-04 "Using the Fricke Reference Standard Dosimetry System".
3. ASTM Standard: E 1538-99 "Practice for use of the Ethanol-Chlorobenzene Dosimetry System".
4. ASTM Standard: E 1400-95^a "Standard Practice for Characterization and Performance of a High-Dose Radiation Dosimetry Calibration Laboratory".
5. International Organization for Standardization. "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement", 1993 ISBN 92-67-10188-9. Available from the International Organization for Standardization, 1 rue de Varembe, Case Postale 56, CH-1211, Geneva 20, Switzerland.
6. Manual del Gammacell 220.

Aspectos de protección radiológica en un irradiador autoblandado de productos en el C.N. “RACSO”

Marco Linares¹ mlinares@ipen.gob.pe, Jorge Condori¹ jcondori@ipen.gob.pe

¹ Dirección de Aplicaciones del Instituto Peruano de Energía Nuclear-IPEN

Resumen

Los equipos de irradiación de acuerdo a la forma de almacenamiento de la fuente y de la cámara de irradiación, se clasifican en: Tipo I, II, III y IV. El IPEN cuenta con un Gammacell 220 Excel, Tipo I (autoblandado) de última generación, con una actividad actual de 17 250 Ci. De acuerdo a las características del equipo, emplazado en las instalaciones del Centro Nuclear, fue necesario tener en cuenta los diferentes aspectos de protección radiológica y protección física para cumplir con las directrices impartidas por la Autoridad Nacional y obtener la Licencia de Operación y de Servicios. El presente documento enumera todas las consideraciones de seguridad radiológica aplicadas tanto para el emplazamiento como la seguridad del personal que labora con el equipo. Para realizar este trabajo se tomaron en cuenta: la dosimetría del personal, ensayos de radiactividad, informes de seguridad física y de seguridad radiológica. Asimismo, se realizaron pruebas de calibración del detector, mantenimiento, pruebas de monitoreo en el recinto de irradiación. Finalmente, se acondiciono mediante un convenio internacional equipos y dispositivos que mejoran el sistema de seguridad física.

1. Introducción

El IPEN cuenta con un irradiador Gammacell Excel 220, fabricado por la compañía MDS Nordion. El equipo posee una carga nominal de 17 250 Ci de Cobalto-60 (Febrero del 2006). Actualmente, este equipo esta dedicado exclusivamente al estudio y aplicaciones de la tecnología de irradiación de alimentos, que involucra verificaciones tecnológicas, irradiaciones y apoyo a otras entidades de investigación del Perú. Se presenta las consideraciones y aspectos de protección radiológica y física que se deben tomar en cuenta para la obtención de la licencia de operación para este equipo de irradiación autoblandado Tipo I.

2. Metodología aplicada a la protección radiológica

Dentro de las consideraciones y principios de seguridad radiológica aplicadas tanto para el emplazamiento como la seguridad del personal que labora con el equipo, se tomaron en cuenta los tres principios de la protección radiológica: justificación, optimización y limitación individual de dosis.

Bajo estos tres principios se tomaron las siguientes medidas:

2.1. Dosimetría personal de los trabajadores licenciados (2) y un supervisor de Seguridad Radiológica.

2.2. Informe del Ensayo de Radiactividad ó pruebas de hermeticidad de las fuentes

selladas del equipo de irradiación: con el resultado que los niveles de radiactividad se encuentran por debajo del límite establecido en la Norma ISO 9978.

2.3. Informe de seguridad de la instalación así como la descripción de los posibles casos de emergencia y respuesta de las mismas, a través de un plan de contingencia.

2.4. Programa de protección radiológica-equipo Auto blindado Gammacell 220 EXCEL. Las instrucciones de protección radiológica están sujetas a las disposiciones que garantizan un nivel de protección adecuado, para lo cual se cumple estrictamente el Reglamento de Protección Radiológica.

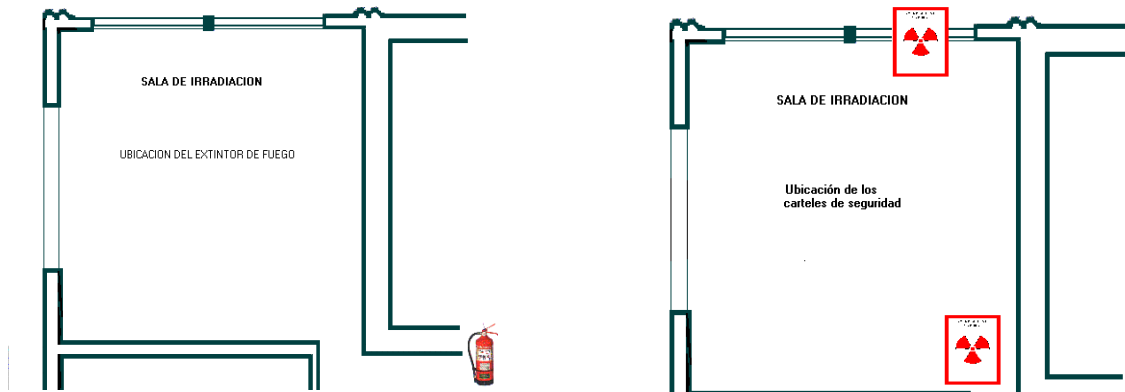
2.5. Plan de emergencias radiológicas, identificando los eventos posibles de ocurrencia. Asimismo, identificación de las personas a las cuales se les debe notificar en una situación de emergencia, acciones de respuesta, personal de respuesta, entidades de apoyo externo, ejercicios, etc.

- Los posibles eventos relevantes de las condiciones que se examinaron en este documento comprenden: problemas que se pueden presentar en el irradiador Gammacell 220, debido a la polimerización inducida, que pueda ocurrir por el uso indebido de un lubricante sobre el cilindro de irradiación, lo cual puede originar que este quede trabado; para evitar esta situación se deben hacer lavados periódicos con acetona. Otro problema que puede suceder es que la tapa del contenedor este mal colocada para el cierre en su posición de irradiación, esto

puede traer consigo que el cilindro de irradiación quede trabado. No se debe utilizar nunca la subida automática; se debe proceder en forma manual con la manivela. Se debe restringir la irradiación de productos corrosivos.

2.6. Protección física del irradiador: Las previsiones de seguridad física que se

tomaron en cuenta fueron: Tener un ambiente adecuado; señalización como área controlada y supervisada; así como de la actividad de la fuente en un lugar visible; uso de dosímetros personales los cuales deben ser monitoreados mensualmente y se debe contar con un extinguidor contra incendios.



3. Ensayos y pruebas realizadas

Para mantener los estándares de seguridad radiológica se realizaron las siguientes pruebas y se emitieron los siguientes documentos:

- a. Certificado de calibración del detector de radiación.
- b. Certificado de mantenimiento.
- c. Pruebas de monitoreo en sala de irradiación, en las posiciones de irradiación y espera.
- d. Reportes de dosis del personal licenciado.
- e. Todas las pruebas realizadas cumplen con los requisitos de la Autoridad Nacional, para equipos de irradiación auto blindados.
- f. La dosis de los trabajadores ocupacionalmente expuestos en el año 2004 y parte del 2005 no excedió el límite de 20 mSv de dosis efectiva de un año, siendo el mas alto de 0.60 mSv el 2005. De la misma forma, los niveles de radiactividad se encuentran por debajo del limite establecido en la Norma ISO 9978 (< 200 Bq).
- g. Reporte de fichas técnicas de los productos a irradiar y de los registros de operación.
- h. El apoyo del Departamento de Energía para la Administración Nacional de Seguridad Nuclear de USA, ha permitido el reforzamiento de la protección física de las instalaciones radiactivas relevantes, acondicionándose equipos y dispositivos que mejoran el sistema de Seguridad Física del entorno del ambiente donde se aloja el equipo de irradiación Gammacell Excel.

4. Conclusiones

- En todo sistema que implique el uso de equipos de irradiación con una actividad alta; es importante el mantener toda la documentación sobre los aspectos de seguridad radiológica. Esta documentación debe ser revisada como mínimo una vez al año.
- Cuando se cuenta con un equipo de irradiación de una alta tasa de dosis; es necesario el uso de dosímetros personales y de mano.
- El necesario realizar el monitoreo de áreas debido a que se cuenta con altos valores de tasas de dosis. Igualmente,

es imprescindible el uso de dosímetros fijos de áreas.

- Cumplir con los requisitos de la Autoridad Nacional, para equipos de irradiación auto blindados.
- La dosis del personal ocupacionalmente expuesto el 2005 no excedió el límite de 20 mSv de dosis efectiva de un año.
- Las pruebas de hermeticidad de fuentes selladas del equipo de irradiación se encuentran por debajo del límite establecido en la Norma ISO 9978 (< 200 Bq).
- Se mejoró los sistemas de seguridad física debido a la incorporación de nuevos equipamientos.

5. Referencias

- [1]. ASTM Standard: E 1026-04 *Using the Fricke Reference Standard Dosimetry System*.
- [2]. Documentación para la Renovación de la Licencia de Operación de un Irradiador Gamma Autoblindado. Licencia N° 2628.A5, Lima Septiembre del 2005.
- [3]. Informe de límites y condiciones de las observaciones y requerimientos de la Inspección realizada a las Instalaciones del irradiador Gammacell 220; Lima 2005.
- [4]. Manual de Procedimientos, Plan de Emergencias y Programa de Mantenimiento del Irradiador Gammacell 220 Excel; Lima 2004
- [6]. Manual del Gammacell 220.

Evaluación del estado radiológico del reactor nuclear RP-10: Período 1990 - 2005

Luis Zapata¹ lzapata@ipen.gob.pe, Fernando Ramos¹ framos@ipen.gob.pe,
Rolando Arrieta¹ rarieta@ipen.gob.pe, Mariano Vela¹ mvela@ipen.gob.pe

¹ Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, San Borja
Apartado postal 1687, Lima 41, Perú

Resumen

El objetivo del presente trabajo es evaluar los resultados de los controles radiológicos durante los años 1990 – 2005, llevados a cabo en el reactor nuclear RP-10 del Centro Nuclear RACSO. Estos controles y evaluación radiológica son de mucha utilidad para el personal de radioprotección de éste y de otros reactores, ya que permite comparar estas variables con respecto al tiempo. De los resultados obtenidos en el monitoreo y controles radiológicos, se concluye que en ningún caso se ha superado los límites permitidos por la Autoridad Reguladora Peruana.

Abstract

The objective of the present work is to evaluate the results of the radiation controls during 1990 - 2005, carried out in the RP-10 nuclear reactor of the RACSO Nuclear Center. These controls and radiological evaluation are of much utility for the radio personnel protection of this one and other reactors, since it allows to compare these variables with respect to the time. Of the results obtained in the monitoring and radiation controls, one concludes that in no case it has been reached the limits allowed by the Peruvian Regulating Authority.

1. Introducción

La aplicación de técnicas de prevención y limitación de riesgos que constituyen la base de la protección radiológica y de la seguridad nuclear permiten utilizar y aplicar las radiaciones en forma controlada con el mínimo riesgo que, por otra parte, se ha logrado sea inferior al de muchas otras actividades humanas.

Es importante destacar que las técnicas de prevención y de limitación de riesgos aplicadas a la tecnología nuclear, no sólo contemplan el marco laboral, sino que se extienden y aplican también para la protección del público, lo que la distingue de otros tipos de prevención del ámbito estrictamente laboral.

En este trabajo se resume la metodología empleada para la medición de los riesgos asociados a la utilización del RP-10 y está basado en un informe técnico presentado el año 1997, que evaluaba estos mismos parámetros hasta el año 1996 [1].

El RP-10 es un reactor térmico con una potencia de 10 MW, destinado a la investigación y la producción de radioisótopos, usa combustible tipo MTR con uranio enriquecido al 20% en su isótopo U-235. El tanque del reactor contiene agua

desmineralizada que cumple las funciones de moderador, refrigerante, y blindaje biológico. Cuenta con las siguientes facilidades de irradiación: cuatro conductos radiales, un conducto tangencial, una columna térmica y un sistema neumático de envío de muestras.

El sistema de monitoreo lo realiza el Grupo de Radioprotección del RP-10, cuyas actividades están basadas en los manuales, reglamentos y procedimientos de protección radiológica, así como por el plan de emergencia e informes de seguridad del RP-10 [3].

2. Materiales y Métodos

2.1 Sistema de Medición

El sistema de monitoreo del reactor permite el control radiológico del personal, el mantenimiento de las condiciones radiológicas seguras de las áreas controladas y supervisadas de la instalación y el control de las descargas de los efluentes al medio ambiente. Este sistema está compuesto por monitoreo personal y monitoreo de áreas, describe el procedimiento experimental y el equipamiento utilizado.

2.2 Monitoreo Personal

El control de la dosis a la radiación gamma y de neutrones se realizó mediante dosímetros de película (actualmente tipo In Light), cuya lectura se realiza cada mes [4], y por los dosímetros de lectura directa, del tipo lapicero o digital.

El control de la contaminación del personal se realiza mediante el monitoreo directo de la contaminación superficial, utilizando monitores fijos de pies y manos y monitores portátiles. La evaluación de la dosis por contaminación interna se realiza en forma indirecta mediante el muestreo ambiental, para lo cual se utiliza una bomba con filtro incorporado y luego se procede a la medición por espectrometría gamma. Sólo en casos especiales se procede a la medición de yodo en tiroides.

2.3 Monitoreo de Areas [5]

Los monitores, Geiger-Muller, instalados en las diversas zonas a controlar, permiten evaluar el campo de exposición zonal. Tres de ellos, ubicados en boca de tanque del reactor, cumplen también funciones de seguridad del reactor, por lo que están conectados a la lógica de seguridad del mismo. Los monitores de área, una vez alcanzado un nivel prefijado, en forma independiente dan una alarma visual y audible en el lugar donde están instalados, la misma que se repite en la sala de control y en la oficina de radio protección del reactor. El control con monitores portátiles también permite verificar el funcionamiento adecuado de los monitores fijos, además es un complemento cuando hay presencia de radiación reflejada o colimada de haces estrechos.

Para medir contaminación en ambientes de trabajo o para detectar contaminación superficial se emplea instrumentos portátiles; esto permite llevar a cabo un plan de monitoreo rutinario y realizar evaluaciones en caso de accidentes. Para el muestreo de gases y aerosoles se dispone de equipos portátiles dotados de bombas que hacen circular el aire en forma forzada, a través de filtros y cartuchos de carbón activado, los que luego son medidos por espectrometría gamma. En el caso de contaminación por gases nobles, estos son medidos directamente al pasar el aire contaminado por un recipiente y en

contacto con el detector, previo a la salida por chimenea.

3. Resultados

3.1 Concentración de Contaminantes en Agua [6]

La medición de contaminantes en el agua del circuito primario, se realiza durante los días en que el reactor está en operación; la toma de muestras de agua se hace por debajo del difusor. El tiempo de conteo es 5 minutos, con un tiempo de espera de 2 minutos.

La contaminación del agua se muestra en la figura 1. Aquí se puede apreciar que los contaminantes principales son en ^{24}Na , ^{28}Al , y ^{27}Mg que son productos de corrosión del aluminio; también se detecta la presencia de ^{24}Ar producto de la activación del argón contenido en el aire disuelto en el agua y en el tubo del sistema automático de envío de muestras.

En una oportunidad se detectó presencia de ^{131}I y ^{99}Mo en muestras de agua del circuito primario, verificándose luego que provenían de defectos del sellado hermético de algunas cápsulas con muestras para irradiar.

3.2 Actividad del aire del recinto del reactor.

Se han realizado mediciones durante la operación del reactor y los valores encontrados están por debajo de los límites permisibles de contaminación ambiental.

Los valores máximos de concentración de ^{131}I encontrados en boca de tanque se muestran en la Figura 2.

3.3 Nivel de radiación gamma en las áreas de trabajo.

De los monitores de radiación distribuidos en el recinto del reactor, el que más rápidamente acusa la presencia de alguna anomalía son los situados sobre la superficie del tanque del reactor. En la Figura 3 se presenta los valores máximos encontrados en las diferentes áreas de trabajo dentro del recinto del reactor.

3.4 Dosis de radiación personal

En la figura 4 se muestra la dosis equivalente promedio anual para 27 trabajadores ocupacionalmente expuestos (TOE) durante los años 1990-2000, y 12 TOE durante para

los años 2000 - 2005; como se observa, las dosis están por debajo de los límites permisibles (20 mSv) [7]. Durante algunos meses (1991 - 1993) se realizaron trabajos no rutinarios relacionados con el mantenimiento de la columna térmica, y a partir del año 1998 se produce además hojuelas de ^{192}Ir para uso industrial; esto explica el incremento de la dosis equivalente promedio en dichos años.

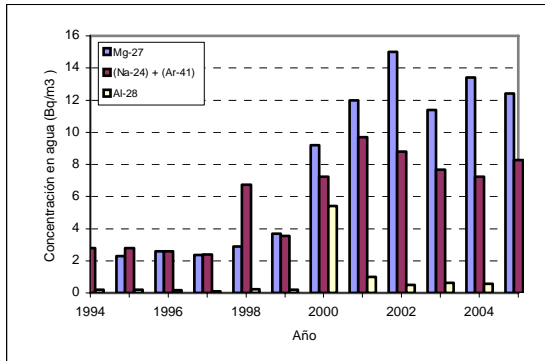


Figura 1. Contaminantes del agua en circuito primario del RP-10.

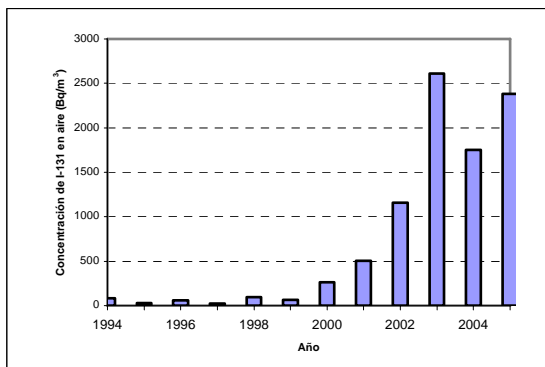


Figura 2. Concentración máxima de I-131 en aire del recinto del RP-10.

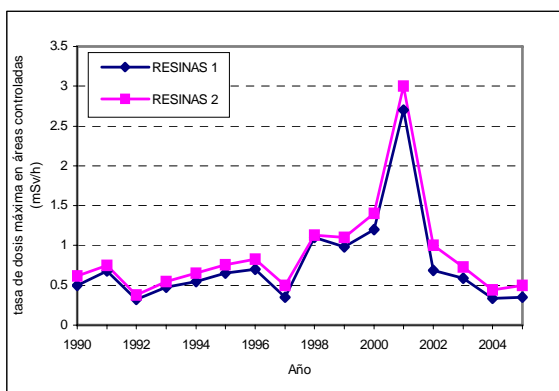


Figura 3a. Tasa de dosis máxima en la zona de intercambio iónico - resinas del RP-10

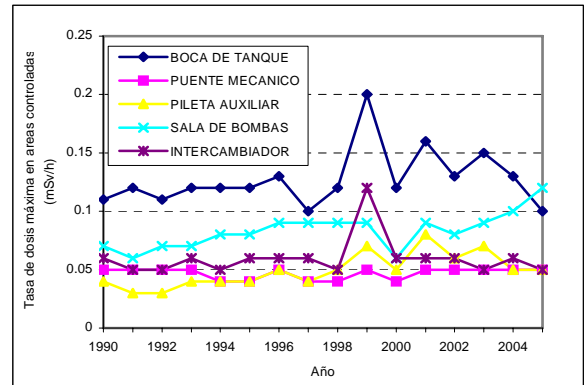


Figura 3b. Tasa de dosis máxima en diferentes áreas controladas del RP-10

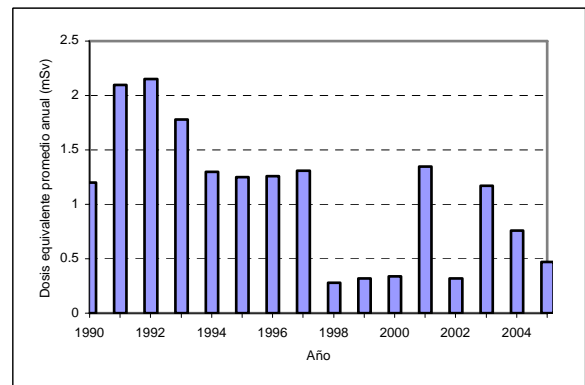


Figura 4. Dosis equivalente promedio anual de trabajadores ocupacionalmente expuestos.

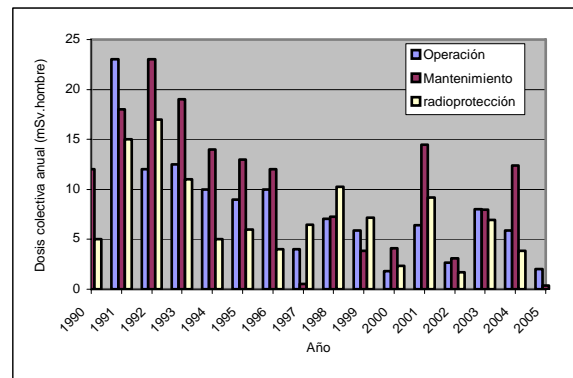


Figura 5. Dosis colectiva anual para las diferentes áreas de trabajo.

4. Conclusiones

- a) De los resultados se concluye que el impacto radiológico ambiental generado por el Reactor RP-10 es indistinguible. En el agua del circuito primario no se encuentran productos de fisión, lo que indica la integridad de los elementos combustibles; las pocas veces que se han encontrado elementos que no sean de activación se ha demostrado que

proviene de otras fuentes distintas a las relevantes.

- b) Como la experiencia lo indica, durante los primeros años de uso del reactor, debido a la baja tasa de desperfectos, es el personal del área de operación quien recibe mayores dosis; pasado esta etapa, es el personal de mantenimiento, debido a un aumento de fallas en componentes del Reactor. La variabilidad de la dosis de los Oficiales de Radioprotección está en función a sus tareas de control en actividades planificadas, pero en todos los casos la dosis del personal se mantiene por debajo de los límites permisibles; habiéndose optimizado más, a partir de la rebaja de los límites anuales a 20 mSv / año.
- c) Los monitores ubicados en las facilidades de irradiación dan valores aparentemente muy altos (Figura N° 3), debido a que están instalados cerca del conducto de salida de los haces de radiación, pero no representan la dosis recibida por los trabajadores en esas áreas por tener acceso restringido y bajo vigilancia del oficial de radioprotección.
- d) La dosis en las diversas zonas del reactor se mantienen por debajo de los límites derivados; sin embargo, Los muestreos de aire realizados en recinto del reactor, en la zona de boca de tanque, da como resultado en algunos casos presencia de I-131. Este radioisótopo que se encuentra en el corredor caliente de la Planta de Producción de Radioisótopos es arrastrado por el sistema de ventilación del reactor, ya que se encuentra a mayor depresión. Estos valores máximos de concentración de I-131 en aire, muestreado en el recinto del RP-10 se han ido incrementando, aunque debemos indicar que son casos puntuales y cíclicos que no corresponden al reactor.
- e) En el reactor RP-10, los parámetros radiológicos se mantienen bajos, no obstante haber incrementado el factor de ocupación al contar en la actualidad con menos personal y haber aumentado la producción de radioisótopos (mayor diversidad y mayor actividad específica).

5. Bibliografía

- [1] Páucar, R., Villanueva J, Zapata L. “Evaluación del estado Radiosanitario del RP-10”. Informe Interno Instituto - Peruano de Energía Nuclear, 1997.
- [2] Dirección General de Instalaciones, “Informe de Seguridad del Reactor Nuclear RP-10” – Capítulo I, El reactor, 1996.
- [3] Dirección General de Instalaciones, “Manual de Radioprotección del reactor nuclear RP-10”, 1992.
- [4] Nuclear Control “Reporte de dosis de dosimetría personal (tipo película e In Light), 1990 - 2005.
- [5] Dirección General de Instalaciones, Grupo de Radioprotección “Planillas de radiación externa” 1990 – 2005.
- [6] Dirección General de Instalaciones, Grupo de Radioprotección “Planillas de Monitoraje del agua del circuito primario del RP-10” 1990 – 2005.
- [7] Instituto Peruano de Energía Nuclear. “Reglamento de Seguridad Radiológica”, 1997.

Incidencia del pH en la separación química de Cesio-137 en desechos radiactivos líquidos

Mario Mallaupoma¹ mmallaupoma@ipen.gob.pe, Ludwig Guiop¹

¹ Instituto Peruano de Energía Nuclear. Dirección General de Seguridad Radiológica
Av. Canadá 1470 - Lima 41- Perú.

Resumen

La técnica de tratamiento químico para separar elementos radiactivos de interés radiosanitario en un desecho líquido es muy utilizado a nivel internacional. Sin embargo, existen algunos elementos radiactivos que por sus características químicas, presentan mayores dificultades. Uno de estos elementos lo constituye el Cesio-137. En el caso del centro Nuclear RACSO, el análisis de seguridad correspondiente realizado para la obtención de su licencia de operación, considera como un escenario, que durante la operación normal del reactor se pudieran presentar algunas fisuras en los elementos combustibles que conllevarían a la liberación de una pequeña cantidad de productos de fisión, dentro de los cuales está considerado el Cesio 137. Este elemento es de mucho interés radiosanitario tanto por la toxicidad que presenta así como por su período de semidesintegración. Por esta razón, se desarrolló un trabajo de investigación que permita encontrar las condiciones más adecuadas para lograr la separación del Cesio 137 de los elementos radiactivos presentes en un desecho radiactivo líquido. En el presente trabajo se muestra los resultados de la variación del pH en la separación del contaminante a través del factor de descontaminación.

Palabras claves: Precipitación Química, Decantación, Factor de Descontaminación, Productos de Fisión, Cesio 137

1. Introducción

El tratamiento químico de desechos radiactivos líquidos permite reducir su volumen en una apreciable cantidad. Asimismo, permite la separación de interés radiosanitario.

La selección de un sistema de tratamiento para residuos líquidos, depende en sumo grado de las propiedades radiológicas, físicas y químicas del residuo, del volumen y frecuencia de generación; así mismo es importante conocer estas propiedades, con respecto a las condiciones de operación en planta y las condiciones proyectadas para el corto y mediano plazo. Los resultados de estas propiedades, involucra una serie de decisiones, relacionada a diversos factores tales como características de los procesamientos disponibles, costos, almacenamientos intermedios y disposición.

2. Metodología

Para el trabajo experimental se utilizó la

técnica de precipitación química de separación de radionucleidos de interés radiosanitario como es el caso del Cesio 137.

