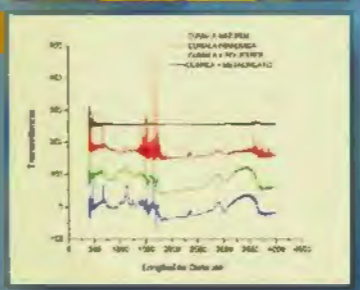
ISSN 1684-1662



IPEN
INSTITUTO PERUANO
DE ENERGIA NUCLEAR

Informe Científico Tecnológico 2006

Instituto Peruano de Energía Nuclear

- FÍSICA Y QUÍMICA
- CIENCIA DE LOS MATERIALES
- INGENIERÍA NUCLEAR
- APLICACIONES EN LA INDUSTRIA Y MEDIO AMBIENTE
- APLICACIONES EN MEDICINA Y BIOLOGÍA
- SEGURIDAD NUCLEAR Y PROTECCIÓN RADIOLÓGICA
- ASPECTOS DE GESTIÓN

INFORME CIENTÍFICO TECNOLÓGICO
2006

INSTITUTO PERUANO DE ENERGÍA NUCLEAR – IPEN

Presidente: Dr. Conrado Seminario Arce

Director Ejecutivo: Ing. Iván Llamas Montoya

Comité Editor: Antonio Prado Cuba
Anita Robles Ñique
José Solís Véliz
José Osores Rebaza

Diseño de Carátula: Carlos Linares Álvarez

ISSN 1684-1662 Hecho el Depósito Legal en la Biblioteca Nacional del Perú Nº 2007-09682

© Instituto Peruano de Energía Nuclear

Av. Canadá 1470 – Lima 41, Perú
Telefax 2252459
URL: http://www.ipen.gob.pe
E-mail: postmaster@ipen.gob.pe

Se permite la reproducción parcial y referencial, con la obligación de citar la fuente "**Informe Científico Tecnológico 2006**"

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
Agosto 2007

CONTENIDO

		Página
PRESENTACIÓN		**V**
ÍNDICE DE TRABAJOS		**VII**
I.	**FÍSICA Y QUÍMICA**	**1**
II.	**CIENCIA DE LOS MATERIALES**	**61**
III.	**INGENIERÍA NUCLEAR**	**123**
IV.	**APLICACIONES EN LA INDUSTRIA Y MEDIO AMBIENTE**	**165**
V.	**APLICACIONES EN MEDICINA Y BIOLOGÍA**	**199**
VI.	**SEGURIDAD NUCLEAR Y PROTECCIÓN RADIOLÓGICA**	**243**
VII.	**ASPECTOS DE GESTIÓN**	**267**
ANEXOS		**279**
ÍNDICE DE AUTORES		**305**

PRESENTACIÓN

El Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN), creado el 4 de febrero de 1975, como continuación de la Junta de Control de Energía Atómica establecida en 1955, recibió el encargo del Estado Peruano de promover, organizar, coordinar, ejecutar y controlar todas las acciones necesarias para el desarrollo de la Energía Nuclear y sus aplicaciones, en beneficio del desarrollo y bienestar del país.

A través de más de medio siglo, el tema nuclear ha evolucionado en el Perú de manera notable, desde la primigenia utilización terapéutica hace cuatro décadas de las agujas de Radio 226 en medicina, hasta la moderna aplicación del Samario 153 en terapia paliativa del dolor en metástasis de origen oncológico, que se realiza en estos días.

Así como la medicina, también los campos agropecuario, hidrológico, alimentario, industrial, minero y otros, han recibido durante todos estos años interesantes aportes del IPEN, convertida hoy en una sólida institución con importantes capacidades tecnológicas sustentadas en una fuerte base científica.

El Informe Científico Tecnológico que ahora presentamos corresponde a las actividades desarrolladas por nuestros profesionales especialistas e investigadores científicos durante el año 2006, y se refieren a diversidad de ámbitos en los que el IPEN tiene competencia, aunque para los efectos de la presentación los 54 trabajos han sido agrupados en siete áreas temáticas.

Los temas de investigación y desarrollo ejecutados se encuadran en el Plan Estratégico Institucional 2004-2009, en el cual se establecieron además del principal tema de la Tecnología Nuclear, los referidos a Ciencia de los Materiales, Biotecnología, Medio Ambiente y Energía.

Como resulta fácilmente apreciable en este documento, que el IPEN pone a disposición de la comunidad nacional, se está cumpliendo con los mandatos institucionales de generar y desarrollar conocimientos científicos y tecnológicos en el área nuclear y afines para su transferencia a los sectores interesados. Igualmente, se han desarrollado productos y servicios tecnológicos especializados para satisfacer la demanda nacional a diversos sectores, haciendo uso de la infraestructura física y el personal calificado disponibles.

También, en otro tema de gran importancia como la Seguridad y Protección Radiológica, la labor desarrollada en el período del Informe pone de relieve la acción normativa, controladora y fiscalizadora que debe cumplir la Institución garantizando el uso seguro de la Energía Nuclear en el Perú de acuerdo al mandato de su Ley Orgánica, y en lo que se refiere a temas de Minería y otras industrias, también están presentes en el Informe evidenciando la función institucional de ser el ente técnico asesor en aspectos de su competencia.

Es de esperar que los aportes presentados conciten el interés de la comunidad científico-tecnológica nacional y sean de utilidad y aprovechamiento en beneficio del desarrollo y bienestar del país.

Conrado Seminario Arce
Presidente del IPEN

Índice de Trabajos

Página

I. FÍSICA Y QUÍMICA **1**

1. Determinación del efecto de suma por coincidencia en detectores HPGe de alta eficiencia relativa **3**
Pablo Mendoza, Patricia Bedregal, Blanca Torres, Marco Ubillús

2. Uso del análisis por activación neutrónica de gammas inmediatos para la medición de cadmio corporal en seres vivos **6**
Marco Munive, José Solís, Ángel Revilla

3. Avances en el montaje del difractómetro Amauta **10**
Marco Munive, Oscar Baltuano, Javier Gago, Gabriel Bautista

4. Uso del análisis por activación neutrónica de gammas inmediatos para la determinación del nivel proteico corporal **14**
Marco Munive, José Solís, Angel Revilla

5. Aplicación de la prueba de Youden y Steiner para la evaluación de la robustez en el análisis por activación neutrónica instrumental: Reporte final **20**
Patricia Bedregal, Blanca Torres, Marco Ubillús, Pablo Mendoza

6. Análisis morfológico y microcristalino de la pasta de cerámicas de la Cultura Nasca **24**
Alcides López, Julio Santiago

7. Ceramics from Villa El Salvador, a late formative site from the Central Coast of Peru **32**
Mercedes Delgado, Paula Olivera, Eduardo Montoya, Angel Bustamante

8. Resultados preliminares de la caracterización de cerámica arqueológica pre-hispánica mediante la técnica de Espectroscopia de Descomposición por Láser (LIBS) **39**
Jesús Anzano, Beatríz Bonilla, Roberto Laceras, Eduardo Cunya

9. Effects of variations on slopes of yield and average kinetic energy curves as a function of fragment mass on standard deviation of final kinetic energy distribution from thermal neutron induced fission of ^{235}U **42**
Modesto Montoya, Justo Rojas

10. Procesos de coalescencia de dos nanopartículas de cobre: Simulación con el método de dinámica molecular **44**
Justo Rojas**,** Chachi Rojas

11. Aplicación del la técnica analítica de activación neutrónica en el análisis multielemental de la hoja de coca **50**
Blanca Torres, Patricia Bedregal, Pablo Mendoza, Marco Ubillus

12. Confiabilidad analítica mediante la participación en ensayos de aptitud **54**
Patricia Bedregal, Pablo Mendoza, Blanca Torres, Marco Ubillús

13. Avances en neutrografía con detectores plásticos **57**
Marco Munive, Oscar Baltuano, Ángel Revilla

II. CIENCIA DE LOS MATERIALES **61**

14. Surface morphology engineering of metal-oxide films by chemical spray pyrolysis **63**
Juan Rodríguez, José Solís, Mónica Gómez, Walter Estrada

15. Infrared Absorption in Li-intercalated tungsten oxide **71**
Anna-Lena Larsson, José Solis, Gunnar Niklasson

16. Efectos del tiempo de peptización en la síntesis sol-gel de nanohilos de TiO_2, su caracterización óptica, electrónica y microestructural **77**
Vilca Tirado, Alcides López, Juan Rodríguez

17. Fabricación y caracterización de recubrimientos delgados de componentes binarios de óxidos Sn-Zn-O **84**
Alex Jiménez, José Solís

18. Efecto de la temperatura en la síntesis por spray pyrolysis de polvo nanoparticulado de plata **89**
Carlos Bravo, Justo Rojas, Alcides López

19. Efectos de la radiación neutrónica sobre los óxidos de tungsteno y vanadio dopados con boro **94**
Orlando Luya, Justo Rojas

20. Preparación y caracterización de películas de alcohol polivinílico conteniendo nanopartículas de TiO_2 **101**
Julieta Cabrera, Carol Paredes, Edwin Urday, Julio Santiago

21. Preparación y caracterización de compuestos madera-polímero obtenidos por irradiación gamma **107**
Javier Gago, Alcides López, Julio Santiago, Moisés Acevedo, Juan Rodríguez

22. Derivados de bencimidazol cristales líquidos **111**
Oscar Ninán, Robert Chareyron, Oscar Figuereido, Julio Santiago

23. Síntesis y caracterización de un complejo oligomérico de 1,1'-bis(octadecil)-2,2'-bibencimidazol y Cobalto(II) **117**
Oscar Ninán, Carla Galli, Julio Santiago

III. INGENIERÍA NUCLEAR **123**

24. Análisis de seguridad para el accidente de inserción de reactividad en el núcleo 28 del reactor RP-10 **125**
Alberto Gallardo

25. Medición del tiempo de máximo veneno en una parada intempestiva del reactor nuclear RP-10 **129**
Agustin Zuñiga

26. Medición del tiempo muerto del reactor RP-10 por parada luego de una operación comercial **139**
Agustin Zuñiga

27. Rods extraction sequence to optimize the neutron flux in irradiation facilities at Peruvian Research Reactor RP-10 **144**
Mariano Vela, Rolando Arrieta, Alberto Salazar, Agustín Urcia, Dionicio Canaza, José Félix, Emilio Veramendi, Edgard Ovalle, Roberto Giol, Luis Zapata, Fernando Ramos

28. Carta de coeficientes de activación térmica en un reactor nuclear **149**
Agustin Zuñiga

29. Determinación del coeficiente de realimentación de reactividad por temperatura para la configuración No. 28 del núcleo del reactor RP-10 **157**
José Castro, Rolando Arrieta

30. Automatización del sistema de ventilación para el recinto de producción de ^{131}I **162**
Ramos Martínez, Luis Cavero, Max Medina, Jesús Miranda

IV. APLICACIONES EN LA INDUSTRIA Y MEDIO AMBIENTE **165**

31. Hidrodinámica de drenaje ácido en filtraciones de una mina ubicada en el noreste peruano **167**
Jacinto Valencia, Enoc Mamani, José Maguiña, Jorge Condori

32. Evaluación de fugas y pases en rehervidores de una planta de fraccionamiento de líquidos del gas natural **171**
Carlos Sebastián, Enoc Mamani, Gerardo Maghella, José Maguiña

33. Evaluación de unidades de tratamiento de agua mediante estudios de tiempos de residencia, utilizando técnicas de radiotrazadores **174**
Carlos Sebastián, Ruben Rojas, Enoc Mamani, José Maguiña

34. Estudio sobre la irradiación de baba de caracol para aplicaciones cosméticas **177**
Emma Castro, Marco Linares, Anita Robles

35. Cálculo de la distribución de dosis en un equipo de irradiación autoblindado modelo Gammacell 220 Excel utilizando la simulación por Monte-Carlo y dosimetría Fricke **181**
Enrique Rojas, Marco Linares, Johnny Vargas, Mónica Vivanco

36. Cálculo de la absorbancia de dosis en atenuadores de plomo en un equipo de irradiación utilizando dosimetría Fricke y el método de Monte Carlo **184**
Marco Linares, Enrique Rojas, Johnny Vargas, Mónica Vivanco

37. Tecnología de irradiación para mejorar la calidad de los productos de agroexportación **188**
Johnny Vargas, Mónica Vivanco, Marco Linares

38. Pruebas de control de calidad para cápsulas selladas de Iridio-192 con clasificación 63515, según las normas ISO-2919 / 9978 y su implementación en la Planta de Producción de Radioisótopos **192**
María Benites, Jesús Miranda, Luis Cavero, Luis Huatay, Ángel Revilla, Arturo Portilla, Manuel Otero, Manuel Castro

V. APLICACIONES EN MEDICINA Y BIOLOGÍA **199**

39. Contaminación por orina radiactiva en gammagrafías óseas **201**
Patricia Gutiérrez, Enrique Franco, Arlene García, Guillermo Salvatierra, Rosanna Morales, Roque Cano

40. Evaluación y estudio de estabilidad del MAATEC **205**
Ingrid Petzoldt, Anita Robles, Manuel Otero, José Caballero, Guilmer Agurto, Roberto Koga, María Benites, Mario Morote

41. Obtención de Lutecio-177 mediante la irradiación de lutecio enriquecido y lutecio natural **211**
Jorge Herrera, Jesús Miranda, Arturo Portilla, María Benites, Manuel Castro, Rolando Arrieta

42. Identificación molecular de microorganismos acidófilos en un tanque industrial de biooxidación de arsenopirita para la recuperación de oro **214**
Milagros Quintana, Martha Ly, Ysabel Montoya, José Bauer, José Espinoza, Marco Espinoza

43. Estudio antimicrobiano de películas de quitosano-alcohol polivinílico dopadas con TiO_2 **223**
Kety León, Julieta Cabrera, Julio Santiago

44. Preparación y caracterización de películas de alcohol polivinílico embebidas con extracto de sangre de grado **229**
Kety León, Julio Santiago

45. Procesamiento y caracterización del gel de *Aloe vera* para la elaboración de hidrogeles **235**
Emma Castro, Anita Robles

VI. SEGURIDAD NUCLEAR Y PROTECCIÓN RADIOLOGICA **243**

46. Caracterización de fuentes huérfanas radiactivas por espectrometría gamma **245**
Walter Cruz, Genaro Rodríguez, Mario Mallaupoma, Alvaro Aguirre

47. Radioactive surveillance in peruvian foods **248**
José Osores, Susana Gonzáles, Jorge Martínez, Edith López, Raúl Jara

48. Desmontaje del cabezal con una fuente de cobalto-60 en un equipo de teleterapia Phillips RZ05 **253**
Mario Mallaupoma, José Paez, Luis Huatay, Edgar Valdivia, Walter Cruz, Alvaro Aguirre, Félix Uribe, José Vilca

49. Utilización de agentes portadores y agregados químicos para el tratamiento de desechos radiactivos líquidos **257**
Mario Mallaupoma

50. Aspectos operacionales de seguridad radiológica para el transporte de una fuente de teleterapia Theratron 60 en desuso **259**
Mario Mallaupoma, Genaro Rodríguez, Walter Cruz, Alvaro Aguirre, Félix Uribe

51. Experiencias en la gestión de pararrayos radiactivos **262**
Genaro Rodríguez, Alvaro Aguirre, Walter Cruz, Mario Mallaupoma

52. Seguridad física en prácticas con fuentes radiactivas de alta actividad **265**
Mario Mallaupoma, José Paez, Walter Cruz, Alvaro Aguirre

VII. ASPECTOS DE GESTIÓN **267**

53. Aplicación del código de práctica del OIEA para la validación de la dosis de esterilización por radiación gamma en aloinjertos de hueso **269**
Emma Castro

54. Servicios de seguridad radiológica y aplicación del principio de optimización en las prácticas con radiaciones ionizantes **275**
Mario Mallaupoma

I. Física y Química

Determinación del efecto de suma por coincidencia en detectores HPGe de alta eficiencia relativa

Pablo Mendoza pmendoza@ipen.gob.pe, Patricia Bedregal pbedregal@ipen.gob.pe,
Blanca Torres btorres@ipen.gob.pe, Marco Ubillús mubillus@ipen.gob.pe

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

Resumen

Se establece una metodología para evaluar el efecto de suma por coincidencia en detectores HPGe de alta eficiencia, relativa a mínimas distancias de medición a partir de una geometría referencial relacionando sus tasas de conteo normalizadas, determinándose un total de 40 valores correspondientes a 28 radionúclidos de interés.

1 Introducción

El efecto de suma por coincidencia, es una de las mayores fuentes de error sistemático en la espectrometría gamma. Tal efecto ocurre cuando 2 o más rayos γ emitidos en coincidencia en el decaimiento de un mismo núcleo, son tomados simultáneamente como un solo pulso dentro del tiempo de resolución del detector. La magnitud de este efecto depende del esquema de decaimiento del radionúclido, de la eficiencia del detector y de la geometría de medición.

La necesidad de elevar los niveles de detección, especialmente en muestras ambientales, trae consigo el uso de geometrías de medición cercanas al detector asociado, en su mayoría de veces, al empleo de detectores de alta eficiencia relativa. Ello aumenta la probabilidad del efecto de suma por coincidencia resultando en errores de 20-50% en detectores de 15% de eficiencia relativa a geometrías cercanas de medición [1] incrementándose considerablemente para cuando se emplea detectores semiconductores tipo pozo o de tipo n de alta eficiencia.

La tasa de conteo normalizada para un pico de energía plena, n_i, del fotón genérico γ_i emitido por un radionúcleido esta dado por:

$$n_i = A \; I\gamma \; \varepsilon_i \; C_i \qquad (1)$$

Donde A es la actividad del radioisótopo, Iγ es la probabilidad de emisión, ε_i es la eficiencia para la energía del fotopico evaluado y C_i es el factor de corrección del efecto de suma por coincidencia.

Autores como Menno Blaauw [2] han investigado procedimientos de corrección para tal efecto, siendo el común denominador el uso de expresiones analíticas para C_i en función de las eficiencias tanto total como intrínseca y de los parámetros de los esquemas de decaimiento.

En el Departamento de Química se ha desarrollado una metodología para evaluar tal efecto, considerando la diferencia relativa de las actividades específicas normalizadas del radioisótopo de interés, calculada para una geometría de medición estándar (GME) de 12,5 mm y una de medición referencial (GMR) de 200 mm.

Se logra determinar un total de 40 valores de autocoincidencia γ-γ (como se la conoce también) correspondiente a 28 radionúclidos de interés, corroborando la validez de la metodología implementada mediante muestras de referencia certificada.

2 Parte Experimental

Se deposita a partir de soluciones estándares o de compuestos de estequiometría bien definidos, una masa calculada del analito de interés en envase de polietileno de 10 mm de Ø con 50 mg de celulosa como soporte para el caso de soluciones estándares.

Se procede a irradiar el analito a un flujo de 10^{12} n cm^{-2} s^{-1} mediante el sistema neumático condicionando el tiempo de irradiación a la

obtención de una estadística de conteo con tiempo muerto menor a 2% para ambas geometrías: GME y GMR.

Se realiza la medición en un detector HPGe marca Canberra, de 70% de eficiencia relativa modelo GC7019, tomando en cuenta un lapso de decaimiento acorde y un tiempo de conteo lo suficiente como para obtener una incertidumbre relativa de área <0,5%.

Se reformula la tasa de conteo normalizada de la ecuación 1, para cada fotopico característico en cada geometría empleada por la siguiente ecuación:

$$n_i = \frac{A_n \ \lambda \ e^{\lambda t_d} \ tr \ / \ tv}{(1 - e^{-\lambda \ Tirrd})(1 - e^{-\lambda \ t_r})} \quad (2)$$

Donde:
A_n: área neta del fotopico evaluado
Td: tiempo de decaimiento
Tirrad: tiempo irradiación
Tr: Tiempo real de conteo
Tv: tiempo vivo de conteo

Dado que el valor de A es el mismo y conocidas las demás variables tanto en (1) como en (2) a excepción de C_i se puede calcular éste último tomando en cuenta que para la distancia fuente-detector de 200 mm (geometría GMR) el valor de C_i se considera igual a 1, entonces:

$$n_{i\,(GMR)} = A \ I\gamma \ \varepsilon_{i(GMR)} \ C_{i\,(GMR)} \quad (3)$$

$$n_{i\,(GME)} = A \ I\gamma \ \varepsilon_{i(GME)} \ C_{i\,(GME)} \quad (4)$$

Combinando (3) y (4) se tiene:

$$C_{i\,(GME)} = \varepsilon_{i\,(GMR)} \frac{\eta_{i(GME)}}{(\eta_{i(GMR)} * \varepsilon_{i(GME)})} \quad (5)$$

Los valores de eficiencia se obtienen de las curvas respectivas determinadas tanto a 200 mm (GMR) y 12,5 mm (GME), tal como se observa en la figura 1.

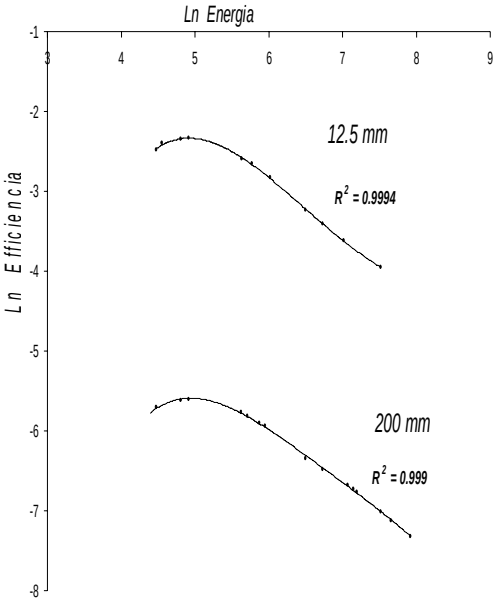


Figura 1. Eficiencia intrínseca del detector Canberra GC7019 a 200 mm y 12,5 mm de distancia.

3 Resultados y Conclusiones

Se obtienen los valores de C_i para los fotopicos de energía i de los radionúclidos de interés según la ecuación (5). Tales valores se muestran en la tabla 1 con un error expresado como coeficiente de variación (1s) menor al 0,8%

La importancia de la corrección por el efecto de suma por coincidencia se observa en la tabla 2, evaluando los resultados obtenidos de la muestra de referencia certificada cerámica china IAEA-CU-2006-06 mediante la técnica de análisis por activación neutrónica basado en el método de K_0.

Al comparar los valores experimentales con los de referencia se observa un alto grado de exactitud expresado mediante el parámetro de Z-score (-1> Z-score <1) al aplicar las correcciones por C_i respectivas.

Tabla 1. Valores de autocoincidencia γ-γ a una geometría de medición de 12.5mm en detector Canberra GC7019.

Radionúclido	*Energía*	*Ci*
Ag^{110m}	*657.7*	*0.776*
Ag^{110m}	*884.6*	*0.787*
Ag^{110m}	*1384.3*	*0.875*
As^{76}	*559.1*	*0.974*
As^{76}	*657*	*0.880*
Ba^{131}	*496*	*0.911*
Br^{82}	*554*	*0.744*
Br^{82}	*776*	*0.763*
Co^{60}	*1332.5*	*0.943*
Co^{60}	*1173.2*	*0.929*
Cs^{134}	*796*	*0.877*
Eu^{152}	*1408*	*0.956*
Eu^{152m}	*841*	*0.960*
Fe^{59}	*1099*	*1.034*
Fe^{59}	*1291*	*1.046*
Ga^{72}	*630*	*0.799*
Ga^{72}	*834*	*0.882*
K^{42}	*1524*	*1.041*
La^{140}	*487*	*0.829*
La^{140}	*1596*	*0.870*
Mg^{28}	*843.6*	*1.011*
Mg^{28}	*1014*	*1.025*
Mn^{56}	*846.8*	*1.007*
Mn^{56}	*1810.8*	*0.898*
Mo^{99}	*739.5*	*0.897*
Na^{24}	*1368.6*	*0.942*
Np^{239}	*277.8*	*0.931*
Nd^{147}	*531*	*1.000*
Pa^{233}	*312*	*0.974*
Sb^{122}	*564.3*	*0.995*
Sb^{124}	*1691*	*0.892*
Sm^{153}	*103*	*0.997*
Sc^{46}	*889*	*0.925*
Se^{75}	*264.6*	*0.841*
Ta^{182}	*1221*	*0.999*
Tb^{160}	*879*	*0.955*
W^{187}	*479.5*	*0.862*
W^{187}	*685.7*	*1.009*
Yb^{175}	*396*	*0.975*

Tales valores son específicos para cada detector según la geometría de medición establecida, variando según las dimensiones de la muestra analizada.

Tabla 2. Resultados experimentales en mg/kg obtenidos en muestra de referencia cerámica china IAEA-CU-2006-06 según INAA-Ko sin (A) y con (B) factor de corrección Ci y su comparación con los de referencia.

Elemento	*Valor A*	*Valor B*	*Valor Certif.*	*Z-score*
Ba	*355*	*366*	*371±51*	*-0.1*
Co	*6.4*	*6.5*	*6.6±1.1*	*-0.1*
La	*57.7*	*64.1*	*68.8±5.4*	*-0.9*
Cs	*9.4*	*10.1*	*9.4±1.6*	*0.44*
Sc	*16.0*	*16.2*	*14.9±2.5*	*0.5*
Yb	*4.4*	*4.3*	*4.0±1.6*	*0.2*
U	*6.1*	*6.1*	*6.1±0.5*	*0.0*
Sm	*10.1*	*9.5*	*8.7±1.0*	*0.8*

Tal como se observa en la tabla 1, la evaluación de radionúclidos como el ^{82}Br en detectores de alta eficiencia sin corrección de C_i, implica un error sistemático mayor a 25% en caso de emplear métodos paramétricos como el K_0 ó cuando se determinan curvas de eficiencia para análisis de muestras ambientales, careciendo de importancia al usar métodos comparativos.

La elección de la geometría de referencia[1] es fundamental para la validez del método siendo recomendable un mínimo de 200 mm de distancia.

(1) Se puede determinar la geometría adecuada evaluando la actividad absoluta de una fuente de Cs^{134} a diferentes distancias empleando en cada caso fuentes patrones de Cs^{137} y Mn^{54}.

4 Bibliografía

[1] De Felice P, Angeline P, Fazio A, Biagini R. Fast Procedures for coincidence summing correction. Applied Radiation and Isotopes. 2000; 52:745-52.

[2] Blaauw M. The use of sources emitting coincident γ-rays for determination of absolute efficiency curves of highly efficient Ge detectors. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. 1993; 332: 493.

Uso del análisis por activación neutrónica de gammas inmediatos para la medición de cadmio corporal en seres vivos

Marco Munive [a] mmunive@ipen.gob.pe, José Solís [a,b], Ángel Revilla [c]

[a] Dirección General de Promoción y Desarrollo Tecnológico, Instituto Peruano de Energía Nuclear.
[b] Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería.
[c] Dirección General de Instalaciones , Instituto Peruano de Energía Nuclear.

Resumen

El análisis por activación neutrónica de gammas inmediatos (PGNAA) es una técnica que tiene aplicaciones médicas. Utiliza una fuente de radiación emisora de neutrones (Cf-252) para la detección de nitrógeno y de metales pesados a cuerpo completo y que posibilitan su empleo en este campo para medir el grado de contaminación de los metales incorporados al cuerpo. En el presente trabajo se muestra la medición de cadmio incorporado por ingestión a un grupo de ratones de laboratorio sometidos a diferentes dietas y medidos por la técnica de *in vivo* PGNAA. Las dosis de neutrones y gamma dadas en cada colección de espectro no superan los 2,5 mSv de dosis total.

1 Introducción

El análisis por activación neutrónica de gammas inmediatos (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 los 10^{-15} s (Figura 1), lo que implica que no produce residuo radiactivo. Los fotones gammas inmediatos poseen energías típicas para cada elemento; por ejemplo, en el caso del hidrógeno y cadmio, emiten fotones característicos de 2,24 MeV y 0,558 MeV, respectivamente [1,2,3]. La intensidad de los picos en el espectro gamma nos dará la concentración del elemento en la muestra.

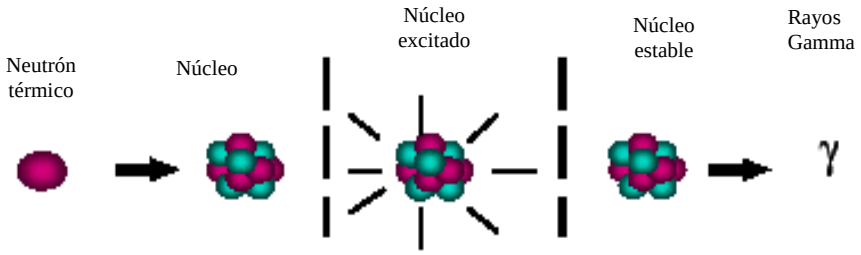


Figura 1. Secuencia de producción de los fotones gamma inmediatos.

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); por ejemplo, nitrógeno, cloro, calcio, fósforo, cadmio. La incorporación de cadmio al cuerpo humano se realiza mediante varias vías, siendo el máximo permitido en el cuerpo de 250 µg/g [4], la mayoría de lugares de explotación minera y fundiciones incorporan mayor cantidad de cadmio de lo permisible y ello puede producir problemas pulmonares, de riñón y óseos (Figura 2).

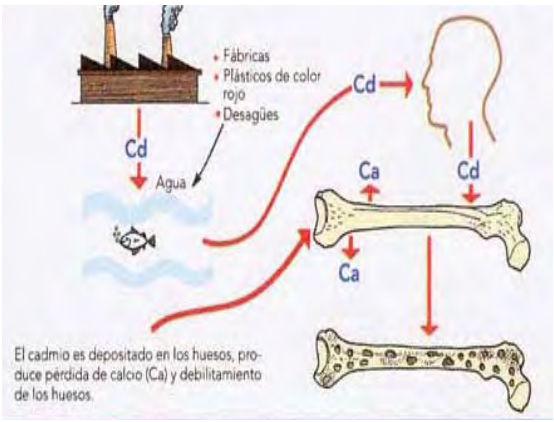


Figura 2. Deposición de cadmio en los huesos y su origen en la vida cotidiana.

2 Materiales y Métodos

2.1 Sistema

La descripción del sistema implementado se puede resumir en la geometría fuente detector, el blindaje correspondiente, la fluencia de neutrones medida y muestra biológica

En relación con la geometría fuente receptor, se utilizó una fuente de Cf-252 con actividad de 0,1 GBq [5] y para la detección de los fotones gamma inmediatos se utilizó una cadena de espectrometría gamma con detector de centelleo tipo NaI (Tl) de 3"x3", siguiendo la configuración de la referencia [6].

2.2 Muestras biológicas

Las muestras biológicas irradiadas fueron ratones albinos que tenían un peso promedio de 38,8 gramos (Figura 3). Se formaron dos grupos con cinco miembros cada uno, cada grupo recibió la misma alimentación, pero solo a uno de los grupos se le suministró concentraciones de cadmio en el agua de su bebedero. El otro grupo fue considerado como control. La irradiación de cada muestra biológica se realizó cada dos días durante un lapso de cinco minutos por irradiación durante dos semanas, dándoles una dosis promedio de 2,5 mSv.

El cadmio se incorporó como Cl_2Cd en el agua que se suministró a los animales. El cadmio posee una sección eficaz a neutrones de 20600 barns (Cd-113) produciendo fotones característicos de 558,5 keV el cual se encuentra muy cerca al pico de aniquilación (511 keV), por ello la presencia de cadmio en una muestra hará que el espectro obtenido tenga mayor ancho en el pico de aniquilación como se muestra en la Figura 4.

Figura 3. Muestras biológicas.

2.3 Metodología de cálculo

La calibración de concentración de cadmio se hizo en un maniquí de volumen y masa cercano a la muestra biológica, 38 gramos, siguiendo la metodología usada en experiencias de cálculo de nitrógeno corporal a cuerpo completo [6,7] se logra detallar la siguiente expresión adaptada para la determinación de cadmio a cuerpo completo.

$$TBCd = (Cd/H)_f \times (H/Cd)_m \times (MCd/MH)_f \times MH_m$$

$$TBCd = (Cd/H)_f \times (H/Cd)_m \times (MCd/MH)_f \times 0.12\ BWm \quad (1)$$

Donde TBCd es el cadmio a cuerpo completo, (Cd/H) relación de zona de cadmio y zona de hidrogeno, esta razón es similar a PA/H ya que la zona de cadmio coincide con la zona de aniquilación de fotones PA, MCd es la masa de cadmio; la ecuación nos da la concentración de cadmio incorporado, usando los datos logrados previa calibración del sistema de cálculo mediante un maniquí (Figura 5).

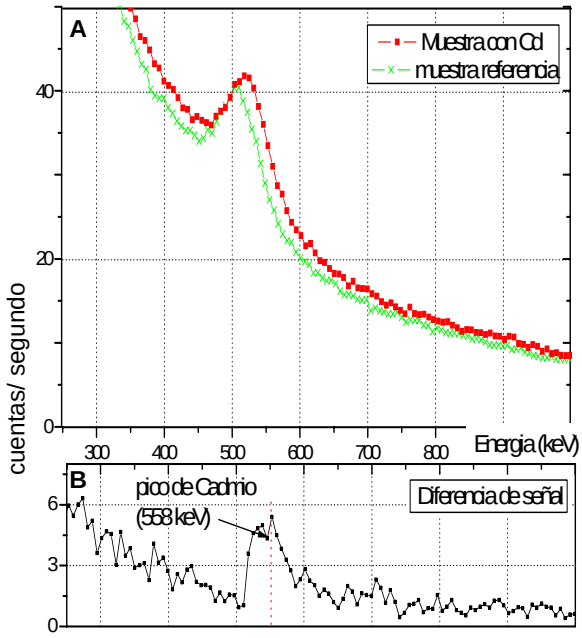


Figura 4. **A:** Espectro gamma de muestra biológica con Cl_2Cd y muestra biológica de referencia, tiempo de colección de espectro 300 s, **B:** Diferencia de señales se nota el pico de cadmio (558.7 keV)

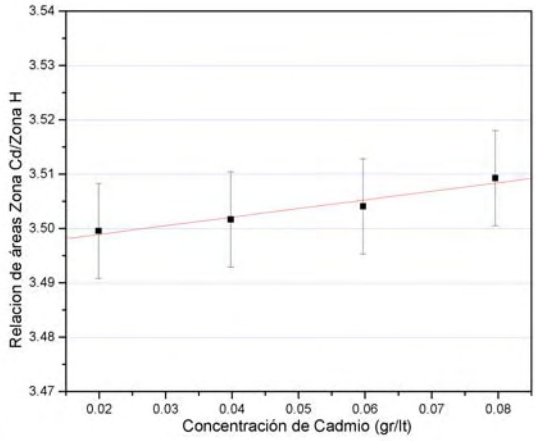


Figura 5. Razón de señales Cd/H, en relación con la concentración de cadmio para maniquí de calibración.

3 Resultados

Determinación de metales pesados a cuerpo completo

La concentración de cadmio a cuerpo completo se midió con la configuración, siguiendo los datos logrados en calibración y mediante el calculo usando la ecuación 1, logrando determinar en calibración hasta 0.7 mg de cadmio en una muestra de peso promedio de 38 g lo cual lleva a decir que la sensibilidad para detectar cadmio es cercano a 18,42 ppm. Diferente es la respuesta lograda con muestra biológica, según lo detallado en la tabla 1, se logra detectar cadmio en una estructura biológica desde 0,247 mg de cadmio en una matriz de 40,4 g pero con una aproximación muy mala mayor a 100% entre lo ingerido por la muestra y lo que refleja el cálculo; sin embargo, para valores por encima de 0,855 mg de cadmio en matriz de 39,66 g (21,3 ppm) se logra una aproximación de 8.5 % mejorando esta aproximación conforme se aumenta el volumen de cadmio en las matrices biológicas.

Esta diferencia en la sensibilidad de detección entre maniquí y muestra biológica se debe a la presencia de otros elementos diferentes a H, O, Cd presentes en la muestra biológica, que al ser impactados por los neutrones también emiten fotones gamma cercanos al rango de interés para la experiencia y los que se encontrarían en un maniquí de agua.

Cabe detallar que el cadmio no es bioabsorbible así que se va acumulando conforme su consumo (Figura 6). Además, se pudo percibir que conforme se ingería la solución el peso promedio del grupo disminuía, lo mencionado se representa en la tabla 1.

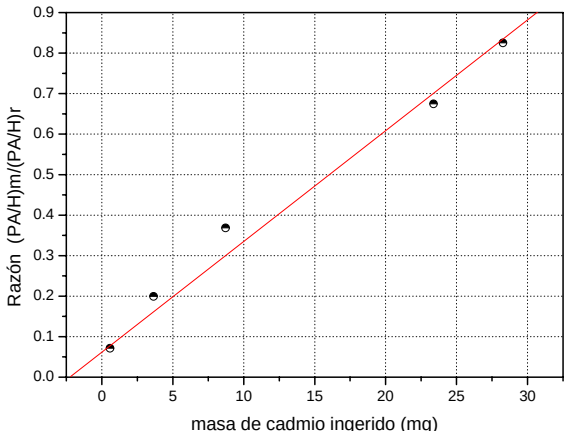


Figura 6. Razón de señales para muestra y referencia en función de cadmio incorporado, (Cd/H)m (Cd/H)r son la relación con la incorporación de cadmio en muestra biológica.

Tabla 1. Incorporación de cadmio y medida de cadmio por ecuación (1)

Días inges -tión	Volumen de solución ingerido (ml) x animal	Concentra-ción dada de Cl2Cd (mg/lt)	Cantidad de Cd ingerido (mg)		Relación señal Cd /H promedio	Peso promedio (g) de muestra biológica	Cantidad de Cd medido (mg)	Aprox. % Cadmio ingerido y medido
			Día de medida	**Acumulado**				
2	2	47	0,115	**0,115**	6,199+-0,07	40,4	**0,247**	**114**
2	5	100	0,635	**0,788**	6,44+- 0,19	39,66	**0,855**	**8,5**
1	5	332	1,017	**1,746**	6,67+- 0,37	38,10	**1,83**	**4,8**
3	2	797	2,93	**4,677**	6,91+ - 0,67	38,04	**4,73**	**1,1**
1	2	797	0,97	**5,654**	6,96+- 0,69	37,74	**5,68**	**0,5**

4 Conclusiones y comentarios

- La medida de elementos nocivos a cuerpo completo puede ser una aplicación viable, basándonos en la detección de cadmio corporal logrado en la experiencia, lo cual complementaria los estudios de intoxicación por metales pesados usados desde hace varios años, tales como análisis elemental en sangre, radiografía para detección de neomoconosis en personas que trabajan en la actividad minera e industrial.
- Se logró detectar cadmio incorporado en un grupo de animales de laboratorio contrastándolo con un grupo de referencia, estableciendo la posibilidad de registro del metal en concentraciones cercanas a las décimas de ppm. En el sistema de detección instalado se ha podido registrar valores de 18 ppm en calibración y 21 ppm en una muestra biológica, con aproximación menores al 10%.
- Si bien es cierto que el estudio esta concentrado en la determinación de cadmio, el análisis es en realidad multielemental, lo cual implica que en una sola irradiación se podría tener información de varios elementos de interés para tratamiento y terapias médicas (N, H, O, Cl, etc.), dando a la muestra biológica una dosis efectiva menor a 3 mSv en un período de cinco minutos.
- La incorporación de elementos tóxicos, Cl_2Cd en el grupo de estudio se refleja también por la perdida de peso corporal registrada, esto confirma la presencia de cadmio en el cuerpo debido a que una de las principales afecciones de la incorporación esta asociada a desordenes de riñón que derivan en una mala asimilación de proteínas y perdida de peso.

5 Agradecimientos

A la Dirección de General de Instalaciones del IPEN, en la persona del Ing. Rolando Arrieta, por facilitar el uso de la sala experimental del reactor RP-10.

6 Referencias

[1]. East BW. In vivo nitrogen analysis using 242 Am Be neutrons – a feasibility study for mobile facilty. Clin. Phys. Physiol. Meas. 1983; 4(2): 217-221.

[2]. Munive M, Solis J. Análisis por activación neutrónica de gammas inmediatos usando una fuente de neutrones de Am-Be.

[3]. Thompson MN, Rassool RP. Application of neutron-capture to elemental analysis. The School of Physics. The University of Melbourne, Parkville Vic. Australia.

[4]. Alessio L, Odone P, Bertelli G, Foa V. Cadmio, control biológico humano de una serie de compuestos químicos industriales. Consejo de sanidad Valencia: España.

[5]. Martin RC, Knauer JB, Balo PA. Production, distribution, and applications of Californium-252 neutron sources. Chemical Technology Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN 3783 l-6385 U.S.A.

[6]. Ruimei M, Dilmanian A, Rarback H. Recent upgrade of the in vivo neutron activation facility at Brookhaven National Laboratory, BNL-49461.

[7]. Wang H. Investigation of factors affecting the background in the measurement of nitrogen IVNAA. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1991; 151(2): 293-299.

Avances en el montaje del difractómetro Amauta

Marco Munive [a] mmunive@ipen.gob.pe, Oscar Baltuano [a] obaltuano@ipen.gob.pe,
Javier Gago [a], Gabriel Bautista [a,b]

[a] Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, San Borja, Lima 41, Perú
[b] Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Tupac Amaru 210, Lima 25, Perú

Resumen

Como una facilidad de irradiación externa (No. 3) del reactor nuclear RP-10 del Centro Nuclear RACSO, se ha implementado un sistema de difracción de neutrones de dos ejes para la determinación de muestras en polvo, al que se ha denominado “Difractómetro Amauta”. Actualmente, se tiene instalado el sistema mecánico que permite el movimiento de los dos ejes con que cuenta el difractómetro. Se ha modelado y montado una primera versión de prueba del blindaje radiológico para campos mixtos. Se ha instalado un monocromador formado por un monocristal de Si tipo focalizado y se ha obtenido el registro de los primeros neutrones difractados en el primer eje. Las mediciones han sido realizadas en las posiciones de la muestra y del detector a diferentes potencias térmicas del reactor nuclear.

1 Introducción

La difracción de neutrones es una técnica cristalográfica usada para determinar la estructura cristalina de un material, que se basa en la dispersión elástica de los neutrones sobre un medio y es de gran utilidad para describir las estructuras cristalinas de diversos materiales. En el Perú, desde la década de los años 80 se ha estudiado la posibilidad de implantar una facilidad de difracción de neutrones para el uso eficiente de los haces de neutrones del reactor nuclear RP-10 [1]. En la década de los años 90 empezó a ejecutarse este proyecto y recién en los últimos cuatro años se ha logrado importantes avances en la construcción de dicho instrumento, el cual ha sido denominado “Difractómetro Amauta”.

2 Diseño del sistema mecánico

Para la implementación de los ejes del sistema mecánico del difractómetro que incluye el diseño, construcción e instalación se contó con la participación del personal e infraestructura del IPEN [2]. Desde el bosquejo [3] (Figura 1), la construcción del sistema mecánico, la ubicación del blindaje radiológico y para cada componente del difractómetro se tuvo en cuenta los requerimientos mínimos de eficiencia y operatividad de la facilidad (Figura 2 y 3 y Tabla 1).

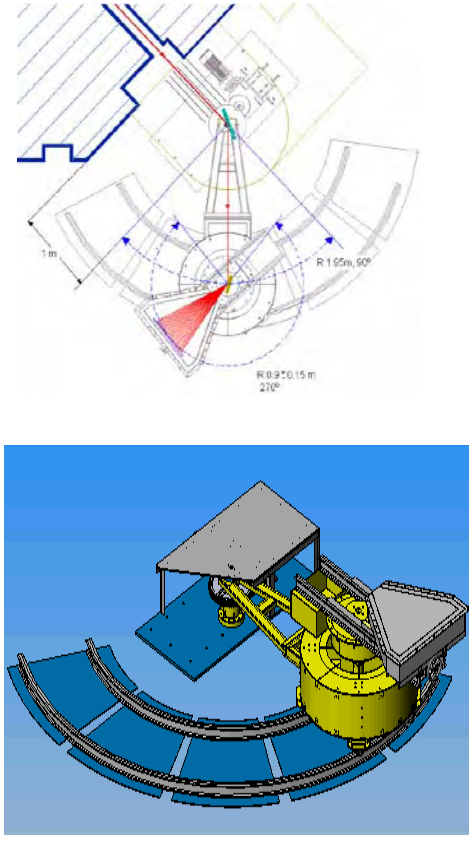


Figura 1. Diseño del sistema mecánico.

Figura 2. Instalación mecánica de ambos ejes.

Figura 3. Blindaje radiológico de primer eje y blindaje externo.

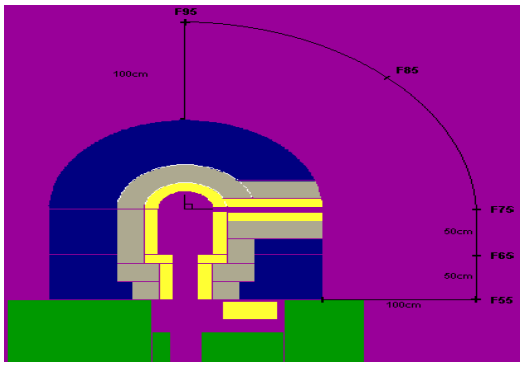


Figura 4. Corte de la simulacion de blindaje radiógico, ubicando tally y configuración de colimación del haz difractado en 90°.

Tabla 1. Medidas de diseño del sistema mecánico de difractómetro.

Altura de haz de neutrones	***13000 mm***
Distancia entre ejes	1950 mm
Distancia entre muestra y detector	900 - 1450 mm
Rango de giro 1er. eje	90 - 120 (útil 90)

Simulación de blindaje radiológico

La simulación del blindaje radiológico se realizó usando el código MCNP 4B, poniendo mayor énfasis en la medida de la tasa de dosis para neutrones. En la figura 4 y la tabla 2 se muestran los cortes más representativos de tal simulación, teniendo en cuenta el tipo de fuente y un espectro de neutrones con distribución de Watts.

La simulación constituyó el paso inicial para la instalación del blindaje radiológico físico, el cual garantiza que la tasa de dosis percibida por el operador no exceda de los 15 uSv/h en operación (350kW).

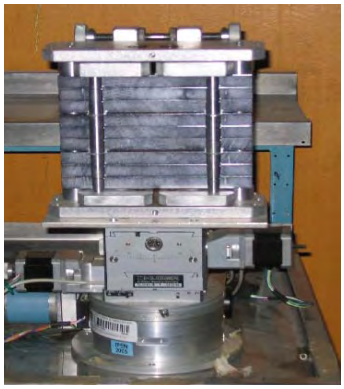
Tabla 2. Tasa de dosis neutrónica para la simulación de blindaje radiológico asumiendo dos formas de la fuente de neutrones y 90° del haz difractado.

	Tasa Dosis total neutrónica (uSvh^{-1})	
Tally	Fuente circular	Fuente cuadrada
F55	4.27 ± 0.07	4.53 ±0.05
F65	5.34 ± 0.07	3.25 ±0.04
F75	5.99 ± 0.06	2.98 ±0.03
F85	0.71 ± 0.02	0.36 ± 0.01
F95	0.35 ±0.01	0.11 ±0.01

Equipamiento

Un difractómetro de neutrones de polvo está constituido por las siguientes partes: monocromador, portamuestra y el sistema de detección. Actualmente, el Difractómetro Amauta cuenta con un sistema mecánico, un monocromador de Silicio (511), (331) de tipo focalizador (figura 5 a), un portamuestra de aluminio con base de polietileno y un detector sensible a posición marca LND [4] (figura 5 c) y la electrónica asociada.

a)



b)

c)

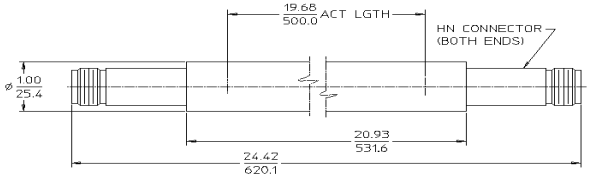


Figura 5. a) Porta muestra de aluminio, monitor de haz de neutrones y en segundo plano cristal de silicio, b) monocromador de silicio montado sobre goniómetro Huber tipo XY de paso de 0,01 grados, c) detector LND sensible a posición.

Haz primario de difracción y flujo de neutrones

Para ubicar el haz de neutrones difracción de mayor relevancia (511), se realizó un barrido angular con el monocristal de silicio, usando el goniómetro Huber detectando los neutrones en la posición de la muestra la cual forma un ángulo de 90° con relación al haz de neutrones emergentes, el barrido angular tuvo un paso de 0,01° (Figura 6) logrando tener el máximo de lectura a 89,69° del frente del monocromador con el eje de incidencia y un ancho de 0,61° (equivalente a 12 mm).

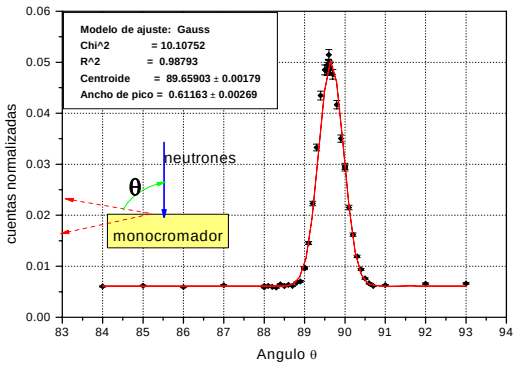


Figura 6. Ubicación angular de haz difractado, censado en la posición de la porta muestra.

Ubicado la posición del monocromador de silicio se procedió a la medida de flujo de neutrones incidente en el monocromador y la posición de la muestra, realizándose la prueba a tres diferentes potencias térmicas del reactor (100 kW, 350 kW y 7MW), midiendo el flujo en cristal mediante hojuelas de indio y estimando lo propio en posición de muestra mediante monitor de haz de neutrones marca LND modelo 3003, los resultados se aprecian en la Tabla 3.

Tabla 3. Flujo total de neutrones estimado a diversas potencias térmicas del reactor, en las posiciones P1 monocromador y P2 muestra (n.cm-2.s-1) (se obvió las incertidumbres).

Potencia	***7 MW***		***350 kW***		***100 kW***	
Posición	P1	P2	P1	P2	P1	P2
Cálculo Hojuelas	6,48 x10^{8}	-	3,24x10^{7}	-	1,05x10^{7}	
Medido Monitor	-	2,56x10^{6}	6,96x10^{7}	1,42x10^{5}	1,41x10^{7}	2,92x10^{4}

3 Conclusiones y comentarios

- Se ha logrado la instalación mecánica del difractómetro de neutrones, cuyo diseño original preveía el uso de varios haces difractados desde monocromador, lo cual ha quedado en un sola posición de uso de 90° (89.69°).
- Para la posición del flujo de neutrones se ha establecido –por operatividad– que la potencia térmica sea de 350 kW, lo cual nos asegura un flujo de neutrones difractado en el orden de 1,45 x10 ^{5} n.s^{-1}cm^{-2} y se prevé que en la posición de detector tendría dos órdenes de magnitud menos, lo cual con un detector sensible a posición se podría obtener difractógramas en tiempos aceptables.
- El ancho de haz difractado se puede estimar en 0,611° (12,79 mm a una distancia de 1200 mm entre ambos ejes), dimensión necesaria para la fabricación del porta muestra.
- Se puede establecer que el montaje del Difractómetro Amauta tiene un avance del 65%.

4 Referencias

[1] Montoya M. Utilización de los Tubos Neutrónicos del Reactor RP-10, IPEN; 1983.

[2] Ravello Y. Diseño del Difractómetro de Neutrones Amauta. En: Instituto Peruano de Energía Nuclear. Informe Científico Tecnológico 2004. Lima: Perú; 2005. p. 63-64.

[3] Gago J, García M, Ravello Y. Diseño y Construcción de un Sistema Mecánico de Movimiento para Blindaje del Detector de un Difractómetro de Neutrones. En: Instituto Peruano de Energía Nuclear. Informe Científico Tecnológico 2004. Lima: Perú; 2005. p. 65-70.

[4] Designers and Manufactures of LND, Inc. Nuclear Radiation Detectors. [home page de Internet] Disponible en: http://www.lndinc.com/neutron/neutron.htm

Uso del análisis por activación neutrónica de gammas inmediatos para la determinación del nivel proteico corporal

Marco Munive [a] mmunive@ipen.gob.pe, José Solís [a,b] jsolis@ipen.gob.pe,
Angel Revilla [c] arevilla@ipen.gob.pe

[a] Dirección General de Promoción y Desarrollo Tecnológico, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú
[b] Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Tupac Amaru 210, Lima, Perú
[c] Dirección General de Instalaciones, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

Resumen

El análisis por activación neutrónica de gammas inmediatos (PGNAA), es una técnica que puede usarse para el análisis en línea en aplicaciones médicas. Este sistema se vuelve más viable si la fuente de neutrones es portátil. Se ha implementado un sistema PGNAA usando una fuente radiactiva de neutrones (Cf-252) para la detección de nitrógeno a cuerpo completo. Se ha logrado medir la variación de nitrógeno corporal en grupos de ratones de laboratorio, que fueron alimentados con dietas de diferente concentración de proteína, usando el sistema in-vivo PGNA. Las dosis de neutrones y gamma dadas en cada colección de espectro no superan los 2,5 mSv.

1 Introducción

El análisis por activación neutrónica (AAN) es una técnica que puede emplearse para estudios con fines cualitativos y cuantitativos. El propósito es generalmente la identificación de los elementos contenidos en una muestra y el porcentaje en peso de cada una de ellas. El análisis de activación neutrónica por gammas inmediatos (PGNAA) se basa en la detección de los fotones gamma producidos por la interacción de los neutrones con la materia y que tienen una vida media del orden de los 10^{-15}s, lo que implica que no produce residuo radiactivo. Los fotones gammas inmediatos poseen energías típicas para cada elemento; por ejemplo, en el caso del hidrógeno y nitrógeno emiten fotones característicos de 2,24 MeV y 10,8 MeV, respectivamente [1,2,3,4]. La intensidad de los picos en el espectro gamma esta relacionado con la concentración del elemento en una muestra.

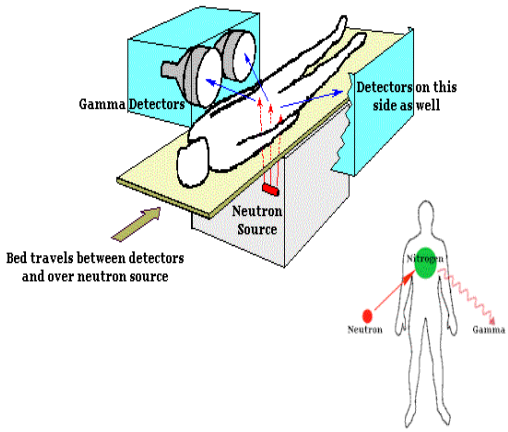


Figura 1. PGNAA y su aplicación médica.

La cuantificación de fotones gammas inmediatos, producto de la captura de neutrones en seres vivos es una posibilidad de medición no invasiva de determinados elementos componentes de la estructura humana, conocida como análisis por activación neutrónica en seres vivos (IVNAA); por ejemplo, nitrógeno, cloro, calcio, fósforo, cadmio, etc. siendo una técnica de diagnostico y hasta de terapia para aplicaciones médicas.

Modelo de Composición Corporal

El cuerpo humano está formado principalmente por 11 elementos que son responsables del 99% de su peso total. Estos son la base para la reconstrucción a nivel molecular, celular y sistemas o tejidos. A cuerpo completo se tiene la concentración porcentual mayoritaria de los siguientes elementos, Figura 2 [5].

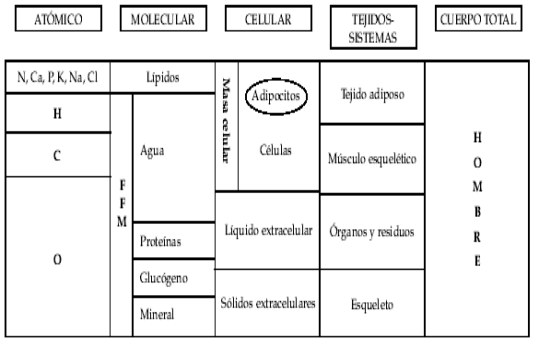


Figura 2. Esquema de composición corporal humana.

Los 11 elementos principales y los elementos traza adicionales que se encuentran en escasa cantidad se combinan para formar compuestos químicos que se agrupan en las categorías que definen el nivel molecular.

Los principales componentes de este nivel son: agua, lípidos, proteínas, minerales y carbohidratos. Estos componentes se agrupan en compuestos mayores como la masa magra (que incluye agua, proteínas, minerales) y otros no grasos que están presentes.

$$TBH = 0{,}11TBW + 0{,}12TBF + 0{,}07TBPr \quad (1)$$
$$TBC = 0{,}77TBF + 0{,}55TBPr + 0{,}05TBCa \quad (2)$$
$$TBPr = 6{,}25TBN = 6{,}25\,(N/H)TBH \quad (3)$$
$$BW = TBW + TBPr + TBF + 2{,}94xTBCa \quad (4)$$

donde TBH es hidrógeno a cuerpo completo, TBW es agua a cuerpo completo, TBF es grasa a cuerpo completo, TBPr es proteína a cuerpo completo, TBC es carbono a cuerpo completo, TBCa es Calcio a cuerpo completo, TBN es nitrógeno a cuerpo completo y BW peso corporal [6].

Según la ecuación (3) la determinación de nitrógeno corporal, nos daría la concentración de proteínas a cuerpo completo. Así mismo, la cantidad de nitrógeno esta relacionada con la concentración de hidrógeno corporal.

2 Materiales y Métodos

La descripción del sistema implementado se puede resumir en la geometría fuente detector, el blindaje correspondiente, la fluencia de neutrones medida y el mapeo dosimétrico.

En relación a la geometría fuente receptor, se utilizó una fuente de Cf-252 con actividad de 0,1 GBq [7] y para la detección de los fotones gamma inmediatos se utilizó una cadena de espectrometría gamma con detector de centelleo tipo NaI (Tl) de 3”x3”.

2.1 Diseño de del sistema

Para lograr una mejor eficiencia en el diseño del blindaje se utilizó el código de simulación MCNP-4b, determinándose la mejor distribución de los materiales de blindaje y lograr que la tasa de dosis se encuentre dentro de los limites establecidos por la normativa (<7,50 µS/h) para personal ocupacionalmente expuesto.

La fuente de Cf-252 esta ubicada dentro de un recipiente de polietileno borado, y esta a su vez, dentro de un cilindro de parafina. El cilindro posee un colimador cilíndrico concéntrico, con una pared de 20 cm y una altura 55 cm rodeados de parafina, plomo y concreto. A una altura de 80 cm sobre la fuente se ubica el recinto porta muestra y a 15 cm a la derecha del eje se ha construido un ambiente de paredes de polietileno y polietileno dopado con LiF de 2,5 cm de espesor y rodeada con plomo de 5 cm a excepción de la pared colindante al recinto. Este ambiente servirá de blindaje para los detectores de fotones gamma, los cuales están conectados a una cadena de medición gamma.

2.2 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, la tasa de dosis para neutrones promedio alrededor del blindaje es menor 1 mrem/h para neutrones y para fotones no es mayor a 7,5 Sv/h valores que se encuentran dentro de lo permitido reglamentariamente.

2.3 Mapeo de dosimetría en posición de muestra

La dosis se midió usando monitores de radiación, obteniéndose las siguientes tasas de dosis de neutrones (detector NRC) y de gamma fue 6,52 mrem/h y 9,0 mSv/h, respectivamente. Esto nos lleva a determinar que la dosis para cinco minutos de irradiación de la muestra será 1,2 mrem y 0,9 mSv, entonces la dosis equivalente será menor a 2.5 mSv por irradiación.

2.4 Muestras biológicas

Las muestras biológicas irradiadas fueron ratones albinos con un peso promedio de 26,8 gr reunidos en cuatro grupos de cinco miembros cada uno (Figura 3). Cada grupo fue sometido a diferentes regímenes alimentarios (Tabla 1). La irradiación de los mismos se realizó cada semana, durante un período de cinco semanas, cada ratón fue irradiado por cinco minutos.

Figura 3. Muestra biológicas, ratones albinos grupo de prueba online 5 muestras.

La dosis aplicada a cada animal fueron menores a 1,25 mrem y 0,9 mSv de dosis neutrónica y gamma, respectivamente. Valores bajos según la normativa, los niveles orientativos de algunas aplicaciones médicas poseen valores superiores a los calculados. Por ejemplo, rayos-x de tórax 0,4 mSv, rayos-x dental por toma 7 mSv, examen de cráneo por TAC 50 mSv.

Tabla 1. Régimen alimentario de los roedores.

	Grupo 1	***Grupo 2***	***Grupo 3***	***Grupo 4***
Alimentación normal (g/dia)	5	5	5	5
Complemento	leche	leche	-	carne de res
Cantidad de suplemento	25 ml	25 ml	--	5 gr
Frecuencia días/semana	4	3	--	4
Semanas de alimentación	5	4	4	5
Total adicional	500 ml	300 ml	-	100 gr

2.5 Alimento de las muestras

La Tabla 1 detalla la alimentación suministrada a los grupos, basada en varios niveles proteicos para cada grupo.

Normal: Alimentos para ratones de laboratorio (crecimiento/reproducción): contienen metabolizante, 17% de proteínas, 0,92 % de lizina, 6% de grasa, 4 % de fibras.
Complemento: Leche de 100 gr 75% agua, 3,9gr proteínas, 7,9 gr de grasas, lactosa 9,7 gr. Carne magra de 100 gr. 66,7 gr agua, 18,9 gr proteína grasa 13,5 gr. Se estima que durante el período de prueba a los grupos se les ha dado un total de adicional proteico de:

Grupo 1	500 gr leche	19,5 gr de proteínas
Grupo 2	300 gr leche	11,7 gr de proteínas
Grupo 4	100 gr carne	18,9 gr de proteínas

3 Resultados

3.1 Obtención de espectro de fotones o gammas inmediatos

Para nuestro interés, la determinación de nitrógeno corporal parte de tener la señal de gamma inmediatos provenientes de elemento ^{15}N el cual nos da una señal en energía de 10,8 MeV y que se relaciona con al señal de ^{2}H que posee una energía de 2,24 MeV [7].

Previamente se debe contar con un maniquí de calibración, donde se conozca la concentración de cada elemento (N,H) en su composición y se expone a neutrones logrado la relación de señales. La relación o masa de cada elemento (N,H) en el maniquí deberá tener el orden de la concentración de nitrógeno corporal que tiene el ser humano (2,59% de BW). Para determinar la TBN de una muestra biológica, se parte de la señal obtenida al irradiar el maniquí y que se puede detallar en la siguiente formula:

$$TBN = (N/H)_f \times (H/N)_m \times (MN/MH)_f \times MH_m$$

$$TBN = (N/H)_f \times (H/N)_m \times (MN/MH)_f \times 0.12 \quad BWm \qquad (5)$$

Donde $(N/H)_f$ es la relación de señales de fotones gamma inmediatos de nitrógeno hidrógeno en fantoma o maniquí, (H/N)m es la relación de señales de fotones gamma inmediatos de hidrógeno-nitrógeno en muestra, (MN/MH)f es la relación de masas de nitrógeno-hidrógeno en fantoma y MHm es la masa de hidrógeno en la muestra que según las referencia [9] es de 12% del peso corporal de la muestra BWm.

En relación al fantoma o maniquí se buscó una muestra de fácil disolución en agua, empleando KNO_3, logrando una concentración de 0,38 mg/l de KNO_3 o 0,052 mg/l de nitrógeno, partiendo con 20 ml de volumen de dicha concentración añadiendo 6 ml de volumen por vez hasta llegar a 41 ml de mezcla (Figura 4 y 5). La respuesta del sistema de medida de gammas inmediatos colecta los espectros y se asocia con las zonas de interés del hidrógeno (2000-2500 keV) y la zona de nitrógeno (7500-10000 keV), los espectros fueron colectados por períodos de 300 s y obtener el valor (N/H)f requerido en la ecuación 5.

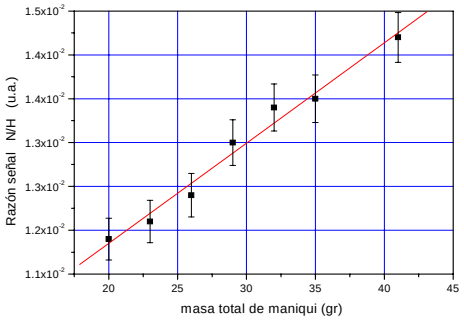


Figura 4. Relación señal N/H de maniquí.

Teniendo en cuenta lo detallado en la ecuación (5) el cálculo de la concentración de nitrógeno a cuerpo completo de la muestra biológica, esta relacionado con el peso corporal de la mismas y la relación de la señales nitrógeno/hidrogeno(N/H) y al mismo tiempo tendríamos la cantidad de proteína a cuerpo completo o TBPr.

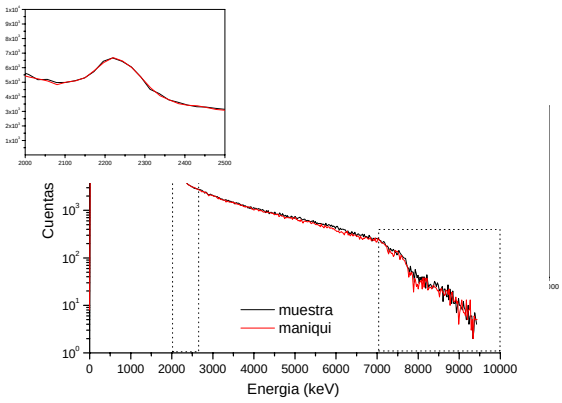


Figura 5. Espectros de gammas inmediatos de maniquí y de muestra biológica, se representa las zona de hidrogeno y la zona de nitrógeno, período de toma de espectro 300 s.

En la figura 6 y 7 se detalla el aumento de TBN o TBPr en las muestras biológicas, la figura 7 relaciona la respuesta o variación de nitrógeno corporal de cada grupo según su alimentación, comparándolo con un maniquí al cual lo podemos determinar como medio de control. Ya que en este no varía la concertación de nitrógeno.

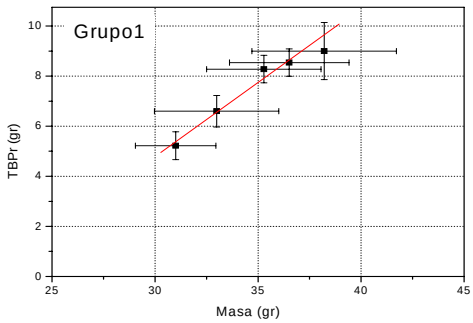


Figura 6. Variación lineal de la concentración de TBPr para el grupo 1 en relación al aumento de masa corporal.

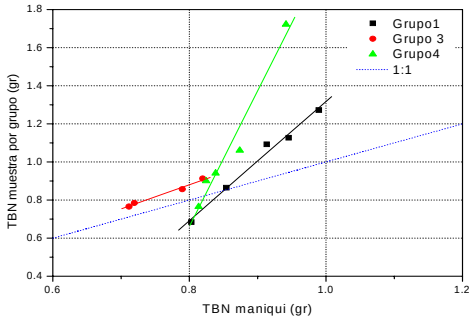


Figura 7. Relación de TBN calculado para cada grupo por semana de alimentación en relación al TBN de maniquí.

4 Discusiones

Cabe recordar que cada grupo posee diferentes dietas, con diversa concentración de proteínas, lo cual quiere decir que al final de cinco semanas, los pesos promedios de cada grupo tendrán diferentes contribuciones en cantidades proteicas, la cual podemos diferenciar en la tabla 2.

Según lo detallado en la Tabla 2, el aumento de masa corporal de los grupos 1 y 4 es más del 50% a las proteínas dadas por la leche. Para el grupo 4 se tiene un valor de 84 % de proteínas como contribución al aumento de la masa. Esto se puede explicar debido a que la leche dota de menos cantidad proteica que la carne magra.

Para contrastar lo logrado por la técnica podemos detallar lo mencionado en la referencia 5. Son varios los métodos que se usan para medir nivel proteico, entre ellos tenemos: La RNM, la TAC, densitometría, Métodos de dilución, Absorciometría de rayos X con doble energía (DEXA) Conductancia eléctrica corporal total (TOBEC), cada una con su determinada complejidad y exactitud, pero todas detallan relación entre grasas, proteínas y masa libre grasa del cuerpo humano etc., no hay una medida directa de nitrógeno, así la activación de gammas inmediatos posee la mejor exactitud de medida del nivel proteico ya que mide directamente nitrógeno, el problema podría estar en que no serviría como un método rutinario, ya que produce daño biológico o dosis por radiación, así que seria más aplicable a procesos de investigación en casos específicos de varias proteica corpórea.

Tabla 2. Resultados por grupo de muestra biológicas aumentos por señal N/H para cada grupo.

	Grupo 3 (referencia)	*Grupo 1*	*Grupo 4*
Variación de peso (g)	2,09	7,21	7,02
Señal N/H inicio x 10^{-2}	1,130 +- 0,004	1,010 +- 0,004	0,988 +- 0,005
Señal N/H final x 10^{-2}	1,273 +- 0,003	1,501 +- 0,003	1,560 +- 0,004
Variación de TBN [1] (g)	0,14	0,586	0,938
Variación TBPr (g)	0,875	3,663	5,86
Razón % TBPr/ peso	42	51	84

1 calculado por la ecuación (5)

5 Conclusiones

- La técnica de *in vivo* PGNAA ayuda a determinar la variación de nitrógeno corporal en muestras biológicas. De esta forma, se determina la cantidad proteica corporal que se refleja en la medida de TBN a grupos de animales de laboratorio, con regímenes alimentarios diferentes, irradiados con una fuente de neutrones.
- La aplicación médica de la técnica es viable. Con períodos cortos de irradiación y aplicando a la muestra biológica dosis menores a 2,5 mSv se puede determinar la variación proteica (TNPr o TBN) y

concentración de elementos corporales como C, Ca, K, Cl, pero se acentúa su viabilidad específicamente en casos de investigación médica, por la exactitud y la poca frecuencia de exposición, ya que para lograr aplicarlos en muestreo rutinario presenta el inconveniente de la dosis por radiaciones a producir en los pacientes.

6 Referencias

[1]. East BW, In vivo Nitrogen Analysis using 242 Am Be neutrons – a feasibility Study for mobile facilty. Clin. Phys. Physiol. Meas. 1983; 4(2): 217-221.

[2]. Munive M, Solís J. Análisis por Activación Neutrónica de Gammas inmediatos usando una fuente de neutrones de Am-Be. En: Instituto Peruano de Energía Nuclear. Informe Científico Tecnológico 2005; Lima, Peru; 2006. p. 15-19.

[3]. Thompson MN, Rassool RP. Application of Neutron-capture to Elemental Analysis. The School of Physics, The University of Melbourne, Parkville Vic. Australia.

[4]. Martin RC, Knauer JB, Balo PA. Production, distribution, and applications of Californium-252 neutron sources. Chemical Technology Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN 3783 l-6385 U.S.A.

[5]. Casanova Román M. Técnicas de valoración del estado nutricional. Servicio de Pediatría. Hospital del SAS de La Línea. Cádiz. Vox Paediatrica. 2003; 11(1): 26-35.

[6]. Ruimei M, Dilmanian A, Rarback H. Recent upgrade of the *in vivo* neutron activation facility at Brookhaven National Laboratory. BNL-49461.

[7]. Haiying Wang, Waana CM. Investigation of factors affecting the background in the mesaurement of nitrogen IVNAA. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1991; 151(2): 293-299.

Aplicación de la prueba de Youden y Steiner para la evaluación de la robustez en el análisis por activación neutrónica instrumental: Reporte final

Patricia Bedregal pbedregal@ipen.gob.pe, Blanca Torres, Marco Ubillús, Pablo Mendoza

[a] Departamento de Química. Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

Resumen

En este reporte se presenta la aplicación de la prueba de Youden y Steiner, para evaluar la robustez del método de determinación multielemental en sedimento marino usando el análisis por activación neutrónica instrumental, método k_0. Se identificaron siete variables, evaluándose cada una, con un valor máximo y mínimo en ocho experimentos. Los resultados obtenidos mostraron una adecuada robustez del método para la mayoría de los elementos, 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. Seven variables were identified, which were evaluated considering maximum and minimum values in eight experiments. The obtained results showed an adequate robustness for most of the elements, 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 dicho método cumple 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 informe, 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 ksubcero. 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 aquéllas que corresponden al valor más bajo (minúsculas).