Precipitación Química

Los procesos de precipitación química son métodos bien establecidos para la remoción de actividades de baja y media actividad. Estos métodos son particularmente atractivos para el tratamiento de grandes volúmenes de efluentes líquidos conteniendo concentraciones relativamente bajas de especies activas.

Debido a la baja concentración de radionucleidos en los residuos líquidos (usualmente varias p.p.m.) debe usarse un portador para conseguir una precipitación efectiva. Como norma, los isótopos estables de los radionucleidos a ser precipitados se usan como portadores pero también con comportamientos químicos similares. Además de ser precipitados, los radionucleidos pueden absorberse sobre las superficies de los sólidos formados durante el tratamiento químico. Especialmente la

precipitación de hidróxidos voluminosos conduce a la coprecipitación de varios radionucleidos.

Los radionucleidos pueden también separarse mediante sales mixtas que contengan un catión que interactúe con los radionucleidos, es el caso de la precipitación de cesio mediante ferrocianuros metálicos. El mecanismo es complicado pero puede describirse como un tipo de intercambio iónico.

En general, puede decirse que la descontaminación mediante precipitación química raramente ocurre por un mecanismo único. Todos los efectos ocurren juntos, debido a que en la mayoría de los residuos líquidos coexisten diversos radionucleidos y en distintas concentraciones, junto con iones no radiactivos.

Ajuste de pH

El ajuste de pH puede emplearse ventajosamente algunas veces en el tratamiento de residuos que contienen iones complejos metálicos, con el propósito de disociar el complejo. Además, puede emplearse para modificar las especies iónicas presentes en una corriente de residuos. Esta operación puede influir en la selección de agentes precipitantes y en las condiciones de operación usadas en el proceso.

Tratamientos Específico del cesio-137

No hay un agente precipitante universal para todos los radionucleidos. En su lugar, los métodos específicos de precipitación deben ser aplicados a cada nucleido o grupo de nucleidos que tengan comportamientos químicos similares. Puesto que la solubilidad de las sales también depende de la concentración del ión hidronio de la solución, es particularmente importante que durante la precipitación se determine el pH con precisión. Las técnicas específicas de precipitación han sido desarrolladas para nucleidos específicos, además presenta los valores de pH requeridos y los factores de descontaminación (FD) para el proceso.

En el caso del cesio-134 y cesio-137 su precipitación es un problema. La técnica empleada con mayor frecuencia es la precipitación con ferrocianuros de níquel, cobre, cobalto, cinc, etc. Los ferrocianuros metálicos se producen a partir del hexacianoferrato de potasio y sales metálicas tales como los sulfatos o nitratos.

El método requiere una determinación precisa del pH. El rango de pH más ventajoso tiene que ser determinado, teniendo en cuenta

las características del desecho líquido a tratar. Otro aspecto que se tiene que analizar es la presencia de agentes complejos que pueden alterar la precipitación.

Procedimiento experimental

Para realizar la separación del cesio se utilizó el siguiente material y reactivos químicos:

- 1) A un vaso de 200 ml agregar, las soluciones:
Solución radiactiva (Cs-137.)
Cloruro de Cesio (CsCl), 2 E - 03 M
Hidróxido de sodio (NaOH), para regular el pH
Ferrocianuro de potasio (K₄[Fe(CN)₆]), 0,5 M
Sulfato de níquel (NiSO₄), 0,75 M
- 2) Se ajustó el volumen a 100 mL
- 3) Se agitó por espacio de 5 a 10 minutos.
- 4) Se dejó en reposo 24 horas.
- 5) Se tomó 50 ml de solución y se midió su concentración.
- 6) Se halló el factor de descontaminación para cada pH

Para cada concentración se repitió la experiencia seis veces y se procedió a graficar el valor promedio de cada experiencia.

Tabla 1. Resultados del factor de descontaminación.

CONCENTRACION INICIAL (Bq / mL)	pH										
	7	7,5	8	8,5	9	9,5	10	10,5	11	11,5	12
8.51E-01	8	19	20	33	33	59	58	2	19	3	
4.29E+00	0	23	16	14	0	72	34	88	8	29	6
4.29E+01	8	29	19	17	9	30	33	93	3	43	9
1.16E+03	0	30	0	14	3	35	12	95	2	49	8

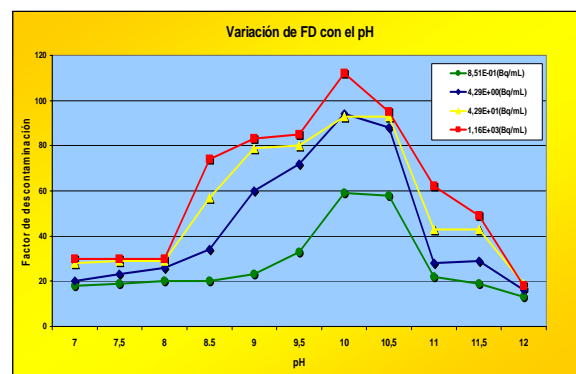


Figura 1. Comportamiento del FD en función del pH.

3. Resultados

En la tabla 1 se muestran los resultados del factor de descontaminación obtenidos. En la Figura 1 puede observarse que el valor máximo se alcanza a un pH 10. De igual modo, puede observarse que existe una influencia de la concentración del contaminante.

Cuando se encuentra muy diluido el factor de descontaminación disminuye. De todas formas el factor de descontaminación obtenido es relativamente bajo aunque es el orden de magnitud que se obtiene por la técnica empleada.

4. Conclusiones

El mayor factor de descontaminación se obtuvo para una concentración mayor de $1,16E+03$ Bq/ml y para un pH 10.

Se observa que el factor de descontaminación se incrementa, para las diferentes concentraciones utilizadas, hasta un determinado valor de pH aproximado de 10 y luego, empieza a decrecer.

5. Bibliografía

[1] Gompper, K. *Treatment of Liquid Radioactive Wastes*. Karlsruhe Nuclear Research Center, Karlsruhe, Germany.

[2] International Atomic Energy Agency. *Chemical precipitation processes for the treatment of aqueous radioactive waste*. TRS N° 337. 1995, Vienna, Austria.

[3] Mallaupoma, M. *La gestión de desechos radiactivos en el Centro Nuclear RACSO*. Informe Técnico, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Lima, Perú.

Respuesta ante emergencias radiológicas en el transporte de materiales radiactivos

Mario Mallaupoma¹ mmallaupoma@ipen.gob.pe

¹ Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN). Dirección General de Seguridad Radiológica, Av. Canadá 1470 - Lima 41- Perú.

Resumen

Las múltiples aplicaciones de las radiaciones ionizantes requieren que se transporten en forma regular materiales radiactivos, sobre todo los que son utilizados en medicina. Las fuentes radiactivas pueden ser fuentes selladas o fuentes abiertas. Durante el transporte de los materiales radiactivos podrían ocurrir situaciones accidentales, que pudieran conllevar a riesgos de irradiación externa o de contaminación, dependiendo de la gravedad del accidente. En ese sentido, resulta fundamental tomar algunas acciones inmediatas, con el fin de mitigar el impacto radiológico. El presente trabajo constituye una guía técnica que indica como se debería actuar en caso de ocurrencia de posibles accidentes. Ello permitiría tomar acciones rápidas en forma sistematizada y resultaría ser de mucha utilidad para todas las entidades involucradas con el transporte de materiales radiactivos.

Palabras claves: Transporte, Material Radiactivo, Accidente, Emergencias Radiológicas

1. Introducción

En las sociedades modernas se utilizan abundantemente materiales peligrosos. Generalmente, estos materiales deben ser transportados desde donde se los extrae, fabrica o almacena hasta algún otro sitio para su posterior utilización o evacuación. Las estadísticas del tráfico mundial de mercancías peligrosas indican que su magnitud es considerable. Sustancias explosivas, combustibles, corrosivas, tóxicas y de otras características peligrosas se transportan intensamente. El transporte de materiales radiactivos representa una pequeña fracción del total.

Los materiales radiactivos se utilizan ampliamente en muchas actividades humanas y procesos industriales. Los radioisótopos se emplean en investigación, en procesos terapéuticos tales como el tratamiento de diversas formas de cáncer, en múltiples técnicas de diagnóstico y prácticamente todas las industrias emplean, de una forma u otra, radioisótopos y radiaciones (detectores de humo, radiografía industrial, prospección de petróleo, exploración de minerales, etc.). Asimismo, se debe indicar que en las El presente trabajo tiene por objetivo identificar formas de actuación frente a situaciones de accidentes que se podrían presentar.

2. Metodología

Se postula una serie de accidentes que pudieran ocurrir durante el transporte de materiales radiactivos y se señalan las acciones a desarrollar teniendo en cuenta la filosofía existente en protección radiológica.

Accidentes en el transporte de materiales radiactivos

En general, el público no conoce los riesgos potenciales que entraña el transporte de mercancías peligrosas. Cada vez que ocurre un incidente o accidente que afecta a tales mercancías, cause o no lesiones, muerte o contaminación del medio ambiente, se reclaman leyes o reglamentos más estrictos, pero el público sabe poco de las normas y reglamentos nacionales e internacionales que ya existen. Cuando se realizan actividades relacionadas con el transporte de materiales radiactivos es posible que se produzcan situaciones no deseables, con o sin consecuencias radiológicas, en condiciones normales o accidentales. Con el objeto de establecer un adecuado grado de control sobre los aspectos de seguridad radiológica del transporte de material radiactivo por vía pública que pueden afectar a las personas, las cosas y el medio ambiente, es necesario que dicha actividad sea reglamentada y controlada por una autoridad competente.

En nuestro país se ha dado la Ley 28028 y su correspondiente Reglamento que regula el uso seguro de radiaciones ionizantes. Debido a la severidad y aplicabilidad a nivel nacional e internacional de las normas que regulan el

transporte de material radiactivo, la seguridad de dicha práctica ha evitado la irradiación o contaminación de personas, cosas y medio ambiente.

Planificación para casos de emergencia en el transporte de material radiactivo

Cuando se realizan actividades relacionadas con el transporte de materiales radiactivos es siempre posible la producción de situaciones no deseables con o sin consecuencias radiológicas, tanto en condiciones normales como accidentales. Las consecuencias de una situación anormal pueden ser previstas, controladas o mitigadas mediante el desarrollo de planes adecuados de emergencia, que respondan de una manera efectiva ante la producción de tales situaciones durante el transporte de materiales radiactivos. Las organizaciones que se encuentran involucradas en el establecimiento, desarrollo, aplicación y ejecución de planes de emergencia, consideran a las autoridades públicas competentes, y a los remitentes y transportistas.

Procedimiento de respuesta a emergencias

Para el transporte de materiales radiactivos, a fin de prever una respuesta adecuada en caso de emergencia, se deben cumplir algunas acciones necesarias indicadas en el Reglamento de Transporte de Materiales Radiactivos, que pueden resumirse en las siguientes:

- El Remitente identifica las características de peligrosidad de la remesa y las incluye en la Hoja de seguridad de los productos.
- El Remitente debe instruir al transportista sobre las medidas de emergencia a adoptar en caso se pudieran presentar casos de emergencias.

Situaciones de emergencias y respuesta

Accidente sin incendio ni fuga o derrame de material radiactivo:

- Prestar los primeros auxilios a personas heridas, si es posible (Anexo I);
- Notificar al Remitente tan pronto como sea posible, conforme se establece en el Anexo II;
- Aislar el área de riesgo de tal forma que el público se mantenga alejado de los vehículos accidentados, impidiendo que cualquier persona toque los bultos o los vehículos de transporte;
- No permanecer innecesariamente en el área próxima al vehículo accidentado;

- No limpiar el lugar hasta que llegue el personal especializado;
- Notificar a la Policía Nacional, indicando si es necesario el envío de ambulancias o la intervención de bomberos. Avisar a la policía que los vehículos transportan material radiactivo;
- No fumar, beber, comer o tocar cosas sin antes lavarse cuidadosamente las manos;
- Avisar al personal de rescate que las personas, los vehículos y el área alrededor de los vehículos, pueden estar contaminados con materiales radiactivos;
- Si el vehículo está en condiciones de continuar el viaje, reiniciar el transporte una vez que el Remitente lo autorice.

Accidente con incendio

- Prestar los primeros auxilios a personas heridas, si es posible (Anexo I);
- Utilizar los elementos de extinción que disponga en el vehículo, si considera posible controlar el incendio;
- Notificar al Remitente tan pronto como sea posible, conforme se establece en el Anexo II;
- Aislar el área de riesgo de tal forma que el público se mantenga alejado de los vehículos accidentados, impidiendo que cualquier persona toque los bultos o los vehículos de transporte;
- Notificar a los bomberos, indicando si es necesario el envío de ambulancias. Avisar a la policía que los vehículos transportan material radiactivo;
- No mover los contenedores o envases que presenten algún daño en su integridad;
- Avisar al personal de rescate que las personas, los vehículos y el área alrededor de los vehículos, pueden estar contaminados con materiales radiactivos;
- En ningún caso, reiniciar el transporte con el vehículo involucrado en el accidente.



Figura 1. Respuesta ante accidente con incendio en el transporte de material radiactivo.

Derrame o fuga del material radiactivo de los bultos

- Notificar de inmediato al Remitente, conforme se establece en el Anexo II;
 - Aislar el área de riesgo de tal forma que el público se mantenga alejado de los vehículos accidentados, impidiendo que cualquier persona toque los bultos o los vehículos de transporte;
 - Eliminar posibles fuentes de ignición;
- Contener el material radiactivo dispersado, impidiendo su entrada en vías de agua o alcantarillas;
- Si se dispone de equipos de detección, tratar de evaluar la pérdida de material radiactivo o de la capacidad de blindaje del bulto;
 - Notificar a la policía y avisar a la misma que los vehículos transportan material radiactivo;
 - Si el vehículo está en condiciones de continuar el viaje, reiniciar el transporte una vez que el Remitente lo autorice.

Pérdida, robo o hurto del material radiactivo

- Notificar a la Policía Nacional, informando que los bultos contienen material radiactivo;
- Notificar de inmediato al Remitente conforme se establece en el Anexo II.

3. Resultados

Los escenarios planteados son los más probables que pudieran ocurrir en casos de accidentes de transporte de materiales radiactivos, de allí que las acciones a desarrollar para cada caso resultan ser no sólo prácticas, sino que se toma en cuenta la filosofía existente, desde el punto de vista de la protección radiológica.

4. Conclusión

El trabajo desarrollado permitirá ser tomado como modelo o documento de referencia para toda organización que realiza transporte de materiales radiactivos.

5. Bibliografía

- [1] Organismo Internacional de Energía Atómica. *Reglamento para el transporte seguro de materiales radiactivos, Edición de 1996 (revisada)*. Colección de Normas de Seguridad del OIEA, Viena, 2002.
- [2] Organismo Internacional de Energía Atómica. *Quality assurance for the safe transport of radioactive material*. Colección Seguridad No. 113, Viena, 1994.

Anexo I: Primeros auxilios:

- Llevar las víctimas hacia el aire fresco;
- Quitar y aislar la ropa y los zapatos, si se sospecha que están contaminados;
- En caso de contacto del material radiactivo con los ojos, lavar inmediatamente ojos con agua corriente durante no menos de 15 minutos;
- En caso de contaminación, las personas deben ducharse y lavarse con agua y jabón;
- Recurrir a atención médica a la brevedad;
- Asegurarse que el personal médico que atiende a los accidentados es informado de los productos involucrados en dicho incidente, accidente, derrame o fuga.

Anexo II: Información a entregar al remitente:

La notificación telefónica incluye la siguiente información:

- Ha ocurrido un accidente que involucra el vehículo que transportaba material radiactivo, en ...(lugar)... a las ... (aprox.) horas;
- No hay heridos o hay heridos;
- Hay daño al vehículo o no hay daño al vehículo;
- Hay daño a los bultos o no hay daño a los bultos;
- No hay fuga o hay fuga; Teléfono de contacto (del transportista en el vehículo o al cual se pueda tener acceso); Telf. de IPEN: 2260030, 4885050, 4885040;
- Nombre del contacto y relación con la operación de transporte;
- Indicar si es necesario el envío de ambulancias o la intervención de bomberos.

VII. Aspectos de Gestión

Sistema Integrado de Adquisición y Tratamiento de Datos: Auto-Vinten

José Pardo¹ jpardo@ipen.gob.pe, Jorge Herrera² jherrera@ipen.gob.pe,
José Caballero³ jcaballero@ipen.gob.pe

¹ Departamento de Mantenimiento, Instituto Peruano de Energía Nuclear, IPEN - Perú

² Departamento de Producción, Instituto Peruano de Energía Nuclear, IPEN - Perú

³ Departamento de Aseguramiento de la Calidad, Instituto Peruano de Energía Nuclear, IPEN - Perú

Resumen

El presente trabajo tiene por finalidad mejorar el proceso en las mediciones de material radioactivo de los equipos utilizados en el control de calidad, que cumplen condiciones básicas; agregando para tal efecto funciones adicionales y complementarias que hoy en día la informática aplicada al campo industrial lo permite. Cumpliendo una de las condiciones de los sistemas de calidad como es minimizar el error humano, presente en todo proceso donde interviene directamente el operador.

1. Introducción

La creciente necesidad de implementar y adecuarse a los sistemas de calidad, implica cambios no sólo en la organización e infraestructura; sino también, en los procesos y el equipamiento con que cuenta un laboratorio, organización o empresa. Estos cambios pueden significar un alto costo de inversión, cuya reducción estaría condicionada a la optimización de equipos, que sin ser modernos disponen de características técnicas que permiten comunicarse con una computadora. Entonces, obedeciendo a criterios de planificación e integración, acorde con los nuevos objetivos y lineamientos de la organización, es que se diseña y desarrolla un sistema de información apropiado para el equipo, el proceso y el nuevo sistema de calidad.

En el presente caso, se busca optimizar el proceso de calibración de radioisótopos, en la que se utiliza el equipo modelo **ISOCAL II** de la marca **VINTEN**, que realiza la medición (calibración) de la actividad con que son despachados los productos (Iodo 131 y Tecnecio 99m) a su destino final. Dicha labor es realizada mediante lectura directa del display electrónico del equipo y el valor es registrado de forma manual, en un cuaderno denominado "Registro de Calibraciones de Material Radioactivo"(REO12-ACC-PPRR)

2. Experimental

El trabajo está conformado por los siguientes aspectos:

2.1. Físico o de Hardware

Referente a las características técnicas de los equipos como lo son su resolución, exactitud,

facilidades de comunicación, etc. En nuestro caso el equipo de calibración **ISOCAL II** de la marca **VINTEN** (Figura 1) cuenta con puerto de comunicación serial estándar RS 232. También se utiliza una computadora Pentium I de 160 Mhz. La comunicación se realiza a través del puerto serial que poseen ambos equipos, unidos por un cable de comunicación elaborado según estándares de la norma y manual de equipo.

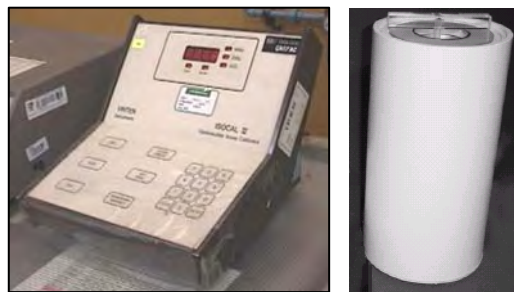


Figura 1. Equipo y cámara de calibración.

2.2. Lógica o software

Conformado por los programas desarrollados para la adquisición y el tratamiento de datos.

2.2.1 Sistema de Adquisición Auto-Vinten

Aplicativo desarrollado en lenguaje de programación virtual Labview 6.i, establece la comunicación entre el equipo de calibración y la computadora. Dispone de opciones para el ingreso, registro, cálculo y presentación de datos. Permite el almacenamiento de los datos.

En la Figura 2 se observa la plantilla frontal del sistema de adquisición Auto-Vinten, con la que interactúa el usuario.

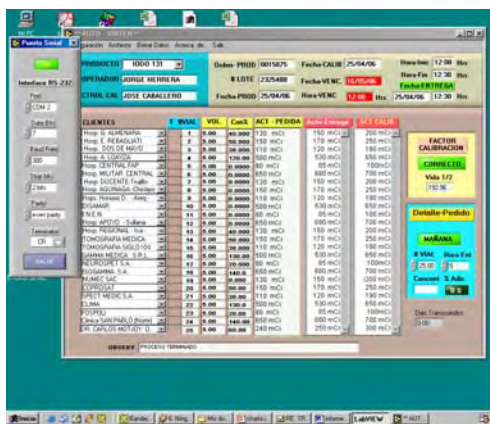


Figura 2. Auto-Vinten pantalla frontal.

En la Figura 3 se observa la plantilla de diagrama donde se realiza la programación o se estructura el sistema de adquisición Auto-Vinten.

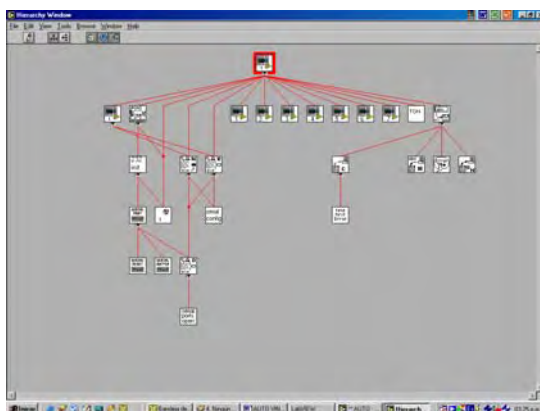


Figura 3. Programa del sistema Auto-Vinten.

2.2.2 Sistema de Tratamiento de Datos Vinten

Aplicativo desarrollado en Visual Basic de Excel, ejecuta una macro que muestra en pantalla un menú de opciones. La Figura 4 presenta el macro activo.

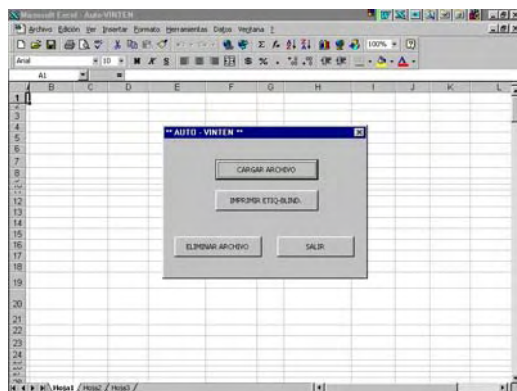


Figura 4. Pantalla principal Vinten.

Este menú de opciones permite seleccionar y cargar los archivos creados con el sistema de adquisición Auto-Vinten e imprimir reportes de los productos calibrados (lote del producto) y genera listado de impresión para etiquetas y blindajes, entre otros documentos. La Figura 5 muestra un archivo activo en la hoja Excel esperando la orden para ser impresa.

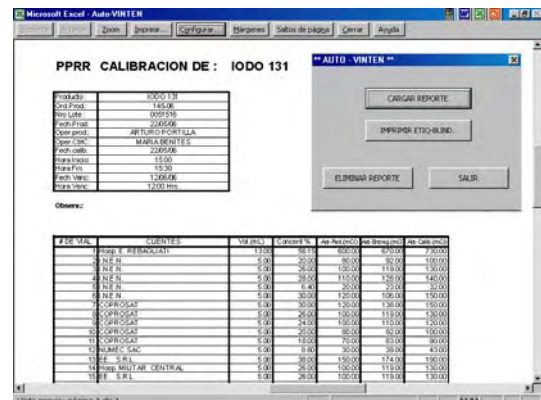


Figura 5. Reporte para ser impreso.

Una vez terminado el proceso de impresión de reportes, etiquetas, etc. se tiene que eliminar la información activa en pantalla, antes de seleccionar otro lote de producción o salir del aplicativo.

3. Resultados y Conclusiones

El sistema se encuentra en la etapa final de prueba, ha respondido conforme a lo esperado, ahorrando tiempo en la ejecución de las labores de calibración (medición manual), minimizando el error humano y digitalizando la información del proceso, entre otros beneficios. La Figura 6 muestra el manual de usuario del sistema Auto-Vinten.

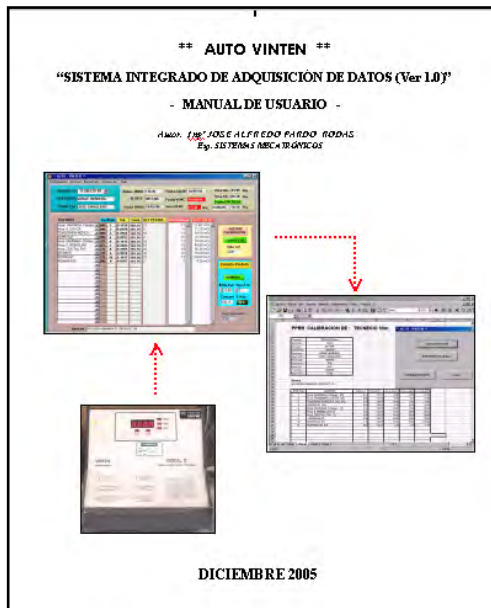


Figura 6. Manual de usuario.

Las conclusiones del presente trabajo se pueden resumir en los siguientes puntos:

- Es sistema Auto-Vinten puede integrarse a cualquier equipo de medición con las facilidades de comunicación.
- Permite la digitalización de la data de manera confiable y segura, para su posterior análisis.
- Reduce el tiempo en la ejecución de las labores de calibración y la participación del número de operadores.
- Puede adaptarse a cualquier modificación del proceso y/o sistema.

4. Agradecimientos

Al IPEN por permitir aplicar los conocimientos adquiridos.
 A la Dirección RAIS, por las facilidades brindadas. A la Jefatura de la Planta y los Departamentos de Mantenimiento, Producción y Aseguramiento de la Calidad por su aporte, a través de su personal, que permitió la recopilación de toda la información para realizar el presente trabajo.

5. Bibliografía

- [1] VINTEN Instrument, *Manual de usuario ISOCAL II*. Jessamy Road Weybridge Surrey KT13 8LE England, 1983.
- [2] National Instruments, *Manual de Usuario Labview 6.i*. 11500 North MOPAC EXPRESSWYAUSTIN TEXAS U.S.A., 2000.
- [3] Antonio Creus, *Automatización Industrial*. Marcombo Editores, 2000.
- [4] TECSUP, *Comunicación Industrial*. Lima-Perú, 2002.
- [5] Reed Jacobson, *Programación con Microsoft Excel*. MacGraw-Hill, 2002.