2 Experimental

2.1 Diseño del procedimiento

Se utilizó como muestra, 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 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= 1200	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 (dias): E=7, e=5	E	e	E	e	e	E	e	E
- Tiempo de medición /s): F=7000, 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= 1200	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 (dias): 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" y la media de los resultados $(w+x+y+z)$ equivale a "a". Para "B", la media corresponde a $(s+t+w+x)$ y para "b" a $(u+v+y+z)$. Al comparar estos dos

valores medios de "A" y "a", 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 $(A-a,...,G-g)$ para conocer el efecto de cada variable:

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

y

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

Luego, se calcula la media y la desviación estándar s, de los 8 resultados y se multiplica $s \cdot \sqrt{2}$. Se aplica el siguiente criterio de evaluación:

Si el valor $|\text{A-a}|...|\text{G-g}| > s \cdot \sqrt{2}$; existe diferencia significativa y si $|\text{A-a}|...|\text{G-g}| < s \cdot \sqrt{2}$; no existe diferencia significativa.

Cuanto mayor sea la diferencia mayor influencia tendrá dicha variable en el método analítico [4].

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 irradiación.

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 nuclear de 10 MW de potencia del Centro Nuclear RACSO.

Las mediciones se realizaron utilizando un detector de Ge hiperpuro, 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 calculadas para los elementos: Al, Ca, Dy, Mg y Mn

	Al (%)	*Ca (%)*	*Dy (µg/g)*	*Mg (%)*	*Mn (µg/g)*
A-a	-0.09	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	-0.50	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
$s*\sqrt{2}$	1.0	0.34	0.85	0.41	49.5
MR	6.5	2.087		1.45	470

Tabla 5. Diferencias calculadas para los elementos: As, Br, La, Na, Sb y Sm

	As (µg/g)	***Br (µg/g)***	***La (µg/g)***	***Na (%)***	***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**	**-11.5**	**-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
$s*\sqrt{2}$	9.89	9.2	0.90	0.14	11	0.27
MR	211			3.26	171	

Tabla 6. Diferencias calculadas para los elementos: 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	-3.5	-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
$s*\sqrt{2}$	4.0	1.7	0.85	7.1	0.28
MR		17.5	3.8	113	4.87

La media expresada, corresponde al promedio obtenido en los 8 experimentos *(s+t+u ...+z/8)*, así como la desviación estándar. En la quinta fila de las tablas, se ha calculado el criterio de evaluación y en las siguientes, el valor reportado para el material de referencia (MR).

Los valores de las diferencias obtenidas para elementos de período de semidesintegración corto y largo cumplen con el criterio de evaluación, lo que indica que no existe diferencia significativa de los resultados si se varían las condiciones de análisis. En el caso de los elementos de vida media intermedia, se han obtenido valores de las diferencias por encima del criterio de evaluación para los elementos As, Br, Na, La, Sb y Sm en la variable masa del comparador de sodio. La variación sistemática para estos elementos, estaría indicando un posible error en la preparación del comparador de sodio. El método es sensible a cambios en la variable masa del patrón, por lo que es necesario tomar mayor cuidado en esta etapa del método de análisis.

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 confiables.

4 Bibliografía

[1] Ramis G, García MC. Quimiometría. Cap. 5. Validación de métodos analíticos. Ed. Síntesis. Madrid: España; 2001.

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

[3] Ríos A. Curso Regional de Calidad. Principios básicos de aseguramiento de la calidad. Universidad de Córdova. España; 1998.

[4] Youden WJ, Steiner EH. Statistical Manual of the Association of Official Analytical Chemists. AOAC. International. Maryland USA. 8th printing 1997.

Análisis morfológico y microcristalino de la pasta de cerámicas de la Cultura Nasca

Alcides López [a,b] alopez@ipen.gob.pe Julio Santiago [a,c] jsantiago@ipen.gob.pe

[a] Dirección de Investigación y Desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Lima 41, Perú
[b] Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima 25, Perú
[c] Facultad de Química e Ing. Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima 1, Perú

Resumen

Se ha realizado un estudio morfológico y microscópico de fragmentos de 10 vasijas cerámicas provenientes de la Cultura Nasca. El estudio morfológico de la pasta fue realizado utilizando un microscopio estéreo de 20X y una cámara digital, mientras que el estudio microcristalino fue hecho por microscopia electrónica de transmisión y difracción de electrones. Se ha podido establecer los principales componentes de la pasta y tener información sobre la calidad del proceso de preparación y de la calcinación.

Abstract

A morphological and microscopic study of the paste from Nasca pottery has been performed. A stereo microscope (x20) and a digital camera were used to study the morphology of the paste while a transmission electron microscope and electron diffraction were used for the study of the microcrystal presents in the paste. The main component of the paste were determined and also some insight about the quality of the paste preparation and calcinations.

1 Introducción

La caracterización de materiales arqueológicos resulta de gran importancia tanto para la autenticación y/o restauración o interpretación histórica. Muchas veces, las semejanzas formales no permite, por si sola, discriminar si estamos frente a una copia o frente a un objeto trasladado desde su lugar de origen. Para discriminar estas opciones hay que recurrir al análisis de las materias primas con que fueron elaboradas los artefactos. En muchas ocasiones se conoce qué materiales eran los más usados en la época y el lugar al cual pertenecía el objeto en estudio, lo que permite 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].

El carácter no destructivo, la facilidad de su manejo y los bajos costos de la microscopia de luz [1,2] permiten realizar análisis de muestras o fragmentos de ellas. Se puede observar las características de la matriz, pero sobretodo la naturaleza y características de los agregados presentes en ella. Un especialista incluso puede llegar a realizar una caracterización mineralógica de gran parte de ellos, así como poder estimar el tamaño de partícula, densidad, permeabilidad, porosidad, calidad de mezclado, calidad del calcinado, entre otras. Esta técnica ha permitido emplearse con éxito en numerosos estudios de identificación de restos arqueológicos [3].

La Microscopia Electrónica de Transmisión (MET) da información tanto morfológica en la identificación granular así como de la microestructura cristalina aprovechando la difracción de los electrones [4-9]. Es una técnica costosa pero en cambio requiere de muestras pequeñísimas, del orden de los μg y permite obtener información sobre los compuestos cristalinos presentes en los materiales estudiados.

La cultura Nasca se desarrolló a 49 km de la actual ciudad de Nazca (500 km al sur de Lima), sobre la cuenca del río Grande. Esta cultura floreció ente los años 200 a 800 D.C. Es particularmente conocida por los grandes geoglifos (líneas de Nazca) encontrados en las Pampas de Nazca. Su cerámica se caracterizó por el policromismo y su buen acabado. Se ha identificado hasta nueve fases en el desarrollo de esta cultura. En este trabajo se presenta el estudio morfológico de 10 fragmentos de vasijas cerámicas de la cultura Nasca y el estudio microcristalino de la pasta de dichos fragmentos.

2 Parte Experimental

2.1 Origen de las muestras arqueológicas

Las muestras provienen del Museo de Arqueología y Antropología de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Dichas muestras corresponden a fragmentos de vasijas cerámicas que fueron halladas en la región costera del valle de Nazca, en el litoral peruano al sur de Lima y corresponden a la Cultura Nasca.

2.2 Análisis morfológico y fractográfico por microscopía de luz

Las zonas fragmentadas de las muestras fueron limpiadas con aire comprimido, lavadas con un chorro de agua destilada, y finalmente secadas. Se observaron estas zonas mediante un microscopio estéreo MEIJI EMT de 20X y se tomaron fotografías con una cámara digital.

2.3 Preparación de las muestras para análisis por MET

Las muestras fueron limpiadas con aire comprimido para eliminar el polvo y material contaminante, la parte fracturada fue la zona elegida para la extracción de la muestra. Una vez elegida la zona representativa se hizo un decapado de aproximadamente 0,5 mm de espesor con ayuda de una fresa carburada de forma esférica de 2 mm de diámetro, montado sobre un taladro miniatura de velocidad variable. La muestra a ser estudiada por MET fue preparada a partir del polvo obtenido con la fresa en la zona decapada de la muestra. Posteriormente se añadió agua para formar una suspensión acuosa y decantar las partículas más grandes. Una gota de esta suspensión fue colocada sobre una rejilla portamuestras estándar para microscopía electrónica de 300 mesh con membrana de soporte de parlodion, dejándolo secar por espacio de una hora a temperatura ambiente. Luego se procedió a su análisis haciendo uso del Microscopio Electrónico de barrido y transmisión, STEM EM 400 Philips, operando a 80 kV,

Los análisis fueron realizados tanto en el modo *Imagen* como en el modo de *Difracción de Electrones de Área Selecta (DEAS).* En el análisis se miden las distancias interplanares de los componentes cristalinos de cada muestra y se relacionan con el tipo de fases cristalinas presentes [10].

3 Resultados y Discusión

3.1 Análisis morfológico y fractográfico por microscopía de luz

Las imágenes de las secciones transversales de los fragmentos de la cerámica Nasca pertenecientes a las fases II-VIII son mostradas en las figuras 1 y 2.

La muestra 2213 (fase II) presenta granos oscuros de aprox. 0,5mm de diámetro promedio y también granos oscuros de aprox. 0,05 mm. La pasta muestra ser porosa y poco homogénea en su preparación que sugiere un pobre dominio de la técnica alfarera.

Las muestras 2445/7/8 y 5085/6, pertenecientes a la fase II, presentan abundancia de granos oscuros que se encuentran en un rango muy marcado entre 0,05 y 0,1 mm. Se nota también la presencia de granos incoloros con aspecto de cuarzo de aprox. 1mm de diámetro. La pasta muestra ser homogénea en su preparación y en la calcinación.
Las muestras 2385/14 y 1584/9, pertenecientes a la fase IV, presentan granos oscuros aglomerados de hasta 3 mm, característica que indica una baja homogeneidad y consecuente baja calidad de la pasta, sin embargo la forma predominante es la abundancia de granos oscuros que se encuentran en un rango muy marcado entre 0,05 y 0,1 mm. Se nota también la presencia de granos incoloros con aspecto de cuarzo de aprox. 0,5 mm de diámetro. La pasta muestra ser poco homogénea en su preparación y en la calcinación.

Las muestras 452/18 y 3918/1, de la fase V, presentan aglomerados de granos finos oscuros de menos de 1 mm, abundancia de granos claros y oscuros que se encuentran en un rango muy marcado entre 0,05 y 0,1mm. La pasta muestra ser muy homogénea y cuidadosa en su preparación, la calcinación es muy homogénea y la porosidad muy baja. Estas cualidades y la fineza del trabajo demuestran un alto desarrollo de la técnica alfarera.

Las muestras 2210/24 y 490/22, de la fase VII, presentan aglomerados de amplio rango (mayores a 5 mm) mostrados con tonalidades diferentes al de la matriz, los mismos que sugieren indicar poco cuidado en la homogenización de la pasta al momento de su preparación. Se nota abundancia de granos claros y oscuros que se encuentran en un rango muy marcado entre 0,05 y 0,1 mm. La

calcinación es muy homogénea y la porosidad alta. Estas cualidades de la pasta demuestran poco dominio o cuidado de la técnica alfarera.

La muestra 765/26, de la fase VIII, presenta abundancia de granos claros y oscuros que se encuentran en un rango muy marcado entre 0,05 y 0,2 mm. No se aprecian aglomerados de rango amplio, los mismos que sugieren indicar mucho cuidado en la homogenización de la pasta al momento de su preparación. La calcinación es muy homogénea y la porosidad baja. Estas cualidades de la pasta demuestran buen dominio de la técnica alfarera.

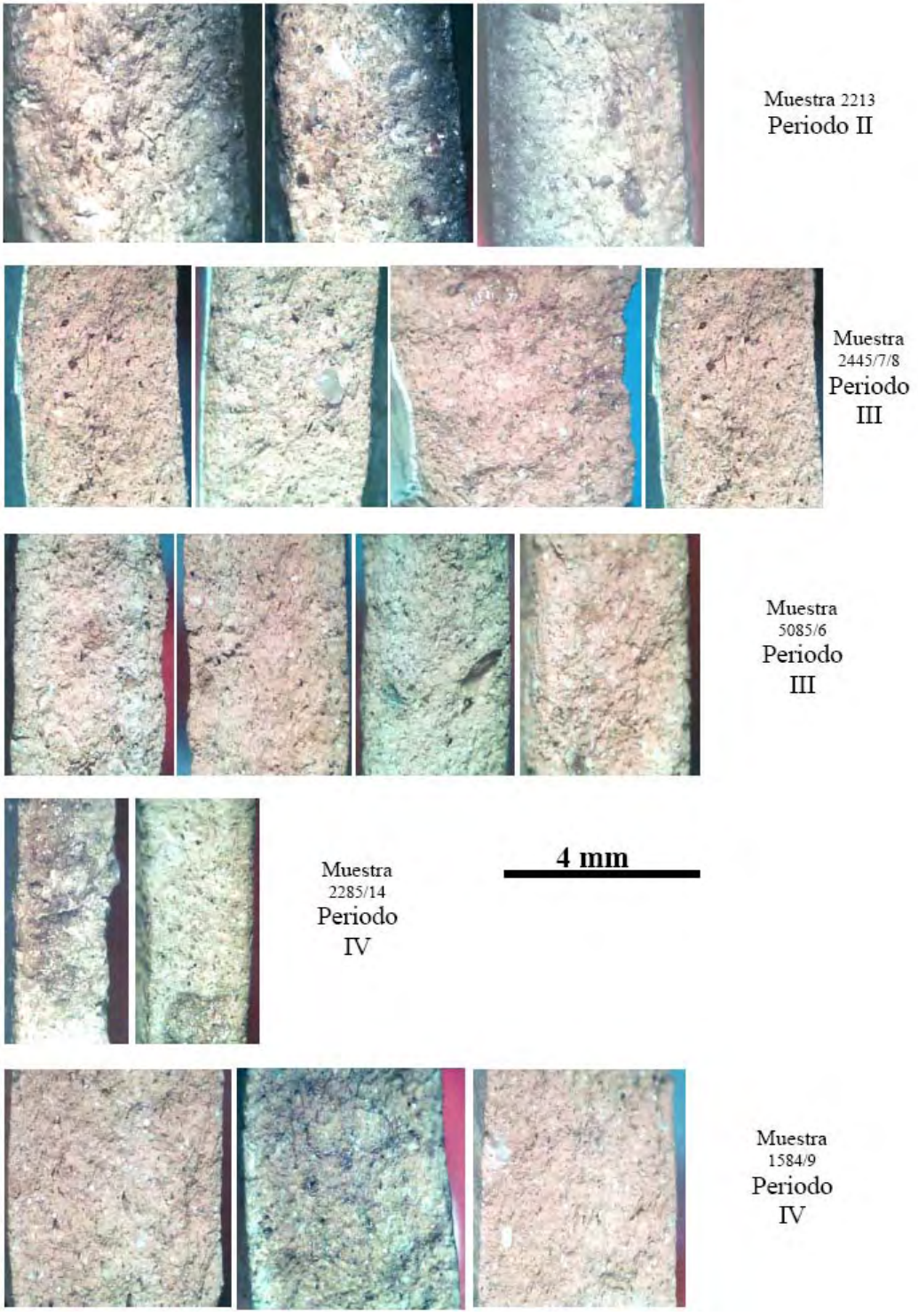


Figura 1. Fractografias, obtenidas a la misma amplificación con microscopio de luz, de fracturas diversas correspondientes a 5 fragmentos de cerámicas Nasca de las fases II-IV.

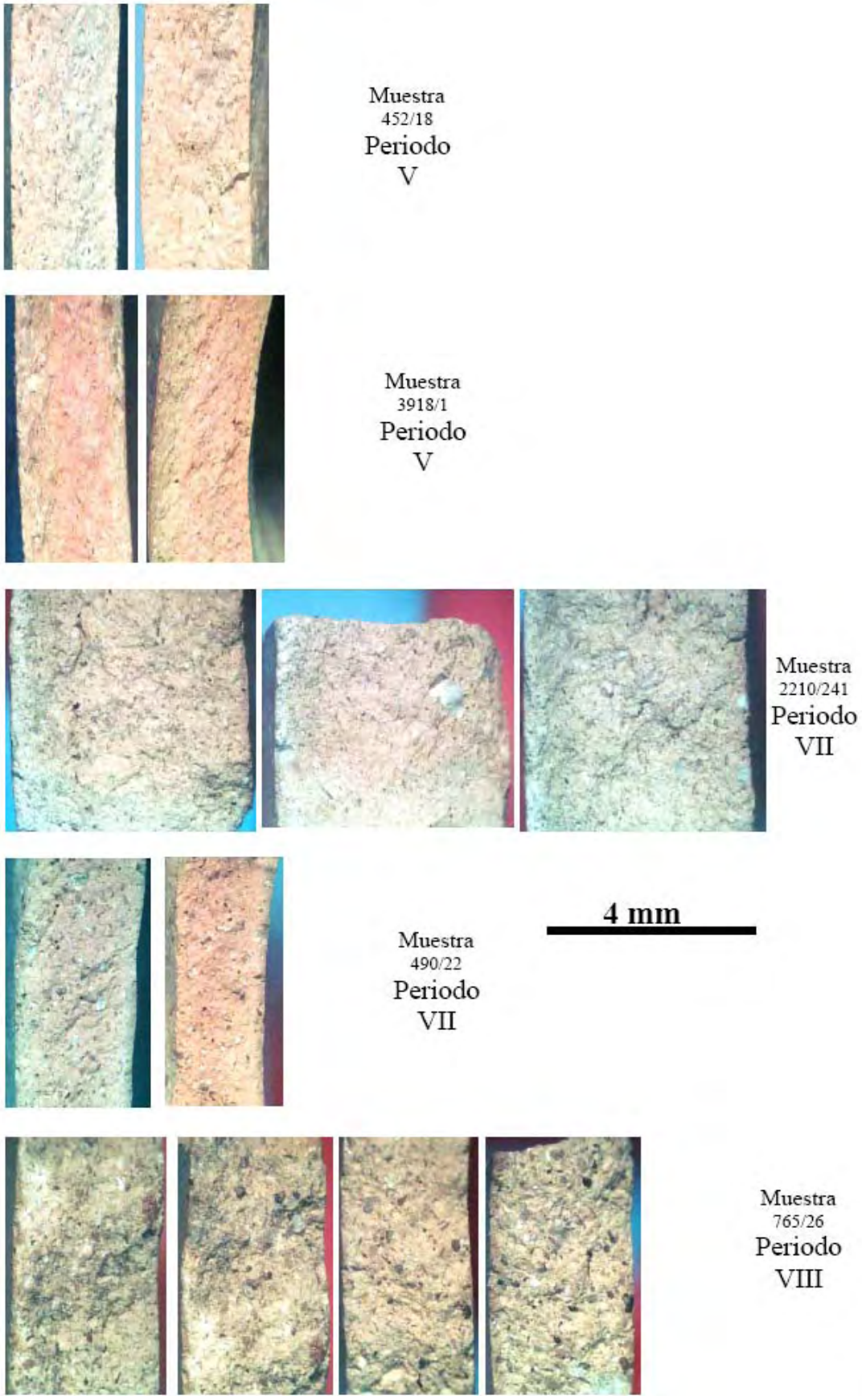


Figura 2. Fractografias, obtenidas a la misma amplificación con microscopio de luz, de fracturas diversas correspondientes a 5 fragmentos de cerámicas Nasca de las fases V-VIII.

3.2 Análisis de las muestras por MET

Los patrones de difracción muestran un gran número de distancias interplanares coincidentes con las del cuarzo, silicio y dos tipos de arcillas, tal como se muestra en la Tabla 1.

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 y algunos de forma acicular. La cristalinidad de estas partículas ha sido confirmada mediante la difracción de electrones de área selecta practicada en ellos. Los resultados del análisis de los patrones de difracción, figura 3, coinciden con las estructuras cristalinas [10].

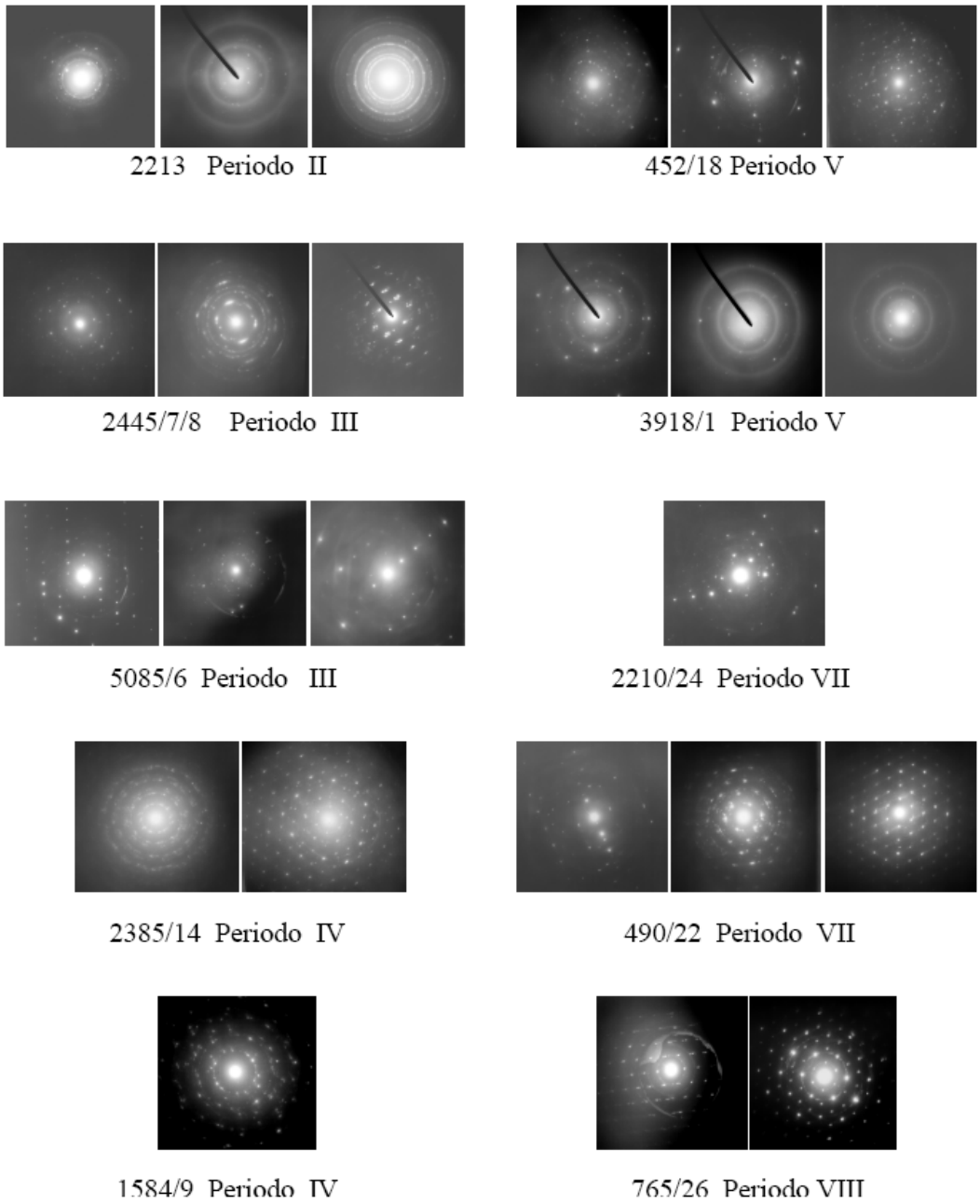


Figura 3. Patrones de difracción de electrones de área selecta de las diez muestras indicadas debajo de cada grupo de patrones. Las correspondientes imágenes del área difractada se muestran en la figura 4.

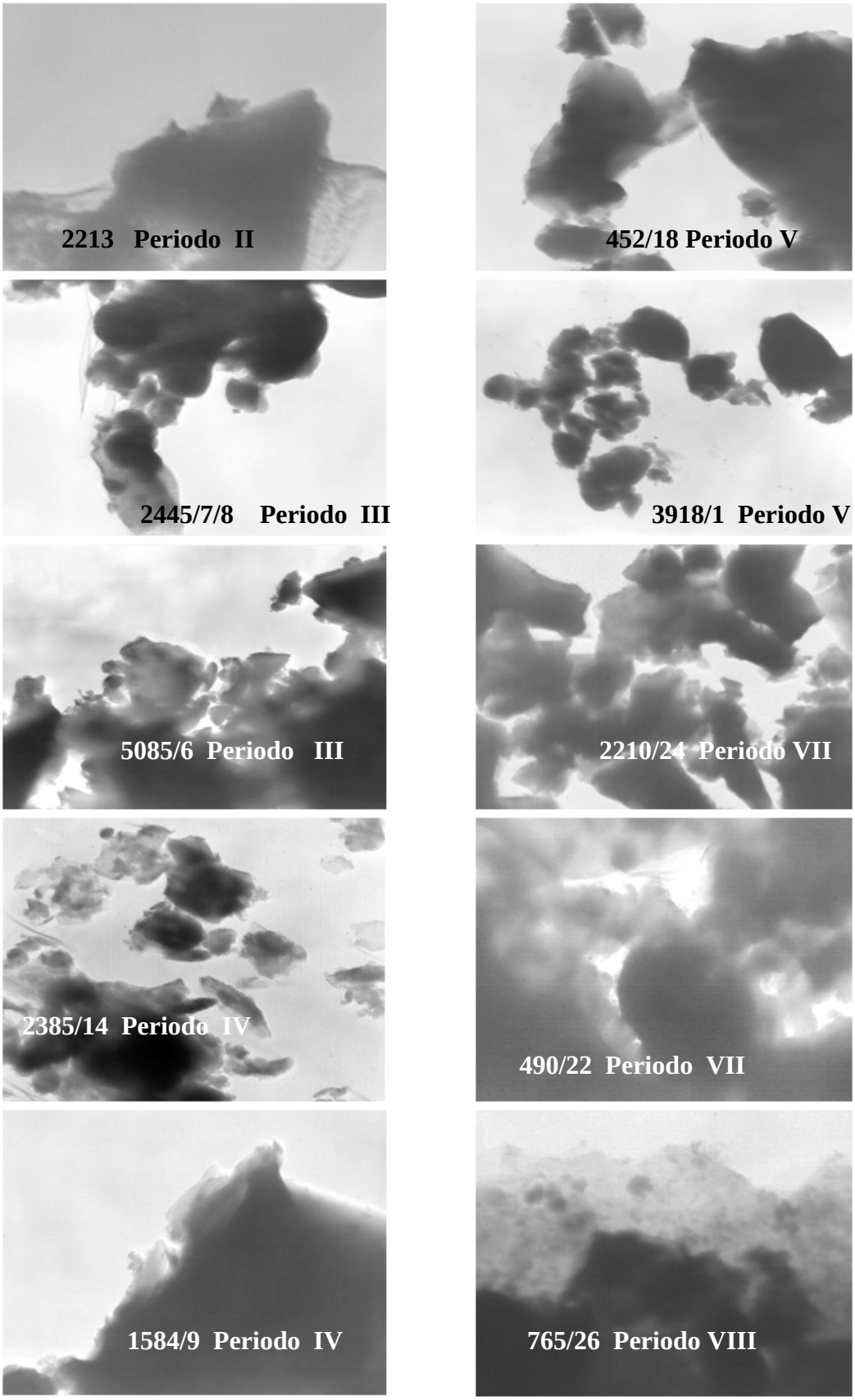


Figura 4. Micrografías obtenidas por MET a 50000X en modo Imagen de Campo Brillante de las diez muestras. Estas imágenes corresponden a los patrones de difracción de la figura 3.

Las distancias interplanares, obtenidas a partir de los patrones de difracción, tabla 1, permitieron determinar, con la ayuda de la base de datos JCPDF [10], la presencia de cuarzo, silicio, y de las arcillas nontronita y montmorillonita, tabla 2.

Tabla 1. Distancias interplanares principales de las muestras analizadas.

Muestra	*Período*	*Distancias interplanares (Å)*
765/26	VIII	3,26; 3,34; 3,64; 3,84; 4,18; 4,29; 4,41
490/22	VII	3,11; 3,27; 3,66; 3,60; 3,79; 3,87; 4,37; 6,20
2210/24	VII	3,21; 3,27; 3,71; 4,34
3918/17	V	3,19; 3,59; 3,64; 3,80; 4,30; 4,41
452/18	V	2,50; 2,90; 3,34; 4,14
1584/9	IV	3,23; 3,55; 3,62; 3,89; 5,86
2385/14	IV	3,00; 3,74; 3,85; 4,31
5085/6	III	3,27; 3,39; 3,89; 4,07; 4,16; 4,27; 4,35; 4,40
2445/7/8	III	3,10; 3,29; 3,49; 3,58; 3,64; 3,86; 4,07; 4,18; 4,47; 4,79; 5,18
2213	II	3,13; 3,38; 3,48; 3,56; 4,73

Tabla 2. Compuestos identificados al introducir las distancias interplanares de la tabla 1 en la base de datos PCPDF.

Material identificado	*Fórmula*	*Referencia JCPDF*
Cuarzo	SiO_2	461045
Cuarzo	a:SiO_2	030419
Silicio	Si	170901
Nontronite	$Fe_2Si_4O_{10}(OH)_2.4H_2O$	030180
Montmorillonite	$CaMg_2AlSiO_4(OH)_2.H_2O$	020239

4 Conclusiones

A partir de las muestras analizadas se puede apreciar rasgos característicos que nos indican una tendencia morfológica estrechamente vinculada al dominio de la técnica alfarera ya sea en los criterios para la elaboración de la pasta como en la determinación de la calidad de las materias primas.

La cerámica proveniente de la fase V es la que presenta una pasta más homogénea y tamaño de granos pequeños en comparación con la cerámica de las otras fases de esta cultura, lo que evidencia del amplio dominio de la técnica alfarera alcanzado en esta fase.

Las distancias interplanares cristalinas seleccionadas en la tabla 1 vienen a constituirse en los rasgos característicos de cada muestra, mientras más altos sean sus valores son más discretos entre ellos y pueden servir para compararlos con alguna otra muestra que quiera correlacionarse desde el punto de vista de sus características o componentes cristalinos. En todas las muestras se han encontrado componentes comunes como el cuarzo, el silicio, arcillas Nontronite y Montmorillonite, toda esta valiosa información servirá para dar luces en la explicación o validación de procesos o hipótesis de interés desde el punto de vista arqueológico.

5 Agradecimientos

Al Arqueólogo Javier Alcalde del Museo de Arqueología y Antropología de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por proporcionar las muestras. Al Ing. Javier Gago del Laboratorio de Microscopía Electrónica de Transmisión del IPEN por calcular las distancias interplanares. Al Organismo Internacional de Energía Atómica por el financiamiento parcial a este proyecto: CRP PER13058.

6 Referencias

[1] Sanhueza L, Falabella F, Fonseca E, Andonie O. Aplicación de análisis de pastas microscópicos, petrográficos y de composición de elementos químicos al problema de la procedencia de cerámica en el periodo alfarero temprano de Chile central y Cuyo, Argentina. Estudios Atacameños. 2004; 28:121-132.

[2] Domínguez S, Sánchez M. Mineralogía y petrología de la industria lítica tallada y los cantos termoalterados en el yacimiento del embarcadero del río Palmones. Aportación de la arqueometría al estudio de las materias primas minerales y sus áreas fuente Palmones. Universidad de Cádiz, pp. 138-162, 2005.

[3] López A, Olivera de Lescano P. Caracterización de pigmentos de material arqueológico de la Cultura Chincha por fluorescencia de rayos X y microscopía electrónica de transmisión. Rev. Soc. Quím. Per. 2007; 73: 3-17.

[4] Deeb C, Walter P, Castaing J, Penhoud P, Veyssière P. Transmission electron microscopy (TEM) investigations of ancient Egyptian cosmetic powders.

Appl. Phys. A: Mater. Sci. Proces. 2004; 79:393-396.

[5] Lambert J, McLaughlin Ch, Shawl C, Xue L. Analytical Chemistry News & Features. American Chemical Society. 1999: 614A-620A

[6] Ciliberto E, Spoto G. Editors. Modern Analytical Methods in Art and Archaeoly. Canada: Wiley Interscience; Vol 155; 2000.

[7] Liu K, Chan H, Notis M, Pigott V. Analytical electron microscopy of early steel from the Bacqah valley, Jordan. Microbean Analysis. 1984: 1-3.

[8] Ownby M, Ownby C, Miksa E. Use of scanning electron microscopy to characterize schist as a temper in Hohokam pottery. J. Arch. Sc. 2004; 31:31-38.

[9] Campos G, Malheiros M, Solorzano G. Microanalytical study of a ferrous agricultural tool recovered from a historical site in Rio de Janeiro. Appl. Phys. A: Mater. Sci. Proces. 2004; 79: 315-318.

[10] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction File, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1995.

Ceramics from Villa El Salvador, a late formative site from the Central Coast of Peru

Mercedes Delgado [a], Paula Olivera [b], Eduardo Montoya [b], Angel Bustamante [c]

[a] QALLTA, Centro de Investigación para la Preservación y Promoción del Patrimonio Cultural.
Jr. Luis Romero 1065, Lima, Perú
[b] Lab. de Fluorescencia de rayos X. Instituto Peruano de Energía Nuclear.
Apartado Postal 1687 Lima 41, Perú
[c] Facultad de Ciencias Física, Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
Apartado Postal Lima 14-0149. Lima, Perú

Abstract

We applied a multielemental analytical method for characterization of archaeological ceramics from Villa El Salvador. The ceramics were characterize using Instrumental Neutron Activation Analyses (INAA), Energy-Dispersive X-ray Fluorescence (EDXRF) and X-ray Diffraction (XRD) techniques. Whole vessels with no accurate provenience and Villa El Salvador ceramics sherds were analyzed. The EDXRF system can measure both the whole vessels and ceramics sherds. The results from the whole vessels were in good agreement with the results obtained from the ceramics sherds, with one exception. Thus, the comparison of the EDXRF spectra of the whole vessels with the data base of the Villa El Salvador sherd collection allows us the identification of distinctive groups of the site.

1 Introduction

Archaeological chronologies are based on the typological classification of the ceramics; multielemental analytical methods for characterization of ceramics and X-ray diffraction were used to identify the mineral composition of a group of samples.

The Villa El Salvador collection come from funerary contexts; most are whole vessels. The ceramic corpus has been classified into groups on the basis of morphological and stylistic features [1]. The principal types of vessels are bottles, jars and ollas decorated with white painted designs executed on the unpainted surface or red slip paint on a zone of white paint. The determination of chemical characteristics of a group of whole vessels without accurate provenience was done by EDXRF non-destructive technique.

This study case was initiated as an inter-laboratory collaboration between the Archaeometry Laboratory of the University of Missouri-Columbia Research Reactor Center (MURR) and the Peruvian Institute of Nuclear Energy (IPEN), established in 1996.

The site is located in the lower Lurín valley on the central coast of Peru; Villa El Salvador is a district, south of Lima, ca. 1 km northwest of the archaeological area of Pachacamac, and 1 km north of El Panel, and 4 km southwest of Tablada de Lurín. The Lomo de Corvina

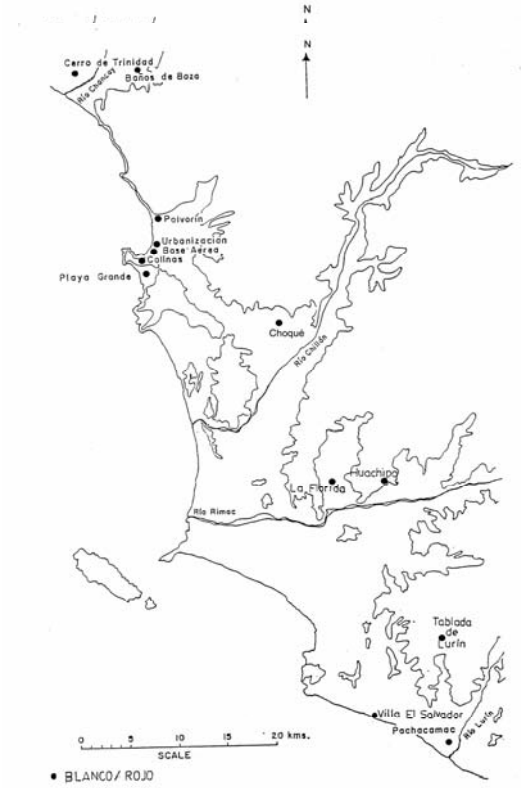


Figure 1. Map of the central coast.

There were two survey projects at Villa El Salvador (Patterson, 1962 and Delgado, 1988)

and two excavations (Stothert and Ravines 1975-76; and Delgado, 1990-91). The earliest excavation of the site was revealed the presence of a large cemetery with interments with cultural affiliation within the early phase of Lima Culture. The Villa El Salvador ceramic assemblage shows characteristics that cross-date to the end of the Formative Period (200 B.C. to 200 A.D.) and the early phases of Regional Development (Early Intermediate). (Fig. 2)

Figure 2. Map of the Site (VES XII).

There is still no complete ceramic sequence from the central coast that spans the time between the end of the Chavin influence and the beginning of the Lima style. At the central coast the replacement of the white-on-red styles by Lima style pottery is not clear, and we need to delineate this change.

2 Analytical methods

Trace-element analyses were conducted at the Department of Chemistry of the Peruvian Institute of Nuclear Energy (IPEN). Instrumental Neutron Activation Analyses (INAA) and Energy-Dispersive X-ray Fluorescence (EDXRF) were used to determine the chemical composition of the ceramic samples. X-ray diffraction (XRD) analyses were conducted at the Physics Science Faculty, Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

2.1 Energy-Dispersive X-ray Fluorescence

The EDXRF system uses a Cd-109 source to activate the Ag K_{α} radiation of 22.101 KeV utilized to impinge to the sample, from which the energy of the x-ray emitted is detected by a Si-Li detector and multichannel Analyzer PCA-II Nucleus for data acquisition.

Figure 3. EDRXF systems.

Samples were prepared and analyzed by two different procedures: conventional analyses use powder samples (Pellets, Φ 25-mm); and the alternate nondestructive methods involve placing the vessel across the X-ray specimen tray (Fig.3-5).All samples ware irradiated for 4000 s.

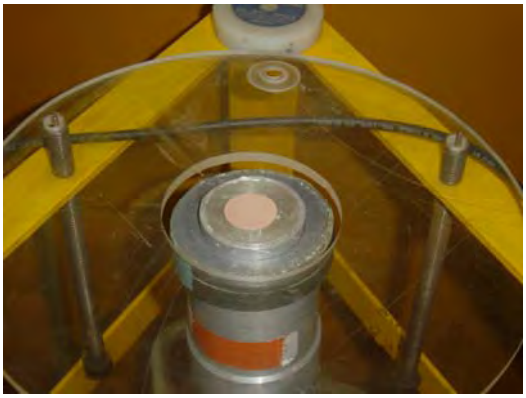


Fig. 4. Powdered samples placed in the EDRXF

Figure 5. Vessel placed across the X-ray tray

The spectra evaluation and peak fitting was made using the Quantitative X-ray Analysis System (QXAS-AXIL), IAEA Software. The calculation of the concentration was made using the Fundamental Parameters method, and the Ohio Red Clay was used as reference sample, (for results see Table 1).

2.2 Instrumental Neutron Activation Analyses

The IPEN has a 10 MW reactor (RP-10) type pool. All samples were irradiated at a nominal neutron flux of 2 x 10^{13} n cm^{-2} s^{-1}; the pneumatic transfer system to control irradiation and decay times was used.

Data reduction of the gamma spectra was accomplished using DBGAMMA v 5.0 software. Quality control was assessed by periodical analysis of reference materials (Table 1).

Table 1. Analytical inter-comparison in Red Clay New Ohio sample.

Element	Ohio USA	INNA Brasil	INNA Perú	FRX Perú
Na (%)	0,144 ± 0,003	0,146 (0,143)	0,144	————
K (%)	————	————	————	4,01 ± 0,02
Sc (ppm)	17,8 ± 0,3	18 (19)	17,3 ± 0,9	————
Ti (ppm)	————	8065 (6900)	6220 ± 220	7678,2 ± 86
V (ppm)	————	210 (197)	203 ± 15	————
Cr (ppm)	90,1 ± 2,8	70 (95)	81 ± 3	< 88,79
Mn (ppm	————	230 (240)	253 ± 5	261,8 ± 15,8
Fe (%)	5,16 ± 0,09	5,6 (5,2)	4,9 ± 0,2	5,05 ± 0,02
Co (ppm)	20,6 ± 0,6	21 (23)	21,8 ± 1,4	19,6 ± 4,3
Ni (ppm)	————	120	————	————
Cu (ppm)	————	————	————	27 ± 5
Zn (ppm)	106 ± 4	86	92 ± 8	109,8 ± 10
Ga (ppm)	————	28	16,7 ± 0,9	27,7 ± 5,1
As (ppm)	14,1 ± 0,6	14	14,6 ± 1,3	16,5 ± 3,9
Rb (ppm)	200 ± 13	180	162 ± 8	190 ± 13,5
Sr (ppm)	————	57	————	69,4 ± 8,1
Y (ppm)	————	————	————	112,7 ± 10,4
Zr (ppm)	————	————	————	305,3 ± 17,1
Nb (ppm)	————	————	————	24,8 ± 4,8
Mo (ppm)	35	————	————	————
Sb (ppm)	1,48 ± 0,12	————	1,21 ± 0,05	————
Cs (ppm)	10,1 ± 0,3	9 (9)	10,3	————
Ba (ppm)	689 ± 56	————	610	————
La (ppm)	54,5 ± 1	47 (48)	46,2 ± 0,7	————
Ce (ppm)	106 ± 2	110 (106)	117 ± 4	109,5 ± 10
Nd (ppm)	43,7 ± 7	————	55,6	————
Sm)ppm)	8,87 ± 0,23	8,5 (9)	9,8 ± 0,46	————
Eu (ppm)	1,46 ± 0,04	4 (2)	1,7 ± 0,05	————
Dy (ppm)	————	7	————	7,5 ± 2,6
Pb (ppm)	————	25	————	9,9 ± 3
Th (ppm)	15,3 ± 0,4	18	15,0 ± 0,6	13,8 ± 3,6
U (ppm)	2,5 ± 0,5	2,5	2,88 ± 0,02	< 4,16

2.3 X ray Diffraction

XRD allow us to identify the mineralogical phases present in the ceramic samples [2]. The XRD measurements were done at the X-ray diffraction Laboratory of the Physics Science Faculty, Universidad Nacional Mayor de San Marcos. The XRD equipment is a Rigaku, Miniflex model, system, equipped with Cu-K_α; radiation (30 kV, 15 mA) with monochromator and a goniometer in a vertical arrangement (see Fig. 6). The samples were prepared in powder

form and the 2-theta scanning range, step interval and time per step were selected at the operator's criteria. The minimum angle for the 2-theta scan was set at 5º. To identify the mineralogical phases the Hanawelt method was used, it consists of locating the reflections of greater intensity in each mineralogical phase. The mineral phases were identifying using the PCPDFWIN software from JCPDS- International Center for Diffraction Data.

Figure 6. DRX equipment.

3 Sample

Two shreds from different parts of the vessels, representing the different types of vessel shapes and paste were analyzed. The samples were taken from the same part of the vessel. We had the problem that the associated fragments to funeral contexts did not represent the totality of definite types in our classification. With comparative purpose they were analyzed a small group of entire vessels. The groups of the powdered samples include ollas, bottles and jars.

Preliminary analysis of the ware characteristics, the kind and size of the inclusions in the clays, colors and stylistic features are made. We define two types of wares, brown and orange.

The brown ware was done from a coarse sand, feldspars, stone, salts, and silica and quartz particles. Whereas the orange ware was done from fine sand, mica, feldspars, salts, silica and quartz particles.

The differences in ware characteristics are defined by the kind of inclusions and their sizes as by the colors of the finished pottery vessels.

3.1 Sample preparation

INAA / XRF

Powder was removed from the surface of the sample using a motorized hand drill and special high-purity tungsten carbide bits. The sherd was then washed, dried and pulverized in an agate mortar and pestle. The pulverized samples were transferred to glass vials and dried for 24 h at 105 °C. The mass of the samples were approximately 250 mg, and put into polyethylene vials and sealed for INAA.

Table 2. Ceramic samples (vessel types).

Sam-ple	Site	Provenance	Type	Description
1	VES 12	N-22	2B2a	Ovoid jar
2	VES 12	C.F. 202	2B2a	Ovoid jar
3	VES 12	DIII1	2B2a	Ovoid jar
4	VES 12	C.F. 33	2B1a	Semiglobular jar
5	VES 12	C.F. 194	2B1a	Semiglobular jar
6	VES 12	C.F. 177	2B6	Globular jar
7	VES 12	C.F. 206	2B6	Globular jar
8	VES 12	C.F. 220	2B6	Globular jar
9	VES 12	C.F. 218	2B6	Globular jar
10	VES 12	Z13	2A5	Semiglobular small jar, incised handle
11	VES 12	C.F. 229	1B2	Globular olla
12	VES 12	C.F. 179	1B2	Globular olla
13	VES 12	C.F. 200	1B1a	Semiglobular olla
14	VES 12	DIII2	IB1b	Semiglobular squat olla
15	VES 12	IV-R19A	1A1	Semiglobular olla, painted designs
16	VES 12	X17B1	1A2	Semiglobular olla, with modeled lugs
17	VES 12	DIII3	1B1c	Semiglobular olla, modeled handle
18	VES 12	C.F. 33	IB2a	Globular olla, convex base
19	VES 12	CAT3	IB3	Lenticular shape Olla
20	VES 12	C.F. 163	3B1	Double-spout-and-bridge bottle
21	VES 12	C.F. 16	3C1	Ornitomorphic bottle
22	VES 12	DIII4	3C1	Ornitomorphic bottle
23	VES 12	DIII5	3C1	Ornitomorphic bottle
24	VES 12	C.F. 30	I.1	Antara fragment
25	VES 12	M16	I.2	Antara fragment

For the analysis of the vessels was chosen two or three points of irradiation, being careful of including homogeneous and sufficiently flat surface. Before the measurement the area was cleaned removing the superficial layer. The measurement area was a circle of around 2 – 3 cm diameter [3].

XRD

The surface of each sample was removed using a motorized hand drill and special high-purity

tungsten carbide bits. Samples were grinding in an agate mortar and pestle, taking care to get an uniform grain size. The powdered sample was placed in a 3 cm diameter holder and pressed to obtain a flat surface.

The 2-theta scan range was 5 and 65 degrees with a step interval of 0.04 degrees, with a counting time of 2 s by step.

Table 3. Irradiation time of whole vessels (FRX)

Sample	Identification #	Irradiation Point	Irradiation Time (s)
491	(VES 006/86) (Shaman/mascara)	Base, left foot (491 A)	5000
		Base, right foot (493 B)	5000
		Body, right side(491 C)	5000
492	492 (VES 016/86) (Viejo Shaman)	Base, right foot (492 A)	5000
		Base, left foot (492 B)	5000
		Body, lower part (492 C)	5000
493	(VES 014/86) (Felino)	Body, lower part (493 A)	4000
		Body, left side (493 B)	4000
494	(VES 017/86) (Mono)	Body, lower part (494 A)	4000
		Body, right side(494 B)	5000
495	(VES 023/86) (Ave sobre cactus)	Base (495 A)	5000
		Body left side (495 B)	5000

4 Results

All samples were submitted to both types of analysis, INAA and EDXRF [4]. The main concentrations of elements allow us determine groups of samples. The results of the analysis indicate presence of two differentiate groups of vessels.

The group of samples defines the cluster 1 and 2 obtained by EDXRF, these are based on the relation between the main components Fe and Sr. In Figure N º 7 we show the group obtained from the powdered samples, Figure N° 8 includes the data obtained from the whole vessels.

Table 3a and 3b give us the chemical composition of the samples obtained by XRF. Table 4 gives us the chemical composition of the samples obtained by instrumental neutron activation analysis.

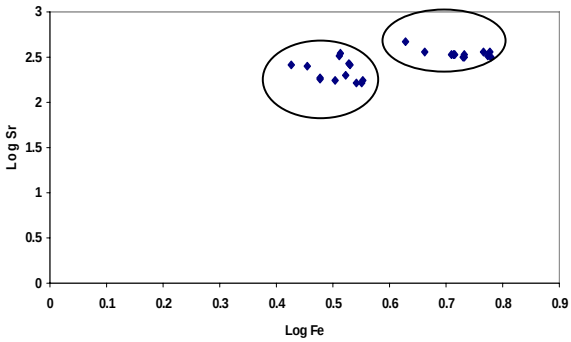


Figure 7. EDRXF composition analysis of powdered samples.

The results obtained indicate that both types of analysis permit to obtain results of the chemical composition of the ceramics samples. Cluster analysis shows similarities in the chemical composition.

Although X-ray fluorescence analysis from the powdered samples gives us only concentrations of 7 elements, neutron activation provides us 28

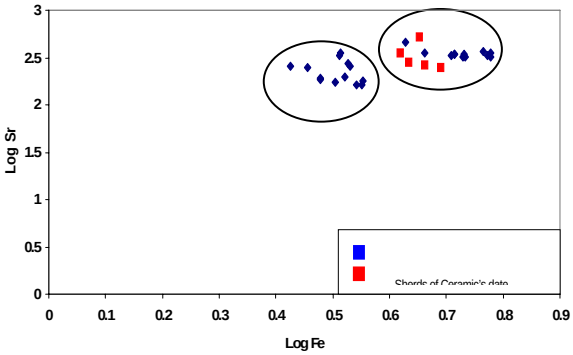


Figure 8. EDRXF composition analysis including whole vessels.

elements, the similarity of the concentrations in the elements show that we can correlate the data of both techniques. (Fig. N° 9)

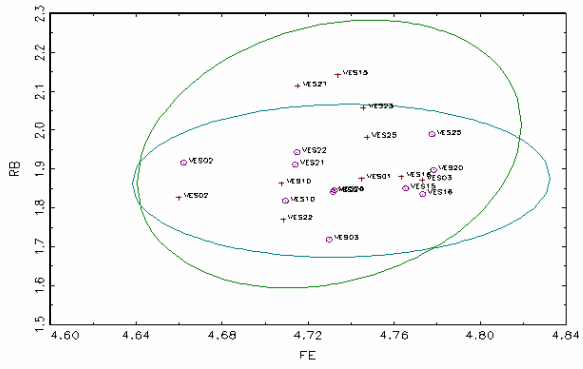


Figure 9. NAA and EDRXF composition analysis of powdered samples.

Table 4a. Elemental composition of powdered samples (EDXRF)

Sample	Ti (%)	Fe (%)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Y (ppm)	Zr (ppm)	Nb (ppm)
1	0.435	5.39	69.326	342.217	60.324	199.603	6.995
2	0.424	4.592	82.5	355.307	61.152	247.274	6.997
3	0.459	5.367	52.318	320.549	57.1	251.1	5.27
4	0.325	2.853	77.812	251.442	39.583	249.135	5.567
5	0.392	3.325	67.207	200.396	41.757	253.772	5.922
6	0.378	3.37	74.289	270.573	55.732	255.909	6.436
7	0.379	3.569	83.446	176.718	44.724	262.996	7.245
8	0.359	3.196	79.484	173.045	43.224	255.468	5.47
9	0.316	3.25	114.763	331.673	49.88	195.303	5.604
10	0.528	5.121	65.738	335.338	54.732	207.153	6.475
11	0.389	3.391	67.883	258.245	68.567	255.513	7.171
12	0.312	3.48	74.595	165.038	40.423	257.923	6.042
13	0.382	3.557	76.915	165.294	43.864	250.843	5.482
14	0.341	3.007	79.431	188.687	40.246	286.981	6.289
15	0.61	5.827	70.806	362.238	63.021	259.611	8.517
16	0.42	5.934	68.501	327.85	54.84	286.203	6.186
17	0.293	4.256	99.209	462.583	48.384	171.599	3.799
18	0.349	3.267	112.397	354.311	55.124	238.7	8.837
19	0.25	3.001	64.107	183.202	44.604	210.371	4.974
20	0.457	6.003	79.011	318.62	59.422	210.371	4.974
21	0.469	5.176	81.623	342.298	63.013	355.562	9.915
22	0.386	5.187	87.777	341.723	50.695	200.515	6.515
23	0.397	5.398	69.973	318.895	46.03	224.536	7.762
24	0.57	2.665	78.63	258.669	39.845	381.042	13.946
25	0.556	5.992	97.53	357.557	56.1	230.062	10.16

Table 4b. Elemental composition of ceramic vessels (EDXRF).

Sample	VES 006/86 (Shaman/mascara)			VES 016/86 (Viejo Shaman)			VES 014/8 (Felino)		VES 017/86 (Mono)		VES 023/86 (Ave sobre cactus)	
Elem	Point A	Point B	Point C	Point A	Point B	Point C	Point A	Point B	Point A	Point B	Point A	Point B
K	23353	34905	18566	23260	27160	27887	13477	21222	15455	24172	9822	17743
Ca	15575	17360	13467	13804	14108	18929	14429	18358	15249	19106	115038	17259
Ti	3017	2982	2869	3044	3624	3712	3879	3521	3433	4502	< 1800	2935
Mn	663	654	667	581	554	719	572	702	506	527	111	833
Fe	35829	40014	41593	42605	42019	52395	45766	51572	38143	47977	5977	27919
Co	17	20	25	20	23	31	25	26	18	24	< 2	15
Cu	< 35	97	70	< 35	< 35	49	60	41	< 35	44	< 35	< 35
Zn	94	151	105	91	82	91	56	77	85	95	< 16	73
As	< 35	< 35	< 35	73	68	< 35	43	< 35	< 35	< 35	< 35	< 35
Br	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	90	< 6
Rb	64	75	67	70	71	64	46	59	57	73	< 7	84
Sr	336	360	358	261	259	296	230	263	265	311	727	310
Sb	< 310	< 310	< 310	< 310	< 310	< 310	< 310	< 310	< 310	< 310	727	< 310
Ba	< 525	< 525	< 525	< 525	< 525	< 525	< 525	< 525	< 525	< 525	1057	< 525
Pb	34	39	32	14	26	55	< 10	19	27	33	15000	134

The XRD patterns are shown in Fig. 10 and Fig. 11. Feldspars are clearly visible in the pattern, this revels the presence of albite ($NaAlSi_3O_8$).and quartz (SiO_2) in the sample VES018 (double-spout and bridge bottle); the other sample, VES029 (jar), show the presence of both minerals and also microcline.

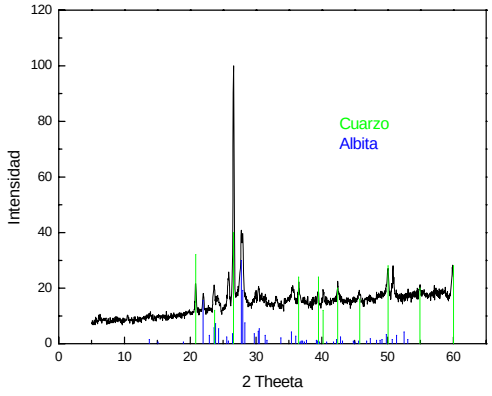


Figure 10. XRD pattern of the sample VES 018.

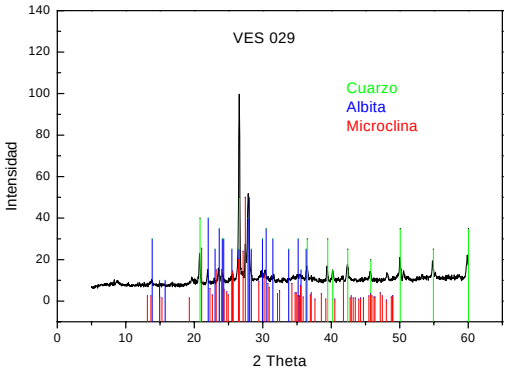


Figure 11. XRD pattern of the sample VES 029

5 Conclusions

The application of a non-destructive energy-dispersive X ray fluorescence technique has increased the analytical potential for the study of ceramics whole vessels.

This study demonstrates that non-destructive trace element analyses on ceramics vessels and the conventional analysis can produce semi quantitative data useful to correlate chemical characterization of both types of method [5].

We propose that the data from neutron activation analysis can be correlated with those obtained by x-ray fluorescence.

Comparison of data of both analyses allows choose the type of analysis that be better to our possibilities. Not always we include the possibility to carry out the analysis by neutron activation, by its cost and the time required, the analysis by XRF is considered like a valid alternative.

X- ray diffraction was used to complement the results from the chemical characterization, analysis of more samples could be correlate with the archaeology typology.

6 Acknowledgements

This work was supported by the Peruvian Institute of Nuclear Energy and the Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

7 References

[1] Delgado M. Análisis de materiales del sitio de Villa El Salvador. Unpublished report presented to the Instituto Nacional de Cultura, 2000.

[2] Brindley GW, Brown G. Crystal structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification. Mineralogical Society Eds; 1984.

[3] Druc I. Caractérisation de céramiques archéologiques andines par fluorescence de rayons X. Journal de Physique IV. 2000 ; 10: 323-331.

[4] Garcia Heras M. Analysis of archaeological ceramic by TXRF and contrasted with NAA. Journal of Achaeological Science. 1997; 24: 1003-1014.

[5] Padilla Alvarez R, Van Espen PJM, Plá RR, Montoya Rossi E, Arrazcaeta Delgado R, Godo Torres P, Celaya González M. Compositional classification of archaeological pottery based on NAA and EPXMA. *IAEA Report*. 2001.

Resultados preliminares de la caracterización de cerámica arqueológica pre-hispánica mediante la técnica de Espectroscopia de Descomposición por Láser (LIBS)

Jesús Anzano [a] janzano@unizar.es, Beatríz Bonilla [a], Roberto Lasheras [a], Eduardo Cunya [b] ecunya@ipen.gob.pe

[a] Departamento de Química Analítica, Universidad de Zaragoza, Pedro Cerbuna # 12, 50009 Zaragoza, España

[b] Dirección de Investigación y Desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Apartado postal 1687, Lima 41, Perú

Resumen

En este trabajo se describe el procedimiento realizado para el análisis de fragmentos de cerámica arqueológica, perteneciente a la época pre-hispánica del emplazamiento denominado Cajamarquilla, ubicado al sur-este de la ciudad de Lima. Para el análisis se utilizó la técnica de espectroscopia de descomposición por láser (LIBS). Igualmente, se detalla el equipamiento de laboratorio requerido para la implementación de la técnica en el laboratorio de Fluorescencia de Rayos X en el Centro Nuclear RACSO.

1 Introducción

La espectroscopia de descomposición por láser (LIBS) es una técnica de análisis químico de materiales (sólidos, líquidos o gaseosos) de reciente aplicación. Esta basada en el uso de una fuente de luz láser de alta energía sobre un área de superficie muy reducida y el análisis del espectro de emisión usando un monocromador [3], el éxito de su difusión esta en la sencilla implementación y portabilidad. Para la caracterización de material arqueológico ha resultado una herramienta muy atractiva porque no requiere preparación de la muestra a ser analizada, es casi-no destructiva (emplea algunos micro gramos de material) y puede ser aplicada *in situ*. El estudio y desarrollo del análisis se realizó en el Laboratorio de Espectroscopia Láser del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Zaragoza, España. El estudio busca encontrar diferencias en la composición elemental de los pigmentos hallados en los fragmentos de cerámica arqueológica. La composición de los pigmentos está relacionada con el estilo de la cerámica. Se ha estudiado fragmentos de cerámicos de los estilos Nieveria y Lima pertenecientes a la época prehispánica hallados en el sitio arqueológico denominado Cajamarquilla ubicado al sur-este de la ciudad de Lima (Figura 1). El procedimiento de análisis tomó en cuenta las limitaciones del método debido al efecto matriz y al fenómeno de apantallamiento inherentes al tipo de material examinado, a la resolución temporal del espectro obtenido por el detector y en lo posible, se preservó la integridad de la muestra [4].

El criterio a seguir en la identificación elemental, se basa en la preparación y el análisis de muestras patrones que contienen los elementos cuya presencia es altamente probable en el analito, ello plantea la elaboración de un conjunto de patrones y material de referencia preparados previamente, que proporcionan información de la emisión espectral permitiendo su identificación. El conjunto de espectros de emisión obtenidos luego del proceso de identificación es clasificado en una base de datos el cual será posteriormente empleado en la cuantificación de la certeza en la identificación [6], tema de un próximo estudio.

Figura 1. Fragmento cerámico estilo Nieveria, Cajamarquilla.

2 Procedimiento Experimental

Los parámetros experimentales ha tomar en cuenta durante el análisis, según [1], fueron los siguientes: Energía del láser, longitud de onda del láser, duración del pulso, perfil del haz, distancia de trabajo y sistema de detección, este último depende del tipo de detector elegido, rango espectral, retraso en inicio de colección de datos respecto a la generación del plasma.

Se dispuso de un sistema de generación de láser pulsado ULTRA de la marca Quantel/CEDEX, a una frecuencia de repetición máxima de 20 pulsos por segundo, de 1064 nm (nanómetros) en la región infra-rojo y 50 mJ de energía por pulso. La duración del pulso se estima en 7,72 nseg y el diámetro del haz en 2,5 mm. También se emplea un sistema de enfoque del haz mediante la óptica adaptada e incorporada en un microscopio de laboratorio de la marca CARL ZEISS JENA modelo JENAPOL. En el bloque de detección se utiliza un espectrómetro de doble canal de fibra óptica de la marca Ocean Optics modelo SD2000, que trae incorporado los siguientes accesorios ópticos: lente de colección, ranura de 25 micrón, actualización de detección para UV, rejilla de 250 a 800 nm de 600 líneas/mm, rango espectral 650 nm, detector de clasificación de 2º orden, rejilla de 290 a 340 nm de 3600 líneas/mm, rango espectral de 75 nm, corrector de coseno con teflón, rango UV/VIS con conector SMA; la interconexión del espectrógrafo con un ordenador portátil para la visualización y almacenamiento del espectro es a través de una tarjeta de adquisición de datos para PC portátil de 12 bits, 16 canales de medición y frecuencia de muestreo a 100 Khz, las líneas de emisión producidas por el láser se acoplan al detector usando un tramo de fibra óptica UV/VIS bifurcada de 600 micrón. La instalación descrita permite realizar los experimentos de LIBS sobre muestras de cerámica de procedencia arqueológica. Gracias al arreglo microscópico se ha podido obtener espectros de emisión con daño casi no destructivo de la muestra. Mediante el empleo del sistema micro-LIBS [5], se analizaron muestras de cerámica prehispánica Cajamarquilla como se puede ver en la figura 1.

El arreglo experimental completo usado durante las experiencias se puede ver en la figura 2.

Figura 2. Sistema Micro-LIBS utilizado en el análisis de muestras cerámicas.

3 Resultados y Discusión

Los elementos encontrados en la muestra después del análisis del espectro correspondiente y la identificación de las líneas de emisión, con la ayuda de una tabla de líneas espectrales para elementos [7], son mostrados en la figura 3. El eje de las ordenadas representa unidades arbitrarias de intensidad (a.u.) de la emisión y el eje de las abcisas longitudes de onda en nm.

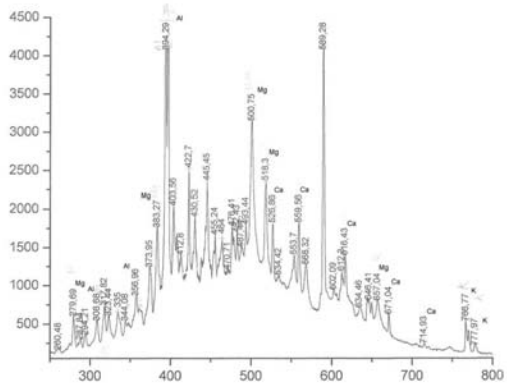


Figura 3. Espectro de cerámica Cajamarquilla y elementos identificados.

En el proceso de identificación de elementos se presenta un efecto frecuente a causa de la baja resolución del espectrómetro (CCD) denominado, *solapamiento de líneas*. Así, según la figura 4 en las muestras analizadas, específicamente el pigmento de color blanco,

utilizado en la iconografía del ceramio se observa que el grupo de líneas de emisión que aparecen entorno a 396,01 nm pertenecientes al aluminio se solapan con las líneas del calcio de 393,26 y 396,69 nm. En este panorama la única posibilidad de identificar aluminio en esta muestra es buscando líneas alternativas de este elemento. La presencia de aluminio se confirma por la presencia de las líneas de 358,70 y 309,03 nm [2], un método para superar esta limitación.

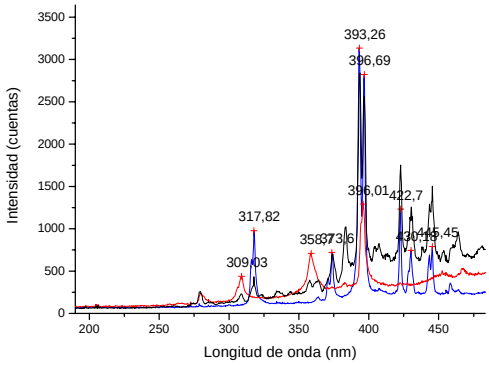


Figura 4. Solapamiento de líneas de emisión.

4 Conclusiones

- La técnica de análisis LIBS muestra ser eficiente para la identificación y caracterización de elementos como el Calcio, Aluminio, Hierro y Fósforo.
- Resulta muy conveniente en el análisis de metales pesados.
- Requiere mínima preparación de muestra, permitiendo su uso en líneas de producción industrial para el monitoreo de materiales.
- La implementación de un sistema LIBS actualmente no resulta compleja porque requiere una fuente de luz láser y un detector (espectrógrafo) compactos y de reducido tamaño que hacen posible su portabilidad.
- Un sistema LIBS permite realizar análisis en modo remoto cuando el tipo de material lo requiere como es el caso de las sustancias radiactivas, en instalaciones nucleares o agentes bioquímicos de alto riesgo.
- Los sistemas de detección permiten hoy incorporar tecnología inalámbrica avanzada permitiendo su interconexión con el sistema de procesamiento de datos portátil.

5 Agradecimientos

Deseo expresar mi agradecimiento al OIEA, que concedió los fondos para la capacitación y permanencia durante mi estadía en la ciudad de Zaragoza. Mi gratitud a la Dirección de Promoción y Desarrollo Tecnológico del IPEN, en la persona del Dr. Walter Estrada, por todo el apoyo recibido durante el inicio del estudio.

6 Referencias

[1] Cremers DA, Radziemski LJ. Handbook of Laser-Induced breakdown spectroscopy. England: Wiley & Sons; 2006.

[2] Anglos D, Couris S, Fotakis C. Laser Diagnostics of Painted Artworks: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in Pigment Identification. Appl. Spectrosc. 1997; 51(7): 1025-1030.

[3] Miziolek AW, Palleschi V, Schechter I. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS); Fundamentals and Applications. New York: Cambridge. 2006.

[4] Giauque RD, Asaro F, Stross FH, Hester TR. High-Precision non-Destructive x-Ray Fluorescence Method Applicable to Estabilishing the Provenece of Obsidian Artifacts. X-Ray Spectrometry. 1993; 22(1): 44-53.

[5] Gornushkin IB, Ruiz-Medina A, Anzano JM, Smith BW, Winefordner JD. Identification of particulate materials by correlation analysis using a microscopic laser induced breakdown spectrometer. J.Anal. At. Spectrom. 2000; 15: 581-586.

[6] Anzano JM, Casanova ME, Bermúdez MS, Lasheras RJ. Rapid characterization of plastics using laser-induced plasma spectroscopy(LIPS). Polymer Testing. 2006; 25: 623-627.

[7] Readers J, Corliss CH, Wiese WL, Martin GA. Tables of Line Spectra of the Elements, Part 1. Wavelengths and Intensities. Nat. Stand. Ref. Dat. Sys. Nat. Bur. Standards (U.S.), No. 68 (1980).

Effects of variations on slopes of yield and average kinetic energy curves as a function of fragment mass on standard deviation of final kinetic energy distribution from thermal neutron induced fission of ^{235}U

Modesto Montoya [a,b] mmontoya@ipen.gob.pe, Justo Rojas [a,c] jrojas@ipen.gob.pe

[a] Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú.
[b] Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Apartado 31-139, Lima, Perú
[c)] Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Av. Venezuela s/n, Apartado Postal 14-0149, Lima -41, Perú.

Resumen

Mediante la simulación con el método Monte Carlo se ha estudiado la distribución de masas y energía cinética de los fragmentos de fisión del ^{235}U inducido por neutrones termales. En un trabajo anterior [1] reproducimos do picos pronunciados en la desviación standard (DS) de la distribución de la energía cinética de los fragmentos finales alrededor de los números másicos *m* = 109 y 125, respectivamente, lo cual está en concordancia con los datos experimentales obtenidos por Belhafaf *et al*.[2]

Abstract

The mass and kinetic energy distributions of fragments from thermal neutron induced fission of ^{233}U have been studied using a Monte-Carlo simulation. In our previous work [1] we reproduce the two pronounced broadenings in the standard deviation (SD) of the kinetic energy distribution of the final fragment at mass number around m=109, and m=125, respectively, which is agreement with the experimental data obtained by Belhafaf *et al*. [2].

Keywords:Monte-Carlo; neutron-induced fission; ^{235}U; standard deviation, fragment kinetic energy distribution.

PACS: 21.10.Gv; 25.85.Ec; 24.10.Lx

In a new attempt to obtain Monte Carlo simulation results in better agreement with experimental data we succeeded to produce a broadening of SD around m=118, which also agrees with experimental data obtained by Belhafaf *et al.* [2].

Our Monte Carlo simulation also predicts an enhancement at m=130. This seems to be contrary to experimental data from Belhafaf *et al*. [2]. Nevertheless, if one superpose this experimental data with that obtained by Brissot *et al.* [3], we discover that from m=129 to m=130, the standard deviation SD increase from 3.9 MeV to 4.5 MeV, which seems to be the lower mass region of a new SD enhancement.

Studying our input and input data from our Monte Carlo simulation we conclude that SD enhancements are produced in regions where there is prompt neutron emission and variation of the slope of yield or average kinetic energy curves as a function of fragment mass.

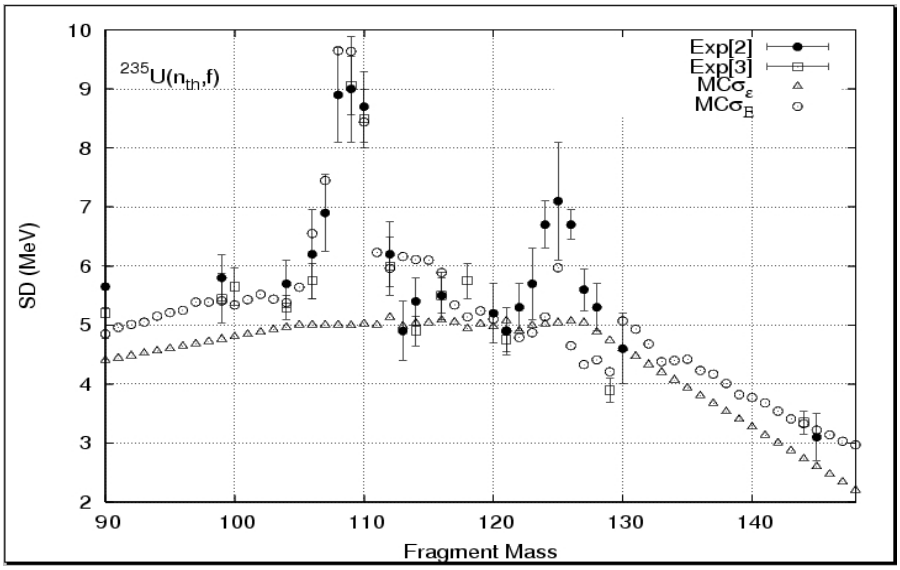


Figure 1. Standard deviation (SD) of fragment kinetic energy distribution as function of final mass (m) from Ref. [2] (full circles) and Ref. [3] (full squares) to be compared with our Monte Carlo results for final fragments (circles) and for primary fragments (triangles).

References

[1] Montoya M, Rojas J, Saetone E. Rev. Inv. Fis. 2004; 7: 24-28. and Informe Científico Tecnológico IPEN 2002.

[2] D. Behafal D, *et al.* Z. Physic; 1983; 309: 253.

[3] Brissot R, *et al.* Proc. 4th Symp. on Physics and Chenestry of Fission. Vol 2; 1979; Juelich,, (IAEA, Vienna, 1980). p. 99.