Cooperación Técnica del Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) para la creación de un Banco de Tejidos en el Perú

Emma Castro^{1,*} ecastro@ipen.gob.pe

¹ Laboratorio de Irradiación de Productos Médicos, Departamento de Biología, Dirección General de Promoción y Desarrollo Tecnológico, Instituto Peruano de Energía Nuclear
Av. Canadá 1470, San Borja, Lima, Perú

Resumen

Desde año 1995 en nuestro país, el Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN) con el apoyo del Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA), ha venido promoviendo la actividad de Banco de Tejidos, para poner a disposición de la población, tejidos para injertos radioesterilizados de calidad clínica y segura para tratar principalmente heridas severas producidas por quemaduras o trauma, entre otras condiciones médicas. A través de 04 proyectos de cooperación técnica se han alcanzado logros concretos con el consiguiente impacto para el país. Así, se ha implementado y puesto en marcha el Banco de Tejidos Rosa Guerzoni Chambergó (BTRGC), ubicado en el Instituto de Salud del Niño, entidad contraparte de la cooperación del OIEA. Entre 1998-2005 se han producido 26152 tejidos para injertos radioesterilizados, gracias a los cuales han salvado o mejorado su calidad de vida más de 2234 pacientes. Se han capacitado, a través de misiones de expertos, impartiendo cursos internacionales y nacionales a profesionales de los 03 Bancos de Tejidos de la capital. Se han elaborado reportes técnicos y documentos normativos, de rigor internacional, sobre producción, esterilización y concientización pública para la donación de órganos y tejidos, que pueden servir de base para completar la normatividad nacional. También se han publicado trabajos presentados en eventos internacionales. Se han identificado claramente los beneficiarios de la actividad conformándose una red de usuarios, de igual modo, nuestro país forma parte de la red mundial de banco de tejidos promovida por el OIEA. Por otro lado, el desarrollo de esta actividad, permitió responder adecuadamente al requerimiento de materiales para injertos para tratar a las víctimas del incendio de Mesa Redonda, acaecido en diciembre del 2001, siendo crucial la aplicación de la radiación gamma para lograr materiales seguros. Finalmente, el IPEN ha llevado a cabo con éxito la adaptación y transferencia de la tecnología de Banco de Tejidos y tiene como reto apoyar la descentralización de la actividad, la adquisición de tecnología avanzada en el campo de banco de tejidos, células, biomateriales y radiación para continuar innovando y transfiriendo tecnología en este campo para beneficio de la población peruana.

Abstract

Since 1995, the Peruvian Institute of Nuclear Energy (IPEN) supported by the International Atomic Energy Agency (IAEA), has promoted tissue banking activity in the country, in order to provide population with safe radiation sterilized tissue grafts, principally for the treatment of severe lesions due to burnt or trauma. Through 04 technical cooperation projects, specific achievements were obtained: 01 tissue bank, "Rosa Guerzoni Chambergó" (BTRGC) located at the Instituto de Salud del Niño (ISN), and counterpart of the projects, was implemented and started proper functioning. Between 1998 and 2005, 26152 radiation sterilized tissue grafts were produced and used to save or improve live quality of more than 2234 patients. Staff of the 03 Tissue Banks of the capital have been trained through expert missions, international and national courses. Technical reports, normative documents on production, sterilization and public awareness were elaborated, and will be useful complete national normative on tissue banking. Works presented at international events were also published. Clearly, were identified the final users of tissue banking technology and a network was conformed. On the other hand, the development of this activity permitted an adequate response to the requirement of grafts for the treatment of victims of the Great Fire of Mesa Redonda aroused in December 2001, radiation sterilization proved then, to be a reliable and secure method for providing safe grafts. Finally, IPEN successfully has adapted and transferred tissue banking technology and now has the challenge to promote decentralization of the activity as well as the acquisition of advanced technology on tissue banking of cells, biomaterials and radiation, in order to continuing innovation and technology transfer in this field for the benefit of Peruvian population.

* Coordinadora de los Proyectos de Cooperación Técnica del OIEA para promover la actividad de Banco de Tejidos en el Perú.

1. Introducción

En 1995, luego de comprobar la real y urgente necesidad de contar con tejidos para injertos producidos en el país, El Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN), a través del Laboratorio de Irradiación de Productos Médicos (LIPM), presentó al Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) un proyecto de cooperación técnica para promover el establecimiento de un Banco de Tejidos que produjera materiales para implantes esterilizados por radiación.

Al aceptarse este requerimiento se inicia una fructífera cooperación técnica con el OIEA, que casi a lo largo de una década auspició cuatro proyectos, coordinados por IPEN, para fomentar la actividad de Bancos de Tejidos en el Perú. El propósito principal de esta colaboración fue poner a disposición de la población necesitada, tejidos para injertos radioesterilizados de calidad clínica segura, producidos en el país, disminuyendo su alto costo al ser en su mayoría materiales importados.

Estos proyectos que se aprobaron en el marco del Programa Mundial del OIEA "*Radiación y Banco de Tejidos*" tuvieron un carácter nacional, regional e interregional. A través de ellos el Perú recibió capacitaciones, misiones de expertos y equipamiento. Esta cooperación permitió también que los Bancos de Tejidos nacionales, tuvieran acceso a la red mundial de bancos de tejidos, establecida, beneficiándose no solo con el desarrollo de estándares e implementación de sistemas de la calidad para la producción de tejidos sino que también permitió participar en programas para la concientización pública para la donación de órganos y tejidos. De igual modo, especialistas participantes de los proyectos y expertos del OIEA elaboraron materiales y documentos para entrenamiento en la Operación de Banco de Tejidos, entre los que destaca el "Compendio Teórico-Práctico sobre Banco de Tejidos" y diversos volúmenes de la Serie "Advances in Tissue Banking". Estos materiales en algunos casos, fueron adaptados y traducidos del inglés al castellano por especialistas del IPEN y luego entregados a la Región de América Latina para el desarrollo de cursos de capacitación.

Por otro lado, a nivel de América Latina, el OIEA ha apoyado además del Perú a los siguientes países: Argentina, Cuba, Chile, Brasil, México y Uruguay. En todo el mundo son más de 30 países pertenecientes a las regiones de Asia Pacífico, Europa y África beneficiados con esta cooperación técnica. Hasta el año 2001, los bancos de tejidos apoyados por el OIEA habían producido más

de 222,580 injertos de tejidos (incluyendo los tejidos producidos en Perú), los que han sido utilizados con éxito para tratar quemaduras, heridas de difícil cicatrización o para la reconstrucción de lesiones producidas por trauma, cáncer o defectos por enfermedades congénitas. Esto representa un ahorro significativo en divisas para los países participantes en los proyectos auspiciados por el OIEA, que han visto disminuida la necesidad de importación de estos materiales.

Finalmente, un trabajo previo a la solicitud de cooperación, fue localizar la entidad donde se ubicaría el Banco de Tejidos, por lo que, luego de evaluar la gran necesidad del Servicio de Quemados del Instituto de Salud del Niño de contar con apósitos biológicos para el tratamiento de quemaduras, se decidió que esa entidad, albergara al Banco de Tejidos del OIEA. Todos los proyectos de cooperación técnica del OIEA tuvieron como coordinador al IPEN y como contraparte al ISN.

2. Marco Legal de la Actividad de Banco de Tejidos en el Perú

En nuestro país, el sistema de salud está conformado por el Ministerio de Salud (MINSA), la Seguridad Social (EsSalud) y la Sanidad de las Fuerzas Armadas. La actividad de Banco de Tejidos esta normada por la Ley General de Donación y Trasplante de Órganos y/o Tejidos N°28189 (24/02/04) y su Reglamento publicado en mayo del 2005. Este marco regulatorio, manifiesta que la donación de órganos y tejidos de personas fallecidas o vivas debe ser un acto altruista, solidario, gratuito y voluntario acorde con los postulados éticos de la investigación médica. La manifestación de la voluntad positiva o negativa de un ciudadano peruano, con respecto a la autorización de donación de órganos o tejidos después de la muerte, esta inscrita en el documento nacional de identidad (DNI). La ley indica que es la Organización Nacional de Donación y Trasplante (ONDT), la que establece los requisitos que deben reunir los bancos de tejidos para su acreditación, igualmente es la que tiene bajo supervisión y control el registro nacional de donación de órganos y tejidos.

Por otro lado, en la actualidad, aun no se cuenta con una norma técnica para la irradiación de los tejidos para injertos.

3. Proyectos OIEA sobre Banco de Tejidos ejecutados en el Perú

A continuación, se enumeran y se describen brevemente los objetivos y los resultados

obtenidos por los diferentes proyectos auspiciados por el OIEA:

3.1 PER 7/002: Radioesterilización de Tejidos Biológicos en el Perú (1995-1998)

Proyecto nacional específico para el Perú, con el objetivo de implementar un Banco de Tejidos. Las actividades y los resultados alcanzados fueron:

- Capacitación de 03 profesionales del ISN e IPEN en China, Malasia e Inglaterra en técnicas de procesamiento e irradiación
- Implementación del Banco de Tejidos “Rosa Guerzoni Chambergo” (BTRGC), localizado en el Instituto de Salud del Niño (ISN) con equipamiento por un valor de US\$ 65 000. El grupo de Damas Voluntarias del ISN (AVOLDINSN), cumplió un rol muy importante, en este rubro, canalizando donaciones que permitieron complementar el equipamiento del Banco de Tejidos.
- Se llevaron a cabo 05 misiones de expertos. Tres de ellas lideradas por el Prof. Glyn Phillips, experto del OIEA y principal organizador del programa mundial del OIEA en Banco de Tejidos y las otras por el Dr. Sandor Pellet (Hungría) y el Dr. Eddy Noda (Cuba).
- Se llevaron a cabo 03 seminarios nacionales sobre la Operación de Banco de Tejidos.
- El BTRGC y LIPM de IPEN inician la producción a nivel piloto, de apósitos biológicos de piel de cerdo radioesterilizados [3] [4].

Durante este período, fallece, en un trágico accidente, la Dra. Rosa Guerzoni Chambergo, primera Directora Médica del BTRGC. El recuerdo de su entrega a los niños quemados y a este proyecto se constituyen en arquetipo y guía para el grupo del ISN e IPEN que en ese entonces participaba en el proyecto.

3.2 INT 6/049: Establecimiento de Bancos de Tejidos en América Latina (1998-2000)

Proyecto en el que participaron países de las regiones de América Latina y Asia Pacífico. Los países de América Latina fueron: Argentina, Brasil, Chile, Cuba, México y Perú.

El objetivo general fue lograr la producción de tejidos de origen humano y animal para injertos de alta calidad clínica.

Las actividades y los resultados alcanzados fueron:

A nivel de Perú:

- Se capacitaron empleando el Compendio Teórico-Práctico sobre Banco de Tejidos del OIEA, dos profesionales del ISN como

Operadores de Banco de Tejidos en el Primer Curso Regional sobre la Operación de Banco de Tejidos, que se llevo a cabo en el Centro de Capacitación establecido en Buenos Aires, Argentina.

- Se completó el equipamiento del BTRGC.
- Se recibieron 02 visitas de expertos: El Dr. Heinz Winkler (Austria), para promover la divulgación pública y profesional de Bancos de Hueso, quien dictó además un Seminario sobre el tema.

La Dra. Anna Dziedzic-Goslawska (Polonia), quien realizó una auditoria al BTRGC y al LIPM.

- 02 profesionales del ISN y del IPEN, respectivamente participaron en Talleres sobre Sistemas de la Calidad y Nuevos Desarrollos en Banco de Tejidos en el IPEN de Sao Paulo, Brasil

- 01 profesional científico del ISN participó en un entrenamiento en procesamiento de piel humana y aloinjertos de hueso, en la CNEA, Buenos Aires Argentina.

- 01 profesional médico del ISN se capacitó en la aplicación y procesamiento de queratinocitos en Bélgica.

- Participación de 02 profesionales de IPEN en curso Taller sobre Buenas Prácticas de Irradiación, llevado a cabo en CNEA en Argentina

- 02 profesionales del ISN y de IPEN respectivamente participaron en un Taller Internacional sobre Sistemas de Aseguramiento de la Calidad en Banco de Tejidos en ININ, México.

- Se realiza la Traducción del Inglés al Castellano del Compendio Teórico-Práctico sobre Banco de Tejidos, elaborado por expertos del OIEA y se entrega a la Región de América-Latina. Este trabajo fue realizado por profesionales de IPEN y del ISN

- 06 profesionales de Perú, involucrados en la Actividad de Banco de Tejidos, participaron en el Seminario Internacional “Tissue Banking, Latin America 2000”, llevado a cabo en IPEN de Sao Paulo, Brasil.

- Profesional de IPEN es seleccionado como profesor conferencista para dictado en los cursos regionales sobre Banco de Tejidos

El resultado principal, es que al término de este proyecto, el BTRGC y el LIPM producen rutinariamente apósitos biológicos de piel de cerdo, membrana amniótica y aloinjertos de hueso radioesterilizados. [5]

A nivel de la Región de América Latina: Se capacitaron más de 22 profesionales de la Región de América Latina con los materiales elaborados por expertos del OIEA y traducidos al castellano, se establecieron bancos de tejidos en Brasil y en Chile y se

inicia la producción rutinaria en los bancos de tejidos de los países participantes. Se observó la necesidad de elaborar normas comunes para el funcionamiento de los Bancos de Tejidos de la Región. Finalmente, a través de este proyecto se ejecutaron en total 38 actividades en toda la región.

3.3 Proyecto RLA /7/009: ARCAL LIX “Sistemas de la Calidad para la Producción de Tejidos para Injertos Esterilizados por Radiación (Quality System for Production of Irradiated Sterilized Grafts)” (2000-2002)

Proyecto Regional, en el que participaron también, Argentina, Brasil, Chile, Cuba, México, Perú y Uruguay, tuvo como objetivo general elevar a niveles internacionales de la tecnología aplicada en los bancos de tejidos, mediante la introducción de estándares de la calidad y el establecimiento de redes nacionales y regionales lo que conllevaría a reducir la necesidad de importar tejidos para injertos desde países fuera de la región. Las actividades y los resultados alcanzados fueron:

A nivel de Perú:

- IPEN interacciona con MINSA, el Banco de Órganos y Tejidos de EsSalud y con el Banco de Córneas del Instituto Nacional Oftalmológico (INO), y junto con el BTRGC se establece una red para la actividad de banco de tejidos.

- Se recibe la visita del Dr. Jacinto Sánchez (España) para desarrollar el tema de Concientización Pública para la Donación de Órganos y Tejidos. Se dicta un Seminario sobre el tema.

- Profesional médico de EsSalud se capacita en el tercer Curso Regional de Operadores de Banco de Tejidos en Buenos Aires, Argentina. Profesional médico del ISN se capacita en el Curso Interregional de Operadores de Banco de Tejidos en Singapur.

- Profesional de IPEN traduce del inglés al castellano el texto “Banco de Tejidos y Radiación”, elaborado por el OIEA.

- Se incrementó la producción de tejidos radioesterilizados.

- Reconocimiento del BTRGC por MINSA

- Establecimiento de un sistema de la calidad, para la producción de tejidos, basado en la norma ISO 9001-2000

- Realización de un estudio de costos para la producción y radioesterilización de injertos de tejidos

- El BTRGC y el LIPM demostraron capacidad de respuesta para la producción de materiales biológicos para tratar a las víctimas del Incendio de Mesa Redonda.

- Se logra la adquisición de un irradiador de 24 000 Ci de actividad

A nivel de la región:

- Participantes de la región de América Latina con participantes de la región de Asia-Pacífico junto con expertos del OIEA, elaboran los siguientes documentos: “Código de Práctica para la Esterilización por Radiación de Aloinjertos de Tejidos” (Code of Practice for the Radiation Sterilization of Tissue Allografts); Estándares Internacionales para Banco de Tejidos (International Standards on Tissue Banking) y Estrategias de Concientización Pública para Bancos de Tejidos (Public Awareness Strategies for Tissue Banks) [6].

Incendio de Mesa Redonda

A fines de diciembre del 2001, ocurrió un incendio de grandes proporciones en la zona denominada Mesa Redonda, en el Centro de Lima, originado por el mal uso de materiales pirotécnicos. En el siniestro, fallecieron más de 300 personas y se reportaron 63 víctimas de quemaduras graves así como numerosos heridos que fueron distribuidos en hospitales de la capital.

Para cubrir la demanda de materiales para tratar quemaduras, el BTRGC y el LIPM establecieron coordinadamente un programa de emergencia para la producción e irradiación ininterrumpida de apósitos de piel de cerdo. Se logró duplicar la producción de dichos materiales.

Fueron el ISN, y los Hospitales Daniel A. Carrión, arzobispo Loayza y Almenara los que utilizaron apósitos biológicos de piel de cerdo radioesterilizados para tratar a las víctimas del incendio, logrando salvar vidas [7].

El OIEA contribuyó, enviando una Misión de Expertos, conformada por el Dr. Manuel Jacas (Cuba), Dr. Alberto Bolgiani y Dra. Eulogia Kairiyama (Argentina) para asesorar sobre el tratamiento de quemaduras a los hospitales, bancos de tejidos y técnicas de irradiación de tejidos. Los expertos visitaron y asesoraron a los servicios de 8 hospitales donde se trataron a los pacientes víctimas del incendio. Se determinó que 03 hospitales de la capital, Arzobispo Loayza, Alcides Carrión y el Hospital de la FAP podrían albergar bancos de piel con un mínimo de inversión. Esta misión fue coordinada por IPEN directamente con el Ministerio de Salud. Los expertos también dictaron un Seminario sobre el uso de apósitos biológicos en el tratamiento de quemaduras [8].

La participación de IPEN en esta contingencia fue reconocida por el OIEA [9]

3.4 INT 6/052: “Mejorando la Calidad de la Producción y de la Aplicación de Tejidos para Injertos Esterilizados por Radiación” (Improving the Quality of Production and Uses of Radiation Sterilized Tissue Grafts). 2002-2004

Este fue un proyecto interregional en el que participaron países de América Latina, Asia-Pacífico, Europa del Este y África. Su objetivo principal fue la revisión y adopción de los documentos sobre Banco de Tejidos elaborados por el OIEA a través de proyectos regionales (RLA /7/009 ARCAL LIX) e interregionales.

A nivel de Perú:

- Se recibió la visita de la experta Candy Wells (USA) y se organizó un Seminario Internacional sobre Concientización Pública para la Donación de Órganos y Tejidos
- Se entregaron los documentos elaborados por el OIEA a los Bancos de Tejidos y Autoridades de Salud del país.
- Se capacitó a dos profesionales de MINSA, uno del BTRGC y otro del INO a través del “Curso Superior Internacional en Coordinación de Transplantes” TPM (Transplant Procurement Management) organizado por la ONT (Organización Nacional de Transplantes de España)
- Un profesional de IPEN participó como profesor conferencista en el Curso Regional “Aplicación del Código de Práctica para la Radioesterilización de Aloinjertos de Tejidos”, llevado a cabo en Buenos Aires, Argentina
- Se participó en la Conferencia Internacional “Sterilization of Tissues Using Ionizing Radiations” realizada en Wrexham, Wales, Reino Unido [7].
- IPEN organizó los eventos: Seminario de Calidad en Banco de Tejidos y “Primer Curso Nacional de Radiación y Banco de Tejidos”
- Una comisión auditora del OIEA, conformada por el Sr. Dalibor Kycela y Jiri Adler, evaluó la actividad de Banco de Tejidos
- OIEA dona al LIPM, un Molino Ultracentrífugo de Hueso.
- Se inició la aplicación del Código de Práctica del OIEA para la Esterilización de Tejidos, específicamente en Aloinjertos de Hueso.

4. Producción de Tejidos Biológicos para Injertos Radioesterilizados 1998-2005

Tejido/ Año	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Piel de Cerdo	2803	3775	2693	3170	6380	2850	3948	3226
Amnios	255	84	201	148	165	322	178	55
Hueso	15	35	42	78	114	189	70	128

- Apósitos de Piel de Cerdo: 26 152 unidades producidas
 - Aloinjertos de Hueso: 671 unidades producidas
 - Aloinjertos de Amnios: 1408 unidades producidas
- Total de tejidos para injertos radioesterilizados producidos: 28 231 unidades [10].

5. Entidades de Salud Pública y Privada que utilizan Tejidos Biológicos Radioesterilizados

Hospital Arzobispo Loayza
Hospital Cayetano Heredia
Hospital Dos de Mayo
Instituto Nacional Oftalmológico (INO)
Hospital de la Policía Nacional
Hospitales de EsSalud (*)
Emergencia Pediátricas
Hospital Santa Rosa
Hospital Daniel Alcides Carrion
Hospital Naval
Hospital FAP
Hospital Hipólito Unánue
Hospital Sabogal
Hospital Militar Central
Policlínico Ancije
Clínica OftalmoSalud
Clínica Maison de Sante
Clínica Futuro Visión
Clínica Javier Prado
Clínica San Borja
Clínica San Gabriel
Clínica Limatambo
Clínica San Pablo
Instituto Educación y Prevención
Centro Oftalmológico Divino Señor de Jesús
Servi Perú
Maternidad de Lima
Hospital San Bartolomé
Hospital María Auxiliadora
Hospital de Piura
Hospital de Cuzco
Instituto Nacional Oftalmológico (INO)

23 entidades utilizan los tejidos para injertos radioesterilizados [10].

6. Pacientes tratados con Tejidos para Injertos Radioesterilizados

6.1 Apósitos de Piel de Cerdo

Nº de Pacientes que utilizaron piel de cerdo en el ISN	Año
120	1998
202	1999
244	2000
226	2001
213	2002
240	2003
164	2004
423	2005

Total pacientes: 1832

6.2 Aloinjertos de Hueso

Año	Número de Pacientes
1999	2
2000	6
2001	62
2002	30
2003	104
2004	78
2005	120

Total pacientes: 402

De acuerdo a la información recabada se han tratado con tejidos radioesterilizados a 2234 pacientes.

Nota: No se cuenta con datos del número de pacientes que utilizaron tejidos para injertos radioesterilizados en hospitales diferentes al ISN.

7. Condiciones Médicas tratadas con Tejidos para Injertos Radioesterilizados

A continuación, se enumeran algunas condiciones médicas en las que se han utilizado tejidos para injertos radioesterilizados:

Quemaduras profundas de segundo y tercer grado, úlceras y escaras por decúbito, heridas agudas, escoriaciones y laceraciones, zonas de post-resección quirúrgica, zonas dadoras de injertos; enfermedades traumáticas y congénitas de la columna vertebral, Enfermedad de Pott, tumores y quistes óseos, pseudoartrosis congénita tibial, fracturas abiertas en huesos largos, displasia congénita de la cadera, displasia osteofibrosa,

defectos en el maxilar, quistes óseos periodontales, revisión de prótesis de cadera y rodilla, artrodesis de articulaciones mayores, artrodesis de la columna vertebral. [10]

8. Impacto de la Cooperación Técnica del OIEA en Banco de Tejidos y Conclusiones

La cooperación técnica del OIEA ha beneficiado al Perú con logros concretos tales como:

- 01 Banco de Tejidos implementado
- 02 Bancos de Tejidos, diferentes al BTRGC, apoyados con capacitaciones
- Entre 1998 y el 2005 se han producido y radioesterilizado 26 152 tejidos para injertos con los que han salvado o mejorado su calidad de vida más de 2234 pacientes.
- 09 profesionales médicos y científicos altamente especializados en la actividad de banco de tejidos.
- 10 cursos dictados organizados entre IPEN, el ISN y MINSA
- 06 conferencias dictadas a nivel internacional y más de 20 conferencias dictadas a nivel nacional sobre diferentes temas de banco de tejidos
- Más de 08 Reportes Técnicos del OIEA que incluyen informes de proyectos y reuniones de expertos
- Participaciones en Congresos y eventos internacionales con 8 publicaciones en libros de Proceedings.

También se cuenta con:

- Normas generales sobre producción, esterilización y concientización pública de rigor internacional que pueden servir de base para completar la normatividad nacional.
- Una red interna de usuarios identificados
- Una red establecida a nivel mundial de bancos de tejidos

Finalmente:

- IPEN ha llevado a cabo con éxito la adaptación y transferencia de la tecnología de Banco de Tejidos al BTRGC para la producción de tejidos para injertos radioesterilizados y su aporte específico, además de la coordinación de los proyectos, ha sido en la innovación de técnicas de producción de apósitos de piel de cerdo (la producción se inició en el LIPM), apósitos de membrana amniótica, radioesterilización de los tejidos y aseguramiento de la calidad.

- La energía nuclear, mediante la técnica de radioesterilización ha demostrado ser clave, determinante y totalmente confiable, como se concluye del evento de Mesa Redonda, para

la aplicación clínica segura de apósitos biológicos de piel de cerdo.

- IPEN cumple un rol social importante al promover el desarrollo de bancos de tejidos en el Perú y ha logrado poner a disposición de la población peruana tejidos para injertos.

9. Requerimientos y Perspectivas

Se requiere:

- Se implemente y complete la legislación actual sobre bancos de tejidos, de modo que dichas entidades puedan acreditarse.

- Realizar un estudio de mercado para conocer la necesidad de la población en biomateriales y células para implantes

- Continuar apoyando a las Instituciones de Salud que deseen establecer Bancos de Tejidos, con miras a la descentralización de la actividad, de modo que, los tejidos radioesterilizados lleguen hasta los pueblos mas alejados y que estén al alcance de toda la población, incluso la de recursos económicos muy limitados

- Apoyar al LIPM para la adquisición de tecnología en el campo de banco de tejidos, biomateriales y radiación para el mantenimiento y fortalecimiento de la red de usuarios o beneficiarios conformada, de modo que se pueda continuar innovando y transfiriendo tecnología en este campo, para beneficio de la población peruana.

10. Agradecimientos

La actividad de banco de tejidos, auspiciada por el OIEA, ha sido posible gracias al concurso de la Dra. Rosa Guerzoni Chambergo, Renee Herrera, Carmen Fajardo, Nancy Pérez, Renán Peña, Moisés Palti, Carmen Fajardo, Kety León, Alberto Montano, Alberto Chunga y Carlos Dulanto, entre otros.

11. Bibliografía

[1] Documento Técnico OIEA “Workplan for 2003-2004 INT 6/052 ” IAEA Radiation and Tissue Banking Programme, Nov. 2002.

[2] Phillips G. “The future role of the International Atomic Energy Authority (IAEA) in tissue banking. *Cell and Tissue Banking Journal*. (2005)1:27-40.

[3] Castro E. Informe Final de Proyecto PER 7/009, Reporte Técnico de IPEN. 1998.

[4] Phillips G. Informe de Experto al OIEA, 1997.

[5] Documento Técnico OIEA “Informe de la Reunión final de Coordinadores del Proyecto INT/06/049”, IPEN, Lima Perú. Enero 31-2 Febrero 2001.

[6] Documento Técnico OIEA “Informe de la Reunión final de Coordinadores del Proyecto RLA/7/009 (ARCAL LIX) Quality System for Production of Irradiated Sterilized Grfts”, Lima Peru. Enero 2-7 Diciembre 2002.

[7] Documento MINSa dirigido a IPEN: Relación de Pacientes Hospitalizados post-incendio según diagnóstico y condición. 10/01/2002

[8] Bolgiani A. Informe para el OIEA: Misión de Experto. Project C3-RLA/0/021 1601. March 4-8, 2002, Lima, Peru.

[9] Actividad reconocida por el OIEA www.iaea.org/NewsCenter/News/2002/lima_lives.shtml

[10] ISN Oficio N. 875 dirigido a Presidencia de IPEN: Remisión de Información sobre Banco de Tejidos 1998-2005.

Consideraciones de Seguridad en el Transporte Seguro de Material Radiactivo

M. Mallaupoma¹ mmallaupoma@ipen.gob.pe

¹ Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN). Dirección General de Seguridad Radiológica, Av. Canadá 1470 - Lima 41- Perú.

Resumen

El presente trabajo es un análisis de la forma en que ha evolucionado la filosofía en el transporte de materiales radiactivos considerando la evolución de los principios de la protección radiológica. Los aspectos de seguridad inherente, seguridad pasiva y seguridad activa resulta ser relevante en el transporte de materiales radiactivos.

Palabras claves: Transporte, Material Radiactivo, Seguridad

1. Introducción

El transporte de material radiactivo comprende el acarreo de radioisótopos para ser usados en la industria, medicina e investigación, el traslado de desechos radiactivos y las remesas de material del ciclo de combustible nuclear. Se ha estimado que se realizan cada año en todo el mundo entre dieciocho y treinta y ocho millones de expediciones de bultos con material radiactivo [1].

Aunque el material radiactivo ha sido usado por más de un siglo, el uso significativo para propósitos beneficiosos para la sociedad, sólo empezó al final de la década del cuarenta e inicio de los cincuenta. En ese momento, dado que la utilización del material aumentó dramáticamente, se reconoció que eran necesarios arreglos para el transporte seguro y efectivo, y proteger al hombre y al medio ambiente apropiadamente. Para garantizar la seguridad durante el transporte, manipulación y almacenamiento de material radiactivo, fue reconocido inicialmente que sería necesario un conjunto muy estricto de normas. Se reconoció como vital la necesidad de la aceptación internacional, ya que el transporte es usualmente el único aspecto de toda actividad nuclear relacionada, en que el propio material radiactivo puede cruzar directamente fronteras internacionales. Incluso para el transporte dentro de un país, pueden estar involucrados transportistas o embalajes internacionales.

El transporte de materiales radiactivos como actividad con riesgo de exposición a las radiaciones ionizantes se debe ajustar a los requisitos contenidos en el Reglamento de Protección Radiológica. Uno de los objetivos de este Reglamento, una vez justificada la práctica, es la optimización de la protección radiológica de las actividades que conlleva esa práctica, de manera que las dosis individuales, el número de personas

expuestas a la radiación y la probabilidad de que se produzcan exposiciones accidentales, se mantengan en el nivel mas bajo que sea razonablemente posible, teniendo en cuenta factores económicos y sociales (objetivo ALARA).

2. Metodología

Se hace un análisis de la actualización del reglamento de transporte de materiales radiactivos y los nuevos conceptos de seguridad introducidos.

Reglamento de transporte de materiales radiactivos

En respuesta a las necesidades identificadas a nivel internacional, el OIEA emprendió un programa enfocado a garantizar la seguridad durante el transporte de materiales radiactivos. Las normas y recomendaciones internacionales han conllevado a la elaboración y revisión periódica de un Reglamento específico para el Transporte seguro de materiales radiactivos [2]. Este Reglamento incluye otros requisitos, guías de apoyo y documentos técnicos, según sean necesarios. En particular se da atención a:

- 1) Las normas básicas de seguridad para la protección radiológica [3], y
- 2) El material de consulta para el Reglamento [4].

Reconociendo que el Reglamento especifica 'qué' será cumplido por un requisito dado, el documento de consulta [4] presenta ambos elementos esenciales 'por qué' existen las disposiciones de reglamentos individuales y 'cómo' aplicarlos.

En resumen, el objetivo del Reglamento es proteger a las personas, los bienes y el medio ambiente de los efectos de las radiaciones durante el transporte de materiales radiactivos. Esta protección se logra aplicando los siguientes requisitos:

- 1) Contención del contenido radiactivo,
- 2) Control de los niveles de radiación externa,
- 3) Prevención de la criticidad, y
- 4) Prevención de los daños causados por el calor.

El Reglamento del OIEA incorpora principios de seguridad y su cumplimiento por medio de:

- 1) Limitar la naturaleza y actividad del material radiactivo que puede ser transportado en un bulto de un diseño dado;
- 2) Criterios específicos del diseño para cada tipo de bulto;
- 3) Informar sobre los riesgos, proporcionado por etiquetas, marcas, rótulos y documentos de la expedición;
- 4) Aplicar reglas simples de manipulación y estiba de los bultos durante el transporte y almacenamiento en tránsito.

Filosofía básica en el transporte seguro de material radiactivo

El Reglamento está basado fundamentalmente en la filosofía que los materiales radiactivos siendo transportados, deben ser embalados adecuadamente para dar protección contra los riesgos del material en todas las condiciones de transporte, incluyendo los accidentes previsibles. El Reglamento asigna la responsabilidad de proporcionar un embalaje adecuado, al remitente del material. Esto se cumple haciendo de la seguridad una prioridad en los requisitos de diseño del bulto. A través de esta filosofía fundamental, se minimiza la dependencia de las acciones cuidadosas y apropiadas por parte del transportista. Sin embargo, esto no exime al transportista de todas las responsabilidades.

En resumen, la filosofía del Reglamento es que, en la medida que sea posible:

- 1) Los bultos de material radiactivo deben ser tratados de la misma forma que otras mercancías peligrosas;
- 2) La seguridad depende principalmente del bulto y no de los controles operacionales;
- 3) El remitente debe ser responsable por garantizar la seguridad durante el transporte a través de la caracterización apropiada del contenido, embalaje apropiado para este contenido y las acciones operativas apropiadas, que incluyen comunicaciones adecuadas. Las comunicaciones en este contexto incluyen documentos de expedición, marcado, rotulado y etiquetado, índices de transporte, índices de seguridad con respecto a la criticidad, certificados de aprobación, nombre apropiado de la expedición y número de Naciones Unidas.

Considerando estos aspectos el Reglamento se aplica a:

- 1) El transporte de material radiactivo por todos los medios en tierra, agua o aire,
- 2) Todo transporte que esté incidentalmente asociado al uso del material radiactivo. En este contexto, el transporte comprende todas las operaciones y las condiciones asociadas e involucradas, en el movimiento de material radiactivo incluyendo el Diseño del bulto; la fabricación, mantenimiento y reparación del embalaje; y la preparación, expedición, carga, transporte (incluido almacenamiento en tránsito), descarga y recepción final en el destino final de las cargas de materiales radiactivos y bultos.

El Reglamento utiliza un enfoque gradual que se aplica a las normas de desempeño. Este enfoque graduado se caracteriza por tres niveles generales de desempeño relacionados al diseño del bulto

- 1) Condiciones de transporte rutinarias (sin incidentes),
- 2) Condiciones de transporte normales (pequeños percances), y
- 3) Condiciones de accidente durante el transporte.

En contraste, el Reglamento no se aplica a cinco tipos diferentes de material:

- 1) Materiales radiactivos que sean *parte integral del medio de transporte*;
- 2) Materiales radiactivos desplazados *dentro de un establecimiento* que esté sujeto a reglamentos apropiados de seguridad vigentes en el establecimiento y cuyo desplazamiento no suponga utilización de vías o ferrocarriles públicos;
- 3) Materiales radiactivos implantados o *incorporados en seres humanos* o animales vivos con fines de diagnóstico o tratamiento (tales como marcapaso cardíaco, o radionucleidos inyectados en una persona para propósitos médicos);
- 4) Materiales radiactivos en *productos de consumo* que hayan recibido aprobación reglamentaria, después de su venta al usuario final;
- 5) *Materiales naturales y minerales* con radionucleidos contenidos naturalmente en ellos que no vayan a ser tratados para utilizar dichos radionucleidos.

Aspectos básicos de seguridad

La seguridad en el transporte de materiales radiactivos puede lograrse de varias formas. Algunos pueden argumentar que la única forma de garantizar la seguridad es no transportar material radiactivo. Sin embargo, esto no considera los beneficios significativos del uso de materiales radiactivos y la necesidad fundamental de tratar y disponer

apropiadamente el material existente, cuando ya no se necesita. Para comprender apropiadamente los conceptos básicos del transporte seguro de bultos que contienen material radiactivo, es esencial siempre tener presente a los componentes del bulto. En ese contexto se analizan diferentes aspectos asociados a la seguridad.

Seguridad inherente

Aún cuando los aspectos de control administrativo y de procedimiento; tales como, marcado, etiquetado, notificaciones y comunicaciones tienen lugar; sin duda es mejor tener tanta confianza en la *seguridad inherente* como sea posible. Esto minimiza el factor humano y la tendencia a cometer errores. Un ejemplo de seguridad inherente sería expedir el material de tal forma que aunque todos los controles fallaran y un individuo ingiriera el material, éste no tendría un efecto perjudicial. La dificultad es que este material radiactivo tiene una gran variedad de propiedades y un rango muy grande de actividades específicas. Para incurrir en una dosis pequeña la cantidad de material ingerido podría ir de unos miligramos a muchos kilogramos. Debido a este fenómeno, la caracterización exacta del tipo de material radiactivo constituye un aspecto básico de seguridad.

Seguridad pasiva

Una vez que no podemos confiar en la seguridad inherente del propio material radiactivo, entonces el próximo paso será usar la *seguridad pasiva*. Un ejemplo de seguridad pasiva es el embalaje. Si la cantidad de material radiactivo es tal que no es inherentemente segura, podría formar parte de un bulto que pueda resistir todas las agresiones a las que probablemente estará expuesto. No importando entonces, cómo el material radiactivo será tratado durante el proceso de transporte. La dificultad con esto es que este embalaje puede ser sumamente caro comparado con el valor del contenido de material radiactivo. Tampoco es razonable tener un embalaje muy resistente para material que sólo podría ser marginalmente peligroso. Esto lleva al concepto de un enfoque graduado para los requisitos de embalaje. En otras palabras, la integridad del bulto es una función del riesgo asociado con el material radiactivo. En cuanto más peligroso el material, más resistente el embalaje. El embalaje “resistente” es medido por su habilidad de resistir varias condiciones de transporte. Hay tres condiciones básicas usadas en el Reglamento con algunas variaciones dentro de cada condición:

1) Condiciones de transporte rutinarias (sin incidentes);

- 2) Condiciones de transporte normales (pequeños percances); y
- 3) Condiciones de accidente durante el transporte.

Seguridad activa

Una vez que se ha hecho todo lo posible con respecto a la seguridad inherente y a la seguridad pasiva, entonces el próximo nivel de seguridad está asociado a los controles activos. Generalmente requiere la implementación de procedimientos de alguna clasificación. Incluidos en esta categoría está el etiquetado; marcado y rotulado; carga, estiba, almacenamiento y provisiones para la separación; controles de Garantía de calidad y Verificación del Cumplimiento, y documentos de la expedición. Siguiendo estos conceptos de seguridad básicos, primero es importante caracterizar exactamente el material radiactivo que se planea transportar. Las diversas posibilidades fueron presentadas en la terminología del capítulo anterior.

Los factores que necesitan ser conocidos para caracterizar el material radiactivo incluyen:

- 1) La forma (forma especial o diferente a forma especial);
- 2) El valor de A1/A2 aplicable;
- 3) El valor de A2/g; y
- 4) La naturaleza del material en sí (por ejemplo, instrumento o artículo, contaminación de superficie, combustibilidad, propiedades fisionables, combustible irradiado, UF₆, y otras propiedades peligrosas).

Optimización en el transporte de material radiactivo

La práctica óptima en el transporte de material radiactivo involucra buscar la mejor combinación del tipo de material y embalaje, así como considerar otros factores tales como el uso exclusivo y medios de transporte. Algunas veces el material radiactivo a ser expedido puede ser caracterizado para cumplir más de una de las definiciones de material dada en el Reglamento. Además, a menudo hay más de un tipo de embalaje que puede ser usado. Esto es especialmente cierto, si el material radiactivo puede ser dividido en partes más pequeñas. Ya que el Reglamento ha sido diseñado con los principios de seguridad discutidos anteriormente, debe ser usado el embalaje y método de transporte mínimo aceptable. Por ejemplo, no hay nada en los requisitos reguladores para prevenir la expedición de algún material radiactivo con una actividad total de 0.5 A2 en un bulto Tipo B(U). Sin embargo, esto es claramente excesivo y caro. El material casi podría ciertamente enviarse, más económicamente en un bulto Tipo A. Es

más, dependiendo de varios otros factores, incluso podría ser transportable en un bulto industrial como material de categoría Baja Actividad Específica (BAE) u Objetos Contaminados Superficialmente (OCS). Hay muchas ventajas al caracterizar óptimamente el material radiactivo a ser enviado y seleccionar las mejores opciones de embalaje y transporte. Éste es el arte de transportar material radiactivo.

3. Conclusión

La filosofía en el transporte de materiales radiactivos siempre ha puesto el énfasis en el aspecto de seguridad inherente, sin embargo este aspecto se ve complementado con las consideraciones de seguridad pasiva y seguridad activa.

4. Bibliografía

[1] Pope RB, McClure JD. *Estimated annual worldwide shipments of radioactive material*. En: International Atomic Energy Agency. *Packaging and transportation of radioactive materials PATRAM'86, Vol 1*. STI/PUB/718, Vienna, 1987. p. 459-468.

[2] Organismo Internacional de Energía Atómica. *Reglamento para el Transporte Seguro de Materiales Radiactivos*. Edición 1996 (Revisada), Colección de Normas de Seguridad No. TS-R-1 (ST-1, Revisada), Viena (2000).

[3] Organismo Internacional de Energía Atómica. *Normas Básicas Internacionales de Seguridad para la Protección contra la Radiación Ionizante y para la Seguridad de las Fuentes de Radiación*. Colección de Seguridad No. 115, OIEA, Viena (1996).

[4] Organismo Internacional de Energía Atómica. *Material Consultivo del Reglamento del OIEA para el Transporte Seguro de Materiales Radiactivos*. (Edición 1996), Colección de Normas de Seguridad No. TS-G-1.1, Viena (2002).

Base de datos “EVARA” para evaluación radiosanitaria del personal del Instituto Peruano de Energía Nuclear

Mario Mallaupoma¹ mmallaupoma@ipen.gob.pe, Walter Castillo¹ wcastillo@ipen.gob.pe,
César Vizcardo¹ cvizcardo@ipen.gob.pe

¹ Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN). Dirección General de Seguridad Radiológica, Av. Canadá 1470 - Lima 41- Perú.

Resumen

En el presente trabajo muestra el diseño, validación e implantación de una base de datos para realizar el seguimiento médico radiosanitario al personal que labora en el Instituto Peruano de Energía Nuclear. El programa permite hacer un seguimiento de las dosis del personal que labora en las diferentes instalaciones radiactivas, nucleares así como, del personal que no es considerado ocupacionalmente expuesto a las radiaciones. Esta herramienta permite mantener actualizado la información del estado de salud de los trabajadores, así como de las dosis que pudieran haber recibido por el desempeño de su ejercicio profesional. Con la información proporcionada, es posible realizar las evaluaciones radiosanitarias, de tal forma que puedan identificarse la ocurrencia de efectos determinísticos o la probabilidad de ocurrencia de efectos estocásticos. La base de datos permite obtener los reportes necesarios para conocer la historia de salud del personal así como la acumulación de dosis recibida durante toda la vida laboral del trabajador.

1. Introducción

La exposición ocupacional durante los trabajos con radiaciones ionizantes involucra riesgos y la posibilidad de ocurrencia de determinados efectos biológicos según la dosis recibida. Es necesario establecer medidas que impidan la aparición de efectos determinísticos y haga poco probable la aparición de efectos estocásticos. En ese sentido resulta necesario establecer exámenes periódicos y asimismo, tener identificados el historial de salud de los trabajadores. Ello constituye un requerimiento de las normas de seguridad radiológica. A fin de tener un ordenamiento sistematizado de la información de muchos años y de poder obtener reportes y un seguimiento del estado de salud del personal se elaboró una base de datos que permita contar con toda la información detallada del estado de salud de cada trabajador. Esta información es manejada por el área de medicina radiosanitaria con las reservas que los casos amerita. Esto permite también realizar los reportes e informes que pudieran ser requeridos ante situaciones técnicas y administrativas específicas.

2. Metodología

Se utilizó el software Access. Se accede a la base de datos a través de un ícono denominado “EVARA”. Al iniciarse el programa, emerge una ventana de ingreso solicitando la contraseña correspondiente. Si la clave es correcta, el sistema mostrará una pantalla de

bienvenida. El programa consta de un módulo general denominado **Personal**, éste a su vez consta de cuatro módulos.: **Servicios Médicos**, **Lista de enfermedades**, **Reporte General** y **Lista de Grupos**. A su vez cada módulo presenta tablas a llenar que permite describir el estado de salud de los trabajadores. En el caso del formulario **Personal** se tiene identificado todos los datos personales de los trabajadores. Cuando el trabajador es nuevo se apertura un nuevo registro (Figura 1).

CORRIGIR		APellidos		NOMBRES	
DIRECCION		POE		SEXO(M/F)	
GRUPO SAIGARRIO		FECHA HACIMBITO		TELEFONO	
LUGAR HACIMBITO		EDAD			
OCCUPACION					
DOMICILIO					
EN CASO DE ACCIDENTE					
FECHA REGRESO:		FECHA DOSIS TIROIDES:			
FECHA DOSIS INTERNA:					
FECHA DOSIS EXTERNA:					

Figura 1. Datos del trabajador.

Se cuenta con un formulario para cargar los datos de dosis interna y externa. Este formulario se llena con todos los campos, los mismos que serán de mucha utilidad para fines de evaluación radiosanitaria. En la figura 2 se muestra la información mensualizada referida

a las dosis internas en tiroides para personal ocupacionalmente expuesto (POE).



Figura 2. Dosis en tiroides de POE.

Asimismo, en la figura 3 se puede observar el reporte que muestra las dosis acumuladas en períodos anuales y la dosis acumulada durante el número de años que ha laborado la persona.



Figura 3. Dosis interna y externa acumulada para POE.

3. Resultados

A fin de validar la base de datos se realizaron varias corridas para diferentes grupos ocupacionales, personal ocupacionalmente expuesto sólo a un campo de radiación externa, personal expuesto a un campo de radiación externa y que también requiriera evaluación de dosis en tiroides, personal no expuesto a radiaciones por su trabajo. En todos los casos, se pudo verificar que el software funcionó bien y tuvo la aceptación del Área de

Medicina Radiosanitaria. Es por ello que la Dirección General de Seguridad Radiológica dispuso su implementación y uso correspondiente.

4. Conclusiones

- La base de datos EVARA ha sido diseñada para facilitar el manejo de la información radiosanitaria del personal y asimismo, para poder cumplir con la normativa existente de protección radiológica.
- La base de datos EVARA incorpora toda información relevante que permita tener una información actualizada de la salud del personal.
- El análisis conjunto de la información que considere las historias clínicas convencionales y la información dosimétrica permitirá realizar oportunamente la evaluación radiosanitaria de todo el personal.
- La base de datos “EVARA” puede ser de mucha utilidad para otras instalaciones radiactivas y nucleares. Asimismo, permite ser utilizada para realizar un seguimiento a nivel nacional de la salud de todas las personas consideradas ocupacionalmente expuestas.

5. Referencias

- [1] Ley 28028, Ley de Regulación del Uso Seguro de Fuentes de Radiaciones Ionizantes, Lima, Julio 2003.
- [2] Reglamento de la Ley 28028 Ley de Regulación del Uso Seguro de Fuentes de Radiaciones Ionizantes, Lima, Diciembre 2003.
- [3] Reglamento de Seguridad Radiológica, D.S. No. 009-97-EM, Mayo 1997.
- [4] Organismo Internacional de Energía Atómica, Protección Radiológica Ocupacional, Guía de Seguridad No. RS-G-1.1, Febrero 2004, Viena, Austria.

ANEXOS

A. Publicaciones en Revistas Internacionales Indexadas	219
B. Publicaciones en Revistas Nacionales	219
C. Otras Publicaciones	219
D. Presentación de Trabajos y Disertación en Congresos, Seminarios, Simposios y Talleres	221
D.1 Internacionales	221
D.2 Nacionales	221
E. IPEN como Editor de Publicaciones	222
F. Cursos, Seminarios, Talleres Organizados por el IPEN	223
F.1 Cursos Regulares	223
F.2 Cursos de Postgrado	231
• Maestría en Física Medica	231
• Maestría en Energía Nuclear	232
G. Conferencias Organizadas por el IPEN	232
G.1 Conferencias Dictadas en el Centro Superior de Estudios Nucleares (CSEN) del IPEN: Jueves Científicos	232
G.2 Conferencias Dictadas en el Centro Nuclear RACSO: Miércoles Científicos	234
G.3 Otras Conferencias en Sedes del IPEN	234
H. Disertaciones del Personal en Conferencias y Charlas Organizadas por otras Instituciones	236
I. Becarios	240
J. Proyectos	241
K. Proyectos dentro del Acuerdo Regional para la Cooperación en América Latina (ARCAL)	241
L. Misiones, Visitas de Expertos y Otras Personalidades	242
LL. Difusión Científica en los Medios de Comunicación	243

A. Publicaciones en Revistas Internacionales Indexadas

Carpio, E.; Zúñiga, P.; Ponce, S.; Solis, J.; Rodríguez, J.; Estrada, W.: **Photocatalytic degradation of phenol using TiO₂ nanocrystals supported on activated carbon.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 228 (1-2) 2005: p. 293-298

Comina, G.; Rodríguez, J.; Solís, J.L.; Estrada, W.: **In-situ laser reflectometry measurements of pyrolytic ZnO film growth.** *Measurement Science and Technology*, 16 (3), 2005: p. 685-690

Timoteo, O.; Maco Jr., V.; Maco, V.; Neyra, V.; Yi, P.J.; Leguía, G.; Espinoza, J.R.: **Characterization of humoral immune response in alpacas (lama pacos) experimentally infected with Fasciola hepatica against cysteine proteinases Fas1 and Fas2 and histopathological findings.** *Veterinary Immunology and Immunopathology*, 106, 2005: p. 77-86

López, C.J.; Moratorio, G.; López, L.; Vásquez, S.; García-Aguirre, L.; Chunga, A.: **Hepatitis C virus F protein sequence reveals a lack of functional constraints and a variable pattern of amino acid substitution.** *J. Gen Virol.* 86 (Pt 1), 2005: p. 115-20

Espinoza, J.R.; Timoteo, O.; Herrera-Velut, P.: **Fas2-ELISA in the detection of human infection by fasciola hepatica.** *Journal of Helminthology*, 79, 2005: p. 1-6

Quintana, M.; Rodríguez, J.; Solís, J.; Estrada, W.: **The influence of the ethanol/water molar ratio in the precursor solution on morphology and photocatalytic activity of pyrolytic ZnO films.** *Photochemistry and Photobiology*, 81(4), 2005: p. 783-788

Alarcón, H.; Boschloo, G.; Mendoza, P.; Solis, J.L.; Hagfeldt, A.: **Dye-Sensitized solar cells based on nanocrystalline TiO₂ films surface treated with Al³⁺ Ions: Photovoltage and electron transport studies.** *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 2005: p. 18483-18490

Carhuapoma, W.; Santiago, J.: **Caracterización de hidrogeles de quitosano-alcohol polivinílico obtenidos por radiación gamma.** *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 6(4), 2005: p. 333-346

B. Publicaciones en Revistas Nacionales

Saavedra, P.; Cano, R.; Morales, R.; Mendoza, G.; Muñoz, L.; Postigo, J.; Aguilar, C.; Carlos, L.; López, D.; Ayma, J.: **Ablación con Yodo 131**

en niños y adolescentes con cáncer diferenciado de tiroides: Revisión de 13 casos. *Acta Cancerológica* 33 (1), 2005: p. 39-42

Saavedra, P.; Cano, R.; Morales, R.; Urquiaga, J.; Negrón, S.; Muñoz, L.; Aguilar, C.; Mendoza, G.; Lopez, D.; Carlos, L.: **Captación de Mibi - Tc99m en recurrencia de cáncer de mama no sospechada.** *Acta Cancerológica* 33 (1), 2005: p. 43-47

Aguilar, C.; Cano, R.; Camasca, A.; Gonzáles, J.; Rivera, J.; Del Pino, T.; Untiveros, A.: **Fístula broncobiliar congénita detectada por coloscintigrafía.** *Revista de Gastroenterología del Perú* 25(2), 2005: p. 216-218

C. Otras Publicaciones

Castillo Sayon, O.; Medina, C.; Verona, R.; Machicado, E.; Mendoza, G.; Saavedra, P.: **As unusual presentation of hypoglycaemia: distal neuropathy caused by an insulinoma in the context of MEN type 1.** *Diabetologia* 48 (Supplement 1) 2005: p. A295

Olivera, P.: **Work applied to the archaeology in Peru using the X ray fluorescence technique.** *XRF Newsletter No. 10, december 2005: p. 8-10*

Massardo, T.; Alonso, O.; Llamas-Ollier, A.; Kabasakal, L.; Ravishankar, U.; Morales, R.; Delgado, L.; Padhy, A.: **Planar Tc99m – sestamibi scintimammography should be considered cautiously in the axillary evaluation of breast cancer protocols: Results of an international multicenter trial.** *BMC Nuclear Medicine*, 5:4, 2005: Versión completa disponible en: <http://www.biomedcentral.com/1471-2385/5/4>

Rodríguez, J.; Candal, R.J.; Solis, J.; Estrada, W.; Blesa, M.A.: **El fotocatalizador: Síntesis, propiedades y limitaciones.** En: *Solar Safe Water, Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua.* Ed. Escuela de Posgrado UNSAM, Buenos Aires, Argentina, 2005: p. 129-146

Sebastián, C.: **Tecnologías limpias para la solución de problemas ambientales.** *Tecnología y Desarrollo* 1(1), septiembre 2005: p. 11-16

Rojas, R.: **Alternativa técnica para evaluación de recursos hídricos.** *Tecnología y Desarrollo* 1(1), septiembre 2005: p. 17-19

Zevallos M.: **Premisas presupuestales para el estudio económico de la Ley 28303.** *Tecnología y Desarrollo* 1(1), septiembre 2005: p. 24-27

Montoya, Y.: **Estrategias amigables para mitigar los daños ambientales.** *Tecnología y Desarrollo* 1(1), septiembre 2005: p. 28-31

D. Presentación de Trabajos y Disertación en Congresos, Seminarios, Simposios y Talleres

D.1 Internacionales

Rojas, R.
Hydraulic and Isotope Balance of Lake Titicaca. En: International Workshop on the Isotopic Effects in Evaporation. Pisa, Italia. 3-6 mayo 2005.