Procesos de coalescencia de dos nanopartículas de cobre: Simulación con el método de dinámica molecular

Justo Rojas [a,b] jrojas@ipen.gob.pe, Chachi Rojas [b] crojasa@unmsm.edu.pe

[a] Instituto Peruano de Energía Nuclear, Departamento de Física, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

[b] Universidad Nacional Mayor de San Marcos Facultad de Ciencias Físicas, Apartado postal 14-0149, Lima 14 - Perú

Resumen

Mediante la simulación con el método de Dinámica Molecular, usando el potencial semiempírico EAM para el modelaje de la interacción atómica, se ha estudiado el proceso de coalescencia de dos nanopartículas esféricas de Cu que contienen igual número de átomos N = 736. La simulación se realiza con paso de integración igual 1.6 fs sin aplicar condiciones de frontera en ninguna de las tres direcciones. Las nanopartículas previamente optimizadas poseen energía de enlace de -3.2805 *eV/atom* y temperatura de fusión T_m = 989 K. Se analiza el proceso de coalescencia a temperaturas de 300 y 600 K, con velocidades de colisión de 400 y 800 m/s. Se analizan los cambios geométricos y estructurales que sufren las partículas durante el proceso de colisión y sinterización así como la variación del número de átomos en el cuello del sistema. Se observa que incluso a temperaturas relativamente bajas como 300 K las nanopartículas se aglomeran formando una sola partícula, pero la forma geométrica final y la cinética del proceso es diferente a diferentes temperaturas y energías de colisión. La naturaleza faceteada de las nanopartículas influye sobre la dinámica del proceso de coalescencia.

Abstract

Molecular Dynamics simulation, using an empirical potential EAM for the modeling of the atomic interaction, have been performed to study the coalescence process of two spherical Cu nanoparticles that contains equal number of atoms N = 736. The simulation is made with md step equal to 1.6 fs without applying periodic boundary conditions. The previously optimized nanoparticles has bounding energy -3.2805 eV/atom and melting temperature 989 K. The coalescence process with collision velocity of 400 and 800 m/s is analyzed at temperatures 300 and 600 K. The geometric and structural changes, that undergo particles during the collision process and sintering as well as the variation of number of atoms in the neck of the system are analyzed. It is observed that even at relatively low temperatures as 300 K nanoparticles are crowded together forming a single particle, but the final geometric form and the kinetic of the process is different at different temperatures and collision energies. The faceting surface of nanoparticles obeys the dynamics of the coalescence process.

1 Introducción

En la actualidad hay un creciente interés en los clusters y nanopartículas (NP) metálicas como el cobre, oro y plata y estructuras nanométricas basadas en ellas debido a sus posibles aplicaciones en la nanotecnología [1-3]. A semejanza de los átomos y moléculas, pero en un nivel mayor de jerarquía, las NP pueden ser usadas como bloques de construcción de materiales nanoestructurados [4,5]. En este sentido es de vital importancia comprender los procesos que ocurren a nivel atómico durante la coalescencia de las nanopartículas.

Los cálculos y simulación a primeros principios son importantes en el estudio de propiedades estructurales, pero son computacionalmente muy costosos. En el estudio de clusters y NP que constan de cientos y miles de átomos, los métodos semiempíricos como el método del átomo insertado (EAM) [6] es muy eficiente en el estudio de los sistemas metálicos. La simulación con el método de Dinámica Molecular (DM) usando el potencial basado en el EAM es efectiva para estudiar los detalles a nivel atómico durante los procesos de coalescencia y estudiar sus propiedades dinámicas del sistema bajo diferentes condiciones. El método de DM ha sido aplicado en la investigación de la coalescencia de NP de oro [7,8], cobre [9] y tres nanopartículas de plata [10] y la deposición de las NP sobre substratos [11]. La simulación realizada por Lewis *et al.*[7]

en la investigación del proceso de coalescencia de dos clusters de Au formado por 249 átomos, mostró que la teoría macroscópica de la sinterización mediante difusión falla al tratar de describir la coalescencia de dos NP debido a que no toma en consideración la naturaleza faceteada de las NP a temperaturas relativamente bajas. Para el caso de las cerámicas hay diferentes modelos desarrollados que describen la evolución de la sinterización de partículas de igual tamaño basados en la velocidad de crecimiento del cuello [12], válido en las etapas iniciales de sinterización. Teniendo en cuenta la fuerte dependencia de las propiedades térmicas del tamaño de las NP, suponemos que los procesos de coalescencia son sensibles al número de átomos en las NP, a la estructura y energías de las mismas.

Por esta razón, la motivación del presente estudio es comprender mejor la fenomenología y las particularidades de los procesos de coalescencia luego de la colisión de las NP de Cu_{736} con diferentes velocidades.

2 Metodología

2.1 Función de energía potencial

La función de energía potencial de interacción entre los átomos es la base en el método de DM. El potencial basado en el modelo EAM, propuesto inicialmente por Daw y Baskes [6], es una aproximación semi empírica para la modelización de las fuerzas interatómicas basado en el concepto de cuasi-átomo y en la teoría del funcional de la densidad.

En la aproximación del EAM, la energía interna total del sistema de N átomos se representa como la suma de la interacción par de los iones y la energía de inserción, es decir la energía requerida para insertar un átomo en la densidad electrónica local debido a los demás átomos.

$$E_{tot} = \frac{1}{2}\sum_{i \neq j} V\left(r_{ij}\right) + \sum_{i} F_i\left(\rho_i\right) \qquad (1)$$

donde

$$\rho_i = \sum_{i \neq j} f_i(r_{ij}) \qquad (2)$$

y $V(r_{ij})$ es el potencial de interacción par como función de la distancia, r_{ij} entre los átomos i y j ; F_i es la energía de inserción, una función de la densidad ρ_i inducida en el sitio i por todos los demás átomos del sistema, $f_j(r_{i,j})$ es la contribución del átomo j a la densidad electrónica en las cercanías del átomo i, que se encuentra a la distancia $r_{i,j}$ del átomo j.

En el presente trabajo se usa el potencial multiátmo EAM desarrollado por Johnson [13] para la interacción de los átomos de cobre, donde las funciones de interacción par, así como las densidades electrónicas (2) vienen tabuladas.

2.2 Detalles de la simulación

La simulación se realiza mediante el método de dinámica molecular usando el programa XMD. El paso de tiempo de integración numérica de las ecuaciones de movimiento $\delta t = 1.6 \times 10^{-15}$s (1.6 fs). La nanopartícula de forma esférica que consta de 736 átomos de cobre fue inicialmente preparada mediante el corte de una región esférica de una red fcc ideal. No se utiliza condición de frontera en ninguna de las dimensiones, de tal manera que la superficie de la NP es libre. La temperatura de las nanopartículas se calcula mediante la relación,

$$T = \frac{2\overline{E_C}}{(3N-6)k_B} \qquad (3)$$

donde N es el número de átomos, $\overline{E}_C$ la energía cinética promedio y k_B - la constante de Boltzman.

Las nanopartículas fueron termalizadas a temperaturas cercanas al punto de fusión durante 5×10^5 pasos (800 ps). A partir de estas configuraciones de equilibrio luego de cada 200 pasos adicionales se realiza el temple térmico con la finalidad de obtener la configuración del estado fundamental a 0K. El temple térmico consiste en anular las velocidades de todos los átomos cada 50 pasos hasta eliminar completamente la energía cinética del sistema.

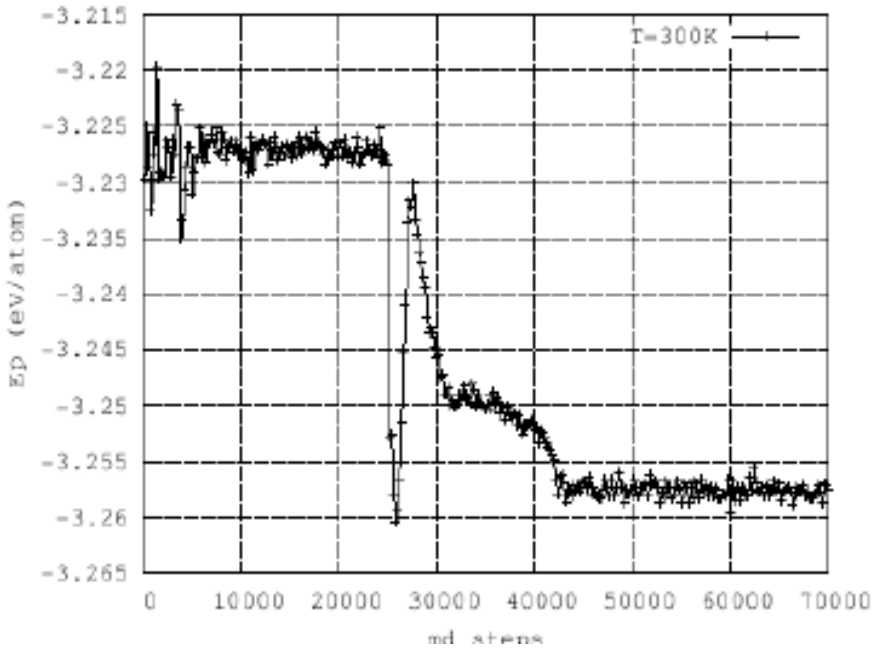


Figura 1. Variación de la energía potencial de dos nanopartículas de cobre durante la coalescencia a 300 K

2.3 Coalescencia de las nanopartículas

Para estudiar el proceso de coalescencia se escoge la nanopartícula más óptima, es decir aquella que posee la mínima energía a 0K. La NP se ubica en una celda de simulación con dimensiones de 80x40x40 $Å^3$. Luego se genera otra NP idéntica a la inicial de tal manera que la distancia inicial entre los extremos más cercanos de las NP es de 6 Å, en dirección del eje x del sistema de coordenadas. El sistema formado de esta manera se termaliza previamente a la temperatura requerida durante 40 ps. La simulación del proceso de coalescencia se realiza a temperatura constante usando el ensamble NVT basado en la dinámica de Nose-Hoover para un apropiado control de la temperatura. Todas las trayectorias atómicas fueron obtenidas mediante la solución numérica de las ecuaciones de movimiento de Newton mediante el algoritmo predictor-corrector Gear de quinto orden.

Para la simulación de la colisión y posterior coalescencia de dos NP en condiciones isotérmicas a la temperatura dada, se comunica a ambas partículas una velocidad lineal externa a lo largo del eje x orientadas en sentido opuesto.

3 Resultados y Discusión

Con la finalidad de validar el modelo basado en EAM primero se calcularon el parámetro de red y las constantes elásticas del cobre maciso, encontrándose buena concordancia con los resultados conocidos.

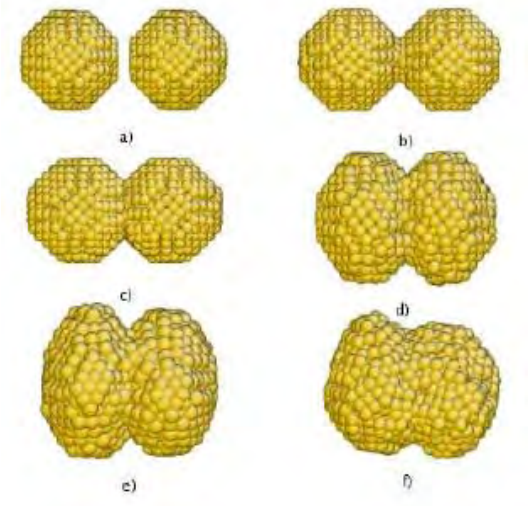


Figura 2. Evolución temporal del proceso de coalescencia a 300 K de dos NP de cobre con velocidad de impacto de 800 m/s: a) 0.32 ps, b) 0.96 ps, c) 1.60 ps, d) 2.88 ps, e) 3.84 ps, f) 8.64 ps. Para la visualización se utilizó el programa Atomeye [15].

La estructura mas óptima de la NP de Cu_{736} se ha determinado a partir de 200 trayectorias de fase correspondientes a alta temperatura. Se ha encontrado que la energía de cohesión mínima correspondiente al estado fundamental es Ep_0 =-3.2805 *eV/atom*.

La característica más resaltante de la estructura geométrica, correspondiente a la mínima energía es la formación de facetas en la superficie de la NP. Suponemos que las NP con esta energía es la más estable en comparación con las otras configuraciones y, por lo tanto sus propiedades son particulares. Se ha encontrado que estas NP se funden a la temperatura de 989 K.

La cuantificación del grado y dinámica de la coalescencia de las NP se realiza mediante el monitoreo en el tiempo del numero de átomos que ingresan a la zona rectangular, ubicada en el centro de la caja de simulación. La mencionada zona está limitada por dos planos perpendiculares al eje x separados por una distancia de 3 Å. El número de átomos que ingresan en esta zona es proporcional al radio del cuello que forman ambas partículas durante el proceso de coalescencia.

La Fig. 1 muestra la variación de la energía potencial del sistema de 2 NP de cobre durante el proceso de coalescencia. La primera etapa corresponde a la termalización (25000 pasos) cuando el centro de masas de las NP aún son inmóviles. La segunda etapa corresponde al proceso de colisión. La energía primero disminuye bruscamente y luego en un tiempo muy corto crece también rápidamente hasta un valor muy cercano antes de la colisión.

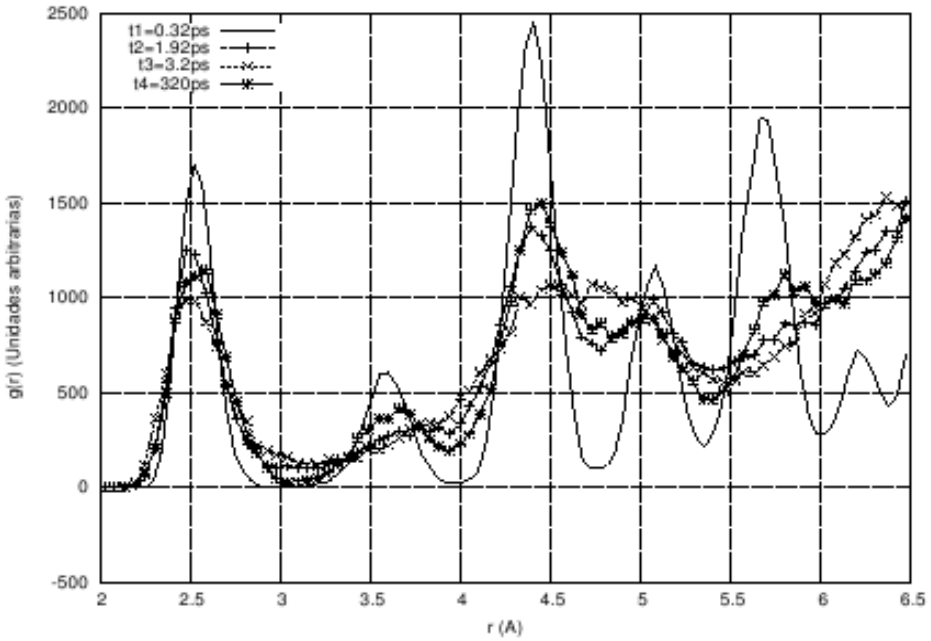


Figura 3. Funciones de distribución par en las diferentes etapas de la coalescencia de dos NP de cobre a temperatura 600 K

Después la energía nuevamente disminuye pero más lentamente, hasta que luego de aproximadamente 40 ps después del proceso de acercamiento, alcanza un valor prácticamente constante. La diferencia entre los valores de las energías, antes y después de la colisión, caracteriza la energía de cohesión de las nanopartículas. Para el caso de interacción de las NP a 300 K, estas energías son iguales a - 0.0317 *eV/atom* y - 0.0306 *eV/atom* a velocidades de colisión v_1 = 400 m/s y v_2 = 800 m/s, respectivamente.

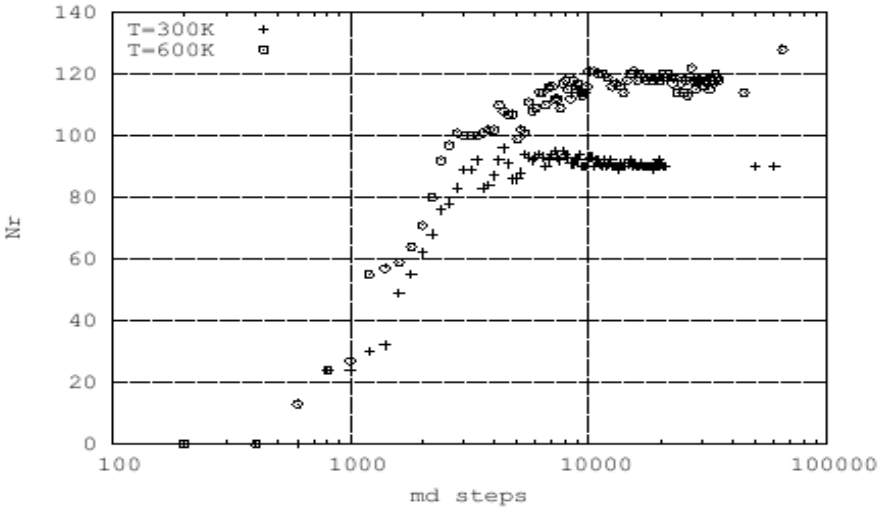


Figura 4. Variación del número de átomos en la región del cuello como función del tiempo a dos temperaturas diferentes y velocidad de colisión v = 400 m/s

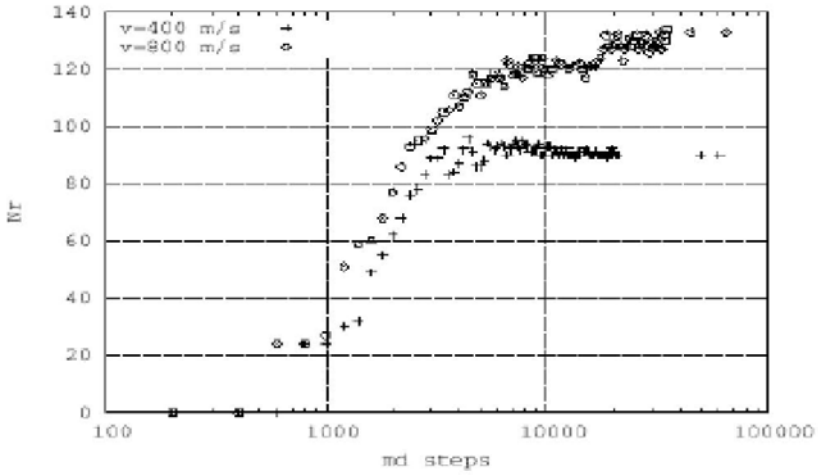


Figura 5. Variación del número de átomos en el cuello de dos velocidades diferentes y T= 300K.

En la Fig. 2 se muestra el comportamiento cualitativo del proceso de colisión y coalescencia de dos NP a temperatura 300 K y con velocidad de colisión de 800 m/s, correspondientes a diferentes instantes de tiempo, contado desde el momento de acercamiento de las NP. De las imágenes se aprecia, primero, que las NP sufren una deformación fuerte luego de la colisión, adaptando una estructura cercana al del líquido. Con el incremento del tiempo nuevamente recuperan la estructura cuasi-cristalina y se notan claramente la formación de nuevas facetas. Una inspección mas detallada muestra que luego de aproximadamente 10 ps la interfase prácticamente desaparece, formándose una estructura única. La fuerza motriz del cambio de forma es la disminución de la energía superficial, lo cual conduce a la minimización de la superficie.

Con la finalidad de analizar la estructura se ha calculado la función de distribución par (FDP). La presencia de picos agudos en la FDP representa una estructura más ordenada, mientras que el ensanchamiento del pico corresponde a estructura mas desordenada. La fig. 3 refleja la redistribución de los átomos en las NP durante las diferentes etapas de la coalescencia a 600 K. Se aprecia que antes de la colisión la distribución espacial de los átomos en las NP es cristalino, mientras que en el instante correspondiente a 3.84 ps la estructura es prácticamente la de un

líquido, pero luego recupera lentamente la estructura casi cristalina.

En la figura 4 se muestra cuantitativamente como varía con el tiempo el número de átomos de Cu en la región del cuello correspondientes a dos temperaturas de coalescencia y velocidad de colisión 400 m/s. En ambos casos se observa claramente dos fases de evolución: una primera fase de rápido crecimiento que dura aproximadamente 8 ps (5000 pasos) a T = 300 K y 16 ps a 600 K; en la segunda fase la variación es mas lenta y en algunos casos se observa cierta oscilación del número de átomos en cuello antes de estabilizarse en cierto valor.

A la temperatura de coalescencia de 600 K, y también a 300 K, pero a velocidad de colisión 800 m/s, el cuello como tal prácticamente desaparece y como resultado se tiene una sola partícula.

A 300 K debido a que difusividad de los átomos es más limitada el número de átomos en el cuello se estabiliza en un valor menor.
En todos los casos la forma esférica real no se restablece completamente incluso para tiempos del experimento numérico del orden de nanosegundos, lo cual cambien fue reportado en [8] para el *Au*. La velocidad de colisión de las NP influye sustancialmente sobre el proceso de coalescencia, como se puede apreciar de la fig. 5. Es de notar, que para el caso de velocidad de colisión de 800 m/s se puede identificar hasta tres estadíos.

La dinámica de evolución es distinta a diferentes condiciones de coalescencia. El hecho de que la variación del número de átomos en el cuello del sistema no es monótona probablemente es consecuencia de la naturaleza faceteada de la NP considerada. La reestructuración atómica en el límite de grano y formación de nuevas facetas es un proceso discreto.

4 Conclusiones

Mediante la simulación con el método de dinámica molecular usando potenciales EAM se ha estudiado la coalescencia de dos nanopartículas idénticas de cobre que constan de 736 átomos cada una. La coalescencia luego de la colisión ocurre en dos etapas bien definidas. Se ha observado que las nanopartículas Cu pueden colapsar o aglomerarse en una sola partícula, cuya forma depende de la temperatura y velocidad de colisión. Esta aglomeración se realiza a todas las temperaturas estudiadas, pero el grado de coalescencia y la dinámica del proceso es diferente. Tanto las partículas iniciales como la que se forma luego de la coalescencia se caracterizan por la presencia de facetas en la superficie. Es necesario un estudio más detallado con partículas con diferentes tamaños y formas.

Agradecimientos

Nuestro agradecimiento al Consejo Superior de Investigaciones de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el soporte financiero parcial del proyecto de investigación.

5 Referencias

[1] Combe N, Jensen P, Pimpinelli A. Phys. Rev. Lett. 2000; 85 :N1.
[2] Massobrio C, Pasquarello A, Car R. Chem. Phys. Letters; 1995; 238: 215.
[3] Yu-Hua Wen, Zi-Zhong Zhu, Ruzeng Zhu, Gui-Fang Shao. Physica E. 2004; 25:47-54.
[4] Bilalbegovic G. Computational Materials Science. 2004; 31: 181-186.
[5] Jena P, Khanna SN, Rao BK. Vol. I,II, Kluwer Academic, Dordrecht. 1992.
[6] Daw MS, Baskes MI. Phys. Rev. B. 1984; 29: N12.
[7] Lewis LJ, Jensen P, Barret J. Phys. Rev. B. 1997; 56: 2248.
[8] Arcidiano S, Bieri N. International Journal of Multiphase Flow. 2004; 30: 979-994.
[9] Zhu H, Averback R. Phil. Mag. Letter. 1996; 73: 27.
[10] Zhao S, Wang S, Yang Z, Ye H. Phys. Condens. Matter. 2001; 13: 8061-8069.
[11] Dong H. Journal of Electronic Materials. 2004; 33: 11.
[12] Coblenz W, Dynys J. Material Science Research. 1998; 13: 141-157.
[13] Johnson RA. Phys. Rev. B. 1989; 39: 12554-12559.
[14] Li J. Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 2003; 11: 173.
[15] Qi Y, Cagin T, Johnson WL, Goddard WA. J. Chem. Phys. 2001; 115: 385-394.

* Publicado en Internet Electron J. Nanocs. Moletrón. 2006; 4(3): 805-814.

Aplicación del la técnica analítica de activación neutrónica en el análisis multielemental de la hoja de coca

Blanca Torres btorres@ipen.gob.pe, Patricia Bedregal pbedregal@ipen.gob.pe,
Pablo Mendoza pmendoza@ipen.gob.pe, Marco Ubillus mubillus@ipen.gob.pe

Departamento de Química, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Apartado 1146, 41 Lima, Perú

Resumen

El análisis por activación neutrónica basado en el método *k sub-cero* (k_0 - *NAA*) ha sido utilizado para cuantificar veintiséis elementos mayores, menores y traza en muestras de hojas de coca en polvo procedentes de diferentes regiones del Perú. Las muestras fueron irradiadas en el reactor RP-10 del Centro Nuclear RACSO, utilizando el sistema neumático de transferencia de muestras, para cuantificar elementos de período de semidesintegración corto y la posición A-9 de la grilla del núcleo del reactor, para la determinación de elementos de período de semidesintegración intermedio y largo. Con la finalidad de asegurar la calidad de los resultados obtenidos, se analizaron simultáneamente dos materiales de referencia certificados: IAEA 336, elementos menores y traza en liquen e IAEA V-10, elementos traza en heno en polvo. Los resultados obtenidos han mostrado buena concordancia con los reportados en el certificado, verificándose las bondades de la técnica para este tipo de matriz, como son: sensibilidad, precisión y veracidad.

Abstract

Neutron activation analysis, based *k-subzero* method (k_0 - *NAA*), has been used to quantify twenty six major, minor, and trace elements in coca leaves powder from different regions of Peru. Samples were irradiated at the nuclear research reactor of 10 MW in the Nuclear Centre RACSO, using the pneumatic system to quantified short lived radionuclides and a core position A-9 to determined intermediate and long lived radionuclides. For quality assessment, two standard reference materials were analyzed simultaneously: IAEA 336, trace and minor elements in lichen and IAEA V-10, trace element in hay powder. The results obtained have shown a good agreement with the reported in the certified, confirming the goodness of the technique for this type of matrix, such as; sensitivity, precision and trueness.

1 Introducción

La hoja de coca ha jugado un rol importante en la vida de los nativos de América del Sur por cientos de años. Su uso masticatorio o chacchado persiste hoy en día en muchas partes de los Andes y la cuenca amazónica donde sirve como medicina y estimulante suave entre los indígenas y habitantes rurales. La especie comercial eritroxilom-coca Lamarck, es la más importante [1].

Gran parte de los trabajos realizados en la caracterización química de la hoja de coca, han estado orientados a la extracción de los alcaloides, vitaminas, cenizas, humedad, nutrientes, etc., reportándose valores de concentración de elementos como calcio, magnesio, sodio, aluminio , bario, hierro, estroncio, boro, cobre, zinc, manganeso y cromo [2,3].

Existen muchas técnicas analíticas que pueden dar información sobre el contenido de los elementos mayores, menores y traza en la hoja de coca, como la espectrometría de absorción atómica (AAS), el acoplamiento de plasma inducido (OES-ICP/ ICP-MS), etc. Sin embargo, la técnica analítica nuclear de activación neutrónica instrumental (INAA), por sus ventajas ya conocidas como su alta sensibilidad y exactitud, además de no ser destructiva y su capacidad para realizar determinaciones simultáneas de gran parte de los elementos de la tabla periódica, brinda la posibilidad de su aplicación en el análisis de matrices vegetales, como la hoja de coca.

En este reporte se presenta el método analítico desarrollado para la determinación cuantitativa de treinta elementos químicos en la hoja de coca, veintiséis de ellos, analizados utilizando el análisis por activación neutrónica instrumental, basada en el método del *k subcero* y el resto de elementos, mediante la técnica complementaria de espectrometría de absorción atómica.

2 Experimental

Se utilizó sodio como comparador, el cual se preparó depositando 50 µL de una solución de 10000 $mg.L^{-1}$, en un disco de papel filtro y después de secarse, se llevó a una prensa hidráulica para darle la forma de pastilla. Ésta se colocó dentro de una bolsa pequeña de polietileno y luego se codificó.

Aproximadamente 300 mg de muestra se utilizó para preparar pastillas, con la misma geometría que el comprador de sodio.

Las muestras y comparadores fueron puestos alternadamente dentro de cápsulas de irradiación, para ser sometidas a un flujo de neutrones en el reactor de 10 MW del Centro Nuclear RACSO. Después de un período de decaimiento apropiado, muestras y comparadores se midieron en un sistema de espectrometría gamma utilizando un detector de germanio hiperpuro (HPGe). La evaluación de los espectros se realizó utilizando el programa Genius 2K, y el cálculo de concentración de los elementos se efectuó mediante software desarrollado en el laboratorio.

Tabla 1. Resultados obtenidos en las muestras de hoja de coca, mg/kg ± IC (95% aprox.), (n=3).

Elem	*Muestra 1*	*Muestra 2*	*Muestra 3*	*Muestra 4*	*Muestra 5*	*Muestra 6*	*Muestra 7*	*Muestra 8*	*Muestra 9*
Al	265.7±3.6	98.3±4.8	689±64	814±70	131.0±10.2	388±12	100.0±8.0	769±23	314±12
As*	64±13	75±32	16±10	934±140	85±30	170.0±5.0	67±13	198±38	38.0±4.0
Ba	19.4±0.9	3.12±0.42	8.3±1.1	19.5±1.7	21.40±0.80	9.21±2.1	18.2±1.8	31.7±6.1	50.7±8.0
Ca	8070±610	7710±440	7800±710	6590±320	7100±1700	9020±520	7800±600	1523±660	9090±560
Cd*	ND,LD 1.5	ND,LD 1.5	ND,LD 1.5	ND,LD 1.5	ND,LD 1.5	ND,LD 1.5	ND,LD 1.5	ND,LD 1.5	ND,LD 1.5
Ce	0.370±0.060	0.16±0.020	1.27±0.23	1.28±0.78	0.190±0.030	0.53±0.19		1.08±0.11	0.580±0.040
Co	0.15±0.010	0.079±0.003	0.156±0.001	0.20±0.020	0.035±0.008	0.098±0.007	0.065±0.002	0.253±0.052	0.077±0.011
Cl	1152±71	3050±120	2290±280	1716±87	1770±210	1500±20	842±46	4600±230	1438±77
Cr	1.40±0.20	0.450±0.080	2.38±0.15	3.50±0.70	2.10±0.90	3.16±0.92	1.90±0.70	4.6±1.1	1.30±0.70
Cs	0.031±0.002	0.072±0.002	0.074±0.005	0.208±0.003	0.024±0.002	0.070±0.001	0.062±0.002	0.110±0.030	0.052±0.007
Cu	9.7±2.6	9.55±0.24	7.87±0.10	12.91±0.72	10.33±0.34	10.39±0.42	11.3±2.0	10.45±0.50	9.07±0.18
Eu	0.005±0.001	0.003±0.001	0.013±0.002	0.017±0.004	0.190±0.030	0.008±0.001	0.004±0.001	0.017±0.003	0.009±0.001
Fe	211±73	95.4±6.2	283±13	630±150	93.4±6.2	222±19	131±11	530±140	170±30
Hf	0.020±0.010	0.030±0.010	0.24±0.12	0.113±0.056	0.029±0.007	0.050±0.010	ND,LD 0.02	0.089±0.027	0.060±0.010
Hg	0.014±0.003	0.022±0.008	0.015±0.006	0.031±0.007	0.033±0.009	0.020±0.004	0.031±0.004	0.029±0.015	0.020±0.011
K	10820±340	9900±1200	11940±1050	9860±580	11230±680	8210±440	12290±590	10600±570	10220±350
Mg	1890±56	1480±130	1520±40	2060±190	1484±73	1400±62	2770±190	4727±87	1600±100
Mn	87.2±5.0	59.2±1.0	52.3±6.8	60.6±3.6	48.3±2.1	52.5±1.1	65.6±3.4	48.5±3.9	59.2±3.2
Na	33.0±7.0	14.23±0.58	27.4±4.3	57.1±1.4	27±10	62.2±7.3	18.8	153±35	67.4±12
Pb*	ND, LD 5.0	ND, LD 5.0	ND, LD 5.0	ND, LD 5.0	ND, LD 5.0	ND, LD 5.0	ND, LD 5.0	ND, LD 5.0	ND, LD 5.0
Rb	9.80±0.80	22.7±1.4	34.9±2.6	30.0±1.0	26.8±2.0	22.3±2.2	11.7±1.7	5.30±0.80	36.2±6.3
Sb	0.0139±0.003	0.006±0.0007	ND,LD 0.005	ND, LD 0.005	0.007±0.001	0.014±0.003	0.011±0.002	0.024±0.006	ND,LD 0.005
Sc	0.053±0.009	0.028±0.001	0.108±0.005	0.18±0.01	0.021±0.003	0.066±0.005	0.025±0.002	0.20±0.004	0.054±0.007
Se	0.023±0.001	0.083±0.008	0.071±0.003	0.065±0.012	0.022	0.212±0.033	ND,LD 0.050	0.079±0.003	0.071±0.003
Sm	ND, LD 0.010	ND, LD 0.010	ND,LD 0.010	ND, LD 0.010	ND,LD 0.010	ND,LD 0.010	ND,LD 0.010	0.123±0.010	ND,LD 0.010
Sr	43.9±3.1	20.70±0.50	12.4±1.5	55.3±3.3	43.9±3.1	44.6±6.1	25.6±2.4	60.7±4.7	64±11
Th	0.046±0.009	0.020±0.003	0.26±0.070	0.18±0.070	0.03±0.01	0.054±0.012	0.027±0.007	0.152±0.004	0.052±0.012
V	0.45±0.04	ND, LD 0.10	0.57±0.07	1.32±0.20	0.22±0.030	0.49±0.03	0.24±0.09	1.49±0.20	0.26±0.14
Yb	ND, LD 0.006	ND, LD 0.006	ND,LD 0.006	0.035±0.012	ND,LD 0.006	ND,LD 0.006	ND,LD 0.006	0.048±0.007	ND,LD 0.006
Zn	24.3±1.20	21.4±1.1	19.0±1.3	24.0±1.50	26.0±1.1	23.50±0.90	25.7±1.2	27.6±1.5	26.6±5.3

*: Resultados en µg/kg E: Elemento analizado utilizando la técnica analítica de espectrometría de absorción atómica.

2.1 Determinación de radionucleidos de período de semidesintegración corto

Muestras y comparadores se acondicionaron en cápsulas de polietileno para ser irradiados durante 600 s a una potencia del reactor de 0.32 MW y con un flujo de $2x10^{11}$ $n.cm^{-2}. s^{-1}$ empleando el sistema neumático rabbit. Después de 600 s de decaimiento, muestras y comparadores se midieron en el detector de Germanio (HP) de 15 % de eficiencia a una distancia de 57.7 mm por un tiempo de 600 s. Bajo este esquema se determinaron: Al, Ca, Cl, K, Mg, Mn, Na y V.

2.2 Determinación de radionucleidos de período de semidesintegración intermedio y largo

Un segundo grupo de muestras y comparadores fueron colocados

alternadamente dentro de canes de aluminio de irradiación y colocados en las posiciones A9-2x y A9-3x de la grilla del núcleo del reactor nuclear, para ser irradiados durante 6 horas a una potencia de 10 MW y un flujo de $4x10^{13}$ $n.cm^{-2}.s^{-1}$. Después de 25 días de decaimiento se midieron las muestras en el sistema de espectrometría gamma utilizando un detector de Germanio (HP) de 70 % de eficiencia, a una distancia de 12.5 mm durante 30000 s para la determinación de los elementos: Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Hg, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Sr, Th, Yb, Zn.

3 Resultados y Conclusiones

En la tabla 1 se muestran los resultados de las 9 muestras, analizadas por triplicado y expresados en base seca.

Las concentraciones obtenidas cubren rangos amplios, desde 1% como el Ca y K hasta partes por billón como en el caso del Eu, Hf, Hg, Sb, Sc, Se, Th, Yb, comprobándose el amplio rango de trabajo y la sensibilidad de la técnica y método utilizados.

Tabla 2. Evaluación de los resultados obtenidos (mg/kg) con los valores dados en el material de referencia certificado IAEA 336, trace and minor elements in lichen.

Ele	QUIM ± IC	IAEA 336±IC	Z – score
Al**	612 ± 67	680± 220	-0.31
As	0.061 ± 0.011	0.057± 0.004	1.0
Ba	6.10 ± 1.5	6.4 ± 2.2	- 0.1
Cd	0.087 ± 0.016	0.117± 0.034	- 0.97
Ce	1.08 ± 0.05	1.28 ± 0.34	- 0.6
Co	0.251 ± 0.003	0.29 ± 0.10	0.4
Cl**	1590 ± 170	1900 ± 600	-0.5
Cr**	1.80 ± 0.30	1.06 ± 0.34	2.2
Cs	0.092 ± 0.006	0.110 ± 0.026	0.7
Cu	10.10 ± 0.52	9.65 ± 0.38	1.2
Eu**	0.018 ± 0.002	0.023 ± 0.008	- 0.6
Fe	375 ± 231	430 ± 100	- 0.6
Hg	0.126 ± 0.026	0.20 ± 0.08	- 0.92
K	1570 ± 160	1840 ± 400	- 0.7
Mg	53.9 ± 6.9	63 ± 14	- 0.6
Na	274 ± 52	320 ± 80	- 0.6
Pb	2.08 ± 0.30	2.38 ± 0.11	- 2.7
Rb**	1.45 ± 0.23	1.76 ± 0.44	- 0.7
Sb	0.057 ± 0.010	0.073 ± 0.020	- 0.8
Sc**	0.15 ± 0.01	0.17 ± 0.04	- 0.5
Sm	0.106	0.106 ± 0.028	0.0
Sr	9.1 ± 1.0	9.3 ± 2.2	0.1
Th	0.12 ± 0.02	0.14 ± 0.04	- 0.5
Yb**	0.031 ± 0.002	0.037 ± 0.24	- 0.02
Zn	28.4 ± 1.2	30.4 ± 6.8	- 0.3

**: Resultados informativos
E: Resultados emitidos por Absorción Atómica: Material de referencia CRM 281, Rye Grass
Z-score: Evaluación del método

En las tablas 2 y 3 se presentan los resultados obtenidos en los materiales de referencia IAEA 336 Lichen, trace and minor elements [4] e IAEA V-10 trace elements in Hay powder [5], utilizados para evaluar la exactitud y precisión del método.