Castro, E.
Substantiation of Sterilizing Dose for Bone Allografts. 4th World Congress on Tissue Banking. Rio de Janeiro, Brasil. 4-6 may 2005.

Castro, E.
Emerging Diseases How far to go on donor screening. Chairperson. 4th World Congress on Tissue Banking. Rio de Janeiro, Brasil. 4-6 may 2005.

Medina G, E.
Capacitación sobre Protección Radiológica en el Perú. En: II Jornadas Científicas en Protección Radiológica. Maracay, Venezuela, 6 -7 de octubre de 2005.

Seminario, C.; Morales, R.; Castro, M.; Cano, R.; Mendoza, G.
Impact of Educational Strategies in Positioning Samarium 153-EDTMP as a Treatment for Metastatic Bone Pain. Tema libre presentado en la Conferencia Internacional de Terapia con Radionuclidos, realizada en Chipre, octubre 2005.

Mendoza, G.; Cano, R.; Morales, R.; Martínez, F.; Saavedra, P.; Vilchez, C.; Postigo, J.; Sánchez, P.; Salas, A.; Torres, F.
Influence of T3 produced by metastatic thyroid tissue on iodine 131 treatment outcome. Tema libre presentado en la Conferencia Internacional de Terapia con Radionuclidos, realizada en Chipre, octubre 2005.

Salvatierra, G.; Idelso, C.; Márquez, J.; Quinto, C.; Morales, R.; Dellepiane, F.; Muñoz, L.; Saavedra, P.; Cano, R.
Artefactos en Gammagrafía Ósea. XX Congreso de ALASBIMN, Punta del Este-Uruguay, 4-7 diciembre 2005.

Saavedra, P.; Sanchez, J.; Medina, C.; Cano, R.; Mendoza, G.; Morales, R.; Salvatierra, G.; Muñoz, L.; Postigo, J.; Sánchez, J.; Nakasato, T.
Localización de adenoma de Paratiroides con Sestamibi - Tc99m. XX Congreso de ALASBIMN, Punta del Este-Uruguay, 4-7 diciembre 2005.

Dellepiane, F.; Cánepa, C.; Salvatierra, G.; Morales, R.; Muñoz, L.; Saavedra, P.; Cano, R.
Variantes Anatómicas del Esternón en Gammagrafías Óseas. XX Congreso de ALASBIMN, Punta del Este-Uruguay, 4-7 diciembre 2005.

Saavedra, P.; Sánchez, R.; Cano, R.; Morales, R.; Mendoza, G.; Muñoz, L.; Gómez, H.; Carracedo, C.; León Chong, L.; Vallejos, C.; Casanova, L.; Guerrero, J.; Cisneros, F.
Rastreo corporal con Galio 67 en el seguimiento de pacientes con linfoma de Hodgkin Experiencia del CMN IPEN – INEN. XX Congreso de ALASBIMN, Punta del Este-Uruguay, 4-7 diciembre 2005.

Cano, R.; *et al.* **Patrones linfoscintigráficos del drenaje linfático de pared torácica posterior en pacientes sometidas a mastectomía radical modificada tipo Madden y disección homolateral en pacientes con cáncer de mama[®].** XX Congreso de ALASBIMN, Punta del Este-Uruguay, 4-7 diciembre 2005.

Mendoza, G.; *et al.* **Utilidad del test de aliento con carbono 14 utilizando cápsulas de comercialización nacional para la detección de Helicobacter pylori en pacientes dispépticos.** XX Congreso de ALASBIMN, Punta del Este-Uruguay, 4-7 diciembre 2005.

Urquiaga, C.; Balestrini, V.; Gutarra, M.; Saavedra, P.; Negrón, S.; Salvatierra, G.; Morales, R.; Cano, R. **Valoración de la tasa de recuperación cardiaca como indicador precoz de isquemia miocárdica en estudios de perfusión miocárdica[®]** XX Congreso de ALASBIMN, Punta del Este-Uruguay, 4-7 diciembre 2005.

Saavedra, P.; Sanchez P. J.; Medina, C.; Cano, R.; Mendoza, G.; Morales, R.; Salvatierra, G.; Muñoz, L.; Postigo, J.; Sanchez, J.; Nakasato, T. **Utilidad del rastreo con MIBI – Tc99m en la localización de glándulas paratiroides hiperfuncionantes.** XX Congreso de ALASBIMN, Punta del Este-Uruguay, 4-7 diciembre 2005.

D.2 Nacionales

Johnny Vargas
Control de la población microbiana y eliminación de microorganismos patógenos en alimentos balanceados para pollos por radiación gamma. XII Encuentro Científico Internacional de Verano ECI 2005v. Lima-Perú, 2-5 enero 2005.

Johnny Vargas
Aplicaciones de la radiación gamma en frutas y hortalizas. Perspectivas en el espárrago peruano. IV Encuentro Científico Internacional de Invierno ECI 2005i. Lima-Perú, 30 de julio - 2 de agosto 2005.

Modesto Montoya
Avances científicos y tecnológicos de los institutos de ciencia y tecnología XII Encuentro Científico Internacional de Verano ECI 2005v. Lima-Perú, 2-5 enero 2005.

Mónica Vivanco
Evaluación de paprika (Capsicum annum L) en polvo irradiado. IV Encuentro Científico

Internacional de Invierno ECI 2005i. Lima-Perú, 30 de julio - 2 de agosto 2005.

Johnny Vargas

Población microbiana en Uña de Gato (*Uncaria tomentosa*) y su descontaminación por radiación gamma. III Congreso Internacional de Científicos Peruanos, Lima-Perú, 27-30 agosto 2005.

Rolando Arrieta

Optimización del flujo de neutrones en las facilidades de irradiación del reactor nuclear RP-10. IV Encuentro Científico Internacional de Invierno ECI 2005i. Lima-Perú, 30 de julio - 2 de agosto 2005.

Alberto Gallardo

Uso del código WIMS orientado al cálculo neutrónico del reactor RP-10. IV Encuentro Científico Internacional de Invierno ECI 2005i. Lima-Perú, 30 de julio - 2 de agosto 2005.

Alcides López

Estudio de películas delgadas de TiO₂ en la degradación de contaminantes orgánicos de agua. IV Encuentro Científico Internacional de Invierno ECI 2005i. Lima-Perú, 30 de julio - 2 de agosto 2005.

Justo Rojas

Simulación mediante el Método de Dinámica Molecular de la Estructura y Aspectos Energéticos de los Nanoclusters. IV Encuentro Científico Internacional de Invierno ECI 2005i. Lima-Perú, 30 de julio - 2 de agosto 2005.

Mariano Vela

Caracterización neutrónica de las facilidades de irradiación de un reactor nuclear. IV Encuentro Científico Internacional de Invierno ECI 2005i. Lima-Perú, 30 de julio - 2 de agosto 2005.

Claudia Aparicio

Determinación de la distribución de neutrones en un reactor nuclear utilizando detectores CR-39. IV Encuentro Científico Internacional de Invierno ECI 2005i. Lima-Perú, 30 de julio - 2 de agosto 2005.

José Castro

Modelamiento neutrónico del núcleo de un reactor nuclear. IV Encuentro Científico Internacional de Invierno ECI 2005i. Lima-Perú, 30 de julio - 2 de agosto 2005.

Magaly Zapata

Thermal power calibration in a nuclear research reactor by neutron noise. IV Encuentro Científico Internacional de Invierno ECI 2005i. Lima-Perú, 30 de julio - 2 de agosto 2005.

Julio Santiago

Preparación de hidrogeles por irradiación gamma. IV Encuentro Científico Internacional de Invierno ECI 2005i. Lima-Perú, 30 de julio - 2 de

agosto 2005.

Juan Rodríguez

Síntesis y caracterización de nuevos materiales para la descontaminación solar del agua. IV Encuentro Científico Internacional de Invierno ECI 2005i. Lima-Perú, 30 de julio - 2 de agosto 2005.

Modesto Montoya

El reactor nuclear de investigación de Huarangal. IV Encuentro Científico Internacional de Invierno ECI 2005i. Lima-Perú, 30 de julio - 2 de agosto 2005.

Modesto Montoya

La Formación universitaria frente al desafío tecnológico. I Congreso Internacional de Calidad en la Enseñanza Superior Universitaria, Universidad Norbert Wiener. Lima-Perú 12 de agosto 2005.

Modesto Montoya

Tecnología e innovación tecnológica. XVI Congreso Nacional de Ingeniería Mecánica y Eléctrica y Ramas Afines (CONIMERA) 08 de septiembre 2005.

Modesto Montoya

Aplicaciones nucleares para el desarrollo. I Congreso Internacional de Aplicaciones Tecnológicas - Feria Tecnológica 2005. Instituto Superior Tecnológico Público José Pardo. 22 de septiembre 2005.

Modesto Montoya

Irradiación de medicamentos y productos naturales. III Congreso Nacional de Medicina Natural. Universidad Wiener. Lima-Perú, 17 de noviembre 2005.

Modesto Montoya

Tratamiento del medio ambiente en diversas regiones del Perú. I Congreso Nacional Contaminación Ambiental: Retos y Propuestas. Universidad Privada San Pedro, Chimbote-Perú 25 de noviembre 2005.

E. IPEN como Editor de Publicaciones

Medina, E.; Ramírez, R. (Eds.)

Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico. Serie Publicaciones CSEN, Lima-Perú, 2005. (ISSN 1814-6295)

Prado, A.; Robles, A.; Solís, J.; Rodríguez, J.; (Eds.) **Informe Científico Tecnológico 2004.** Lima-Perú, 2005. (ISSN 1684-1662)

Medina, E.; Montoya, Y.; Rivera, L.; Linares, C.; Prado, A.; Rodríguez, J.; Sebastián, C. (Eds.) **Revista Tecnología y Desarrollo.** Año 1 (1), Septiembre 2005. (ISSN 1817-9932)

F. Cursos, Seminarios, Talleres Organizados por el IPEN

F.1 Cursos Regulares

Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico

Fecha : 17-22.01.2005
Profesores : Hubert Anchante; Eduardo Medina
Participantes : 11

Actualización sobre Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico

Fecha : 22.01.2005
Profesor : Miguel Tiellacuri
Participantes : 12

Actualización sobre Seguridad y Protección Radiológica en Radioterapia y Braquiterapia

Fecha : 22.01.2005
Profesor : Jaime Aguirre
Participantes : 06

Principios Básicos de Protección Radiológica

Fecha : 27.01.2005
Dirigido : Personal del IPEN
Lugar : Centro Nuclear RACSO
Profesor : Andrés Corahua
Participantes : 14

Protección Radiológica en Radiología Dental

Fecha : 22,29.01.2005
Profesores : Luis Defilippi; Eduardo Medina
Participantes : 14

Actualización sobre Seguridad y Protección Radiológica en Radioterapia y Braquiterapia

Fecha : 29.01.2005
Profesor : Jaime Aguirre
Participantes : 05

Física Nuclear para Docentes (Básico)

Fecha : 24-31.01.2005
Profesores : Marco Munive; Yuri Ravello; Alberto Gallardo; Eduardo Medina; Genaro Rodríguez
Participantes : 19

Actualización sobre Seguridad y Protección Radiológica en el Uso y Supervisión de Equipos de Rayos X para Control de Equipajes

Fecha : 05.02.2005
Dirigido : Personal de la Empresa CADDIN
Profesor : Jaime Aguirre
Participantes : 01

Radiobiología para Docentes (Básico)

Fecha : 31.01,3,7,10,11.02.2005
Profesores : Marco Espinoza; Ysabel Montoya y Eduardo Medina
Participantes : 39

Actualización sobre Seguridad Radiológica en Radiografía y Gammagrafía Industrial

Fecha : 12.02.2005
Dirigido : Personal de la Empresa Full

Quality
Profesores : Miguel Tiellacuri y Eduardo Medina
Participantes : 04

Actualización sobre Seguridad Radiológica en Medicina Nuclear

Fecha : 12.02.2005
Profesor : Luis Defilippi
Participantes : 07

Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)

Fecha : 16,17.02.2005
Dirigido : Personal de la Empresa Cia. Minera Buenaventura
Lugar : OYON (Lima)
Profesor : Marco Munive
Participantes : 05

Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico

Fecha : 29.01,5,12,19.02.2005
Dirigido : Personal del Hospital ESSALUD Ate -Vitarte
Profesor : Hubert Anchante
Participantes : 10

Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico

Fecha : 14-19.02.2005
Profesores : Hubert Anchante; Eduardo Medina
Participantes : 11

Actualización sobre Seguridad Radiológica en Radiografía y Gammagrafía Industrial

Fecha : 19.02.2005
Profesor : Genaro Rodríguez
Participantes : 03

Actualización sobre Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico

Fecha : 19.02.2005
Profesor : Luis Defilippi
Participantes : 11

Protección Radiológica en Radiología Dental

Fecha : 19,26.02.2005
Profesores : Jaime Aguirre; Eduardo Medina
Participantes : 12

Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)

Fecha : 21-24.02.2005
Profesores : Marco Munive; Eduardo Medina
Participantes : 17

Actualización sobre Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)

Fecha : 26.02.2005
Profesor : Genaro Rodríguez
Participantes : 07

Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico

Fecha : 19,26.02.-5.03.2005

Dirigido : Personal del Hospital de
Barranca
Lugar : Barranca (Lima)
Profesor : Miguel Ticllacuri
Participantes : 07

Seguridad Radiológica en Medicina Nuclear

Fecha : 28.02-5.03.2005
Profesores : Luis Defillippi; Eduardo
Medina
Participantes : 11

**Evaluación de Fallas en Soldadura Utilizando
Mecánica de la Fractura**

Fecha : 1-8.03.2005
Profesor : Víctor Falconí
Participantes : 07

**Seguridad Radiológica en el Uso de
Fuentes Abiertas**

Fecha : 7-10.03.2005
Profesores : Jaime Aguirre; Eduardo
Medina
Participantes : 10

**Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores
Nucleares (Densímetros)**

Fecha : 11-12.03.2005
Dirigido : Personal de la Empresa
Cementos Pacasmayo
Lugar : Pacasmayo (La Libertad)
Profesor : Miguel Ticllacuri
Participantes : 10

Protección Radiológica en Radiología Dental

Fecha : 12,19.03.2005
Profesores : Luis Defillippi; Eduardo
Medina
Participantes : 13

Redes e Internet

Fecha : 14-18.03.2005
Profesor : Miguel Risco
Participantes : 25

**Protección Radiológica en Radiodiagnóstico
Médico**

Fecha : 14-19.03.2005
Profesores : Enrique Rojas; Eduardo
Medina
Participantes : 15

**Actualización sobre Protección Radiológica en
Radiodiagnóstico Médico**

Fecha : 19.03.2005
Profesor : Enrique Rojas
Participantes : 10

**Protección Radiológica en Radiodiagnóstico
Médico**

Fecha : 18,19,20.03.2005
Dirigido : Personal del Hospital II
ESSALUD
Lugar : Tarapoto (San Martín)
Profesor : Marco Munive
Participantes : 09

Protección Radiológica en Radiología Dental

Fecha : 18,19,20.03.2005

Dirigido : Personal del Hospital II
ESSALUD
Lugar : Tarapoto (San Martín)
Profesor : Marco Munive
Participantes : 10

**Actualización sobre Seguridad Radiológica en
Gammagrafía Industrial**

Fecha : 21.03.2005
Dirigido : Personal de la Empresa
EGEMSA
Lugar : Cusco
Profesor : Eduardo Medina
Participantes : 03

Ensayos No Destructivos (Básico)

Fecha : 21,22,23,28,29.03.2005
Profesor : Regulo Visurraga
Participantes : 17

**Seguridad Radiológica en Fluorescencia y
Difracción de Rayos X**

Fecha : 28-30.03.2005
Profesores : Marco Munive; Eduardo
Medina
Participantes : 08

**Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores
Nucleares (Densímetros)**

Fecha : 01-02.04.2005
Dirigido : Personal de la Empresa
AmBevPeru
Lugar : Huachipa (Lima)
Profesor : Marco Munive
Participantes : 05

**Actualización sobre Seguridad Radiológica en
Gammagrafía Industrial**

Fecha : 02.04.2005
Dirigido : Personal de la Empresa NDT
Engineering SAC
Profesor : Genaro Rodríguez
Participantes : 05

**Capacitación para Oficiales de
Radioprotección de la Planta de Producción de
Radioisótopos**

Fecha : 20.01-5.04.2005
Dirigido : Personal de la Planta de
Producción de Radioisótopos del CN RACSO
Lugar : Centro Nuclear RACSO
Profesor : Andrés Corahua
Participantes : 02

**Técnica para la Cuantificación de Niveles de
Cu, Zn, Pb y otros Metales en Polimetálicos**

Fecha : 08.04.2005
Dirigido a : Profesionales y Técnicos
Lugar : Auditorio del IIMP (Lima)
Profesor : J. Charbucinski
Participantes : 15

**Protección Radiológica en Radiodiagnóstico
Médico**

Fecha : 12,19.03-2,9.04.2005
Dirigido : Personal del Instituto del
Corazón (INCOR)
Profesores : Hubert Anchante; Eduardo
Medina

Participantes : 26
Seguridad Radiológica en Radiografía y Gammagrafía Industrial
Fecha : 5-9.4.2005
Profesores : Jorge Condori; Eduardo Medina
Participantes : 14

Líquidos Penetrantes
Fecha : 5-11.04.2005
Profesor : Héctor Villacorta
Participantes : 19

Actualización sobre Seguridad Radiológica en Radioterapia y Braquiterapia
Fecha : 19.04.2005
Dirigido a : Personal del INEN
Lugar : INEN (Lima)
Profesor : Jaime Aguirre
Participantes : 04

Seguridad Radiológica en el Almacenamiento de Fuentes Selladas
Fecha : 19-20.04.2005
Dirigido : Personal de la Empresa CADDIN
Profesor : Miguel Ticllacuri
Participantes : 01

Seguridad Radiológica en el Mantenimiento de Medidores Nucleares
Fecha : 19-22.04.2005
Dirigido : Personal de INMA – CN RACSO
Lugar : Centro Nuclear RACSO
Profesores : Marco Munive; Enrique Rojas; José Osoreo; Guilmer Aguirre; Elder Celedonio; Alvaro Aguirre
Participantes : 04

Protección Radiológica en Radiología Dental
Fecha : 16,23.04.2005
Profesores : Luis Defilippi; Eduardo Medina
Participantes : 24

Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico
Fecha : 18-23.04.2005
Profesores : Marco Munive; Eduardo Medina
Participantes : 34

Actualización sobre Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 23.04.2005
Profesor : Eduardo Medina
Participantes : 06

Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 25-28.04.2005
Profesores : Miguel Ticllacuri; Eduardo Medina
Participantes : 23

Inspección de Soldadura - Modulo I: Metalurgia de la Soldadura
Fecha : 25-29.04.2005
Profesor : Víctor Falconi
Participantes : 30

Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 28,29,30.04.2005
Dirigido : Personal de la Cia. Minera Buenaventura
Lugar : Orcopampa (Arequipa)
Profesor : Alvaro Aguirre
Participantes : 10

Actualización sobre Seguridad Radiológica en Radiografía y Gammagrafía Industrial
Fecha : 30.04.2005
Profesor : Eduardo Medina
Participantes : 26

Actualización sobre Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico
Fecha : 30.04.2005
Profesor : Miguel Ticllacuri
Participantes : 04

Actualización sobre Seguridad Radiológica en Radiografía y Gammagrafía Industrial
Fecha : 6.05.2005
Dirigido : Personal de la Cia. Inspectra
Profesor : Eduardo Medina
Participantes : 05

Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 6-7.05.2005
Dirigido : Personal de la Cia. Barrick
Lugar : Huaraz (Ancash)
Profesor : Miguel Ticllacuri
Participantes : 11

Protección Radiológica en el Mantenimiento de Equipos de Rayos X y Seguridad Radiológica en Medicina Nuclear
Fecha : 3-9.05.2005
Dirigido : Personal de la Consultora y Equipadora Medica S.A.
Profesores : Luis Defilippi; Eduardo Medina
Participantes : 03

Protección Radiológica en Radiología Dental
Fecha : 7,14.05.2005
Dirigido : Personal de la UPCH (Clínica Dental)
Lugar : UPCH (Lima)
Profesores : Jaime Aguirre; Eduardo Medina
Participantes : 16

Actualización sobre Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico
Fecha : 14.05.2005
Lugar : INEN
Profesor : Marco Munive
Participantes : 09

Radiografía Industrial - Nivel I

Fecha : 3-16.05.2005
Profesor : Regulo Visurraga
Participantes : 17

Seguridad Radiológica para Supervisión e Inspección de Camiones con Fuentes Radiactivas

Fecha : 13-16.05.2005
Dirigido : Personal de la Empresa CADDIN
Profesores : Jaime Aguirre; Eduardo Medina
Participantes : 06

Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico

Fecha : 16-21.05.2005
Profesores : Enrique Rojas; Eduardo Medina
Participantes : 23

Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico

Fecha : 20-22.05.2005
Dirigido : Personal del Hospital Docente Belén
Lugar : Lambayeque (Lambayeque)
Profesor : Marco Munive
Participantes : 34

Actualización sobre Seguridad Radiológica en el Uso de Fuentes Abiertas

Fecha : 25.05.2005
Dirigido : Personal del Centro Internacional de la Papa (CIP)
Profesor : Julio Villanueva
Participantes : 05

Actualización sobre Seguridad Radiológica en Radiografía y Gammagrafía Industrial

Fecha : 25.05.2005
Dirigido : Personal de la Refinería la Pampilla / Repsol YPF
Profesor : Eduardo Medina
Participantes : 07

Protección Radiológica en el Mantenimiento de Equipos de Rayos X y de Medicina Nuclear

Fecha : 23-27.05.2005
Profesores : Luis Defilippi; Eduardo Medina
Participantes : 05

Inspección de Soldadura – Modulo II: Procesos de Soldadura y Simbolización

Fecha : 23-27.05.2005
Profesor : Juan de Dios Quispe
Participantes : 31

Cómo Iniciar Negocios Vía Internet

Fecha : 24-27.05.2005
Profesor : Rolando Ticona
Participantes : 28

Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico

Fecha : 30.04-7,14,21,28.05.2005
Dirigido : Personal del INEN
Lugar : INEN (Lima)

Profesores : Enrique Rojas; Eduardo Medina
Participantes : 24

Protección Radiológica en Radiología Dental

Fecha : 21,28.05.2005
Profesores : Luis Defilippi; Eduardo Medina
Participantes : 23

Actualización sobre Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico

Fecha : 28.05.2005
Profesor : Miguel Tiellacuri
Participantes : 05

Actualización sobre Seguridad Radiológica en el Uso de Equipos de Rayos X para Control de Equipajes

Fecha : 10.06.2005
Dirigido : Personal de la Empresa Orus
Profesor : Genaro Rodríguez
Participantes : 01

Seguridad Radiológica en Radioterapia y Braquiterapia

Fecha : 30.05-11.06.2005
Profesores : Jaime Aguirre; Eduardo Medina
Participantes : 10

Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)

Fecha : 10-11.06.2005
Dirigido : Personal de la Cia. Minera Yanacocha
Lugar : Cajamarca (Cajamarca)
Profesor : Miguel Tiellacuri
Participantes : 08

Actualización sobre Seguridad Radiológica en Radioterapia y Braquiterapia

Fecha : 11.06.2005
Profesor : Jaime Aguirre
Participantes : 04

Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico

Fecha : 10-12.06.2005
Dirigido a : Personal del Hospital Docente de Trujillo y de otras entidades
Lugar : Trujillo (La Libertad)
Profesor : Luis Defilippi
Participantes : 42

Seguridad Radiológica en el Uso Medidores Nucleares (Densímetros)

Fecha : 11-12.06.2005
Dirigido : Personal de la Empresa Bureau Veritas
Profesores : Marco Munive; Eduardo Medina
Participantes : 12

Actualización sobre Seguridad Radiológica en el Uso de Equipos de Rayos X para Control de Equipajes

Fecha : 17.06.2005
Dirigido : Personal de la Empresa Orus

Profesor : Genaro Rodríguez
Participantes : 01

Ultrasonido - Nivel I

Fecha : 6-18.06.2005
Profesor : Héctor Villacorta
Participantes : 12

Actualización sobre Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)

Fecha : 18.06.2005
Profesor : Miguel Tiellacuri
Participantes : 09

Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico

Fecha : 13-18.06.2005
Profesores : Enrique Rojas; Eduardo Medina
Participantes : 31

Protección Radiológica en Radiología Dental

Fecha : 18,25.06.2005
Profesores : Luis Defilippi; Eduardo Medina
Participantes : 15

Actualización sobre Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico

Fecha : 25.06.2005
Profesor : Marco Munive
Participantes : 08

Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)

Fecha : 27-30.06.2005
Profesores : Marco Munive; Eduardo Medina
Participantes : 13

Inspección de Soldadura – Modulo III: Defectología, Ensayos Destructivos, Calificación de Soldadores

Fecha : 20-06-4.07.2005
Profesor : Regulo Visurraga
Participantes : 27

Actualización sobre Seguridad Radiológica en el Uso de Irradiadores

Fecha : 9.07.2005
Dirigido : Personal de la Empresa Servicios en Ingeniería y Radiaciones
Profesor : Jorge Condori
Participantes : 04

Actualización sobre Seguridad Radiológica en Radiografía y Gammagrafía Industrial

Fecha : 9.07.2005
Profesor : Eduardo Medina
Participantes : 08

Seguridad y Protección Radiológica en Perfilaje de Pozos Petroleros (Seminario)

Fecha : 11.07.2005
Dirigido : Personal de la Empresa Geowell Saic y F. Sucursal Peruana
Lugar : Talara (Piura)
Profesor : Eduardo Medina
Participantes : 18

Seguridad Radiológica en Radiografía y Gammagrafía Industrial

Fecha : 11-16.07.2005
Profesores : Jorge Condori; Eduardo Medina
Participantes : 19

Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)

Fecha : 15-17.07.2005
Dirigido : Personal de la Empresa C&M Vizcarra
Profesores : Miguel Tiellacuri; Eduardo Medina
Participantes : 03

Seguridad Radiológica para el Montaje y Desmontaje de Pararrayos Radiactivos

Fecha : 16,18.07.2005
Dirigido : Personal de la Empresa PROSAT
Profesores : Marco Munive; Eduardo Medina
Participantes : 06

Inspección de Soldadura – Modulo IV : Códigos, Normas, Especificaciones, Inspección, Uniones Soldadas, Estudio de Casos

Fecha : 18-22.07.2005
Profesor : Franco Calderón
Participantes : 27

Protección Radiológica en Radiología Dental

Fecha : 16,23.07.2005
Profesores : Luis Defilippi; Eduardo Medina
Participantes : 17

Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico

Fecha : 18-23.07.2005
Profesores : Marco Munive; Jaime Aguirre; Eduardo Medina
Participantes : 23

Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico

Fecha : 22-24.07.2005
Dirigido : Personal del Hospital de Apoyo de Sullana
Lugar : Sullana (Piura)
Profesor : Miguel Tiellacuri
Participantes : 19

Radiografía Industrial - Nivel II

Fecha : 4-26.07.2005
Profesores : Regulo Visurraga; Héctor Villacorta
Participantes : 11

Protección Radiológica (Parte I)

Fecha : 18-26.07.2005
Dirigido a : Personal del CN RACSO
Lugar : Centro Nuclear RACSO
Profesores : Gerardo Maghella; José Osore; Andrés Corahua; Eduardo Medina; Luis Zapata; Marco Munive
Participantes : 26

Análisis de Datos en Difracción de Rayos X y Neutrones por el Método de Rietveld Usando el Programa Fullproff (Internacional)

Fecha : 2-4.08.2005
Profesor : Juan Rodríguez
Participantes : 17

Protección Radiológica en el Mantenimiento de Equipos de Rayos X

Fecha : 1-6.08.2005
Profesores : Enrique Rojas; Eduardo Medina
Participantes : 12

Medición de Espesores por Ultrasonido

Fecha : 2-9.08.2005
Profesor : Héctor Villacorta
Participantes : 05

Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)

Fecha : 11-13.08.2005
Dirigido : Personal de la empresa BHP
Billiton Tintaya
Lugar : Cusco
Profesor : Eduardo Medina
Participantes : 23

Actualización sobre Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)

Fecha : 13.08.2005
Profesor: Miguel Tiellacuri
Participantes : 07

Seguridad Radiológica para el Montaje y Desmontaje de Pararrayos Radiactivos

Fecha : 13,15.08.2005
Dirigido : Personal de la Empresa Para Rayos SAC
Profesores : Genaro Rodríguez; Eduardo Medina
Participantes : 06

Protección Radiológica en Radiología Dental

Fecha : 13,20.08.2005
Profesores : Luis Defilippi; Eduardo Medina
Participantes : 13

Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico

Fecha : 15-20.08.2005
Profesores : Marco Munive; Eduardo Medina
Participantes : 23

Seguridad Radiológica en Radiografía y Gammagrafía Industrial

Fecha : 20-22.08.2005
Dirigido : Personal de la Empresa ATAC
Profesores : Jorge Condori; Eduardo Medina
Participantes : 07

Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)

Fecha : 22-25.08.2005
Profesores : Miguel Tiellacuri; Eduardo Medina

Participantes : 24

Interpretación de Radiografías

Fecha : 22-26.08.2005
Profesor : Franco Calderón
Participantes : 06

Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico

Fecha : 22-27.08.2005
Dirigido : Personal del Hospital Naval
Lugar : Hospital Naval (Callao)
Profesores : Marco Munive; Eduardo Medina
Participantes : 34

Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico

Fecha : 6,13,20.08.2005
Dirigido : Personal del Hospital Nacional Daniel Alcides Carrión
Lugar : Hospital Nacional Daniel Alcides Carrión (Callao)
Profesores : Enrique Rojas; Eduardo Medina
Participantes : 23

Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico

Fecha : 2-4.09.2005
Dirigido : Personal del Hospital de Apoyo Hipólito Unanue
Lugar : Tacna (Tacna)
Profesor : Marco Munive
Participantes : 21

Seguridad Radiológica en Gammagrafía Industrial

Fecha : 31.08-5.09.2005
Dirigido : Personal de la Empresa Qualitest International Service
Profesores : Jorge Condori; Eduardo Medina
Participantes : 06

Seguridad Radiológica en Fluorescencia y Difracción de Rayos X

Fecha : 5-7.09.2005
Dirigido : Personal de la Empresa Cementos Lima
Profesores : Jaime Aguirre; Eduardo Medina
Participantes : 07

Actualización sobre Seguridad Radiológica en Gammagrafía Industrial

Fecha : 10.09.2005
Dirigido : Personal de la Empresa MEPSA
Lugar : MEPSA (Lima)
Profesor : Eduardo Medina
Participantes : 05

Actualización sobre Seguridad Radiológica en Medicina Nuclear

Fecha : 10.09.2005
Profesor : Luis Defilippi
Participantes : 04

Seguridad Radiológica en Medicina Nuclear

Fecha : 12-17.09.2005
Profesores : Luis Defilippi; Eduardo Medina
Participantes : 14

Seguridad Radiológica en Fluorescencia y Difracción de Rayos X

Fecha : 19-21.09.2005
Dirigido : Personal de la Empresa Cementos Lima
Profesores : Jaime Aguirre; Eduardo Medina
Participantes : 06

Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico

Fecha : 19-24.09.2005
Profesores : Miguel Ticllacuri; Eduardo Medina
Participantes : 25

Protección Radiológica en Radiología Dental

Fecha : 17,24.09.2005
Profesores : Marco Munive; Luis Defilippi; Eduardo Medina
Participantes : 17

Ultrasonido - Nivel II

Fecha : 5-24.09.2005
Profesores : Héctor Villacorta; Franco Calderón
Participantes : 12

Actualización sobre Seguridad Radiológica para el Mantenimiento y Reparación de Equipos y Fuentes de Radiación

Fecha : 25.09.2005
Dirigido : Personal de la Empresa TECPRO Electrónica
Profesor : Marco Munive
Participantes : 04

Protección Radiológica en el Uso de Equipos de Rayos X para Control de Equipajes y Carga General

Fecha : 22-26.09.2005
Dirigido : Personal de LAN S.A.
Profesores : Jaime Aguirre; Eduardo Medina
Participantes : 10

Inspección Visual de Soldadura

Fecha : 21-28.09.2005
Profesor : Héctor Villacorta
Participantes : 06

Actualización sobre Seguridad Radiológica en Radiografía y Gammagrafía Industrial

Fecha : 1.10.2005
Profesor : Jorge Condori
Participantes : 08

Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)

Fecha : 30.09-2.10.2005
Profesores : Miguel Ticllacuri; Eduardo Medina
Participantes : 3

Producción de Agentes para Radiodiagnóstico para Personal de Apoyo de la Planta de Producción de Radioisótopos

Fecha : 28.06-9.09,10.10.2005
Dirigido : Personal de la PPR – CN RACSO
Lugar : Centro Nuclear RACSO
Profesor : Guilmer Agurto
Participantes : 01

Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico

Fecha : 17,24.09,1,15.10.2005
Dirigido : Personal Hospitalario
Lugar : Hospital Nacional E. Rebagliati (Lima)
Profesores : Enrique Rojas; Miguel Ticllacuri
Participantes : 74

Protección Radiológica en el Mantenimiento de Equipos de Rayos X para el Control de Equipajes

Fecha : 15-16.10.2005
Dirigido : Personal de la Empresa Zonda Advanced
Profesores : Jaime Aguirre; Eduardo Medina
Participantes : 06

Calibraciones Dosimétricas y Control de Calidad de Equipos de Rayos X

Fecha : 11,12,17,18.10.2005
Dirigido : Personal de RADO
Lugar : Centro Nuclear RACSO
Profesores : Tony Benavente; Enrique Rojas; Elder Celedonio
Participantes : 04

Actualización sobre Seguridad Radiológica en Medicina Nuclear

Fecha : 21.10.2005
Profesor : María Velásquez
Participantes : 03

Protección Radiológica en Radiología Dental

Fecha : 15,22.10.2005
Profesores : Luis Defilippi; Eduardo Medina
Participantes : 22

Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico

Fecha : 17-22.10.2005
Profesores : Miguel Ticllacuri; Eduardo Medina
Participantes : 32

Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)

Fecha : 21-23.10.2005
Dirigido : Personal de la Universidad Católica Santa María de Arequipa
Profesores : Miguel Ticllacuri; Eduardo Medina
Participantes : 02

Seguridad Radiológica para Supervisión y Uso de Equipos de Rayos X Utilizados para Control

de Equipajes

Fecha : 22-23.10.2005
Dirigido : Personal de la Universal
Trading del Perú S.A.
Profesores : Jaime Aguirre; Eduardo
Medina
Participantes : 04

Seguridad Radiológica para Supervisión y Uso de Equipos de Rayos X Utilizados para Control de Equipajes

Fecha : 19,20,21,25.10.2005
Dirigido : Personal de la Empresa Roex
Import
Profesores : Jaime Aguirre; Eduardo
Medina
Participantes : 02

Protección Radiológica en el Mantenimiento de Equipos de Rayos X

Fecha : 24-28.10.2005
Profesores : Enrique Rojas; Regulo
Visurraga
Participantes : 11

Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)

Fecha : 28-29.10.2005
Dirigido : Personal de la Cia. Cervecera
Backus
Lugar : Cuzco
Profesor : Eduardo Medina
Participantes : 17

Actualización sobre Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico

Fecha : 29.10.2005
Profesor : Luis Defilippi
Participantes : 03

Seguridad Radiológica en Radiografía y Gammagrafía Industrial

Fecha : 28-30.10.2005
Dirigido : Personal de la Empresa
SIDERPERU
Lugar : Chimbote (Ancash)
Profesor : Jorge Condori
Participantes : 11

Seguridad Radiológica en Perfilaje de Pozos Petroleros

Fecha : 29-31.10.2005
Dirigido : Personal de la Empresa
Schlumberger del Perú
Lugar : Iquitos
Profesor : Miguel Tiellacuri
Participantes : 10

Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares y Fluorescencia de Rayos X

Fecha : 3-5.11.2005
Dirigido : Personal de Doe Run Perú
(División Cobriza)
Lugar : Cobriza (Huancavelica)
Profesor : Miguel Tiellacuri
Participantes : 08

Actualización sobre Seguridad Radiológica en Medicina Nuclear

Fecha : 7-8.11.2005
Profesor : Luis Defilippi
Participantes : 02

Seguridad Radiológica en el Uso y Supervisión de Equipos de Rayos X para Control de Equipajes

Fecha : 8-10.11.2005
Profesores : Jaime Aguirre; Regulo
Visurraga
Participantes : 17

Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico

Fecha : 11-13.11.2005
Dirigido : Personal del Hospital Regional
de Cajamarca
Lugar : Cajamarca (Cajamarca)
Profesor : Marco Munive
Participantes : 17

Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico

Fecha : 11-13.11.2005
Dirigido : Personal de la Red Asistencial
ESSALUD Arequipa
Lugar : Arequipa (Arequipa)
Profesor : Luis Defilippi
Participantes : 39

Seguridad Radiológica en Radiografía y Gammagrafía Industrial

Fecha : 14-19.11.2005
Profesores : Jorge Condori; Regulo
Visurraga
Participantes : 14

Actualización sobre Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)

Fecha : 19.11.2005
Profesor : Marco Munive
Participantes : 01

Protección Radiológica en Radiología Dental

Fecha : 19-20.11.2005
Dirigido : Personal de la Red Asistencial
ESSALUD Arequipa
Lugar : Arequipa (Arequipa)
Profesores : Luis Defilippi; Eduardo
Medina
Participantes : 50

Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)

Fecha : 21-24.11.2005
Profesores : Marco Munive; Eduardo
Medina
Participantes : 31

Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico

Fecha : 25-27.11.2005
Dirigido : Personal de la Red Asistencial
ESSALUD Arequipa
Lugar : Arequipa (Arequipa)
Profesor : Marco Munive
Participantes : 51

Seguridad Radiológica en el Uso y Supervisión de Equipos de Rayos X para Control de Equipajes

Fecha : 29.11-1.12.2005
Dirigido : Personal de la Empresa OTT Servicios Generales SAC
Profesores : Jaime Aguirre; Regulo Visurraga
Participantes : 09

Protección Radiológica en Radiología Dental

Fecha : 26.11,3.12.2005
Profesores : Jaime Aguirre; Eduardo Medina
Participantes : 19

Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico

Fecha : 28.11-3.12.2005
Profesores : Enrique Rojas; Luis Defilippi; Eduardo Medina
Participantes : 44

Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)

Fecha : 6-7.12.2005
Dirigido : Personal de Southern Perú Copper Corporation
Lugar : Toquepala (Tacna)
Profesor : Eduardo Medina
Participantes : 11

Seguridad Radiológica en Fluorescencia y Difracción de Rayos X

Fecha : 6-7.12.2005
Dirigido : Personal de Southern Peru Copper Corporation
Lugar : Toquepala (Tacna)
Profesor : Eduardo Medina
Participantes : 06

Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)

Fecha : 6-7.12.2005
Dirigido : Personal de la PRDT
Lugar : Centro Nuclear RACSO
Profesor : Marco Munive
Participantes : 08

Seguridad y Protección Radiológica en Perfilaje de Pozos Petroleros (Seminario)

Fecha : 9.11.2005
Dirigido : Personal de la Empresa Petro Tech
Lugar : Talara (Piura)
Profesor : Eduardo Medina
Participantes : 25

Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico

Fecha : 9-10.12.2005
Dirigido : Personal de la Red Asistencial de la Libertad
Lugar : Trujillo (La Libertad)
Profesor : Marco Munive
Participantes : 30

Actualización sobre Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico

Fecha : 10.12.2005
Profesor : Luis Defilippi
Participantes : 04

Actualización sobre Seguridad Radiológica en Radiografía y Gammagrafía Industrial

Fecha : 10.12.2005
Profesor : Jorge Condori
Participantes : 04

Seguridad Radiológica en Perfilaje de Pozos Petroleros

Fecha : 9-11.12.2005
Dirigido : Personal de la Empresa Schlumberger
Lugar : Talara (Piura)
Profesor : Miguel Tiellacuri
Participantes : 13

Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)

Fecha : 17-18.12.2005
Dirigido : Personal de Consorcio CyM - Conalvias
Lugar : Cajamarca (Cajamarca)
Profesor : Eduardo Medina
Participantes : 13

Seguridad Radiológica en Fluorescencia y Difracción de Rayos X

Fecha : 16,17,19.12.2005
Dirigido : Personal de la Empresa Cementos Lima
Profesores : Jaime Aguirre; Eduardo Medina
Participantes : 02

F.2 Cursos de Postgrado

Maestría en Física Médica

Física Atómica y Nuclear

Fecha : 10.11.2004-20.01.2005
Profesor : Modesto Montoya
Participantes : 5

Física de Radioterapia

Fecha : 1.02-28.03.2005
Profesor : César Picón
Participantes : 9

Anatomía y Fisiología

Fecha : 19.04-5.09.2005
Profesores : Francisco Solís; Paola Guerrero
Participantes : 8

Radiobiología

Fecha : 22.04-26.08.2005
Profesores : Susana Gonzáles; José Osoro
Participantes : 8

Electrónica y Equipamiento para Físicos Médicos

Fecha : 21.04-15.09.2005
Profesores : María Velásquez
Participantes : 8

Metrología y Dosimetría de Radiaciones

Fecha : 18.04-19.09.2005
 Profesores : Modesto Montoya
 Participantes : 8

Protección Radiológica

Fecha Inicio : 12.10.2005
 Profesores : Jorge Condori
 Participantes : 8

Física de Radioterapia

Fecha Inicio : 13.10.2005
 Profesores : César Picón
 Participantes : 8

Física de Medicina Nuclear

Fecha Inicio : 11.10.2005
 Profesores : María Velásquez
 Participantes : 8

Física de Radiodiagnóstico

Fecha Inicio : 10.10.2005
 Profesores : Giselle Bernui
 Participantes : 8

Maestría en Energía Nuclear**Física Nuclear y Dosimetría de Radiaciones**

Fecha Inicio : 7.09.2005
 Profesor : Modesto Montoya
 Participantes : 8

Matemáticas Aplicadas

Fecha Inicio : 8.09.2005
 Profesor : Agustín Zuñiga
 Participantes : 8

Fisicoquímica

Fecha : 9.09.2005
 Profesores : Walter Estrada
 Participantes : 8

G. Conferencias Organizadas por el IPEN**G.1 Conferencias Dictadas en el Centro Superior de Estudios Nucleares (CSEN): Jueves Científicos****Red Académica Peruana (RAAP): Un nuevo reto para la investigación en el Perú**

Fecha : 17.02.2005
 Expositor : César Pizarro
 Participantes : 17

Calificación y Certificación en Ensayos No Destructivos

Fecha : 24.02.2005
 Expositor : Regulo Visurraga
 Participantes : 24

Evaluación del Impacto Ambiental Mediante**Técnicas Nucleares**

Fecha : 3.03.2005
 Expositor : Pablo Mendoza
 Participantes : 33

La Eficiencia Energética en Japón: Lecciones por Aprender

Fecha : 10.03.2005
 Expositor : Rubén Torres
 Participantes : 44

Optimización de Procesos Minero-Metalúrgicos

Fecha : 17.03.2005
 Expositor : Enoc Mamani
 Participantes : 36

Producción de Fuentes Radiactivas Selladas en Miniatura de Yodo 125 para Uso en Braquiterapia

Fecha : 31.03.2005
 Expositor : María Benítez
 Participantes : 34

Leyes Nacionales que Regulan el Uso de las Radiaciones Ionizantes en el Perú

Fecha : 07.04.2005
 Expositor : Santiago Regalado
 Participantes : 34

Sistema de Información y Posicionamiento Tecnológico

Fecha : 14.04.2005
 Expositor : Claudia Fernandini
 Participantes : 37

Uso de Reactores Nucleares RP10 y RP0 en la Formación de Estudiantes de Ciencias e Ingenierías a Nivel Pregrado y Postgrado

Fecha : 21.04.2005
 Expositor : Agustín Zúñiga
 Participantes : 43

Experiencia en Conversión a Gas Natural de Calderas de Vapor en el Perú

Fecha : 28.04.2005
 Expositor : Víctor Arroyo
 Participantes : 29

Estudio Nanoestructural de Partículas de SnO₂ Dopadas con Diferentes Aditivos para el Desarrollo de Sensores Selectivos para la Detección de Gases Contaminantes

Fecha : 5.05.2005
 Expositor : Pilar Hidalgo
 Participantes : 22

Programas de Postgrado y Becas en el IPEN

Fecha : 12.05.2005
 Expositor : Eduardo Medina
 Participantes : 33

Láser de Electrones Libres (LEL) para la Región THz del Espectro Electromagnético y sus Aplicaciones

Fecha : 19.05.2005
 Expositor : Luis Elías
 Participantes : 29

Manejo de Patología Tiroidea con Yodo-131 en la Unidad de Tiroides del Servicio de Endocrinología del Hospital Edgardo Rebagliati Martini

Fecha : 19.05.2005
Expositor : Rosa Lisson
Participantes : 15

Prueba de Detección de Helicobacter Pylori con Carbono-14 y sus Correlación con Biopsia Gástrica en Pacientes Dispépticos del Hospital Nacional Cayetano Heredia

Fecha : 19.05.2005
Expositor : Cecilia Aguilar
Participantes : 15

Aplicaciones Radionucleares en la Patología Paratiroidea

Fecha : 19.05.2005
Expositor : Danfer Huapaya
Participantes : 15

Dispersión de Neutrones en HOAC Rige (USA) y Saclay (Francia)

Fecha : 26.05.2005
Expositores : Charles De Novion; David Price
Participantes : 20

Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico

Fecha : 2.06.2005
Expositor : Helen Khoury
Participantes : 40

Competitividad de los Países Latinoamericanos en un Mundo Globalizado

Fecha : 9.06.2005
Expositor : Oscar Schiappa
Participantes : 35

Marcación de Anticuerpo Monoclonal IOR-CEA1 Marcado con I-131 para el Diagnóstico Precoz de Enfermedades Neoplásicas Relacionadas con el Adenocarcinoma Embrionario

Fecha : 16.06.2005
Expositor : Roberto Koga
Participantes : 33

Protección Radiológica en América Latina

Fecha : 22.06.2005
Expositores : Claudia Chiliutti; Demerval Rodríguez; Claudia Cruells; Yolanda Pérez; Ruth Barzanallana; Luis More; Betty Faller
Participantes : 42

Riesgos Radiológicos en la Industria y Minería

Fecha : 30.06.2005
Expositor : Renán Ramírez
Participantes : 30

Dispersión de Contaminantes en Aguas Superficiales

Fecha : 7.07.2005
Expositor : Gerardo Maghella
Participantes : 51

Las Aplicaciones de las Huellas Nucleares en el

IPEN

Fecha : 14.07.2005
Expositor : Agustín Zúñiga
Participantes : 39

Garantía de Calidad en Teleterapia

Fecha : 21.07.2005
Expositor : Giselle Bernui
Participantes : 32

Usos y Aplicaciones de los Haces de Neutrones en el LLB, Francia para Caracterización de Materiales y la Colaboración Científica con el Perú

Fecha : 5.08.2005
Expositor : Juan Rodríguez
Participantes : 09

Superficies Ferro Eléctricas Tratadas con Elementos Biológicos para Aplicaciones con Nanofluidos

Fecha : 11.08.2005
Expositor : Leonidas Ocola
Participantes : 07

IMAGERY: Laboratorio Virtual para el Procesamiento Digital de Imágenes

Fecha : 25.08.2005
Expositor : Javier Montenegro
Participantes : 39

Tecnología de la Liofilización como Herramienta Potencial en los Procesos Productivos

Fecha : 8.09.2005
Expositor : Guilmer Agurto
Participantes : 32

Tecnología de Trazadores y Fuentes de Radiación en la Industria de Refinación del Petróleo y Petroquímica

Fecha : 22.09.2005
Expositor : Carlos Sebastián
Participantes : 23

Los Contaminantes Orgánicos Persistentes y el Convenio de Estocolmo

Fecha : 29.09.2005
Expositor : Marisa Quiñónez
Participantes : 26

El Futuro de la Microscopia Electrónica en la Nanotecnología

Fecha : 6.10.2005
Expositor : Dirk Van Dicky
Participantes : 29

Aplicaciones de la Tecnología de Irradiación Gamma en la Industria de Alimentos, Farmacéutica, Cosméticos y Agricultura

Fecha : 13.10.2005
Expositor : Johnny Vargas
Participantes : 20

Biotecnología, Propiedad Intelectual y el TLC

Fecha : 27.10.2005
Expositor : Javier Verastegui
Participantes : 21

Bio-economía: La Biodiversidad como Base de la Competitividad en una Economía basada en el Conocimiento y la Propiedad Intelectual

Fecha : 3.11.2005
Expositor : Carlos Malpica
Participantes : 18

Radiofármacos en la Detección de Infecciones

Fecha : 10.11.2005
Expositor : Eleazar Aliaga
Participantes : 13

Procesos de Inmovilización y Estabilización de Enzimas y su Impacto Tecnológico

Fecha : 24.11.2005
Expositor : Francisco Batista
Participantes : 30

Construcción de Vehículos Eléctricos Monoplaza en el Perú

Fecha : 1.12.2005
Expositor : Jorge Gonzáles
Participantes : 10

G.2 Conferencias Dictadas en el Centro Nuclear RACSO: Miércoles Científicos

Gestión de la Calidad en Banco de Tejidos

Expositor : Enma Castro
Fecha : 12.01.2005

Aplicaciones de la Biología Molecular

Expositor : José Espinoza
Fecha : 26.01.2005

Estudio Teórico de Clusters Atómicos

Expositor : William Tiznado
Fecha : 9.02.2005

Contribución del Biomarcador RAS a la Radioresistencia

Expositor : Silvia Vásquez
Fecha : 23.02.2005

Aplicaciones Industriales de los Radiotrazadores: Proyectos OIEA

Expositor : H. Jin Joon
Fecha : 9.03.2005

Avances en los Estudios Moleculares de Algodón en el IPEN

Expositor : Ysabel Montoya
Fecha : 30.03.2005

Elementos Menores y Traza en Vegetales Cultivados en el Valle del Río Rímac

Expositor : Patricia Bedregal
Fecha : 13.04.2005

Preparación de Hidrógeles por Radiación Gammas

Expositor : Julio Santiago
Fecha : 27.04.2005

Biotecnologías Ambientales para la Industria. Avances y Perspectivas

Expositor : Martha Ly Arrascue

Fecha : 11.05.2005

Sensor de Gas Basado en Óxidos Semiconductores Nanoestructurados

Expositor : José Solís
Fecha : 8.06.2005

Modelamiento de la Estructura y Aspectos Energéticos de los Nanoclusters Ni-Al

Expositor : Justo Rojas
Fecha : 22.06.2005

Formación de Huellas Nucleares en Detectores de Estado Sólido y Aplicaciones

Expositor : Agustín Zúñiga
Fecha : 5.07.2005

Experiencias en Difracción de Neutrones en el Laboratorio León Brillouin

Expositor : Juan Rodríguez (CEA - Saclay-Francia)
Fecha : 3.08.2005

Diseño y Construcción de un Sistema Automatizado de Caracterización del Espesor de la Fibra de Alpaca

Expositor : José Solís
Fecha : 24.08.2005

Difracción de Neutrones por Tiempo de Vuelo

Expositor : Marco Munive
Fecha : 7.09.2005

Trazabilidad de las Mediciones

Expositor : Blanca Torres
Fecha : 14.09.2005

Proyectos de Investigación y Desarrollo Tecnológicos con la Comunidad Europea

Expositores : Walter Estrada; Antonio Lira
Fecha : 21.09.2005

Microscopía Electrónica de Transmisión en el IPEN

Expositor : Alcides López
Fecha : 5.10.2005

Elaboración de Hidrógeles para Tratar Lesiones a la Piel : Aspectos Biológicos Químicos y Físico-Químicos

Expositor : Enma Castro
Fecha : 19.10.2005

Síntesis de Partículas Nanocrystalinas de Óxido de Titanio por el Método Sol-Gel: Efecto de los Ácidos Catalizadores

Expositor : Juan Rodríguez
Fecha : 16.11.2005

G.3 Otras Conferencias en Sedes del IPEN

Programas de Capacitación para Trabajar en forma Segura con Radiaciones en la Industria, Minería y Medicina

Fecha : 31.01.2005
Expositor : Eduardo Medina
Participantes : 75
Lugar : Auditorio del CSEN

Nuevas Normas de Seguridad Radiológica y su Proceso de Adaptación y Aplicación en el País

Fecha : 31.01.2005
Expositor : Renán Ramírez
Participantes : 75
Lugar : Auditorio del CSEN

Regulaciones sobre el Control de Calidad para el Uso de Equipos de Rayos X

Fecha : 31.01.2005
Expositor : Tony Benavente
Participantes : 75
Lugar : Auditorio del CSEN

Tecnología Segura de Ensayos No Destructivos Aplicada a Oleoductos, Mineroductos y Gasoductos.