La exactitud del método se ha evaluado utilizando el valor del z score [6], cuyo criterio establece que los resultados de cada elemento con un z score ≤ 2, se consideran satisfactorios. Los 43 elementos analizados mediante AANI cumplen con dicho criterio, a excepción del Ca en el material de referencia V-10. La precisión de los resultados es satisfactoria obteniéndose un coeficiente de variación menor del 12 % a un 95 % de nivel de confianza en todos los elementos [7].

Tabla 3. Evaluación de los resultados obtenidos (mg/kg) en el laboratorio con los valores dados en el MRC IAEA V- 10 trace elements in Hay Powder.

Ele	QUIM±IC	IAEAV-10±IC	Z-score
Al**	51.5 ± 20.7	47 ± 57	0.08
Ba	4.8 ± 0.9	6 ± 3	- 0.4
Ca	17200 ± 2900	21600 ± 1200	- 3.6
Cd	0.035 ± 0.003	0.03 ± 0.03	0.2
Co	0.14 ± 0.03	0.13 ± 0.03	0.3
Cr	5.75 ± 0.25	6.5 ± 1.5	- 0.5
Cu	9.50 ± 0.24	9.4 ± 0.9	0.1
Cs**	0.015 ± 0.001	0.017 ± 0.003	- 0.7
Eu**	0.0019 ± 0.0003	0.0024 ± 0.0009	- 0.6
Fe	169 ± 15	186 ± 13	- 1.3
Hg	0.018 ± 0.008	0.013 ± 0.007	0.7
K**	18040 ± 550	21000 ± 2900	1.0
Mg	1160 ± 11	1360 ± 120	- 1.7
Mn**	41.8 ± 4.0	47 ± 7	- 0.7
Na**	403 ± 25	500 ± 130	- 0.7
Pb	1.47 ± 0.15	1.6 ± 1.1	- 0.1
Rb	6.4 ± 0.7	7.6 ± 0.5	- 2.4
Sb**	0.017 ± 0.003	0.019 ± 0.002	- 1.0
Sc	0.013 ± 0.003	0.014 ± 0.003	- 0.3
Sr	38.8 ± 2.2	40 ± 7	- 0.2
Se**	0.034	0.022 ± 0.011	1.1
Zn	21.7 ± 0.3	24 ± 2	- 1.1

**: Resultados informativos
E: Resultados emitidos por AAS
Z score: Evaluación del método

Se ha demostrado que el método establecido para el análisis multielemental en hojas de coca mediante la técnica analítica de activación neutrónica, basada en el método *k subcero* da resultados confiables.

4 Bibliografía

[1] La hoja de coca. [Serie en Internet] Disponible en: http://washentela.iespana.es/la_hoja_de_coca.htm

[2] Ramos-Aliaga Roger. Trabajos experimentales publicados sobre enzima, vitamina, bioquímica y fisiología de la cocaína, hoja de coca, coqueo, metabolismo de otras drogas y sobre bioquímica nutricional. 1 ed. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Lima: Perú; 2000.

[3] Ramos-Aliaga Roger. Coca, cocaína y coqueo (I) y valor biológico de la dieta en el Perú (II) y otros temas experimentales (III). 1 ed. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Lima: Perú; 2005.

[4] Heller-Zseisler SF, Zeisler R, Parr MR, Radecki Z, Burns KI, De Regge P. Intercomparison Run for the determination of Trace and Minor elements in Lichen Material IAEA-336 NHARES-3 (IAEA/AL/79) Vienna: Austria; June 1999.

[5] Psonicky L, Hanna AN. Report on the intercomparison V-10 of the determination of trace element in Hay powder IAEA/RL/123, IAEA, Vienna: Austria; 1985.

[6] Guide 43-1 Proficiency testing by interlaboratory comparison ISO/IEC/POCOSA/1992 INDECOPI, 2nd Edición 1997.

[7] Nomura DH, Mateus SF, Saiki M, Bode P. Characterization of inorganic components in plastic materials. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2000; 244: 61-65.

Confiabilidad analítica mediante la participación en ensayos de aptitud

Patricia Bedregal pbedregal@ipen.gob.pe, Pablo Mendoza pmendoza@ipen.gob.pe, BlancaTorres btorres@ipen.gob.pe, Marco Ubillús mubillus@ipen.gob.pe

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

Resumen

Se demuestra la confiabilidad y veracidad de los resultados obtenidos en el análisis de matrices arqueológicas, mediante la participación en el ensayo de aptitud conducido por el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA), sobre la determinación de elementos mayores, menores y traza en cerámica china antigua. Los análisis se realizaron utilizando la técnica analítica de análisis por activación neutrónica instrumental, basada en el *método del k sub cero*, el cual ha sido validado por el laboratorio, en concordancia con los requisitos de la norma internacional ISO/IEC 17025:2005.

Abstract

The believability and trueness of the results obtained in archaeological materials by means of proficiency test participation is showed. The Proficiency Test on major, minor and trace elements in ancient Chinese ceramic was conducted by the International Atomic Energy Agency (IAEA). The analysis was performed using the nuclear analytical technique of instrumental neutron activation analysis, based in *k zero method*, which has been validated by the laboratory, according to the ISO/IEC 17025 guide.

1 Introducción

Una de las aplicaciones más resaltantes de la técnica analítica nuclear de análisis por activación neutrónica (AAN), se da en el campo de la Arqueología, utilizada para la caracterización de piezas arqueológicas, con la finalidad de obtener información sobre la composición elemental de las mismas. Esta información, la cual debe ser confiable, permite a los arqueólogos resolver preguntas respecto a la ubicación de áreas de producción prehistórica, la identificación de rutas de comercio e intercambio de materias primas y artefactos arqueológicos [1], así como para trazar piezas individuales del sitio donde se encontraron, hasta el lugar de origen.

La matriz más analizada en el Departamento de Química del Instituto Peruano de Energía Nuclear, en los últimos años, utilizando el AAN, *método k subcero*, ha sido la de cerámicos arqueológicos provenientes de proyectos de investigación y de clientes externos. El laboratorio de química, ha participado con los análisis de piezas de cerámicos provenientes del conjunto arqueológico de Revash y de la ciudadela de Kuelap, ambos ubicados en la región Amazonas y de la ciudadela de Choquequirao, ubicada en la provincia de la Convención, Cuzco.

En el marco del proyecto de investigación, “Aplicaciones de las técnicas nucleares para investigar la autenticidad de objetos de arte”, la IAEA, por intermedio del grupo de Materiales de Referencia de la Unidad de Química de los laboratorios de Seibersdorf, organizó el ensayo de aptitud IAEA-CU-2006-06, sobre la determinación de elementos mayores, menores y traza en cerámica china antigua.

La participación en un ensayo de aptitud permite una evaluación periódica del rendimiento del laboratorio, el cual se realiza mediante la distribución de un material típico, por una entidad independiente para la ejecución de los análisis por los laboratorios participantes en el ensayo [2].

El objetivo de dicho ensayo de aptitud es asegurar que las conclusiones de los estudios

realizados sobre los objetos cerámicos y de arte, estén basados en resultados analíticos nucleares validados y confiables. Además de asegurar la comparabilidad analítica de los diferentes países participantes en el proyecto [3].

De los 24 laboratorios participantes, 12 utilizaron la técnica analítica de análisis por activación neutrónica instrumental.

En este reporte se presentan los resultados obtenidos por el laboratorio de Química del IPEN, en dicho ensayo de aptitud, demostrándose la calidad y confiabilidad de la información reportada a los clientes en el análisis por activación neutrónica de muestras arqueológicas.

2 Experimental

2.1 Preparación de las muestras y del comparador de sodio

Se pesaron entre 150 y 200 mg de muestra de cerámica china en viales de irradiación, previamente lavados con $HNOO_3$ al 10%. Los comparadores de sodio se prepararon depositando 200 microlitros de solución estándar de sodio de 10 000 $mg.L^{-1}$ dentro de pequeños viales de polietileno, que luego se secaron. Muestras y comparadores se sellaron y acondicionaron en los recipientes para su irradiación.

2.2. Irradiación y Medición

Se utilizó la posición A-1 de la grilla del núcleo del reactor de investigación de 10 MW de potencia, ubicado en el Centro Nuclear RACSO, para irradiar las muestras y comparadores de sodio a un flujo térmico de 3.10^{13} $n.cm^{-2}.s^{-1}$.

Para la cuantificación de los elementos Al, Ca, Dy, Mg, Mn, Ti y V las muestras se irradiaron por 20 segundos y después de 10 minutos de decaimiento, se midieron por 600 segundos. Se realizó una segunda irradiación por 1200 segundos para cuantificar As, Eu, La, Na, K, Sb, Sm, U e Yb, midiéndose 6000 segundos, después de 5 días de decaimiento y para cuantificar Ce, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Nd, Rb, Sc, Ta, Tb, y Th, las muestras se midieron 20000 segundos, después de 15 días de decaimiento.

Las mediciones se realizaron utilizando un detector de Ge (HP) marca CANBERRA GC 1518 de 15% de eficiencia relativa. Para la evaluación de los espectros se utilizó la versión 2.0 del programa Genie 2K y los cálculos de concentración se efectuaron utilizando software desarrollado en el laboratorio.

3 Resultados

En la tabla 1, se presenta el promedio de los resultados de 24 elementos reportados en base seca, por el laboratorio con la incertidumbre expandida. También se presentan los resultados asignados para cada elemento por la IAEA, los valores del z-score y la puntuación final alcanzada.

El criterio de evaluación considera el rendimiento del laboratorio como *satisfactorio* si $|z_{scrore}| \leq 2$; c*uestionable* para $2 < |z_{sccore}| < 3$, e *insatisfactorio* para $|z_{score}| \geq 3$

Se puede ver que los resultados reportados son considerados como satisfactorios, ya que cumplen con el criterio del z-score.

Además, los resultados reportados se evaluaron contra el criterio para la veracidad y precisión con la intención de asignarle al resultado, el estado de aceptable o no aceptable. El criterio utilizado para la aceptación fue:

$$|Valor_{OIEA} - Valor_{Lab}| \leq 2.58 * \sqrt{U^2_{OIEA} + U^2_{Lab}}$$

Este criterio permitió verificar la credibilidad de la incertidumbre del laboratorio.

Al resultado reportado para Ti se le ha asignado una puntuación final de advertencia (Warning), por estar fuera del criterio de veracidad mencionado. Esto debido a la baja estadística de conteo considerada para la evaluación del pico de ^{51}Ti.

Tabla 1. Resultados en mg/kg

Ele	Valor Lab	Valor IAEA	Z score	Puntuac final
Al_2O_3*	22.30±0.8	23.9±0.4	-0.67	A
CaO*	0.55±0.06	0.71±0.01	-1.13	A
Fe_2O_3*	2.70±0.10	2.7±0.1	0	A
K_2O*	2.20±0.08	2.3±0.2	-0.43	A
MgO*	0.68±0.07	0.70±0.12	-0.29	A
MnO*	0.023±0.001	0.026±0.001	-1.15	A
Na_2O*	0.42±0.02	0.44±0.02	-0.45	A
TiO_{2*}	0.77±0.05	0.95±0.04	-1.89	W
Ce	128.8±4.5	118±18	0.92	A
Co	6.48±0.24	6.6±1.1	-0.18	A
Cr	67.6±3.3	63.4±11.1	0.66	A
Cs	9.70±0.50	9.4±1.6	0.32	A
Dy	6.50±0.80	7.1±0.9	-0.85	A
Eu	1.35±0.09	1.4±0.2	0.57	A
La	64.4±2.2	68.8±5.4	-0.64	A
Nd	45.4±2.9	51.9±7.2	-1.25	A
Rb	111.0±8.0	113±18	-0.18	A
Sc	16.4±0.60	14.9±2.5	1.01	A
Sm	8.17±0.27	8.7±1.0	-0.61	A
Tb	1.05±0.12	1.1±0.2	-0.45	A
Th	23.9±0.8	24±4	-0.04	A
U	5.59±0.35	6.1±0.5	-0.84	A
V	101.0±9.0	107±6	-0.56	A
Yb	3.99±0.21	4.0±0.6	-0.02	A

Fuente: Reporte IAEA/AL/168
* Resultados en %
A = resultado aceptado
W = resultado advertencia

IAEA

Seibersdorf Laboratories

Certificate of Participation
in the IAEA Proficiency Test

Issued in Seibersdorf, on 7th December 2006, to:

MS. PATRICIA BEDREGAL SALAS

from

LABORATORIO DE QUIMICA / DGPDT
INSTITUTO PERUANO DE ENERGIA NUCLEAR
LIMA, SAN BORJA
PERU

for participation in the:

IAEA-CU-2006-06 Proficiency Test: Determination o Major, Minor ad Trace Elements in Ancient Chinese Ceramic

Organized by the International Atomic Energy Agency

April 2006 - December 2006

Gabriele Voigt
Director, NAAL

Abdulghani Shakhashiro
Reference Materials Group

Umberto Sansone
Head, Chemistry Unit

Figura 1. Certificado de participación.

La figura 1 muestra el certificado de participación en el ensayo de aptitud, otorgado al Laboratorio de Química del IPEN, permitiendo respaldar la evidencia del aseguramiento y control de la calidad y así cumplir con los requerimientos de la norma ISO/IEC 17025:2005 [4].

4 Conclusión

El rendimiento del laboratorio de química del IPEN, en el ensayo de aptitud IAEA-CU-2006-06 ha sido muy bueno por haberse cumplido con los criterios de evaluación, demostrándose que la técnica y el método aplicado para el análisis de material arqueológico, es el adecuado y los resultados obtenidos son confiables y de calidad analítica.

5 Bibliografía

[1] Glascock MD, Neff H. Neutron activation analysis and provenance research in archeology. Meas. Sci. Technol. 2003; 14: 1516-1526.

[2] Eurachem Guide. The fitness for purpose of analytical methods.

[3] International Atomic Energy Agency. Report on the IAEA-CU-2006-06. Proficiency test on the determination of mayor, minor and trace elements in ancient Chinese ceramic. IAEA/AL/168. Seibersdorf: Austria; Nov 2006.

[4] ISO/IEC 17025:2005 Guide. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories, ISO. Geneva: Switzerland.

[5] Biró KT. Non destructive research in archaeology. JRNC. 2005; 265(2): 235-240.

Avances en neutrografía con detectores plásticos

Marco Munive [a] mmunive@ipen.gob.pe, Oscar Baltuano [a] obaltuano@ipen.gob.pe, Ángel Revilla [b]

[a] Dirección General de Promoción y Desarrollo Tecnológico, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú
[b] Dirección General de Instalaciones, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

Resumen

La neutrografía es una técnica que permite la identificación de varios medios, usando la diferencia de transmisión de neutrones debido a la sección eficaz de captura neutrónica para diversos elementos, logrando una imagen. Esta propiedad no sólo depende de la sección eficaz sino del medio conversor de neutrones transmitidos en una señal registrable, la neutrografía común usa convertidores (Gd, Dy) logrando fotones de luz que luego activan una placa radiográfica. En el presente trabajo se busca un medio conversor con contenido de boro, usando una película delgada de ácido bórico, que contiene enriquecimiento de Boro-10 y el medio de registro un detector plástico de tipo LR 115.

1 Introducción

La neutrografía o radiografía con neutrones es una técnica de ensayo no destructivo similar a la radiografía común. En ésta técnica, en vez de emplear los rayos X o gamma, se emplea un haz de neutrones proveniente de un reactor nuclear que al incidir sobre un objeto, modificará el haz según la estructura interna del objeto. El haz modificado se hace repercutir sobre un chasis donde se encuentra una película radiográfica que transforma la radiación incidente en una imagen interna del objeto. Para este propósito se utiliza uno de los haces radiales del RP-10, pudiéndose analizar objetos de hasta 1 metro cúbico de volumen [1].

La neutrografía partiendo de la sección eficaz de captura neutrónica de neutrones para diversos elementos, logra una imagen, pero ello no sólo depende de la sección eficaz de absorción, sino del medio conversor de neutrones transmitido en una señal registrable. La neutrografía común usa convertidores de gadolinio o disprosio para convertir, a partir de los neutrones, fotones de luz que luego activan una placa radiográfica (Figura 1).

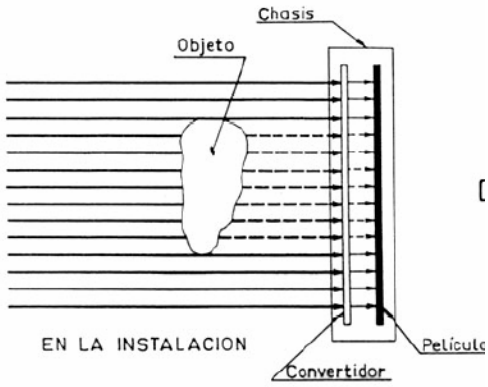


Figura 1. Esquema de neutrografía directa típica.

Las partes para obtener una imagen radiográfica con neutrones son: neutrones, objeto conversor, registro de imagen. En el presente trabajo se explica la posible utilización de películas delgadas con boro como medio conversor y a detectores plásticos (LR 115) como registros de imagen.

La incidencia de neutrones sobre el boro genera partícula alfa con la siguiente característica (figura 2) ecuación 1.

$$^{10}B + n \rightarrow {}^{7}Li + {}^{4}He + 2{,}31\ MeV + \gamma\ (478\ keV) \quad (1)$$

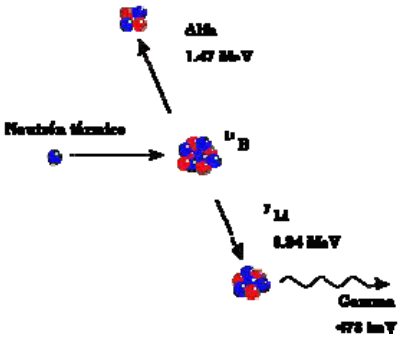


Figura 2. Interacción neutrónica en un átomo de boro.

Las partículas alfa al tener un camino libre medio corto son de difícil detección, para lograr registrarlo se puede usar detectores plásticos, como es el caso de los polímeros, que en presencia de la radiación alfa dejan una huella (Figura 3) la cual se denomina huella nuclear [2,3].

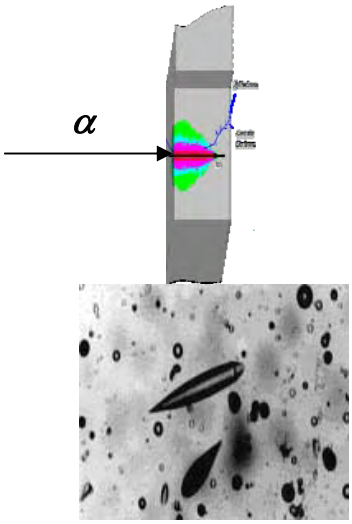


Figura 3. Arriba: camino libre en medio de una partícula alfa. Abajo: huellas alfa registradas por detectores de plástico.

2 Experimental

Para lograr tener una señal registrable y ser considerada como una neutrografía, se debe tener aparte del haz de neutrones, un medio conversor que en nuestro caso, es una película delgada de ácido bórico y un medio de registro que es un polietileno llamado LR 115 [4].

2.1 Obtención de una muestra emisora de alfa

Para obtener el medio conversor se utilizó el método de Spray Pirolisis, la cual logra películas delgadas bastantes finas se uso de ácido bórico 0.1 M (^{10}B enriquecido) logrado a una temperatura de 250 °C por una hora.

2.2 Proceso de irradiación

La película delgada y el detector plástico LR 115 se unen (Figura 4) y se irradia con neutrones por un tiempo de una hora, a una potencia térmica de 350 kW en la facilidad de irradiación No. 3 del reactor RP-10.

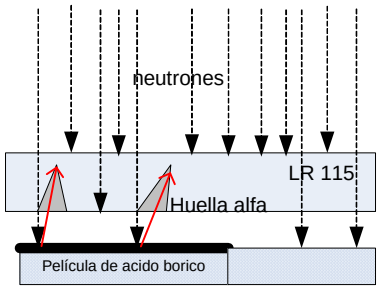


Figura 4. Esquema de ubicación de muestra borada y plástico detector frente al haz de neutrones.

2.3 Proceso de obtención de imagen o huellas nucleares

Se procedió hacer el ataque químico del plástico LR 115, en una solución NaOH a 4,6 M, a una temperatura de 50 °C, por un período de 160 minutos. Se registraron algunas fotos mediante un microscopio óptico marca Meiji con web cam Moticam 352 (Figura 5).

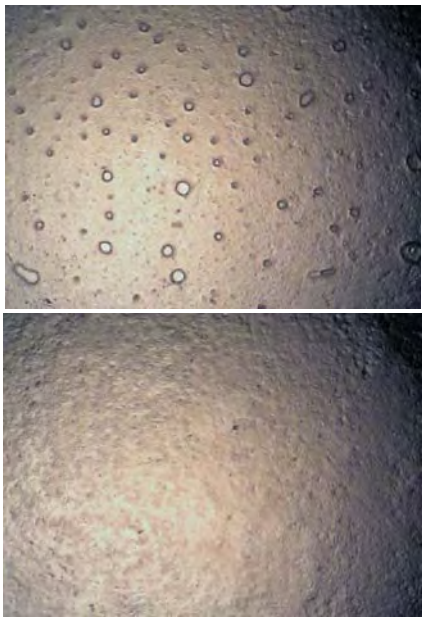


Figura 5. A: Huellas generadas en LR115 zona de película delgada, **B**: Fondo de la misma película o plástico.

2.4 Posibles aplicaciones

Algunas aplicaciones de la neutrografía, usando medios borados y un sistema de registro plástico o por huellas de nucleares, serían la identificación morfológica de microorganismos, la cuantificación y/o distribución de boro y litio en películas delgadas, etc. Con relación a la primera, se realizaron algunas experiencias teniendo como microorganismo a un cultivo de *E. Coli*, el cual fue puesto en un portamuestra y luego se le coloco ácido bórico diluido con enriquecimiento de boro 10 (0.1mg en 10ml) e irradiada y luego el plástico sometido al ataque químico en las misma condiciones detalladas líneas arriba, se logró obtener una silueta del microorganismo que se representa en la figura 6.

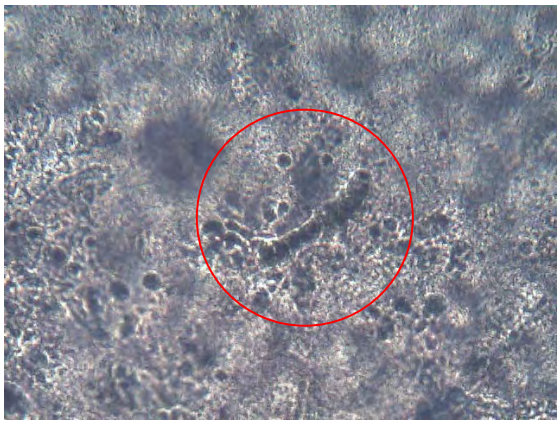


Figura 6. Silueta aparente de *E. Coli.*

3 Conclusiones y Comentarios

- Con las huellas logradas es posible tener ó aplicar esta técnica como un registro neutrográfico.
- El sistema conversor funciona como tal, pero dista mucho de la calidad resolutiva de un convertidor de Gd o Dy.
- La aplicación directa en microorganismos será objeto de estudio posterior.

4 Agradecimientos

Al Sr. Alex Jiménez por la obtención de la película delgada y a la bióloga Kety León por ceder la primera muestra biológica que se registro.

5 Referencias

[1]. Ravello Y. Caracterización y puesta a punto de la facilidad de neutrografía del Reactor Nuclear RP-10. [Tesis de grado]. Lima: Universidad Nacional de Ingeniería; 2001.

[2]. Procopio S. Nuclear tracks detector's with using a new calibration optical system for the measurement of Radon (222Rn). Arpa - Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente del Piemonte, via Jervis-30; Ivrea: Italy.

[3]. Ng CWY, Yip JPY, Ho D. Nikezic. Non-destructive measurement of active-layer thickness of LR 115 SSNTD, Radiation Measure, Elsevier, sep 2003.

[4]. Reinaldo Wacha, Verginia R. Crispim. Neutron radiography applied to the microorganisms Detection, Short communication Radiation Measure, Elsevier, October 1999.

II. Ciencia de los Materiales

Surface morphology engineering of metal-oxide films by chemical spray pyrolysis

Juan Rodríguez [a,b], José Solís [a,b], Mónica Gómez [b] and Walter Estrada [,a,b]

[a] Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, San Borja, Lima 41, Perú
[b] Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Tupac Amaru 210, Casilla 31-139, Lima, Perú

Abstract

Chemical Spray Pyrolysis Technique and a combination of sol-gel and spray pyrolysis techniques have been used in order to monitor the morphology of metal-oxide-based thin films to be used as functional materials. We can get from specular to rough-porous surfaces according to the physical-chemical conditions of the precursor / spraying solution. We have produced coatings of ZnO-based and NiO_x-based coatings from alcoholic and water solution. A single glass, ITO-precoated glass or alumina was used as the substrate. Porous materials of WO_3, $CuWO_{4-x}$ and SnO_2 have been produced spraying either inorganic or metal alkoxide gels over a hot substrate. Morphology of coatings were evaluated by either SEM or optical measurements.

1 Introduction

Thin film technology is nowadays a widespread technique for materials fabrication, and numerous materials have been prepared in the form of thin films because of their technical and scientific demands. The fabrication techniques are based on different physical-chemical principles, but generally speaking most procedures can be distinguished as either vacuum-based or chemical-based techniques. Owing to their simplicity and inexpensiveness, chemical techniques have been studied extensively for the preparation of thin films; especially because they facilitate the desing of materials at the molecular level.

The chemical spray pyrolysis technique (SPT) is one of the major techniques to deposit a wide variety of thin films. It can use a variety of atomization techniques such as ultrasonic nebulisation, spray hydrolysis, corona spray pyrolysis, electrostatic spray pyrolysis, etc. Patil has recently reviewed the versatility of the chemical SPT [1].

A novel SPT procedure was developed in our laboratory [2,3,4] to deposit metal oxides (NiO_x, WO_x, ZnO, SnO_2 [3,45]) for good quality coatings. It renders, good quality thin films because the spraying solution is produced as small droplets with uniform distribution. The geometry of the chamber balances the gravitational force in such a way that large droplets can not be transported by the carrier gas and are therefore returned to the spray chamber. This spray system has the following advantages: good size selectivity of the droplets, vorticity suppression of the spray gas in the spraying chamber and a reduced convection flow of the spraying gas in the deposition chamber.

The sol-gel process constitutes an important part of so-called “soft-chemistry”. This process has many technological applications, being useful in the production of materials in thin film form [6]. It has a low cost and is rather simple [7]: a network is progressively built through inorganic polymerization reactions at room or moderate temperature. Depending on the regularity of the macromolecular structure, crystalline or amorphous materials may be prepared.

Between the starting solution and the final solid, several intermediate steps occur during which sols or gels are formed, thus giving the name of the sol-gel process. First, a sol (a colloidal suspension of solid particles in a liquid) is obtained. As the polymerization reactions proceed, the particles grow and coalesce forming clusters continuously increasing in size; finally leading to a gel which is a solid-fluid system where each phase is embedded in each other in such a way that the pores of the solid (filled with solvent) are of colloidal dimensions.

Since the ceramic is formed by reactions between molecular precursors, the homogeneity of the material is perfect at the atomic scale. This makes the sol-gel technique,

for instance, very suitable for producing optical coatings. A common process for coatings is by dipping the substrate in the colloidal solution; however one of the major drawbacks of this method is to produce films of limited thickness.

According to the kind of application, a specular or porous thin film is pursued; SPT has proved to be a very versatile technique in order to control the morphology of the coating [3,4,14,21,22]. Specular coatings are required mainly for optical applications, such us selective surfaces, mirrors, electrochromic devices, etc. Controlling the precursor solution (type of solvent and pH) and keeping fixed optimal spraying conditions such us temperature, gas pressure, etc., surface roughness can be monitored, allowing us to obtain surfaces ranging from rough to specular. In this work we shall discuss the morphology of NiO_x and ZnO films.

Porous materials are of interest in a variety of devices such as electrochromic 'smart' windows [8,9], nanocrystalline solar cells [10], batteries [11], photocatalytic reactors [12], and gas sensors [13]. Porosity can be achieved in many ways; in thin films the standard procedure relies on atomistic deposition of species under conditions giving a low ad-atom mobility so that a fine-grained crystalline or amorphous structure is built up. In this work, we take an alternative route and employ soft chemistry. When SPT and sol-gel are properly combined the resulting spray-gel technique (SGT) can be very useful for large area applications, letting the films morphology be monitored by controlling the precursors and deposition conditions. The technique basically consists in producing an aerosol from a gel, which is them sprayed over a hot substrate, where the film will grow. In this work we shall discuss the morphology of tungsten-oxide and tin-oxide-based coatings using the (SGT).

2 Morphology and related optical properties of coatings obtained by SPT

A schematic representation of an improved spray system with an optical system for an in-situ measurement of the film thickness is shown in Figure 1.

The optical system also allows theb determination of the roughness of the films [14]. The morphology of the coatings was characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), the structure of the material by x-ray diffraction.

2.1 Pyrolytic zinc-oxide-based coatings

Zinc-oxide-based coatings are of much interest in science and technology due to their interesting potential applications [15-17], such as in thermoelectric and gas sensor devices, transparent electrodes, selective surfaces and piezo-electric devices. Using an improved system (see Fig. 1) we have grown undoped zinc oxide thin films and analyzed their growing characteristics, atomic composition, optical properties, photocatalitic response and morphology [18]. In this work the influence of spraying solution on morphology is analyzed.

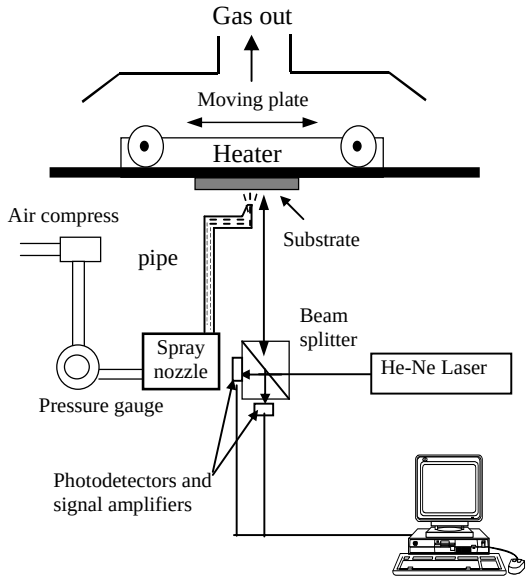


Figure 1. Spray system with an optical set-up for in-situ film thickness measurement.

Droplets of the spraying solution was obtained with a medical nebulizer and compressed air was used as gas carrier. In all experiments the gas carrier pressure was kept at 25 PSI during deposition. The fog of the spraying solution is to the hot substrate where the solvent evaporates taking place the pyrolytic reaction and the film starts to grow.

In order to ensure an homogeneous pyrolytic reaction on the hot substrate, the heater is moved back and forth perpendicularly to the spraying nozzle. An optical system was set up for in-situ thickness measurement during deposition; both a 632.8 nm wavelength laser beam and an array of optical sensors were used for this purpose, which also provided information on the profile of the growing film (see Fig.1).

The films were deposited onto a glass substrate pre-coated with SnO_2:F, which had a square resistance of 8 Ω. Zinc-oxide films were deposited at 350 °C and the pH of the spraying solution was keept constant at 5. The spraying was stopped when the thickness of the film reached the same number of interference fringes measured in-situ during deposition. Fig. 2 shows the in-situ normal reflectance as a function of time for different proportions of ethanol/water in the pyrolytic solution. For instance, for the ZnO film prepared at an ethanol/water ratio of 3/1, well defined interference fringes are observed to decrease in intensity as the film becomes thicker. Even more, as the amount of ethanol decreases in the precursor solution, the films become rougher as deduced of their interference fringes fast dimming; this trend is observed up to a ratio of ethanol to water of 0.2/1. For films prepared at a lower ethanol/water ratio the surface becomes smoother; then a well defined interference fringes are observed in the film prepared at a ethanol/water ratio of 0/1.

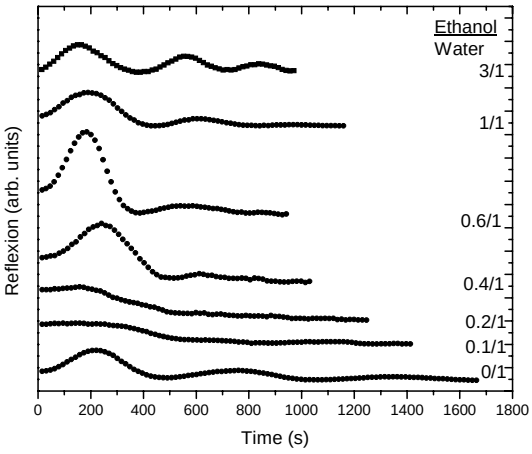


Figure 2. In-situ normal reflectance as a function of time for pyrolytic ZnO-based films. Each curve corresponds to the shown ethanol/water proportion in the precursor solution.

The SEM micrographs of the films surface for different ethanol/water ratios are shown in Fig. 3. At ratios of 0/1 and 3/1 the films morphology consists of uniform conglomerates, having a more rounded-shape in the first case. As the ethanol/water ratio increases from 0.1/1 to 0.2/1 and to 0.4/1, the conglomerates become less uniforms and for ratios higher than 0.4/1 the surface gradually becomes smoother again. This behavior is confirmed by measuring the diffuse transmittance, T_D, at a 550 nm wavelength for ZnO-based films obtained at different proportions of ethanol/water (see Fig.4). Films obtained at ratios of 0.1/1, 0.2/1 and 0.4/1 show optical diffusing surfaces, while films obtained with either pure water or pure ethanol show specular surfaces.

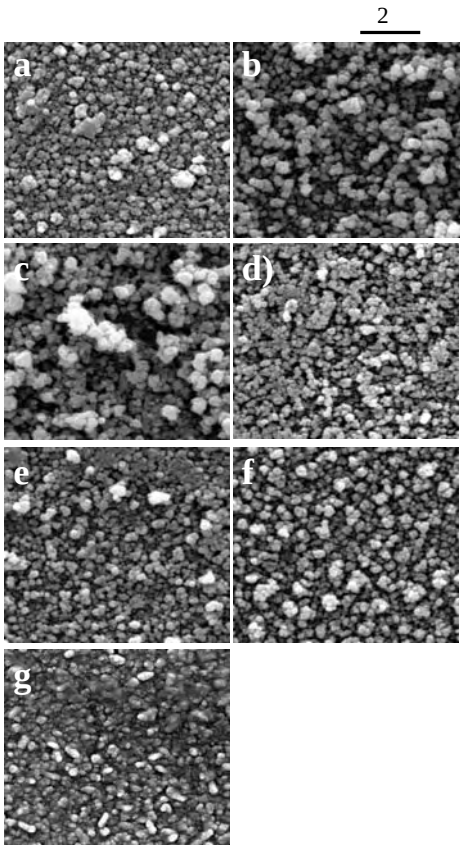


Figure 3. Morphology of ZnO-based films obtained from pyrolytic solutions at different etanol/water proportions: (a) 0/1, (b) 0.1/1, (c) 0.2/1, (d) 0.4/1, (e) 0.6/1, (f) 1/1, and (g) 3/1.