Fecha : 31.01.2005
Expositor : Regulo Visurraga
Participantes : 75
Lugar : Auditorio del CSEN

Tecnología de Trazadores Radiactivos para Prever la Contaminación de las Aguas Superficiales y Pozos de Lima

Fecha : 1.02.2005
Expositor : Carlos Sebastián
Participantes : 71
Lugar : Auditorio del CSEN

Tecnología de Fuentes de Radiación para Estudiar el Funcionamiento y las Fallas en los Sistemas de Intercambio de Calor en la Industria

Fecha : 1.02.2005
Expositor : Carlos Sebastián
Participantes : 71
Lugar : Auditorio del CSEN

Verificación Tecnológica de Productos de Exportación para la Óptima Desinfectación y Esterilización en Frío, con Radiaciones Ionizantes

Fecha : 1.02.2005
Expositor : Marco Linares
Participantes : 71
Lugar : Auditorio del CSEN

Estudio de la Dinámica de Aguas Subterráneas para Determinar el Suministro de Agua para las Empresas Mineras, Agrícolas y Prestadoras de Servicios de Agua y Alcantarillado

Fecha : 2.02.2005
Expositor : Jacinto Valencia
Participantes : 90
Lugar : Auditorio del CSEN

Determinación de la Dispersión de Contaminantes en Aguas Superficiales y Profundas en el Sector Pesquero

Fecha : 2.02.2005
Expositor : Gerardo Maghella
Participantes : 90
Lugar : Auditorio del CSEN

Optimización de Procesos Minero-Metalúrgicos e Industriales Mediante Radiaciones

Fecha : 2.02.2005

Expositor : Enoc Mamani
Participantes : 90
Lugar : Auditorio del CSEN

Utilización de los Reactores Nucleares RP10 y RP0 en el Perú

Fecha : 3.01.2005
Expositor : Agustín Zúñiga
Participantes : 57
Lugar : Auditorio del CSEN

Mejoramiento de los Cultivos de Plantas Mediante Mutaciones con Radiaciones

Fecha : 3.02.2005
Expositor : Chikelu Mba
Participantes : 57
Lugar : Auditorio del CSEN

Potabilización del Agua en Zonas Rurales, Utilizando Nuevos Materiales y Energía Solar

Fecha : 3.02.2005
Expositor : Juan Rodríguez
Participantes : 57
Lugar : Auditorio del CSEN

Narices y Lenguas Electrónicas como Elementos para el Control de Calidad en el Sector Industrial

Fecha : 3.02.2005
Expositor : José Solís
Participantes : 57
Lugar : Auditorio del CSEN

Mesa Redonda sobre Medicina Nuclear

Fecha : 7.02.2005
Expositores : José Portugal; Raúl Gamboa; Max Ángeles
Participantes : 20
Lugar : Auditorio del CSEN

Proyectos en el Marco de ARCAL para la Promoción de la C&T Nucleares

Fecha : 28.02.2005
Expositor : Alberto Montano
Participantes : 12
Lugar : Auditorio del CSEN

Convención sobre Seguridad en la Gestión del Combustible Gastado y sobre Seguridad en la Gestión de Desechos Radiactivos

Fecha : 8.03.2005
Expositor : Piero Risoluti
Participantes : 31
Lugar : Auditorio del CSEN

Protección ante Radiaciones No Ionizantes (Video Conferencia)

Fecha : 15.03.2005
Expositores : Profesionales del Hospital Ramón y Cajal (España) y de la Sociedad Española de Protección Radiológica
Participantes : 21
Lugares : Centro Nuclear RACSO y Auditorio del CSEN

Maestría Ciencias Mención en Física Medica y Segunda Especialización Profesional en Protección Radiológica

Fecha : 18.03.2005

Expositor : Eduardo Medina
Participantes : 09
Lugar : Auditorio del CSEN

Charla Informativa sobre Segunda Especialización Profesional en Protección Radiológica

Fecha : 8.08.2005
Expositor : Eduardo Medina
Participantes : 10
Lugar : Auditorio del CSEN

El Rol del Inspector de Soldadura

Fecha : 19.08.2005
Expositor : Pedro Coloma
Participantes : 14
Lugar : Auditorio del CSEN

Reglamentación en Protección Radiológica

Fecha : 11.10.2005
Expositor : Eduardo Medina
Participantes : 40
Lugar : Auditorio del CSEN

Procesamiento Digital de Imágenes

Fecha : 14.10.2005
Expositor : Lucio Pinto
Participantes : 39
Lugar : Auditorio del CSEN

Primer Encuentro Nacional de Ensayos No Destructivos

Fecha : 3.12.2005
Expositores : Carlos Sebastián, Renán Ramírez, David Ederly, Mario Mendoza, Raúl León, Samuel Rosario, Regulo Visurraga, Thomas Mangold
Participantes : 97
Lugar : Auditorio del CSEN

H. Disertaciones del Personal en Conferencias y Charlas Organizadas por otras Instituciones

La Investigación Científica y Tecnológica en el Perú

Fecha : 12.01.2005
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Auditorio de la Facultad de Ciencias Administrativas de la Universidad Inca Garcilaso de la Vega

La Ciencia y Tecnología para la Competitividad

Fecha : 1.02.2005
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Auditorio de la Universidad Peruana de las Américas.

Incremento de la Competitividad de los Productos de Agro-Exportación Mediante Técnicas de Mejoramiento Genético

Fecha : 2.02.2005
Expositor : Chikelu Mba
Participantes : 22
Lugar : Ministerio de la Producción

Ciencia, Innovación y Competitividad

Fecha : 04.02.2005
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Auditorio de PetroPerú.

Efectos Biológicos Producidos por las Radiaciones Ionizantes

Fecha : 13.02.2005
Expositor : José Osoreo
Participantes : 30
Lugar : Hospital Arzobispo Loayza

Dosimetría Interna: Incorporación de Radionuclidos

Fecha : 13.02.2005
Expositor : Domnina Rodríguez
Participantes : 30
Lugar : Hospital Arzobispo Loayza

Normativas en Protección Radiológica: Aspectos Regulatorios

Fecha : 13.02.2005
Expositor : Santiago Regalado
Participantes : 30
Lugar : Hospital Arzobispo Loayza

Capacitación en Protección Radiológica

Fecha : 13.02.2005
Expositor : Eduardo Medina
Participantes : 30
Lugar : Hospital Arzobispo Loayza

Avances en Medicina Nuclear

Fecha : 24.02.2005
Expositores : Germán Mendoza; María Benítez
Participantes : 31
Lugar : Sociedad Peruana de Urología

El Rol de la Telemedicina en el Sector Salud

Fecha : 25.02.2005
Expositores : Rosanna Morales; María Velásquez
Participantes : 45
Lugar : Ministerio de la Salud

Segunda Especialización en Protección Radiológica y Maestría en Física Médica

Fecha : 2.03.2005
Expositor : Eduardo Medina
Participantes : 11
Lugar : INEN

Riesgos y Seguridad Radiológica en Gamma grafía Industrial

Fecha : 21.03.2005
Expositor : Eduardo Medina
Participantes : 20
Lugar : EGEMSA - Cusco

Cómo Albert Einstein mostró el Valor del Conocimiento y cambió la Historia de la Humanidad

Fecha : 30.03.2005
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Lahmeyer Agua y Energía S.A.

La Cooperación Técnica Internacional en Proyectos Interinstitucionales sobre Agua

Fecha : 31.03.2005
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Taller Estrategias para
Desarrollar un Programa de Ciencia, Tecnología e
Innovación en Recursos Hídricos. Auditorio de
CONCYTEC

Formación de Físicos Médicos en el Perú

Fecha : 1.04.2005
Expositor : Eduardo Medina
Participantes : 15
Lugar : CRILA 2005

La Carta de Einstein que cambió la Historia en los Tiempos Modernos

Fecha : 15.04.2005
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Universidad César Vallejo de
Trujillo

La Carta de Einstein que cambió la Historia en los Tiempos Modernos

Fecha : 27.04.2005
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Universidad Nacional Mayor
de San Marcos

Aportes de las Técnicas de Análisis por Fluorescencia de Rayos X y Activación Neutrónica a la Arqueología

Fecha : 20.05.2005
Expositor : Paula Olivera
Lugar : Auditorio de la Pontificia Universidad
Católica del Perú. (Escuela Andina de
Espectroscopia organizado en el programa del
Año Mundial de la Física)

Contaminación por Ondas Electromagnéticas

Fecha : 25.05.2005
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Auditorio de la Facultad de
Ciencias Físicas de la Universidad Nacional
Mayor de San Marcos

Estado de la Ciencia en el Perú

Fecha : 25.05.2005
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Instituto de Economía y
Política

Construyendo el Perú: Retos y Perspectivas de la Ingeniería Peruana

Fecha : 07.06.2005
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Colegio de Ingenieros del Perú

Desarrollo de la Ingeniería Biomédica en el Perú

Fecha : 13.06.2005
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Foro de Ingeniería
Electromédica "BIOTEC-2005". Universidad
Ricardo Palma

Año Internacional de la Física: Cómo Albert Einstein Cambió la Historia

Fecha : 18.06.2005
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : IX Expo Universidad 2005,

Centro de Convenciones Jockey Plaza

Programa de Ciencias Básicas: Experiencia Uruguay

Fecha : 24.06.2005
Expositor : Modesto Montoya.
Lugar : Sala José Abelardo Quiñonez
del Palacio Legislativo

Primer Centenario de la Teoría Especial de la Relatividad

Fecha : 19.08.2005
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Auditorio de la Facultad de
Ingeniería y Arquitectura de la Universidad
Nacional Mayor de San Marcos

La Investigación Genética, Atómica y Celular.

Diplomado Internacional en Investigación
Científica, Nanotecnología y Educación Superior
de la Escuela de Líderes
Fecha : 26.08.2005
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Auditorio José Manuel Segura

El Día del Sol

Fecha : 14.09.2005
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Facultad de Economía de la
Universidad Ricardo Palma

El Rol de Albert Einstein en la Historia de las Tecnologías

Fecha : 15.09.2005
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Casa Mar Callao. Sala B del
Museo de la Nación. Lima, Perú

La UNI y la Perspectiva Peruana en Ciencia, Tecnología e Innovación (CTELI) a Inicios del Siglo XXI

Fecha : 23.09.2005
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Universidad Nacional de
Ingeniería. Lima, Perú

El valor del Conocimiento

Fecha : 29.09.2005
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Colegio Huascarán, Huaraz

El valor del Conocimiento

Fecha : 30.09.2005
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Auditorio de la Facultad de
Derecho de la Universidad Nacional Santiago
Antúnez de Mayolo. Huaraz, Perú

Aplicaciones Nucleares en Minería

Fecha : 30.09.2005
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Facultad de Ingeniería de Minas de la
Universidad Nacional Santiago Antúnez de
Mayolo. Huaraz, Perú

Capacitación en Protección Radiológica

Fecha : 7.10.2005
Expositor : Eduardo Medina
Participantes : 320
Lugar : Hosp. Central de Maracay -

Edo. Aragua

Tecnología e Investigación

Fecha : 15.10.2005
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Foro Ciencia y Tecnología para el Desarrollo Nacional. Colegio de Ingenieros del Perú

Investigaciones en Biotecnología Animal y Vegetal

Fecha : 17.10.2005
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Foro Cyted Iberoeka 2005.
Sala Real Audiencia del Hotel Mossone, Ica

Promoción de la Transferencia Tecnológica y Establecimiento de Alianzas Estratégicas

Fecha : 21.10.2005
Expositor : Julio Romani
Participantes : 110
Lugar : Auditorio de Postgrado de la Universidad Jorge Basadre Grohmann - Tacna

Aplicaciones de la Energía Nuclear en Medicina

Fecha : 21.10.2005
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Universidad San Martín de Porres. Lima, Perú

Medio Ambiente. 38º Aniversario de Creación de la Escuela de Postgrado de la Universidad Nacional de Educación Enrique Guzmán y Valle

Fecha : 26.10.2005
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Universidad Nacional de Educación Enrique Guzmán y Valle. Lima, Perú

Einstein y la Sociedad del Conocimiento. Fiesta de la Ciencia 2005

Fecha : 27.10.2005
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Colegio Franco Peruano

Perspectivas del IPEN para Establecer Alianzas Estratégicas con Universidades del Interior del País para la Investigación en Temas de Interés Común

Fecha : 28.10.2005
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Seminario Taller Estrategias para la Optimización del Uso de los Recursos del Canon Minero y Regalías en la Investigación Universitaria. Auditorio del CONCYTEC

Competencias para la Formación Profesional del Docente y Alumno para las Carreras de Ciencias e Ingenierías

Fecha : 03.11.2005
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : II Seminario Nacional de Educación Científica-Tecnológica (EDUTECH 2005), CONCYTEC. Auditorio de INICTEL

Electrónica en el RP-10

Fecha : 10.11.2005
Expositor : Modesto Montoya

Lugar : Seminario Taller FIE 2005. Facultad de Ingeniería Electrónica de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Ciencia, Tecnología y Periodismo frente a los Retos de la Globalización

Fecha : 10.11.2005
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : II Encuentro de Periodistas y Divulgadores Científicos del Perú. Auditorio de Letras y Ciencias Humanas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Cómo Impulsar el Desarrollo Sostenible de la Ciencia y Tecnología en el País

Fecha : 11.11.2005
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Taller de Consulta Programa Nacional de Ciencia y Tecnología del Sector Agroindustrial

Fecha : 18.11.2005
Expositor : Johnny Vargas
Lugar : Auditorio CONCYTEC

Evolución del aporte de los Radioisótopos a la Medicina Nuclear

Fecha : 21.11.2005
Expositor : Conrado Seminario
Participantes : 65
Lugar : XXI Seminario sobre Tecnología Nuclear Radioisótopos para la Salud. Auditorio del MEM

Fundamentos de la Utilización de los Radiofármacos en las Aplicaciones Médicas

Fecha : 21.11.2005
Expositor : David Carrillo
Participantes : 65
Lugar : XXI Seminario sobre Tecnología Nuclear Radioisótopos para la Salud. Auditorio del MEM

Producción actual de Radioisótopos en la Planta del Centro Nuclear

Fecha : 21.11.2005
Expositor : Manuel Castro
Participantes : 65
Lugar : XXI Seminario sobre Tecnología Nuclear Radioisótopos para la Salud. Auditorio del MEM

Controles de Calidad aplicados a los Radioisótopos, Radiofármacos y Agentes para Radiodiagnóstico

Fecha : 21.11.2005
Expositor : Wilson Paragulla
Participantes : 65
Lugar : XXI Seminario sobre Tecnología Nuclear Radioisótopos para la Salud. Auditorio del MEM

Sistema Integral de calidad de la Planta de Producción de Radioisótopos

Fecha : 21.11.2005
Expositor : Mario Morote
Participantes : 65
Lugar : XXI Seminario sobre

Tecnología Nuclear Radioisótopos para la Salud.
Auditorio del MEM

Medidas de Radioprotección en el Trabajo con Radioisótopos

Fecha : 21.11.2005
Expositor : Andres Corahua
Participantes : 65
Lugar : XXI Seminario sobre
Tecnología Nuclear Radioisótopos para la Salud.
Auditorio del MEM

Procesos Productivos de Radiofármacos

Fecha : 22.11.2005
Expositor : Jesús Miranda
Participantes : 65
Lugar : XXI Seminario sobre
Tecnología Nuclear Radioisótopos para la Salud.
Auditorio del MEM

Producción de Agentes para Radiodiagnóstico

Fecha : 22.11.2005
Expositor : Guilmer Agurto
Participantes : 65
Lugar : XXI Seminario sobre
Tecnología Nuclear Radioisótopos para la Salud.
Auditorio del MEM

Utilización de los Radioisótopos en el Diagnóstico y Terapia Médica

Fecha : 22.11.2005
Expositor : Roque Cano
Participantes : 65
Lugar : XXI Seminario sobre
Tecnología Nuclear Radioisótopos para la Salud.
Auditorio del MEM

Aplicaciones del Radioinmunoanálisis

Fecha : 22.11.2005
Expositor : Germán Mendoza
Participantes : 65
Lugar : XXI Seminario sobre
Tecnología Nuclear Radioisótopos para la Salud.
Auditorio del MEM

Técnica Radioisotópica para Determinación de Helicobacter Pylori

Fecha : 22.11.2005
Expositor : Eleazar Aliaga
Participantes : 65
Lugar : XXI Seminario sobre
Tecnología Nuclear Radioisótopos para la Salud.
Auditorio del MEM

Radioisótopos de Ciclotrón para Tomografía por Emisión de Positrones

Fecha : 22.11.2005
Expositor : Manuel Castro
Participantes : 65
Lugar : XXI Seminario sobre
Tecnología Nuclear Radioisótopos para la Salud.
Auditorio del MEM

Producción de Anticuerpos Monoclonales, Péptidos y otras Biomoléculas Marcadas con Radioisótopos

Fecha : 23.11.2005
Expositor : Anita Robles
Participantes : 65

Lugar : XXI Seminario sobre
Tecnología Nuclear Radioisótopos para la Salud.
Auditorio del MEM

Producción de Fuentes Radiactivas Selladas para Aplicaciones Terapéuticas

Fecha : 23.11.2005
Expositor : María Benites
Participantes : 65
Lugar : XXI Seminario sobre
Tecnología Nuclear Radioisótopos para la Salud.
Auditorio del MEM

Anticuerpo Monoclonal IOR-CEA 1 Yodo 131 para el Diagnóstico Precoz de Enfermedades Neoplásicas

Fecha : 23.11.2005
Expositor : Roberto Koga
Participantes : 65
Lugar : XXI Seminario sobre
Tecnología Nuclear Radioisótopos para la Salud.
Auditorio del MEM

Radiofármaco Terapéutico basado en el Anticuerpo Monoclonal Antirreceptor del Factor de Crecimiento Epidérmico

Fecha : 23.11.2005
Expositor : Bertha Ramos
Participantes : 65
Lugar : XXI Seminario sobre Tecnología
Nuclear Radioisótopos para la Salud. Auditorio
del MEM

Reformulación del Macroagregado de Albúmina Marcado con Tecnecio 99m

Fecha : 23.11.2005
Expositor : Ingrid Petzoldt
Participantes : 65
Lugar : XXI Seminario sobre
Tecnología Nuclear Radioisótopos para la Salud.
Auditorio del MEM

EDTMP Marcado con Lutecio 177 y con Samario 153 para Radioterapia en Lesiones Óseas Metastásicas

Fecha : 23.11.2005
Expositor : Jorge Herrera
Participantes : 65
Lugar : XXI Seminario sobre
Tecnología Nuclear Radioisótopos para la Salud.
Auditorio del MEM

Aspectos Tecnológicos del Uso Racional del Agua

Fecha : 29.11.2005
Expositor : Julio Romaní
Participantes : 80
Lugar : Cuzco

El siglo del Conocimiento. (En homenaje a Santiago Antunez de Manolo)

Fecha : 24.11.2005
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Club Departamental Ancash

Ciencia y Belleza. (En homenaje al Dr. Javier Pulgar Vidal)

Fecha : 24.11.2005
Expositor : Modesto Montoya

Lugar : Auditorio Central de la Universidad Alas Peruanas

Fecha : 21.02-21.03.2005

I. Becarios

Pablo Mendoza Hidalgo
Capacitación en el Campo de Técnicas Radioanalíticas
Sede : Suiza
Fecha : 10.01.2005 (6 semanas)

Edgar Valdivia Z.
Visita Científica
Sede : Finlandia
Fecha : 10.01.2005 (2 semanas)

Germán Mendoza Pérez
Reunión Final de Coordinadores del Proyecto RLA/6/042 (ARCAL LIV) las Infecciones por Helicobacter Pilory Mediante la Utilización de Técnicas Nucleares
Sede : Hermosillo - México
Fecha : 31.01.2005 - 04.02.2005

Paula Olivera Lescano
Entrenamiento en Fluorescencia de Rayos X (PER/2/015)
Sede : Viena - Austria
Fecha : 01.02.2005 – 31.03.2005

Mario Mallaupoma Gutiérrez
Reunión de Expertos en el Campo del Transporte Seguro de Materiales Radioactivos
Sede : La Habana - Cuba
Fecha : 07-11.02.2005

Julio Romaní Aguirre
1º Reunión de Grupo de Trabajo Alianza Estratégica ARCAL- OIEA
Sede : Rio de Janeiro-Brasil
Fecha : 14-18.02.2005

Yeny Herrera Hurtado (Ministerio de Salud)
1º Reunión de Coordinación del Proyecto Regional RLA/6/055
Sede : Cartagena-Colombia
Fecha : 16-18.02.2005

Gisely Hajar Guerra (Instituto Nacional de Salud)
1º Reunión de Coordinación del Proyecto Regional RLA/6/055
Sede : Cartagena-Colombia
Fecha : 16-18.02.2005

Julio Santiago C.
1º Reunión de Coordinadores CI. Identificación de Colecciones Arqueológicas para la Creación de una Base de Datos Referencias Usando Técnicas Nucleares
Sede : Damasco-Siria
Fecha : 20-24.02.2005

Carlos Babiche F.
Capacitación en Técnicas Electroquímicas para Control de la Corrosión en Reactores de Investigación
Sede : Sao Paulo-Brasil

Anita Robles Ñique
Reunión final de Coordinadores Proyecto RLA/2/010
Sede : Sao Paulo-Brasil
Fecha : 28.02-4.03.2005

Edith López Moreno
Capacitación Individual en Técnicas de Medición y Cálculo de Dosis como Parte del Proyecto RLA/9/049
Sede : Instituto de Radioprotección-Brasil
Fecha : febrero/20056

Giselle Bernui Vivanco (INEN)
Programa de Capacitación en Física Médica
Sede : Instituto Catalán de Oncología - España
Fecha : 1.03-3.04.2005

Iván Llamas Montoya
Reunión Final de Coordinadores del Proyecto RLA/4/018
Sede : Santiago de Chile -Chile
Fecha : 14.03-18.03.2005

Blanca Torres Ch.
Reunión Final de Coordinadores RLA/2/011 (ARCAL LXXVI)
Sede : Sao Paulo-Brasil
Fecha : 12-16.04.2005

Jazmín Hurtado (UPCH)
Reunión Final de Coordinadores RLA/7/010 (ARCAL LX)
Sede : Rio de Janeiro-Brasil
Fecha : 12-16.04.2005

Anita Robles Ñique
Visita Científica en el Tema de Desarrollo de Técnicas de Marcación para Radiofármacos Terapéuticos
Sede : ININ-México
Fecha : 18-29.04.2005

Milva Breña Torres (MEM)
Entrenamiento de Base de Datos con Enfoque Particular en Bases de Datos Asociados al Servicio de Información Geológico Relacionado a la Exploración y Extracción de Uranio
Sede : Denver, Colorado-USA
Fecha : 2.05-2.12.2005

Emma Castro
4th World Congress on Tissue Banking. (as ALaBaT Scientific Committee)
Sede : Rio de Janeiro, Brasil
Fecha : 4-6.05.2005.
Rafael Guillén Encinas (UNALM)

Conferencia Internacional sobre Control de Plagas Utilizando la Tecnología del Insecto Estéril
Sede : Viena-Austria
Fecha : 9-13.05.2005

Elder Celedonio
Entrenamiento Individual de Personas en las

Técnicas de Medición y Cálculo de Dosis

Sede : Brasil
Fecha : 18.07-17.08.2005

Patricia Bedregal Salas

Reunión Final del C.I. Determinación de Elementos Traza y Metales Pesados en Productos

Sede : Viena-Austria
Fecha : 29.08-2.09.2005

Oscar Baltuano Elías

Programa de Capacitación en el Campo de la Difracción de Neutrones

Sede : Saclay-Francia
Fecha : 9.09.2005 (6 meses)

Juan Rodríguez R.

Curso sobre Posibilidades de las Nuevas Tecnologías para la Provisión de Agua Segura

Sede : Buenos Aires-Argentina
Fecha : 14-21.10.2005

Susana Gonzáles V.

Reunión Técnica de Expertos sobre Determinación de Exposición Ocupacional

Sede : Buenos Aires-Argentina
Fecha : 17-21.10.2005

Jose Solís Veliz

Capacitación en el Uso de Técnica Gamma Inmediato para la Determinación de Carbón, Cobre, Hierro en Tiempo Real en Minas

Sede : Kenmore-Australia
Fecha : 17.10-17.11.2005

Constantino León B.

Evaluación de Cupones de Corrosión

Sede : Sao Pulo-Brasil
Fecha : 31.10-4.11.2005

Patricia Bedregal Salas.

Reunión sobre Análisis de Muestras Significativas Usando Análisis por Activación Neutrónica en Instalaciones de Bajo Flujo de Irradiación

Sede : Viena-Austria
Fecha : 7-11.11.2005

Tony Benavente A.

Reunión Final Proyecto RLA/9/048ARCAL LXXV

Sede : Managua-Nicaragua
Fecha : 14-18.11.2005

Abraham Vaisberg (UPCH)

Reunión Regional sobre Marco Lógico para la Preparación de los Proyectos para el Ciclo de Cooperación Técnica 2007-2008

Sede : Quito-Ecuador
Fecha : 07-11.11.2005

Jose Espinoza B.

Reunión Regional sobre Marco Lógico para la Preparación de los Proyectos para el Ciclo de Cooperación Técnica 2007-2008

Sede : Quito-Ecuador
Fecha : 07-11.11.2005

Leoncio Montano Ch.

Reunión Regional sobre Marco Lógico para la Preparación de los Proyectos para el Ciclo de Cooperación Técnica 2007-2008

Sede : Quito-Ecuador
Fecha : 07-11.11.2005

Constantino León B.

III Taller Regional en Corrosión dentro del Proyecto RLA/4/018

Sede : Sao Paulo-Brasil
Fecha : 28.11-2.12.2005

Renán Ramírez Q.

Taller de Entrenamiento de Entrenadores sobre Emergencias Radiológicas

Sede : Viena-Austria
Fecha : 12-16.12.2005

J. Proyectos

Tecnología de Radiotrazadores aplicada a la conservación del medio ambiente en el sector minero-metalúrgico.

Instituciones Participantes: IPEN/ MINEM

Genómica aplicada al Mejoramiento en Alpacas con la finalidad de elevar la producción de lana fina y otros derivados.

Estudios Anatómico – Fisiológico – Endocrinos y Moleculares del Complejo Mortalidad Embrionaria – Neonatal en Camélidos Sudamericanos.

Estudios de Cáncer mediante el Estudio de Fenómenos a Nivel de la Superficie de las Células utilizando Facilidades de Visualización Celular.

Mejoramiento Genético de Quinua y Kiwicha empleando Inducción de Mutaciones y Biotecnología.

El Acuífero de Máncora: Plan de Gestión para Evitar la Intrusión del Agua de Mar.

K. Proyectos dentro del Acuerdo Regional para la Cooperación en América Latina (ARCAL)

Radiofármacos para Diagnóstico y Terapéutica
Coordinador : Anita Robles-Ñique

Consolidación de los Bancos de Tejidos en América Latina y la Radioesterilización de Tejidos para Implante.
Coordinador : Emma Castro

Red Latinoamericana de Dosimetría Biológica en el marco de la Norma ISO 19238
Coordinador : José Osoreo Rebaza

Técnica del Insecto Esteril para el Control y Erradicación de Ceratitis Capitata.
Coordinador : Rafael Guillén Encinas (SENASA)

Estudio de Correlación entre Deposición Atmosférica Elemental y Problemas Sanitarios en América Latina: el Rol de las Técnicas Analíticas Nucleares y el Biomonitorio Atmosférico.
Coordinador : Jasmin Hurtado (UPCH)

Aplicación de Tecnologías Nucleares para el Mejoramiento de Procesos Industriales y la Preservación del Medio Ambiente.
Coordinador : Carlos Sebastián

Técnicas Analíticas Nucleares para el Desarrollo de Bases de Datos Destinadas a la Caracterización de Bienes del Patrimonio Cultural.
Coordinador : Julio Santiago Contreras

Técnicas de Conservación de Materiales Arqueológicos Orgánicos Mediante Irradiación Gamma
Coordinador : Paula Olivera

Modernización de Instrumentos y Laboratorios de Metrología de las Radiaciones Ionizantes. Armonización de Requisitos Técnicos y Procedimientos.
Coordinador : Oscar Baltuano Elías

Técnicas Analíticas Nucleares y Relacionadas en la Preparación y Caracterización de Materiales de Referencia Secundarios. Organización de Ensayos Interlaboratorios. (Red Latinoamericana de TAN)
Coordinador : Blanca Torres Ch.

L. Misiones, Visitas de Expertos y Otras Personalidades

Luis Vásquez Avila (Colombia)
Asesoría en la Interpretación de Información Geofísica de la Cuenca Binacional Zarumilla-Puyango -Tumbes
24.01-4.02.2005

MBA Chikelu (Nigeria)
Evaluación del Plan de Trabajo Proyecto sobre Uso de Técnicas Nucleares para Mejorar la Producción de Algodón
29.01-5.02.2005

Vladimir Kurghinyan (Austria)
Visita a las Instalaciones de Gestión de Residuos Radiactivos
21-23.02.2005

Piero Risoluti (Italia)
Promoción de la Convención Conjunta sobre Seguridad en la Gestión del Combustible Gastado y sobre Seguridad en la Gestión de Desechos Radiactivos
4-6.03.2005

Jin Joon Ha (Korea)
Monitoreo Actividades Proyecto sobre Uso de Técnicas de Análisis Neutrónico
5-10.05.2005

Sarah L. Dickerson (USA)
Evaluación Seguridad Física de las

Instalaciones y Materiales Nucleares
14-16.03.2005

Michael V. Strosinski (USA)
Evaluación Seguridad Física de las Instalaciones y Materiales Nucleares
14-16.03.2005

Ian M. Cheng (USA)
Evaluación Seguridad Física de las Instalaciones y Materiales Nucleares
14-16.03.2005

Jacek Charbucinski (Australia)
Monitoreo Actividades Proyecto sobre Uso de Técnicas de Análisis Neutrónico
4-8.04.2005

Angelina P. Guerra Vega (Colombia)
Uso de Técnicas Nucleares para el Control de la Malaria
10-23.04.2005

Howard C. Lawin (USA)
Participación en Congreso sobre Cardiología Nuclear
22.04-1.05.2005

Herbert Kauffman (Austria)
Capacitación sobre aplicaciones informáticas en instrumentación nuclear
25-29.04.2005

Olga Lemuz Cruz (Cuba)
Capacitación sobre aplicaciones informáticas en instrumentación nuclear
25-29.04.2005

Gonzalo Torres (Chile)
Organización taller sobre Reactores de Investigación
18-20.05.2005

Helen J. Asfora Khoury (Brasil)
Preparación ejercicio de intercomparación usando mediciones TLD
29.05-4.05.2005

Natanael Bruno Brasil
Curso transporte seguro de material radiactivo
13-24.06.2005

Fernando Zamora (España)
Curso transporte seguro de material radiactivo
13-24.06.2005

Leonardo Sobehart (Argentina)
Curso transporte seguro de material radiactivo
13-24.06.2005

Carlos Cáceres (México)
Asesoría al SENASA en tareas de sexado genético
20-23.06.2005

Juan Rodríguez Carvajal (España)
Asesoría sobre difracción de Neutrones en aplicaciones metalúrgicas
1-5.08.2005

Eberhard Flack (Alemania)
Asesoría sobre bioremediación de minas abandonadas
1-5.08.2005

Jeremy Jamison (USA)
Programa internacional de disminución de la amenaza radiológica
2-3.08.2005

Kyle A. Wright (USA)
Programa internacional de disminución de la amenaza radiológica
2-3.08.2005

Greg Herdes (USA)
Programa internacional de disminución de la amenaza radiológica
2-3.08.2005

Simona Miltenberger (Alemania)
Evaluación de los resultados alcanzados en proyectos de arqueología y medicina nuclear
15-19.08.2005

Michael Ridder
Evaluación de los resultados alcanzados en proyectos de arqueología y medicina nuclear
15-19.08.2005

Ina Dos Santos (Brasil)
Capacitación uso técnicas nucleares para diagnóstico y tratamiento de infecciones por helicobacter pilory
10-12.10.2005

Silvia Moya (México)
Capacitación uso técnicas nucleares para diagnóstico y tratamiento de infecciones por helicobacter pilory
10-12.10.2005

Lucio Martins Pinto (Brasil)
Entrenamiento en el uso de software Quantikov
12-14.10.2005

Victor Kurghinyan (Austria)
Curso practico sobre gestión de calidad en desechos radiactivos
24-28.10.2005

A. Kahraman (Austria)
Curso practico sobre gestión de calidad en desechos radiactivos
24-28.10.2005

Jeremy Jamison (USA)
Programa internacional de disminución de la amenaza radiológica
12-15.12.2005

Greg Herdes (USA)
Programa internacional de disminución de la amenaza radiológica
12-15.12.2005

Kart Westermann (USA)
Programa internacional de disminución de la

amenaza radiológica
12-15.12.2005

LL. Difusión Científica en los Medios de Comunicación

Johnny Vargas
Género : Entrevista
Tema : Irradiación de Alimentos
Medio : Radio Programas del Perú
Fecha : 31.01.2005

Oficina de Relaciones Públicas
Género : Nota periodística
Tema : Cholos tras premio Nobel
Medio : Diario Ojo – Portada
Fecha : 19.01.2005

Oficina de Relaciones Públicas
Género : Nota periodística
Tema : El IPEN se queda sin equipo de investigadores
Medio : Diario El Comercio
Fecha : 29.01.2005

Oficina de Relaciones Públicas
Género : Nota periodística
Tema : Científicos en Fuga
Medio : Diario El Comercio
Fecha : 29.01.2005

Oficina de Relaciones Públicas
Género : Crónica científica
Tema : Plantas de Irradiación
Medio : Revista CONSEMIN
Ingeniería en el Mundo
Fecha : Enero 2005

Oficina de Relaciones Públicas
Género : Crónica científica
Tema : Aplicaciones Isotópicas en Hidrología
Medio : Revista CONSEMIN
Fecha : No. de enero

Oficina de Relaciones Públicas
Género : Nota periodística
Tema : Ciclo de Tecnología Nuclear
Medio : Diario Perú 21
Fecha : 2.02.2005
Oficina de Relaciones Públicas

Género : Nota periodística
Tema : Ciencia, Poder y Verdad
Medio : Diario El Comercio
Fecha : 16.02.2005

Oficina de Relaciones Públicas
Género : Nota periodística
Tema : IPEN mejora cereales y granos
Medio : Diario El Peruano
Fecha : 11.02.2005

Oficina de Relaciones Públicas
Género : Nota periodística
Tema : Instituto Peruano de Energía Nuclear cumple 30 años

Medio : Diario Sol de Oro - Cibernético
Fecha : 11.02.2005

Oficina de Relaciones Públicas
Género : Nota periodística
Tema : Reactor nuclear de Huarangal sólo tiene combustible para dos años más
Medio : Diario el Comercio
Fecha : 12.02.2005

Oficina de Relaciones Públicas
Género : Nota periodística
Tema : Energía Nuclear es la voz
Medio : Diario Ojo
Fecha : 18.02.2005

Oficina de Relaciones Públicas
Género : Crónica científica
Tema : Tecnología Nuclear en el Perú
Medio : Revista Medio Empresarial
Fecha : 21.02.2005

Oficina de Relaciones Públicas
Género : Nota periodística
Tema : IPEN y UNI convocan a especialización en protección radiológica
Medio : Revista Diplomática
Fecha : 23.02.2005

Oficina de Relaciones Públicas
Género : Crónica científica
Tema : La era del uranio
Medio : Diario El Comercio
Fecha : 4.03.2005

Modesto Montoya Zavaleta
Género : Entrevista
Tema : Convención sobre Gestión de Combustible Gastado
Medio : Radio Santa Rosa
Fecha : 08.03.2005

Oficina de Relaciones Públicas
Género : Nota periodística
Tema : Empresa Vena Resources de Canadá Inicia búsqueda de uranio en Perú
Medio : Diario El Comercio
Fecha : 6.03.2005

Oficina de Relaciones Públicas
Género : Nota periodística
Tema : Buscan Uranio en el Perú
Medio : Diario Perú 21
Fecha : 16.03.2005

Modesto Montoya Zavaleta
Género : Entrevista
Tema : Avance científico tecnológico del IPEN
Medio : Radio Programas del Perú
Fecha : 19.03.2005

Oficina de Relaciones Públicas
Género : Nota periodística
Tema : El siglo de los genes, los últimos avances en biología molecular
Medio : Diario El Comercio
Fecha : 20.03.2005

Modesto Montoya Zavaleta
Género : Entrevista
Tema : Albert Einstein
Medio : Radio Ke Buena (Programa La Tarde Brava)
Fecha : 6.04.2005

Modesto Montoya Zavaleta
Género : Entrevista
Tema : Santiago E. Antúnez de Mayolo
Medio : Canal 7 TV (Presencia Cultural)
Fecha : 21.04.2005

Oficina de Relaciones Públicas
Género : Nota periodística
Tema : Presencia Radiante: Efectos de las radiaciones
Medio : Revista Generación
Fecha : No. de abril 2005

Oficina de Relaciones Públicas
Género : Nota periodística
Tema : IPEN evaluará uranio descubierto en Puno
Medio : Revista Rumbo Minero
Fecha : No. de abril 2005

Modesto Montoya Zavaleta
Género : Entrevista
Tema : Física de Reactores – Einstein
Medio : Canal N TV
Fecha : 6.05.2005

Oficina de Relaciones Públicas
Género : Nota periodística
Tema : Presentación de Libro Protección Radiológica en Radiodiagnóstico
Medio : Revista Gestión Médica
Fecha : No. del 9-15.05.2005

Oficina de Relaciones Públicas
Género : Comentario
Tema : Presentación de Libro Protección Radiológica en Radiodiagnóstico
Medio : Canal 2 TV
Fecha : 13.05.2005

Oficina de Relaciones Públicas
Género : Nota periodística
Tema : Conferencia Internacional de Espectroscopia
Medio : Diario El Comercio
Fecha : 15.05.2005

Modesto Montoya Zavaleta
Género : Entrevista
Tema : Curso Internacional de Espectroscopia
Medio : Radio Programas del Perú
Fecha : 17.05.2005

Oficina de Relaciones Públicas
Género : Nota periodística
Tema : La Carta que Cambió la Historia Tecnológica
Medio : Revista Club Empresarial Exclusiva & Personal

Fecha : Mayo 2005
 Modesto Montoya Zavaleta
 Género : Opinión
 Tema : Tecnología Nacional Buen
 Momento
 Medio : Diario El Comercio
 Fecha : 4.06.2005

Oficina de Relaciones Públicas
 Género : Noticiero
 Tema : Establecimiento de un Centro
 de Genómica
 Medio : Canal 7TV
 Fecha : 6.06.2005

Oficina de Relaciones Públicas
 Género : Noticiero
 Tema : Centro de Geonómica
 Medio : Radio Santa Rosa
 Fecha : 9.06.2005

Oficina de Relaciones Públicas
 Género : Noticiero
 Tema : Expertos analizaran el
 transporte seguro de material radiactivo
 Medio : Radio San Borja
 Fecha : 9.06.2005

Oficina de Relaciones Públicas
 Género : Noticiero
 Tema : Expertos analizaran el
 transporte seguro de material radiactivo
 Medio : Canal 6 TV Expres
 Fecha : 9.06.2005

Oficina de Relaciones Públicas
 Género : Noticiero
 Tema : Expertos analizaran el
 transporte seguro de material radiactivo
 Medio : Radio San Rosa
 Fecha : 9.06.2005

Oficina de Relaciones Públicas
 Género : Noticiero
 Tema : Centro de Geonómica
 Medio : Radio San Borja
 Fecha : 10.06.2005

Modesto Montoya Zavaleta – Ysabel Montoya
 Piedra
 Género : Entrevista
 Tema : Establecimiento del Centro de
 Genómica en el Perú
 Medio : Canal 6 TV
 Fecha : 11.06.2005

Modesto Montoya Zavaleta – Ysabel Montoya
 Piedra
 Género : Entrevista
 Tema : Establecimiento del Centro de
 Genómica en el Perú
 Medio : Radio Programas del Perú
 Fecha : 11.06.2005

Oficina de Relaciones Públicas
 Género : Noticiero
 Tema : Inauguración Curso Regional
 Transporte de Material Radiactivo
 Medio : Canal 7 TV

Fecha : 13.06.2005
 Oficina de Relaciones Públicas
 Género : Noticiero
 Tema : Inauguración Curso Regional
 Transporte de Material Radiactivo
 Medio : Radio Nacional
 Fecha : 13.06.2005

Oficina de Relaciones Públicas
 Género : Noticiero
 Tema : Inauguración Curso Regional
 Transporte de Material Radiactivo
 Medio : CPN Radio
 Fecha : 13.06.2005

Oficina de Relaciones Públicas
 Género : Noticiero
 Tema : Inauguración Curso Regional
 Transporte de Material Radiactivo
 Medio : Radio 1160
 Fecha : 13.06.2005

Oficina de Relaciones Públicas
 Género : Noticiero
 Tema : Inauguración Curso Regional
 Transporte de Material Radiactivo
 Medio : Radio La Luz
 Fecha : 13.06.2005

Oficina de Relaciones Públicas
 Género : Nota periodística
 Tema : IPEN busca apoyo privado
 Medio : Diario El Peruano
 Fecha : 14.06.2005

Oficina de Relaciones Públicas
 Género : Nota periodística
 Tema : Laboratorio Nacional de
 Genoma
 Medio : Diario El Peruano
 Fecha : 17.06.2005

Oficina de Relaciones Públicas
 Género : Nota periodística
 Tema : Mala utilización en
 odontología puede tener consecuencias a largo
 plazo. ¿Los rayos X son seguros?
 Medio : Revista Visión Dental
 Fecha : No. Mayo-Junio 2005

Modesto Montoya Zavaleta
 Género : Opinión
 Tema : El sol en la tierra
 Medio : Diario El Comercio
 Fecha : 30.06.2005

Modesto Montoya Zavaleta
 Género : Entrevista
 Tema : Exposiciones itinerantes sobre
 energía nuclear
 Medio : Radio Nacional del Perú
 Fecha : 16.07.2005

Modesto Montoya Zavaleta
 Género : Entrevista
 Tema : Encuentro Científico
 Internacional
 Medio : Radio Programas del Perú
 Fecha : 27.07.2005

Modesto Montoya Zavaleta
Género : Entrevista
Tema : Encuentro Científico
Internacional
Medio : CPN Radio
Fecha : 27.07.2005

Modesto Montoya Zavaleta
Género : Crónica Científica
Tema : Genómica para explotar la
biodiversidad
Medio : Revista Club Empresarial
Exclusiva & Personal
Fecha : No. Julio 2005

Oficina de Relaciones Públicas
Género : Nota periodística
Tema : Máquinas de rayos-x son
bombas de tiempo
Medio : Diario Expreso
Fecha : 8.08.2005

Oficina de Relaciones Públicas
Género : Noticiero
Tema : Átomos para la paz
Medio : Canal N TV
Fecha : 9.08.2005

Oficina de Relaciones Públicas
Género : Nota periodística
Tema : Átomos para la paz
Medio : Diario Ojo
Fecha : 10.08.2005

Modesto Montoya Zavaleta
Género : Opinión
Tema : Un óptimo manejo de recursos
Medio : Diario El Comercio
Fecha : 12.08.2005

Oficina de Relaciones Públicas
Género : Nota periodística
Tema : Energía nuclear para Caral
Medio : Diario Ojo
Fecha : 26.08.2005

Modesto Montoya Zavaleta
Género : Entrevista
Tema : Derrame de Acido Nítrico,
Hidróxido de Amonio y Carbonato de Sodio en
Chorrillos
Medio : Canal 4 TV
Fecha : 1.09.2005

Modesto Montoya Zavaleta
Género : Entrevista
Tema : Derrame de Acido Nítrico,
Hidróxido de Amonio y Carbonato de Sodio en
Chorrillos
Medio : Canal 4 TV (Prensa Libre)
Fecha : 1.09.2005

Modesto Montoya Zavaleta
Género : Entrevista
Tema : Derrame de Acido Nítrico,
Hidróxido de Amonio y Carbonato de Sodio en
Chorrillos
Medio : Canal 9 TV (Noticiero)
Fecha : 1.09.2005

Modesto Montoya Zavaleta
Género : Entrevista
Tema : Derrame de Acido Nítrico,
Hidróxido de Amonio y Carbonato de Sodio en
Chorrillos
Medio : Canal 5 TV (Noticiero)
Fecha : 1.09.2005

Oficina de Relaciones Públicas
Género : Reportaje
Tema : Reactor de las pampas de
Huarangal: El Perú tiene su centro nuclear
Medio : Revista Generación
Fecha : No. de Septiembre 2005

Modesto Montoya Zavaleta
Género : Entrevista
Tema : El valor del conocimiento
Medio : Diario Tiempos del Mundo
Fecha : No. 1-7-09.2005

Oficina de Relaciones Públicas
Género : Nota periodística
Tema : Sinergia Estratégica
Instituciones científicas y empresas
Medio : Revista Club Empresarial
Fecha : No. de Septiembre 2005

Oficina de Relaciones Públicas
Género : Nota periodística
Tema : IPEN: Lima necesita
Electricidad Nuclear
Medio : Diario El Peruano
Fecha : 24.09.2005

Modesto Montoya Zavaleta
Género : Entrevista
Tema : Calentamiento global y
tecnología
Medio : Canal 4 TV (Noticiero)
Fecha : 26.09.2005

Modesto Montoya Zavaleta
Género : Entrevista
Tema : Movido mundo Calentamiento
global, Katrina, Rita, inundaciones, sequías,
frijales
Medio : Revista Caretas
Fecha : 29.09.2005

Oficina de Relaciones Públicas
Género : Artículo
Tema : Riesgos de los Rayos X. Por
mejores condiciones de seguridad radiológica
Medio : Revista Mundo Médico
Fecha : No. de Septiembre 2005

Modesto Montoya Zavaleta
Género : Entrevista
Tema : La naturaleza nos está pasando
la factura – calentamiento global
Medio : Diario Ojo
Fecha : 6.10.2005

Oficina de Relaciones Públicas
Género : Nota periodística
Tema : UNI, IPEN y Universidad de
Bélgica firman convenio
Medio : Diario El Peruano

Fecha : 12.10.2005
 Modesto Montoya Zavaleta
 Género : Entrevista
 Tema : Helicobacter Pilory
 Medio : Radio Programas del Perú
 Fecha : 12.10.2005

Modesto Montoya Zavaleta
 Género : Entrevista
 Tema : Advierten riesgo por tener fuentes radiactivas en desuso
 Medio : Diario El Peruano
 Fecha : 25.10.2005

Modesto Montoya Zavaleta
 Género : Entrevista
 Tema : Un buen negocio Innovación tecnológica
 Medio : Diario El Peruano
 Fecha : 26.10.2005

Oficina de Relaciones Públicas
 Género : Noticiero
 Tema : IPEN inauguró laboratorio de Calibraciones
 Medio : Radio satélite de Ventanilla
 Fecha : 7.11.2005

Oficina de Relaciones Públicas
 Género : Noticiero
 Tema : Ministro de Energía y Minas Inaugura Laboratorio Secundario de Calibraciones Dosimétricas
 Medio : Radio 1160
 Fecha : 4.11.2005

Oficina de Relaciones Públicas
 Género : Noticiero
 Tema : Ministro de Energía y Minas Inaugura Laboratorio Secundario de Calibraciones Dosimétricas
 Medio : Radio Programas del Perú
 Fecha : 4.11.2005

Oficina de Relaciones Públicas
 Género : Noticiero
 Tema : Ministro de Energía y Minas Inaugura Laboratorio Secundario de Calibraciones Dosimétricas
 Medio : Radio La Luz
 Fecha : 4.11.2005

Oficina de Relaciones Públicas
 Género : Nota periodística
 Tema : Bien Radiactivos: Centro de Genómica
 Medio : Revista Semana Económica
 Fecha : 6.11.2005

Oficina de Relaciones Públicas
 Género : Noticiero
 Tema : El Perú fomentará especialización en microscopía electrónica – Convenio con la Universidad de Anwerp Bélgica
 Medio : Radio satélite de Ventanilla
 Fecha : 7.11.2005

Oficina de Relaciones Públicas

Género : Noticiero
 Tema : Segundo encuentro de periodistas y divulgadores
 Medio : CPN Radio
 Fecha : 9.11.2005

Oficina de Relaciones Públicas
 Género : Artículo
 Tema : Ciencia y Empresa. ¿Quién se preocupa por el agua?
 Medio : Revista Club Empresarial
 Fecha : No. de Noviembre 2005

Modesto Montoya Zavaleta
 Género : Entrevista
 Tema : Peruanos en Irak estarían enfermos e incomunicados (Contaminación por uranio empobrecido)
 Medio : Diario Perú 21
 Fecha : 9.12.2005

Modesto Montoya Zavaleta
 Género : Entrevista
 Tema : Peruanos en Irak trabajan en zonas radiactivas
 Medio : Diario Correo
 Fecha : 9.12.2005

Modesto Montoya Zavaleta
 Género : Entrevista
 Tema : Contaminación por radiación de uranio empobrecido
 Medio : Canal 9 TV
 Fecha : 9.12.2005

Modesto Montoya Zavaleta
 Género : Entrevista
 Tema : Radiación eleva posibilidad de cáncer
 Medio : Diario La Razón
 Fecha : 10.12.2005

Modesto Montoya Zavaleta
 Género : Entrevista
 Tema : Contaminación por radiación de uranio empobrecido
 Medio : Canal 7 TV
 Fecha : 10.12.2005

Modesto Montoya Zavaleta
 Género : Opinión
 Tema : La ciencia en acción. ¿Agua por los Andes?
 Medio : Diario El Comercio
 Fecha : 26.12.2005

Modesto Montoya Zavaleta
 Género : Artículo
 Tema : Cómo optimizar los presupuestos estatales. Ministerio para la Ciencia
 Medio : Revista Club Empresarial
 Fecha : Diciembre 2005

Listado de Autores

A		H	
Acevedo M.	62	Hagfeldt A.	52
Aching J.	105	Herrera J.	165,203
Acosta D.	77	Huamanlazo, P.	137,183
Alarcón H.	52	Huatay L.	165
Arrieta R.	190	Hurtado J.	131
Arroyo J.	20		
Asmad M.	114		
B		K	
Babiche I.	87,95	Koga R.	146,158,161,165
Balarezo R.	149		
Baltuano, O.	105,124		
Basilio R.	149		
Bedregal P.	7,11,131		
Boschloo G.	52		
C		L	
Caballero J.	146,203	Lázaro G.	36
Candal R.	68	León C.	87,95
Cano, R.	143	León K.	168
Carhuapoma W.	45	Lezcano O.	149
Carpio E.	117	Linares, M.	137,168,183,187
Castillo W.	217	López A.	25,62,77,87,117
Castro E.	168,206	Luyo C.	
Cifuentes E.	105		
Comina G.	105		
Condori J.	187		
Cruz W.	175		
Cunya E.	105,114		
D		M	
Díaz J.	105,117	Mallaupoma M.	175,194,197,213,217
		Mamani, E.	137
		Martínez A.	77
		Maza, I.	131
		Medina, C.	143
		Mendoza, G.	143
		Mendoza P.	3,7,52,131
		Montoya Y.	149
		Morales, R.	143
		Munive M.	15,124
		Muñoz L.	143
E		N	
Espinoza M.	149	Nakasato T.	143
Espinoza, R.	131	Nowak H.	36
Estrada W.	117,124		
F		O	
Fábregas I.	68	Olivera P.	25
Flores L.	36	Olortegui A.	149
		Otero M.	146,165
G		P	
Gago J.	62,105	Palomino J.	117
García A.	143	Paraguay F.	87
García F.	161	Pardo J.	203
Gómez J.	36	Pérez C.	179
Gonzáles L.	165	Pérez J.	117
Guiop L.	175,194	Petrick S.	114
		Portilla A.	165
		Postigo J.	143

Q	
Quispe F.	137
R	
Ramos B.	158,165
Ramos F.	190
Revilla A.	87,95
Reyes L.	68
Robles A.	158
Rodríguez G.	179
Rodríguez J.	62,105,117
Rojas A.	105
Rojas Ch.	20
Rojas, D.	105
Rojas J.	20,105
S	
Saavedra P.	143
Salvatierra G.	143
Sánchez J.	143
Sánchez J.	158
Sánchez P.	143
Santiago J.	45
Seminario C.	165
Solís J.	15,36,52,105,117, 124

T	
Torres B.	7,131
U	
Ubillús M.	7,131
Ugaz F.	114
V	
Vargas J.	137,183
Vela M.	36,190
Ventocilla G.	158
Vivanco M.	137,183
Vizcardo C.	217
Z	
Zanabria P.	117
Zapata L.	190



Informe Científico Tecnológico 2005 por Antonio Prado, Anita Robles, Juan Rodríguez, José Solís, Eds. se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivar 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).