2.2 Pyrolytic Nickel-oxide-based coatings

Nickel-oxide-based coatings have been largely studied for many kind of applications, like gas sensors, batteries, fuel cells, electrochromism, etc. They are particularly promising as electrochromic materials possessing anodic coloration [20]. Electrochromic materials are characterized by a reversible and persistent change of the optical properties under the action of an applied electric field. An electrochromic device is a multilayer system which basically comprises the electrochromic film, the counter electrode and the ionic

conductor. Optical modulation is associated with electrochemical insertion and extraction of ions to and from the electrochromic coating. Many techniques have been used to get a nickel-oxide thin film and most of them are based on vacuum processes. However, spray pyrolysis is also a good alternative for growing electrochromic-nickel-oxide-based coatings [2,21].

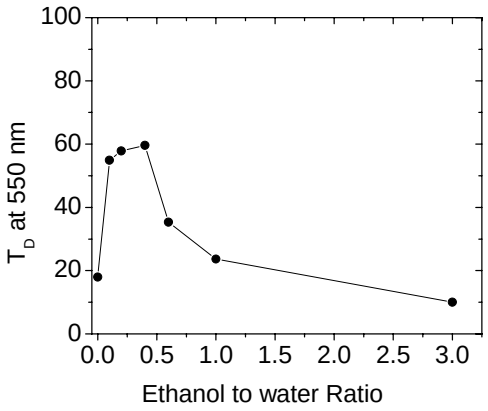


Figure 4. Diffuse transmittance, T_D, of ZnO-films obtained with different ethanol/water proportion in the spraying solution.

In this work we analyze the influence of the spraying solution in the electrochromism of NiO_x-based coatings which in turn depends on the morphology of the film.

Smooth nickel-oxide-based coatings with specular optical properties were produced in two ways: (a) using an alcoholic solution (ethanol) of $Ni(NO_3)_26H_2O$ at 0.25 M, and (b) using aqueous solutions of the mixture $Ni(NO_3)_2.6H_2O/Co(NO_3)_2{\cdot}6H2O$ at 90/10M ratio. Those solutions were sprayed on to substrates at 300 °C during 30 minutes giving rise to coatings with 0,5-1 μm thickness. Electrochromism was studied by cyclic voltammetry using a potentiostat connected to a three electrodes cell, where a platinum foil and a saturated calomel electrode were used as counter and reference electrode, respectively. Aqueous solution of 0.1 M KOH was used as electrolyte for cation insertion/extraction. In-situ optical transmittance measurements together with electrochemical measurements were carried out using a He-Ne laser beam (λ = 632.8 nm). The transmittance measurements correspond to the cell + electrolyte + film system in which 100% transmittance corresponds to the cell + electrolyte system.

2.2.1 Films obtained from alcoholic solutions

The growth rate for coatings obtained from alcoholic solutions increases with increasing solution concentration; since the limiting dissolution of the salt was aroud 0.3 M, so we opted to use 0.25 M.

Figure 5 displays the cyclic voltammetric curve in 0.1M KOH electrolyte (bottom) and the in-situ associated transmittance measurements (top) for a nickel oxide. The cyclic voltammetry took place at a scan rate of 10 mV/s of the voltammogram shows the positive sweep direction, a rather extended anodic current followed by an anodic peak at around 0.6 V, whereas the negative sweep direction shows a cathodic peak at around 0.1V followed by a cathodic current region. From the in-situ transmittance measurements, it can be seen that during charge insertion (anodic reaction in the film) the transmittance of the coating decreases. Transmittance varies from 90% (bleached state) to 30% (colored state). Figure 6 shows the ex-situ spectral transmittance measurements in the visible range for the bleached and colored states. The transmittance for the bleached state reaches a maximum of about 93% at λ = 540 nm; at this wavelength the transmittance for the colored state is just 40%. This high optical transmittance in the bleached state is related to the smoothness of the film surface.

2.2.2 Films obtained from aqueous solutions

The NiO_x films were obtained spraying a 0.1 M aqueous solution of nickel nitrate on the hot substrate. X-ray diffraction analysis shows that coatings from aither aqueous or alcoholic solutions produce the same structure [21]. From the in-situ measurements (see Fig. 7) one can deduce a similar electrochemical behavior for films obtained from alcoholic and water spraying solutions, even the optical contrast (transmittance variation between bleached and colored states) is noticeable for both of them. However, on the bleached state the optical transmittance of films obtained from aqueous spraying solution is only about 50%. This is ascribed to the rough surface of the pyrolytic films obtained from aqueous solution [3], which scatter the incident light.

Pyrolytic-nickel-oxide-based coatings obtained from aqueous solution can be dramatically improved in their optical transmittance at bleached state by adding in the spraying solution a small amount of cobalt nitrate [21]. Fig. 8 shows the ex-situ optical transmittance

for bleached and colored states obtained from a pyrolytic solution mixing $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ and $Co(NO_3)_2$·6H2O at 10 % (molar) of cobalt nitrate. The improvement on the optical transmittance in this case is ascribed to the smoothness of the surface films [21] wherein the specular transmittance predominates.

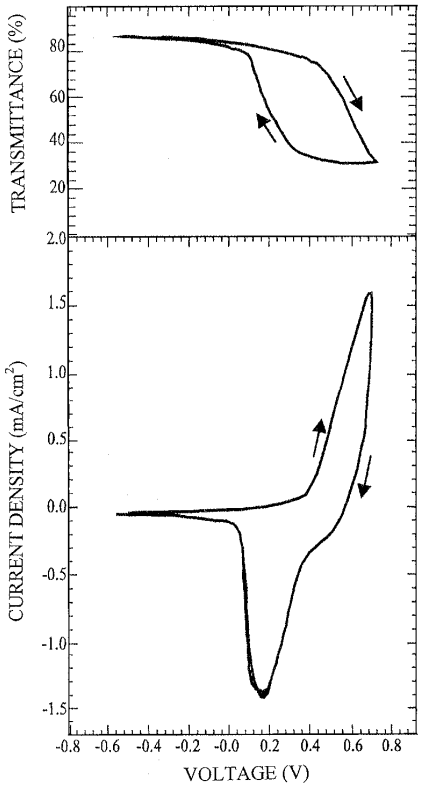


Figure 5. Cyclic voltammetric curve for a NiO_x film obtained from an alcoholic solution (bottom) and the in-situ transmittance at λ = 632.8 nm (top). The scan rate was 10 mV/s and the electrolyte was aqueous 0.1 M KOH.

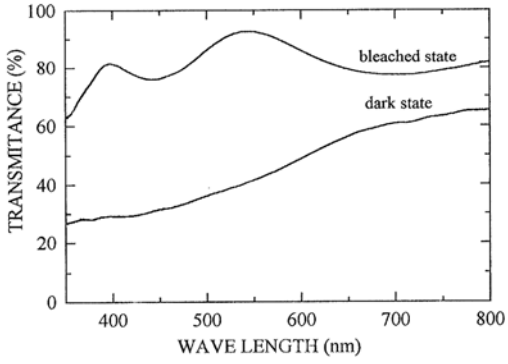


Figure 6. Optical transmittance for the bleached and colored state for the nickel oxide prepared by spray pyrolysis.

3 Morphology and related optical-electrical properties of coatings obtained by SGT

Porous materials are of interest in a variety of devices requiring a large interface between a solid and either a liquid or gas medium. Interesting applications are related to gas sensors. Semiconductor gas sensors use changes in the electrical conductance of a polycrystalline sensing ceramic to detect gas components in air. Grain contacts as well as the grain size in the oxide semiconductor microstructure, constitute key features for the transducer function [23,24]. In this work, we report highly porous WO_3, $CuWO_4$ and SnO_2 coatings as gas sensing materials produced by SGT.

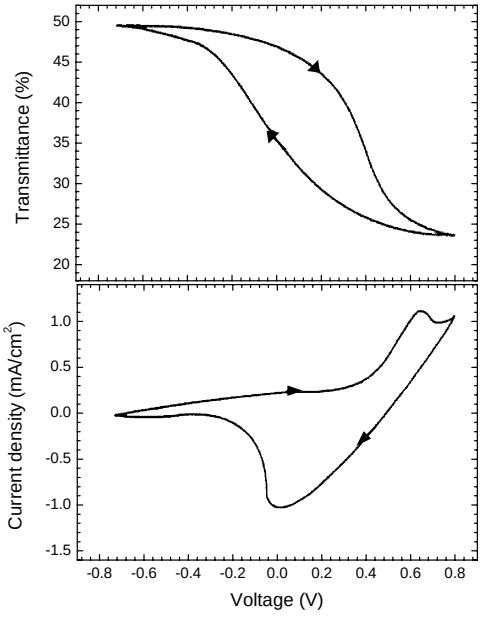


Figure 7. Cyclic voltametric curve (bottom) and associated transmittance at 632.8 nm (top) for a pyrolytic nickel-oxide-based coating obtained from an aqueous solution of nickel nitrate. Electrolyte: 0.1 M KOH. Scan rate: 10 mV/s.

Mixed WO_3 and $CuWO_4$ films were prepared from a gel via acidification of 0.1 M sodium tungstate aqueous solution through a proton exchange resin. Different quantities of an aqueous solution of copper sulphate were added to the polytungsten sol to obtain a solution with a molar ratio of Cu/W from 0 to 100 %; full detail can be found in an earlier work by Damian et al. [25]. These solutions

were sprayed on to alumina substrates at 220 ºC for 45 min.

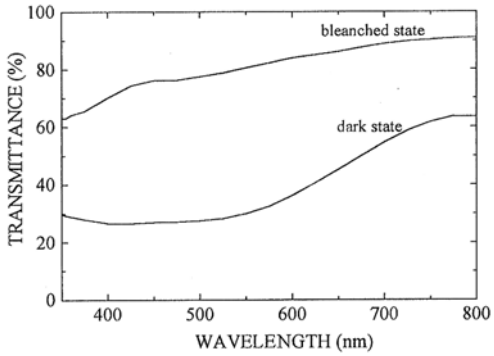


Figure 8. Optical transmittance for the bleached and colored state of the nickel-cobalt oxide film prepared by spray pyrolysis.

Nanocrystalline SnO_2 films were obtained from sols derived from either a metal alkoxide (*ter*-$C_5H_{11}O)_4Sn$ or an inorganic ($SnCl_4$ $5H_2O$) precursor stabilized with an ammonia aqueous solution. These obtained sols were sprayed on to glass and alumina substrates at 130 ºC for 60 min. The alumina substrates were provided with 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 butanol and ethanol vapor concentrations. The films were connected in series with both a known resistor and a 5V source. The conductance of the films was obtained by measuring the voltage drops across the resistor. Gas-sensing properties of the films were studied at 400 °C.

3.1 WO_3 and $CuWO_{4-x}$ films

The as-deposited WO_3 film was amorphous [25]. After annealing it at a temperature higher than 300 °C, the film crystallized into the monoclinic WO_3 phase. The mixed WO_3-$CuWO_4$ films have similar behavior; the annealed forms have WO_3 as well as $CuWO_4$ phases. Fig. 9a depicts the morphology of an WO_3 film after annealing it for 3 h at 600 ºC; the film was made from a solution with Cu/W molar ratio of 7%. The film´s surface shows a rough topography consisting of interconnected rings and agglomerated grains. Indeed, this rough surface topography is characteristic of WO_3 films made of solutions with Cu/W molar ratio of less than 10%. The surface topography becomes smoother for WO_3 films made from solutions with Cu/W molar ratio higher than 10% : the higher the ratio, the smoother the surface becomes.

Fig. 9b shows the typical morphology of a CuWO{4-x} film obtained from a solution with a Cu/W molar ratio of 7%[[Has this film already been annealed?]]. The plot in Fig. 9c displays the results of a detailed study on the gas sensitivity to 5 ppm of ethanol and butanol in air of annealed CuWO{4-x}films made from solutions with Cu/W molar ratios ranging from 0 to 100%. Clearly, films made from solutions with a 10% Cu/W-molar-ratio show the highest sensitivity to butanol, while those made from solutions with a 7% Cu/W-molar do so for ethanol. A detailed account of these is given elsewhere [25]

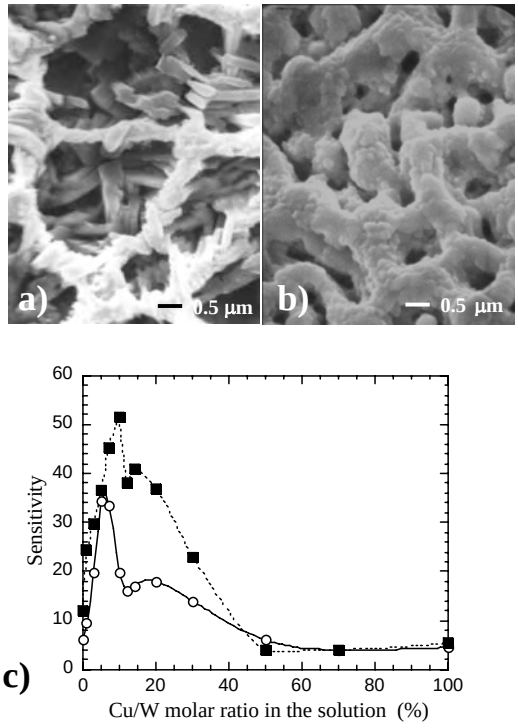


Figure 9. SEM micrograph for (a) WO_3 and (b) $CuWO_{4-x}$ films obtained from a solution with the Cu/W molar ratio of 7%, and (c) the gas sensitivity vs molar ratio Cu/W from the solution used to obtain the films and being exposed to 5 ppm of ethanol (○) and butanol (■) in air. The operating temperature is 400 ºC.

3.2 Nanocrystalline SnO_2 films

The as-deposited SnO_2 films from inorganic and metal alkoxide precursors were either

amorphous or with very small grain sizes. After annealing at a temperature of 400 °C, the samples crystallize in to SnO_2 with mean grain sizes of around 20 nm. The morphology of SnO_2 films obtained from $SnCl_4$ $5H_2O$ and $(C_5H_{11}O)_4Sn$ precursors and annealed at 500°C for 2 h are shown in Fig. 10a and Fig. 10b, respectively. The surface of the film obtained from an inorganic precursor is smooth, whereas the surface of the film obtained from a metal alkoxide is very rough, predominantly composed of interconnected rings.

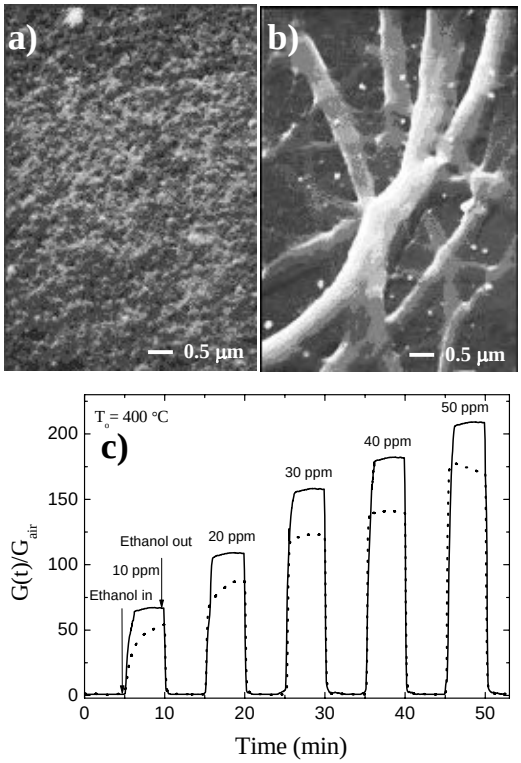


Figure 10. SEM micrographs for a nanocrystalline SnO_2 obtained from (a) an inorganic and (b) metal alkoxide precursors, and (c) their conductance response ($G(t)/G_{air}$) vs. time, to different ethanol concentrations in air. The dotted and solid line correspond for films obtained from an inorganic and metal alkoxide, respectively.

Different degrees of porosity of SnO_2 thin films were obtained using alkoxide and inorganic precursors. These annealed films were used for gas-sensing experiments. Fig. 10c shows their conductance response to different concentrations of ethanol in air. It was found that the gas sensing properties of the highly porous film obtained from metal alkoxide is more stable and has shorter response and recover time than the compact film.

4 Conclusions

The chemical spray pyrolysis technique (SPT) offers an attractive way to prepare a wide variety of thin films materials for different kind of applications. The quality and properties of these thin film materials depend largely on the preparation conditions of particular importance for functional materialsis the film´s morphology, which with the SPT can be varied from specular to rough surfaces according to the spraying solution conditions. In this work we have shown the influence of water alcohol spraying solutions on the morphology of the resulting films; this characterization allow the monitoring of the films´surface morphology.

Combining the SPT with the sol-gel technique (SGT) gives the possibility to produce,under appropriate conditions very rough and highly diffuse film. under appropriate conditions. This combined technique offers new possibilities for the fabrication of highly porous films of WO_3, $CuWO_{4-x}$ and SnO_2. The gas sensing properties of these films are excellent because of the large interface contact they present to any gas medium.

5 Acknowledgements

This work has been financially supported by the International Program for Physical Science of Uppsala University (IPPS), the Instituto de Investigación of Universidad Nacional de Ingenieria, and CONCYTEC (Peruvian Research Council).

6 References

[1] Patil PS. Mater Chem Phys. 1999; 59: 185.

Miki-Yoshida M., Andrade E. Thin Solid Films. 1993; 224:87.

[2] Arakaki J, Reyes R, Horn M, Estrada W. Solar Energy Mater. Solar Cells. 1995; 37:33.

[3] Paraguay F, Estrada W, Acosta D, Andrade E, Miki-Yoshida M. Thin Solid Films. 1999; 350: 192.

[4] Acosta D, Zironi E, Montoya E, Estrada W. Thin Solid Films. 1996; 288:1.

[5] Brinker CJ, Scherer G. Sol-Gel Science. N.Y.: Academic; 1990.

[6] Hench LL, West JK. Chem. Rev. 1990; 90:33.

[7] Granqvist CG. Handbook of Inorganic Electrochromic Materials. Amsterdam: Elsevier; 1995.

[8] Granqvist CG. Solar Energy Mater. Solar Cells. 2000; 60:201.

[9] O'Regan B, Grätzel M. Nature. 1991; 353:737.

[10] Yagi Y, Hibino M, Kubo T. J. Electrochem. Soc. 1997; 144:4208.

[11] Fujishima A, Hasimoto K, T. Watanabe. In: Donald A, Kitamura Y, Tamaki N, eds. TiO_2 Photocatalysis, Fundamentals and Applications. Tokyo:BKC; 1999.

[12] Gómez M, Rodriguez D, Estrada W. Información Tecnológica. 1997;8(3).

[13] Cómina G, Rodriguez J, Solís JL, Estrada W. Thin Solid Films. 2004 (submitted).

[14] Ambia MG, Islam MN, Obaidul M, Hakim J. Mater. Sci. 1992; 27:5169.

[16] Roth AP, Williams DF. J. Appl. Phys.1981; 52:6685.

[17] Jin ZC, Hamberg I, Granqvist CG, J. Appl. Phys. 1988 ;64 :5117.

[18] Quintana M, Ricra E, Rodriguez J, Estrada W. Catalysis Today. 2002 ;76:141.

[19] International Center for Diffraction Data. Joint Commitee on Powder Diffraction Standars. Powder Diffraction File. Swarthmore: PA, 1988, card 36-1451.

[20] Azens A, Kullman L, Vaivars G, Nordborg H, Granqvist CG. Solid State Ionics. 1998; 113:449.

[21] Gomez M, Medina A, Estrada W. Solar Energy Mater & Solar Cells. 2000;64:297.

[22] Medina A, Solís JL, Rodriguez J, Estrada W. Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 1995; 37: 33.

[23] Madou MJ, Morrison SR., Chemical Sensing with Solid State Devices. Academic: San Diego; 1973.

[24] Yamazoe N. Sensors and Actuators. 2003; B7:7.

[25] Damian MA, Rodriguez Y, Solis JL, Estrada W. Thin Solid Films. 2003;444: 104.

Infrared Absorption in Li-intercalated Tungsten Oxide

Anna-Lena Larsson [a], José Solis [b] jsolis@ipen.gob.pe, Gunnar Niklasson [a]

[a]Department of Engineering Sciences, The Ångström Laboratory, Uppsala University
P.O. Box 534, SE-75121 Uppsala, Sweden
[b]Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Peru

Resumen

Películas delgadas amorfas y policristalinas de óxido de tungsteno fueron obtenidos por `sputtering` dc reactivo y películas nanocristalinas por evaporación avanzada. Los recubrimientos fueron sometidos a la intercalación de iones de Li antes de medir la reflectancia infrarroja. Para recubrimientos cristalinos la reflectancia en la región de 10-30 μm se incrementa después de la intercalación, indicando un incremento de la contribución de los electrones libres. Por otro lado, todos los recubrimientos muestran un incremento de la absorción para longitudes de onda menores que 10 μm cuando son intercaladas. La emitancia térmica puede variarse desde 0.5 hasta 0.7-0.75 por intercalación en recubrimientos con espesores mayores que 1 μm. La absorción e interferencia contribuyen al contraste de la emitancia.

Abstract

Thin films of amorphous and polycrystalline tungsten oxide, were produced by reactive dc magnetron sputtering and nanocrystalline films were deposited by advanced gas evaporation. The films were submitted to electrochemical intercalation of Li ions before infrared reflectance measurements were carried out. For crystalline films the reflectance in the wavelength region 10-30 μm increases upon intercalation, indicating an increasing free electron contribution. On the other hand, all the films display an increased absorption at wavelengths less than 10 μm when intercalated. The thermal emittance could be varied from about 0.5 to 0.7-0.75 by intercalation in films with thicknesses in excess of 1 μm. Both absorption and interference contribute to the emittance contrast.

1 Introduction

Electrochromic tungsten trioxide can be used for various applications, such as smart windows [1], rear-view mirrors [2,3], and gas sensors [4]. There is also an interest for tungsten trioxide as a coating with variable thermal emittance in order to achieve temperature control on spacecraft [5-8]. This is the intended application for the films investigated in this paper. Recently a number of innovative multilayer electrochromic variable emittance devices have been reported [8-11]. Polymer based devices [10] have appeared as the leading alternative to tungsten oxide based devices.

Li ions and charge-balancing electrons can be inserted into and extracted from a thin film of tungsten trioxide [1] by electrochemical techniques [12]. When the ions are intercalated (inserted) the films become absorbing and exhibit a blue colour. It is the change in the valence of the W atoms that gives rise to the optical modulation. Another way to obtain coloured films is to prepare them under conditions leading to oxygen deficiency, although, these films do not always exhibit complete bleaching [13]. In the infrared wavelength range some optical absorption modulation occurs as well. In addition, in variable emittance devices with multilayer configuration interference effects can be used to advantage for achieving a high infrared contrast [11].

In this paper we investigate the emittance modulation that can be obtained in single layers of tungsten oxide. The specific objective of this paper is to compare the infrared properties thin films of amorphous and polycrystalline WO_3 prepared by sputtering [14] and nanocrystalline WO_3 prepared by advanced gas evaporation [15]. An appreciable emittance variation upon intercalation requires film thicknesses in excess of 1 μm [16]. The crystallinity of the sputtered films can be increased by an elevated substrate temperature during deposition. The films produced in this way

are denoted “crystalline” and can exhibit upon intercalation a free-electron like reflectance modulation. The notation amorphous is used for films sputtered onto unheated substrates, which do not show any peaks in x-ray diffraction (XRD) measurements. The optical modulation of these films, when intercalated, is commonly described by theories of polaron absorption [18,19]. The films produced by the advanced gas evaporation technique consist of crystalline spherical nanoparticles. Diffraction peaks from the nanocrystalline films can be detected with XRD, but grain sizes are much smaller than for the sputtered crystalline films.

2 Experimental

Amorphous and crystalline tungsten trioxide films were deposited by reactive dc magnetron sputtering from a 5 cm diameter W (99.95%) target in an atmosphere of Ar (99.998%) and O_2 (99.998%), using a Balzers UTT 400 system. The power was 275 W, and the O_2/Ar flow ratio was 0.47. The sputter pressure was 30 mTorr and the background pressure was 10^{-4} mTorr. The substrate temperature was about 60 °C to 100 °C for the amorphous films and 350 °C for the crystalline ones. The substrate was glass covered with indium tin oxide (ITO), having a resistance/square of 15 Ω. Some samples subjected to X-ray diffraction measurements were deposited directly on glass substrates.
Nanocrystalline WO_3 films were deposited, using an Ultra Fine Particle Equipment, ULVAC Ltd., Japan. The substrate was glass covered with ITO with a resistance/square of 15 Ω. The surface of tungsten pellets (99.95%) was oxidized in 13 mbar synthetic air, in the evaporation chamber. Upon heating, the oxide sublimates into a vapour which condenses during cooling by the synthetic air, and small particles are formed. A small fraction of the particles are collected, and due to a pressure difference they are transported in a transfer pipe from the evaporation chamber into the deposition chamber. There the particles are deposited onto the substrate and a very porous film is grown. More information about the evaporation system and process can be found in Ref. [20].

The film thickness was measured in a Tencor AlphaStep instrument over a step formed by masking part of the substrate during deposition. Films with a number of thicknesses have been produced, but in this paper we focus on rather thick films in the range of 1 to 3 μm. The films were characterized by Rutherford Back-scattering Spectrometry (using alpha particles of energy 2 MeV backscattered at an angle of 166.1°) and Elastic Recoil Detection Analysis (using iodine ions of energy 21 MeV recoiled at an angle of 45°) in order to obtain the number of atoms per unit area. The density of the films were computed from the RBS and ERDA results together with film thicknesses and were found to be 5.60 g/cm^3, 6.44 g/cm^3 and 1.8 g/cm^3 for the amorphous, crystalline and nanocrystalline films, respectively. The as-deposited (asd) films were submitted to XRD using a Siemens D5000 diffractometer, with a CuKα cathode.

All films were intercalated in a liquid electrolyte consisting of 1 M $LiClO_4$ in propylene carbonate. The intercalation was carried out in an argon environment inside a glovebox, with controlled humidity of less than 4 ppm. A standard three-electrode set-up was used, together with an ECO Chemie Autolab potentiostat. The sample was used as the working electrode, while Li foils were used as counter and reference electrodes. All films were pre-cycled within the reversible intercalation range until they exhibited a stable electrochemical response. The optical measurements were done ex-situ, i.e. the intercalated samples were taken out of the glovebox and washed in ethanol before the measurements. This resulted in an average loss of inserted charge of 15 %, which was observed by comparing with the charge extracted from the films after each optical measurement. From the measured extracted charge, together with the film densities given above, the intercalation level, x (=Li/W ratio), was calculated. Specular reflectance spectra were taken at near normal incidence in a Perkin-Elmer 983 spectrophotometer in the wavelength range 2 to 50 μm. In the double beam configuration, gold mirrors were used as references for the sputtered films, and aluminium mirrors for the advanced gas evaporated film.

3 Results and Discussion

Figure 1 shows X-ray diffraction spectra for amorphous, crystalline and nanocrystalline tungsten oxide films. Amorphous films were obtained by sputtering at substrate temperatures below 200 ^{o}C. They show only a very broad hump, which can be attributed to the glass substrate. Polycrystalline films were obtained when the substrate temperature was above 300 ^{o}C. They exhibit a distinct diffraction pattern which indicates a monoclinic structure. The diffraction spectrum of the nanocrystalline films shows broader peaks and the structural determination is more difficult. Best agreement was found with the tetragonal structure, as shown by Solis et al. [20]. The grain size for the sputtered crystalline films was ~30 nm, as calculated from Scherrer's expression [21] and that for the nanocrystalline films was ~6 nm [20].

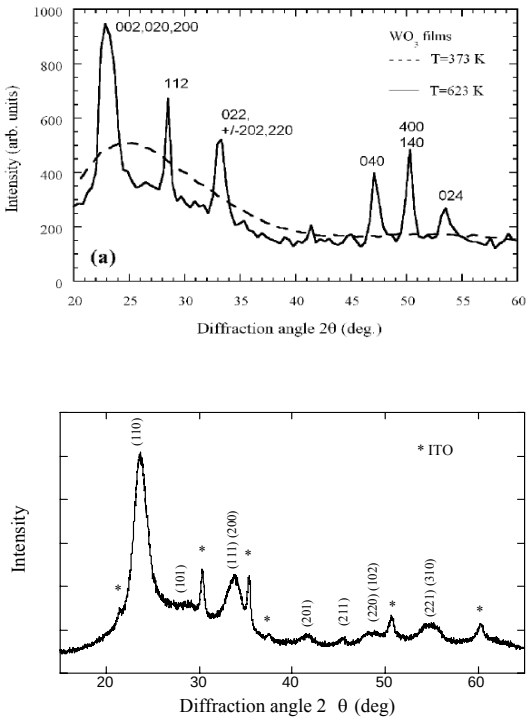


Figure 1. (a) X-ray diffraction spectra for amorphous and crystalline tungsten oxide films. The films were deposited by sputtering onto glass at the shown substrate temperatures. The indexed peaks are those of the monoclinic structure of WO_3. (b) X-ray diffraction spectrum for a nanocrystalline film deposited on indium-tin oxide (ITO) coated glass. The stars indicate peaks due to the ITO. The remaining peaks are indexed according to the tetragonal structure of WO_3.

The reflectance spectra, in the wavelength range from 2 to 50 μm, for a 1.45 μm thick sputtered amorphous film at different intercalation levels, can be seen in Fig 2a,b. The spectra show an oscillatory character due to interference effects. The TO phonon absorption (Reststrahlen band) is visible at about 15-20 μm. The oscillations shift towards longer wavelengths with increasing x, indicating that the refractive index increases with x. There also seems to be an increased absorption as x increases, as seen by the lowered reflectance level in the mid-infrared region and the damping of the interference oscillations [22]. An absorption band due to O-H-stretching modes can be seen at 3 μm in the unintercalated film, as well as a dip at 6 μm that arises from H-O-H vibrations. It has a narrower shape than the former one, and becomes smoothed out for x ≈ 0.17.

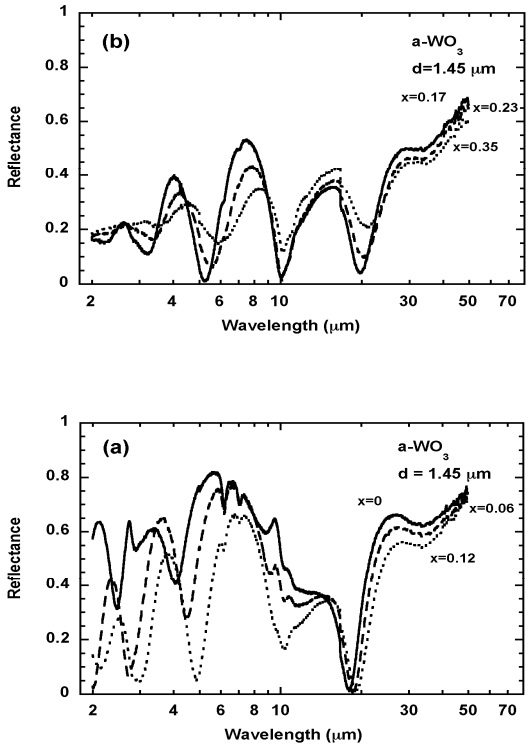


Figure 2. Reflectance as a function of wavelength for amorphous sputtered WO_3 at different intercalation levels, x, (a) x=0 (full line), x=0.06 (dashed), x=0.12 (dotted) and (b) x=0.17 (full line), x=0.23 (dashed), x=0.35 (dotted). The film thickness was 1.45 μm.

Fig. 3a,b shows reflectance spectra in the wavelength range 2 to 50 μm, for

nanocrystalline films produced by advanced gas evaporation. The figure shows spectra for the fully intercalated and deintercalated state. The interference oscillations are more damped than in fig. 2. Again we see absorption peaks at 3 and 6 μm as discussed above, and their strength also decreases upon intercalation. The absorption at 10-25 μm is due to the Reststrahlen band of tungsten oxide.

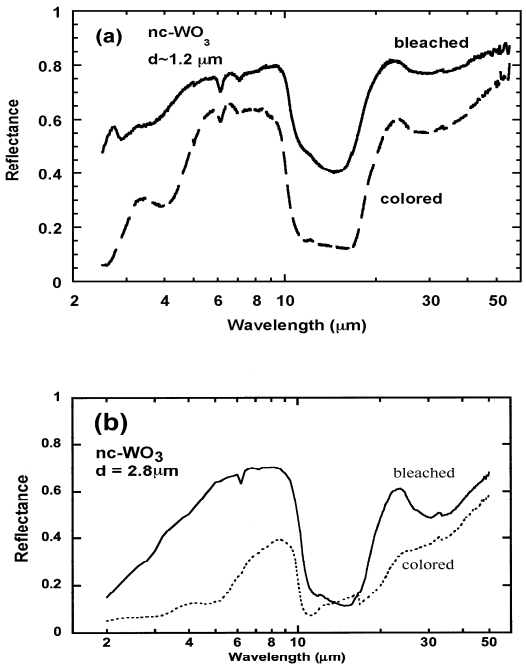


Figure 3. Reflectance for nanocrystalline WO_3 produced by advanced gas deposition, for the deintercalated (bleached, x=0) and intercalated (colored, x=0.36) states. The film thicknesses were about (a) 1.2 μm and (b) 2.8 μm

The reflectance of a crystalline tungsten oxide film at different intercalation levels is shown in Fig. 4a,b. Interference effects are prominent for low values of x. For $x \geq 0.14$ the reflectance of the crystalline film increases and gradually becomes more featureless. Interference effects and phonon absorption are being washed out. This is a clear indication of free-electron like behaviour, i.e. electrons are now inserted into extended states in the conduction band.

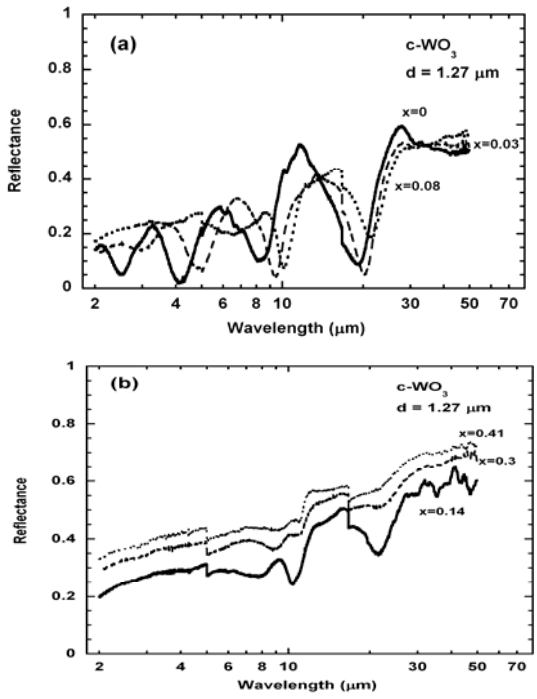


Figure 4. Reflectance as a function of wavelength for a crystalline sputtered WO_3 film at different intercalation levels, x, (a) x=0 (full line), x=0.03 (dashed), x=0.08 (dotted) and (b) x=0.14 (full line), x=0.3 (dashed), x=0.41 (dotted).

We now discuss the contributions to the variation of the infrared response upon intercalation. The Reststrahlen band centered at 15-20 μm is prominent in all the spectra, but its shape varies considerably. The shape is probably influenced both by interference effects and variations of the microstructure of the films. For the crystalline films at high intercalation levels (fig. 4b), the Reststrahlen band is almost not seen, because of the increased free electron contribution. The measured spectra also exhibit considerable changes in the wavelength region below 10 μm. In order to distinguish interference effects from absorption in this region, we have estimated the optical constants from the envelopes of the interference fringes, using the method of Kushev *et al.* [23]. Because of the few visible fringes, making an evaluation of the wavelength dependence uncertain, we carried out the evaluation for a single wavelength of about 5 μm. It was shown that the absorption coefficient, α, always increased with the intercalation level, x, demonstrating the importance of absorption modulation in this region. The amorphous films were the

least absorbing with α=1.2 10^5 m^{-1} for x=0, and increasing to 4.4 10^5 m^{-1} for x=0.12 and 1.3 10^6 m^{-1} for x=0.35. The crystalline films exhibited a higher absorption coefficient: α=1.1 10^6 m^{-1} for x=0 and 1.8 10^6 m^{-1} for x=0.14. In this latter case no evaluations were possible for higher x-values. The absorption coefficient for the nanocrystalline films is more uncertain, but in the intercalated state, it seems to be of the same order of magnitude as for the crystalline ones. The increasing mid-infrared absorption is most probably a consequence of the pronounced near infrared (NIR) absorption in intercalated films [18,20,24]. In the wavelength range between 2 μm and 10 μm, we are observing the low energy tail of the NIR absorption peak.

The thermal emittance was calculated from:

$$e = \frac{\int_{2\,\mu m}^{50\,\mu m} d\lambda (1 - R_\lambda) B_{T,\lambda}}{\int_{2\,\mu m}^{50\,\mu m} d\lambda B_{T,\lambda}} \quad , \quad (1)$$

where the integrals are over the wavelength λ, R is the measured reflectance as a function of wavelength, and B is the wavelength and temperature dependent blackbody radiation [25]. It should be noted that our computed emittance values are approximate, since we only measured the specular reflectance at near-normal incidence. The computed emittance as a function of x is shown in Fig 5.

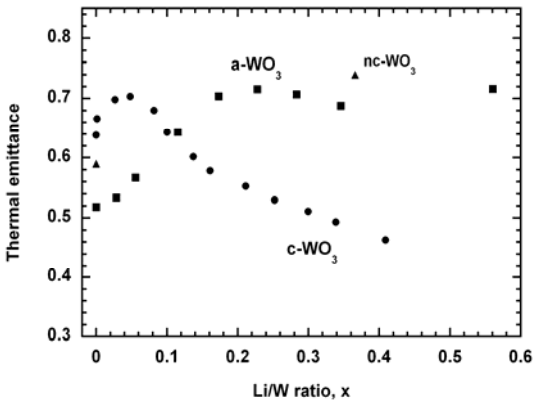


Figure 5. Emittance for crystalline (dots), amorphous (squares) and nanocrystalline (d=2.8 μm, triangles) WO_3 films, as a function of intercalation level (Li/W ratio), x.

It is seen that the emittance of the amorphous films increases with Li/W ratio. For the crystalline films, the emittance first increases up to x=0.05 and then decreases again, because of the increased reflectance at high x. The emittance modulation range for the sputtered amorphous and crystalline films is 0.52 to 0.72, and 0.70 to 0.49, respectively. For comparison, the corresponding emittance ranges for the nanocrystalline films in fig. 3a and 3b are 0.35 and 0.6 and 0.59 and 0.74, respectively. It can be seen that they exhibit a higher emittance in the intercalated state, with values similar to the amorphous films. However, for practical applications problems with substrate adherence and mechanical stability of these porous nanocrystalline films have to be overcome.

4 Conclusions

Thin films of amorphous and crystalline WO_3 were produced by reactive dc magnetron sputtering. Nanocrystalline WO_3 was produced by advanced gas deposition. The infrared specular reflectance was measured ex-situ at different stages of intercalation of Li into the films. The film microstructure exhibits a profound influence on the infrared-optical properties. The emittance of the amorphous and nanocrystalline films increases upon intercalation; hence they are more infrared absorbing when intercalated with Li. The crystalline films show the same trend at low intercalation levels, but for x>0.05 the emittance exhibits a pronounced decrease. This is seen as an increased reflectance, probably due to free-electron absorption from the inserted electrons. The tungsten oxide films exhibit a considerable emittance variation, and could be of interest in applications.

5 Acknowledgements

This work was financially supported by the Swedish National Space Board (SNSB) through the AME graduate program at Uppsala University, Sweden, and by the Swedish Research Council, the Swedish Foundation for Strategic Environmental Research (MISTRA) and the Swedish National Energy Administration. We are grateful to Göran Possnert and Alenka Razpet

for assistance with RBS and ERDA measurements.

6 References

[1] Granqvist CG. Handbook of Inorganic Electrochromic Materials. Amsterdam: Elsevier; 1995.

[2] Baucke FGK. Proceedings of the NATO Advanced Study Institute. Vol. C05, Marthinus Nijhoff, Dordrecht; 1985. p. 506.

[3] Shun-Hsiang H, Kuei-Hung C, Wen-Wei S. Light-responsive control device of electrochromic rearview mirror system. US Patent US2003122059; 2003.

[4] Madou MJ, Morrison SR. Chemical Sensing with Solid State Devices. San Diego: Academic; 1989.

[5] Hutchins MG, Ageorges P, Butt NS, Topping AJ. Energy. 1998; 15: 165.

[6] Hale JS, Woollam JA. Thin Solid Films. 1999; 339: 174.

[7] Bessiere A, Beluze L, Morcrette M, Lucas V, Viana B, Badot JC. Chem. Mater. 2003; 15: 2577.

[8] Franke EB, Trimble CL, Hale JS, Schubert M, Woollam JA. J. Appl. Phys. 2000; 88: 5777.

[9] Bessiere A, Marcel C, Morcrette M, Tarascon JM, Lucas V, Viana B, Baffier N. J. Appl. Phys. 2002; 91: 1589.

[10] Chandrasekhar P, Zay BJ, Birur GC, Rawal S, Pierson EA, Kauder L, Swanson T. Adv. Funct. Mater. 2002; 12: 95.

[11] Larsson AL, Niklasson GA. Mater. Lett. 2004; 58: 2517.

[12] Bard JB, Faulkner LR. Electrochemical Methods. New York: Wiley; 1980.

[13] Georg A, Graf W, Wittwer V. Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 1998; 51: 353.

[14] Wasa K, Hayakawa S. Handbook of Sputter Depostiton. Park Ridge: Noyes; 1992.

[15] Hayashi C. Ultra-fine Particles. Westwood: Noyes; 1997.

[16] Larsson AL, Niklasson GA, Stenmark L. Proc. SPIE 4102. (2000) 69.

[17] Cogan SF, Plante TD, Parker MA, Rauh RD. J. Appl. Phys. 1986; 60: 2735.

[18] Berggren L, Azens A, Niklasson GA. J. Appl. Phys. 2001; 90: 1860.

[19] Calvani P. Riv. Nuovo Cimento 24. 2001; 1.

[20] Solis JL, Hoel A, Lantto V, Granqvist CG. J. Appl. Phys. 2001; 89: 2727.

[21] Cullity BD. Elements of X-ray Diffraction. Reading, MA: Addison-Wesley; 1956.

[22] Swanepoel R, Afr S. Tydskr. Fis. 12. 148; 1989.

[23] Kushev DB, Zheleva NN, Gyulmezov MI, Koparanova MH. Infrared Phys. 1993; 34: 163.

[24] Larsson AL, Sernelius B, Niklasson GA. Solid State Ionics. 2003; 165: 35.

[25] Wolfe WL, Zissis GJ. (Eds.). The Infrared Handbook. Office of Naval Research, Washington, DC, 1985.

Efectos del tiempo de peptización en la síntesis sol-gel de nanohilos de TiO_2, su caracterización óptica, electrónica y microestructural

Vilca Tirado[a] vilca_tc@yahoo.es, Alcides López[a,b] alopez@ipen.gob.pe,
Juan Rodríguez[a,b] jrodriguez@ipen.gob.pe

[a] Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima, Perú
[b] Universidad Nacional de Ingeniería, P.O. Box 31-139, Av. Túpac Amaru 210, Lima, Perú

Resumen

Se han sintetizado nanoparticulas de TiO_2 en forma de hilos a partir de Isopropoxido de titanio por sol-gel usando $HClO_4$ como catalizador y temperatura de hidrólisis de 75 °C. Con el tiempo los nanohilos obtenidos tuvieron de 5 a 40 nm de diámetro y de 80 a 1000 nm de longitud. La espectrofotometría (UV-Vis) muestra un máximo de absorbancia común a 300 nm disminuyendo a mayores longitudes de onda y con el incremento del tiempo, el ancho de banda de energía prohibida está entre 3.20 y 3.42 eV mayor a los valores usuales debido al confinamiento cuántico con tendencia a disminuir con el tiempo. El análisis morfológico obtenido por microscopía electrónica de transmisión muestra de forma notable que la mayor velocidad de cambio de crecimiento se produce alrededor de las 15 horas de peptización. El análisis por FTIR muestra que al cabo de 6 horas de peptizacion ocurre un desplazamiento de la banda centrada a 970 cm^{-1} hacia menores frecuencias, resultado originado por la aparición del sub-oxido Ti_9O_{17}. El análisis cristalográfico por difracción de rayos-X y de electrones presentan la anatasa y mezcla anatasa-rutilo dependiendo del tiempo.

Palabras clave: Nanoestructuras, Nanohilos, Sol-gel, TiO_2, Mic. Electrónica de transmisión.

1 Introducción

En años recientes, las estructuras nanocristalinas de dióxido de titanio han sido estudiadas como fotocatalizadores [1], celdas fotovoltaicas [2], sensores de gas [3]. Dispositivos electrocrómicos [4,5], superficies antibacterianas, superficies con auto limpieza, etc. En estas, se ha visto que sus propiedades opto electrónicas y foto catalíticas dependen fuertemente de la fase cristalina, del tamaño y forma del grano principalmente [6]. Existen diferentes formas de preparación, crecimiento espontáneo, evaporación (o disolución)-condensación crecimiento en fases vapor-liquido-sólido, crecimiento en solución-liquido-sólido, recristalización inducida por esfuerzos, síntesis basados en moldes, electro deposición, deposición electroforética, etc.

De ellas el proceso sol-gel es uno de los más versátiles y accesibles, el proceso sol-gel, llamado también síntesis de química húmeda, que consiste básicamente en la formación de redes tridimensionales inorgánicas por medio de reacciones químicas en la solución y a bajas temperaturas [7,8]. A este nivel las interacciones son dominadas por fuerzas electrostáticas [9], produciendo además reacciones de hidrólisis y condensación simultáneamente, en el paso inicial de la hidrólisis, un grupo alkóxido (OR) es substituido por un grupo hidroxilo (OH) a través de la substitución nucleofilica de la reacción con agua (reacción 1). El grupo oxidrilo en el centro del metal es aún más reactivo que el alkóxido y puede originar una amplia gama de productos como:
a) Alkoxido metálico y una molécula de

$$M(OR)_4 + H_2O \rightarrow HO - M(OR)_3 + ROH \quad .....(1)$$

$$M(OR)_4 + nH_2O \rightarrow (HO)_n - M(OR)_{n-4} + nROH \quad .....(2)$$

$$M(OR)_4 + 4H_2O \rightarrow M(HO)_4 + 4ROH \quad .....(3)$$

$$(RO)_3MOH + ROM(OR)_3 \rightarrow (RO)_3M - O - M(OR)_3 + ROH \quad ..... (4)$$

$$(RO)_3MOH + HOM(OH)_3 \rightarrow (RO)_3M - O - M(OR)_3 + H_2O \quad .....(5)$$

b) Metales compuestos que pueden sufrir hidrólisis hasta que substituyen a todos los grupos alkoxidos por hidroxilos (reacciones 2 y 3).
c) Los grupos hidroxilo pueden experimentar una reacción de condensación con los grupos alkoxido de un segundo alkoxido metálico (reacción 4) y producir un enlace M-O-M y una molécula del alcohol (ROH).
d). Finalmente, los grupos hidroxilo pueden experimentar una reacción de condensación con otro grupo hidroxilo para producir un enlace M-O-M y una molécula de agua (reacción 5).

La condensación forma "clusters" de óxidos metálicos e hidróxidos a menudo unidos con grupos orgánicos originados por una hidrólisis incompleta. El tamaño y la forma de la partícula pueden ser variados cambiando los catalizadores y el tiempo de envejecimiento [10].

En el presente trabajo se reporta la síntesis y caracterización de nanoparticulas de TiO_2 en forma de hilos a partir de Isopropoxido de titanio por sol-gel usando $HClO_4$ como catalizador.

2 Técnicas experimentales

2.1 Medidas Fisicoquímicas
El proceso de centrifugado se llevó a cabo con un equipo IEC Clinical, a 750 rev/s por una hora. *El pH* de los coloides fueron medidos usando un equipo Sartorius profesional Meter PP-20. *La trasmitancía óptica* de las soluciones coloidales se midió usando un espectrómetro UV-visible en el rango de 400 a 800 nm. *La Espectrofotometría Infrarroja por Transformada de Fourier* (FTIR) se midió usando un espectrofotómetro FTIR–8300 Shimadzu, las muestras fueron analizadas entre 500 y 4000 cm^{-1} usando reflectancia difusa. *La caracterización morfológica y microestructural* se llevó a cabo por Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) haciendo uso de un microscopio electrónico de barrido transmisión Philips STEM-400 en los modos de *imagen* y *difracción de electrones* operando a 80 kV y una longitud de cámara de 908 mm. *La difracción de rayos-X* (DRX) se hizo usando un difractómetro Rigaku modelo Miniflex con radiación K_α del Cu a 30kV/15mA con un barrido (2θ) de 20 a 60° y pasos de 0.04°.

2.2 Preparación de la solución coloidal
La solución coloidal se preparó a partir de $HClO_4$ con concentración de 0.25 mol/L, luego se agregó por goteo 25 ml de $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ (TIP) durante 1 hora con agitación simultánea. Al momento de mezclar el precursor presenta una pequeña dispersión en el rango visible, pero a medida que aumenta el tiempo de peptización se observa un color azulado.

Las concentraciones molares de $[H_2O]/[TIP]$ y $[HClO_4]/[TIP]$ fueron 97.5 M y 0.59 M respectivamente, la hidrólisis en baño de agua fría fue a 25 °C por 2h. La toma de muestras se inicia cuando la temperatura de la solución coloidal llega a 75 °C (en casi 1 hora); cuando se usa el $HClO_4$ como catalizador no se ve el color blanco observado al usarse ácido nítrico; lo que indica que la peptización se inicia inmediatamente, se separaron muestras a 0, 1, 3, 6, 20, 30 y 54 horas, los parámetros de cada muestra se indican en la tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de las soluciones coloidales con [TIP]: 0. 48 mol/l y pH inicial = 0.60

Muestra Serie A	***pH de peptización***	***Temp (°C)***	***T (h)***
A1	0.55	75	0
A2	0.65	75	1
A3	0.45	75	3
A4	0.30	75	6
A5	0.29	75	20
A6	0.29	75	30
A7	0.27	75	54

Todas las soluciones coloidales permanecen estables durante varias semanas.

3 Resultados y discusión

3.1 Espectroscopía UV-Visible

Para medir el espectro UV-visible se procedió a centrifugar las soluciones coloidales a 750 rev/min, esta muestra fue diluida en agua destilada y colocada en una celda de cuarzo de un centímetro de espesor para su análisis, como muestra de referencia se usó agua destilada, el pH después de la dilución fue ~6. Para medir la concentración se procedió a establecer una curva de

calibración y las concentraciones resultantes fueron de aproximadamente 200 ppm para todos los casos, los espectros de cada muestra se muestran superpuestos en la figura 1, como se puede observar, para diferentes tiempos de peptización los espectros no muestran mayor diferencia con respecto a la banda de máxima absorbancia (300-305 nm).

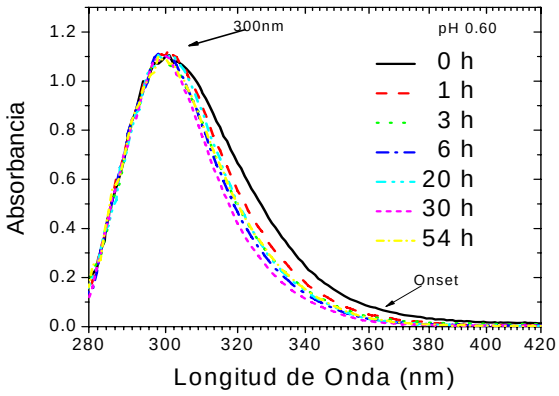


Figura 1. Espectro UV-Visible para las diferentes soluciones coloidales con pH inicial de 0.60 y peptizadas a diferentes tiempos.

3.2 Espectrofotometría Infrarroja Por Transformada De Fourier (FTIR)

Las soluciones coloidales a diferentes concentraciones y a diferentes tiempos fueron depositadas sobre un substrato conductor de oxido de estaño dopado con fluor formándose una película de color blanco, estas fueron deshidratadas a 65 ^{o}C por 1 hora en atmósfera de aire. En la figura 2 podemos apreciar que la banda comprendida entre 770 y 1130 cm^{-1} son características de la formación de los enlaces O-Ti-O [11], también se observa un pico débil a 1510 cm^{-1} correspondiente al enlace C-O tipo streching presente en los grupos orgánicos del alcoxido de titanio (-OC_3H_7). El pico a 1650 cm^{-1} es característicos de los enlaces O-H de las moléculas de agua adsorbidas, en el rango de 1850 a 3600 cm^{-1} se hace difícil de discernir los picos, sin embargo se identifica el doble enlace O=C=O tipo Streching del C_2O presentes en la atmósfera.

Se observa una marcada diferencia con respecto a la banda de O-Ti-O, la muestra que

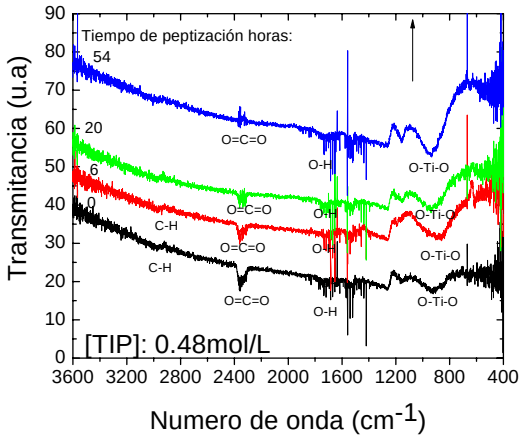


Figura 2. Espectros FTIR del TiO_2 a 1, 6, 20 y 54 horas de peptización depositados sobre substrato conductor y deshidratados a 65° para una concentración de 0.48 mol/L

tiene mayor tiempo de peptización revela una banda mas pronunciada con respecto a la de menor tiempo; para 6 horas se aprecia un desplazamiento del pico del enlace O-Ti-O a menores frecuencias (alrededor de 940 cm^{-1}).

3.3 Cálculo del ancho de Banda Prohibida (Band-Gap)

Para hallar el ancho de banda de energía prohibida se procedió a hallar la concentración de las diversas muestras obteniéndose valores de 200 ppm. Usando la ecuación para el coeficiente de absorción de acuerdo a la Teoría de Mie [12] se tiene:

$$\alpha = \frac{2.303\rho x 1000A}{lcM} \quad \text{..... (6)}$$

Donde ρ : Es la densidad; 3.9 g/cm^3

A: Representa la absorbancia óptica.

l: Longitud de la celda = 1cm;

c : Concentración (M).

Peso molecular = *79.9 g/mol*

Para calcular el ancho de banda de la energía prohibida, con el modelo de transiciones indirectas [13], se usa la ecuación:

$$ah\nu = \mathbf{A}(h\nu - E_g)^2 \quad \text{.....(7)}$$

Donde **A** es una constante dependiente del material. h: Constante de Planck y ν: Frecuencia. La variación de $(\alpha h\nu)^2$ con respecto a la energía ($h\nu$) se puede apreciar en la figura 3.

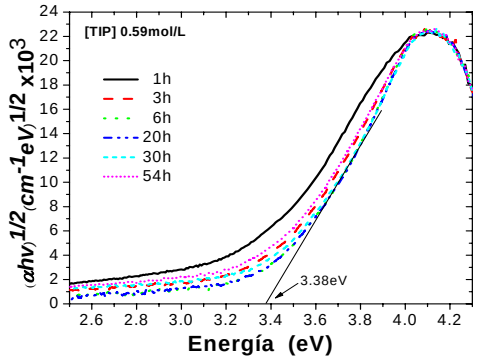


Figura 3. Variación de $(\alpha h\nu)^2$ con respecto a la energía $(h\nu)$ para diferentes tiempos de peptización.

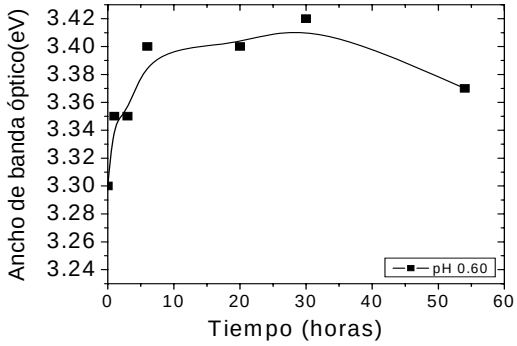


Figura 4. Variación de la energía de la banda prohibida para partículas con diferentes tiempos de peptización y pH inicial 0.6.

En la figura 4 apreciamos los cambios que experimentan las energías de la banda prohibida al evolucionar con el tiempo de pettización, se observa que todas las muestras tienen un aumento significativo del ancho de la energía de la banda prohibida, podría ser debido al confinamiento cuántico de las nanopartículas de TiO_2, adicionalmente la modificación estructural durante el envejecimiento, podria ser la causante de la variación del ancho de banda óptico

Tabla 2. Ancho de banda de la energía prohibida para las diferentes muestras pH_{inic} 0.60

Muestra Serie 1	*E_g (eV)*	*Tiempo (horas)*
A1	3.30	0
A2	3.35	1
A3	3.35	3
A4	3.40	6
A5	3.40	20
A6	3.42	30
A7	3.37	54

3.4 Caracterización morfológica y microestructural

3.4.1 Preparación de la muestra para la caracterización

Para la caracterización por Microscopía Electrónica de transmisión (TEM), se diluye una gota del precipitado en 20 ml de agua destilada, y una gota de esta solución es depositada sobre una membrana de parlodion sujeta a una rejilla de cobre, dejándose evaporar a temperatura ambiente por varias horas.

Para la caracterización por Difracción de Rayos-X (XRD), La solución transparente se separa usando una pipeta y el precipitado es depositado sobre un substrato de vidrio para luego dejarse secar a temperatura ambiente.

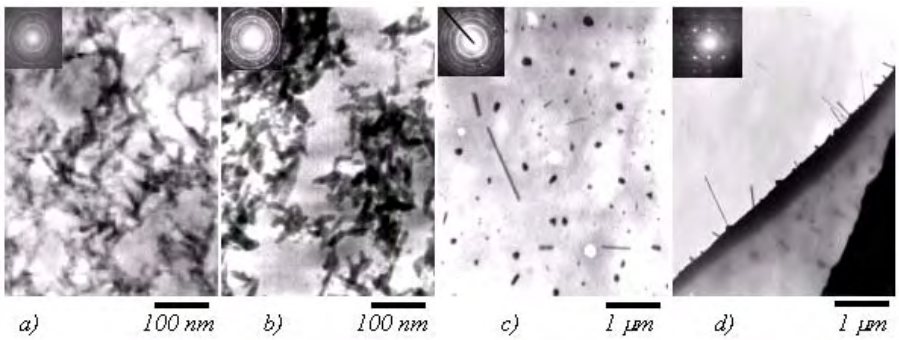


Figura 5. Micrografías MET que muestran la morfología del TiO_2 con su respectivo patrón de difracción de electrones obtenidos. a) 2; b) 6; c) 20 y d) 30 horas de peptización respectivamente.

Para hallar el porcentaje de fases hacemos uso de la ecuación

$$X_A=[1+1.26(I_R/I_A)]^{-1} \quad .....(8)$$

Donde I_A e I_R representan la intensidad de los picos para la anatasa y rutilo respectivamente.
X_A representa la fracción de anatasa.

Para hallar el tamaño de grano se usó la formula de Scherrer:

$$L=0.89\lambda/\beta\cos\theta \quad .....(9)$$

con λ=1.5418 Å.

La figura 6 presenta los patrones de difracción de rayos–X de las muestras con 0, 6 y 20 horas de peptización, como se observa, a 0 horas la muestra se nota bastante amorfa y solo aparecen escasos indicios de la fase anatasa, con un cuasi pico de difracción a 25°, después de 6 horas se aprecian picos correspondiente a la fase anatasa con un tamaño de grano de 20 nm y un pico alrededor de 24º correspondiente al suboxido Ti_8O_{17} con indices (007).

Tabla 3. Datos experimentales de las distancias interplanares obtenidas por Dif. De Electrones comparadas con las distancias de la International Centre for Diffraction Data JCPDS-1997.

2 horas		***6 horas***	
d (Å)	Fases	**d (Å)**	Fases
3.79	Ti_7O_{13}	3.18	*R*
2.90	*B*	2.91	*B*
2.56	*R*	2.52	*R*
1.98	*R*	2.16	*R*
1.73	*A, B*	1.99	*B*

20 horas		***30 horas***	
d (Å)	Fases	**d (Å)**	Fases
4.30	Ti_6O_{11}	3.51	*A*
2.93	*B*	2.37	*A, B*
2.57	*R*	1.92	*A*
2.34	*A*	1.47	*A*
2.07	*R*	1.38	*A B*

A. Anatasa, R: Rutilo, B: Broquita

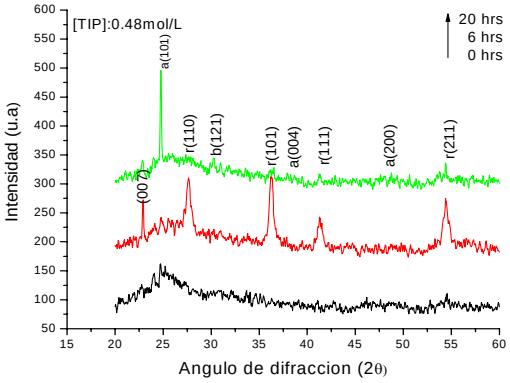


Figura 6. Serie de patrones de difracción de Rayos-X de las muestras sometidas a diferentes tiempos de peptización.

3.4.2 Efecto de la concentración y la temperatura de hidrólisis

Después de 20 horas la fase predominante es el rutilo con 70 % aproximadamente con un tamaño de grano de 10 nm, aparece con un ángulo 2θ de 27.3° y con índices de Miller (110) también está presente un pico de difracción a 24° con índices (007) correspondiente al suboxido Ti_9O_{17}.

Como se puede observar, el tiempo de petizacion tiene un efecto importante sobre la morfologia de las partículas, tambien sobre las fases cristalinas y el ancho de la banda de energia prohibida. A menudo, para lograr un crecimiento anisotropico de las partículas se recurren a solventes orgánicos (llamados surfactantes) tales como acetilacetona (acac), acido oleico y otros, pero tambien se puede controlar la forma de estas con el tiempo y el tipo de anion usado; al parecer este no solamente tiene el efecto de ser un catalizador sino ademas ejercer influencia sobre el crecimiento producido por la adsorcion sobre la partículas en general, muchos parámetros tales como temperatura, tiempo, crecimiento cinético vs termodinámico y un selectivo proceso de adhesion de moleculas (surfactantes) se usan para lograr un crecimiento anisotropico de los nanocristales [14,15], como se puede observar en las imagenes por TEM en la figura 5. Las nanopartículas adquieren longitudes pronunciadas con respecto a su ancho a medida que evolucionan con el tiempo de peptizacion, se observa que a 2 doras, estas tienen formas alargadas de 5 nm de diametro y 80 nm de longitud, el patrón de

difraccion muestra distancias interplanares correpondicntes a la anatasa, pero despues de 6 horas no se observa un aumento longitudinal ni diametral, las distancias interplanares de estas corresponden a la fase anatasa y broquita; despues de 20 horas, ademas de nanohilos de tamaños variados (con logitudes promedio de 800 nm y diametro de 40 nm) algunos de estos no son muy perceptibles aquí y aparecen otras formas geometricas (triangulares, obalados) pero predominando las estructuras unidimencionales y rectas, pero despues de 30 horas se observan nanohilos de 40 nm de diametro y 800 nm de longitud en promedio identicas a los obtenidos a 20 horas, las distancias interplanares halladas coresponden a la fase anatasa. La figura 7 no muestra comola relacion longitud/diámetro de los nonohilos van en aumento a mediada que transcurre el tiempo, la velocidad de cambio de hace may alta alrededor de las 15 horas y a partir de las 20 horas dicha relacion tiende a estabilizarse.

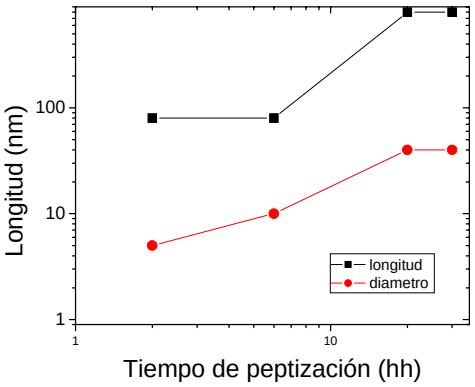


Figura 7. Evolución de la relación longitud/diámetro de los nanohilos en funcion del tiempo de peptización.

Tabla 4. Tamaño de grano, partículas, fases cristalinas y porcentajes tomadas por TEM y XRD en función del incremento del tiempo.

Tiem (h)	*Diám (nm) XRD*	*Diám Partic. (nm) TEM*	*Fases XRD y TEM*	*Anatasa (%) XRD*
0	10	-	Rutilo suboxido	30%
2	-	5	Anatasa	-
6	20	10	Anatasa	100%
20	25	30	Anatasa	100%
30	-	35	Anatasa	-

4 Conclusiones

El tiempo de petizacion tiene un efecto importante sobre los propiedades ópticas de los materiales sintetizados, ya que al incremetarse, la absorvancia optica se reduce, probablmente debido al crecimiento de las particulas que causan mayor dispersion. Por FTIR se observa una marcada diferencia con respecto a la banda del enlace O-Ti-O, la muestra que tiene mayor tiempo de peptización revela una banda mas pronunciada con respecto a la de menor tiempo; para 6 horas se aprecia un desplazamiento del pico del enlace O-Ti-O a menores frecuencias (alrededor de 940 cm^{-1}) este cambio podría estar influenciado por la presencia del sub-oxido Ti_9O_{17} que se observa con la DRX. En el análisis por DRX se observan cambios tanto en la cristalinidad, el cambio de fases y el tamaño de los granos en concordancia con la caracterización por difracción de electrones como morfológico de resolución nanométrica.

Las propiedades electronicas observadas en la variacion de la energia del ancho de banda óptica están de acuerdo a lo esperado, los valores altos de estas energias, comparados con los valores reportados en la literatura cientifica se deben en gran parte al confinamiento cuántico producido por los tamaños nanométricos de los granos, esta variación mostrada en la figura 4, señala además un valor menor de dicha energía en una fase temprana de peptización, lo cual

puede deberse tanto a la amorficidad del material como a las fases de los sub-oxidos del TiO_2, entre 6 y 20 horas muestra una energía máxima y estable, para luego ir decayendo lentamente, hecho que puede explicarse por el crecimiento del grano, esta tendencia es la esperada porque al crecer el grano el material tiende a comportarse como partícula grande donde la energía es menor.

La evolución morfológica es notable, observándose que la mayor velocidad de cambio se produce alrededor de las 15 horas (figura 7). Este resultado tiene relevancia porque se han logrado sintetizar nanohilos de TiO_2 a diferentes fases y a bajas temperaturas, usualmente no reportadas en la literatura científica.

5 Agradecimientos

Al Dr. Julio Santiago, a la Lic. Kety León, a los Ings. Mario Mendoza y Javier Gago del IPEN, al Mg. Hugo Alarcón, a los Licenciados Germán Cómina y Clemente Luyo de la Fac. de Ciencias de la UNI, al Lic. Jim Flores de la Fac. de Ciencias de la UNMSM.

6 Referencias

[1] Christensen PA, Curtis TP, Egerton TA, Kosa SAM, Tinlin JR. Appl. Catal. B. 2003; 41: 371.

[2] O'Regan B, Gratzel M. Nature. 1991; 353: 737.

[3] Gouma Pi, Mills MJ, Sandhage KH. J. Am. Ceram. Soc. 2000; 83: 1007.

[4] Bach U, Corr D, Lupo D, Pichot F, Ryan M. Adv. Mater. 2002; 14: 845.

[5] Muhammed N. Tahir, Patrick Theato, Patrick Oberle, Gannadij Melnyk, SimonFaiss, Ute Kolb, et.al. Langmuir. 2006; 22(12): 5209-5212.

[6] B. Fei, Zhaoxiang, Jhon H Xin, IEE Zhang and Geoffry Paang. Nanotechnology. 2006; 17: 1927-1931.

[7] Graham TJ. Chem. Soc. 1864; 17: 318.

[8] Roy R. J. Am. Ceram. Soc. 1969; 52: 344.

[9] Brinker J, Scherer GW. The physics and chemistry of sol-gel processing, Sol-Gel Science. New York: Academic Press; 1990. Chap. 1.

[10] Brinker CJ, Sherrer GW. To sol-gel Scince: the physics and Chemistry of sol-gel processing. San Diego: Academic Press; 1990. Chap. 3.

[11] Shanon RD, Pask JA. J. Am. Ceram. Soc. 1986; 48: 391.

[12] Cassagneau T, Fendler JH, Mallouk TE. Langmuir. 2000; 16: 241-246.

[13] Kormann C, Bahnemann DW, Hoffman MR. J. Phys. Chem. 1988; 92: 5196.

[14] Sang-Min Lee, Sung-Nam Chao, Cheon J. Adv. Matewr. 2003; 15(5).

[15] Joo J, Soon Gu Kwon, Taekyung Yu, Cho M, Lee J, Yoon J, Hyeon T. J. Phys. Chem. B. 2005; 109: 15297-15302.

Fabricación y caracterización de recubrimientos delgados de componentes binarios de óxidos Sn-Zn-O

Alex Jiménez [a], José Solís [a,b] jsolis@ipen.gob.pe

[a] Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima, Perú
[b] Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, P.O. Box 31-139, Lima, Perú

Resumen

Se fabricaron recubrimientos delgados de óxidos mixtos de ZnO y SnO_2 por la técnica de rociado pirólítico, se utilizó como precursor mezclas de diferentes proporciones estequiométricas de soluciones acuosas de acetato de cinc y cloruro de estaño. Se evaluó la influencia de los parámetros de fabricación; tales como, la concentración del precursor, naturaleza del solvente, naturaleza del gas portador, presión de rociado, temperatura de sustrato y tratamiento térmico en las propiedades físicas y químicas de los recubrimientos. Los recubrimientos fueron caracterizados por microscopia electrónica de barrido, microscopia electrónica de transmisión, difracción de electrones, difracción de rayos X y fluorescencia de rayos X. La hidrofobicidad de los recubrimientos aumenta con el contenido de Sn en el material.

Abstract

Thin films of ZnO and SnO_2 mixed oxides have been obtained by spray pyrolysis technique, an aqueous solution of zinc acetate and tin chloride with different proportions was used as the precursor solution. The influence of the physical an chemical properties of the films, fabrication parameters, like precursor concentration, solvent, gas carrier and pressure, substrate temperature and heat treatment, was studied. The thin films were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction, and X-ray fluorescence. The films` hydrophobicity increases with the amount of Sn in the material.

1 Introducción

El óxido de cinc es un semiconductor tipo n, y recientes estudios han reportado el uso de este material como un emisor de luz de onda corta, sensor de gas y como conductor transparente. El ZnO tiene una banda prohibida ancha lo cual posibilita su uso en optoelectrónica y su desarrollo como láser. Posee además una buena transparencia en la región visible por la cual se desarrolla una electrónica transparente, optoelectrónica ultravioleta (UV) y sensores integrados, todo esto de un mismo material. Otra de las aplicaciones que se pueden encontrar es como componente en catálisis para la oxidación de compuestos orgánicos y como sensores de gas [1,2].

El óxido de estaño también es un semiconductor de tipo n, posee propiedades interesantes tales como una alta conductividad eléctrica, una alta transparencia en la región visible y una alta reflectancia en la región infrarroja. Es particularmente estable a altas temperaturas, a temperatura ambiente tiene una excelente resistencia a los ácidos y bases fuertes, posee buenas propiedades mecánicas al igual que una buena adhesión a muchos sustratos. Debido a estas propiedades se encuentran en dispositivos optoelectrónicos, pantallas de cristal líquido, sensores de gases, y como componente en celdas solares [3,4].

Se han estudiado mezclas de óxidos como los sistemas ZnInO, SnInO, ZnGaO, y GaInO, con buenos resultados [5]. El óxido de cinc y el óxido de estaño tienen propiedades similares, lo cual sugiere que una mezcla de ambos óxidos puede producir un compuesto con mejores o nuevas propiedades [6].

Existen varias técnicas para producir nanopartículas y recubrimientos delgados, como rociado pirólítico, deposición de vapor químico (CVD), sputtering, ablación láser, deposición de arco catódico, sol gel [7], etc. En el presente trabajo se ha logrado la síntesis del sistema Zn-Sn-O, las cuales presentan interesantes propiedades.

2 Experimental

La técnica de rociado pirólítico es sencilla, económica y versátil, se basa en rociar gotas muy pequeñas de una solución que contiene al material con el cual se desea formar la película, sobre un sustrato que está a una determinada temperatura constante (horno). Las gotas se crean utilizando un nebulizador, y para que las gotas lleguen al sustrato, se utiliza una tobera y un gas portador. Un esquema de un equipo utilizado se muestra en la Figura 1.

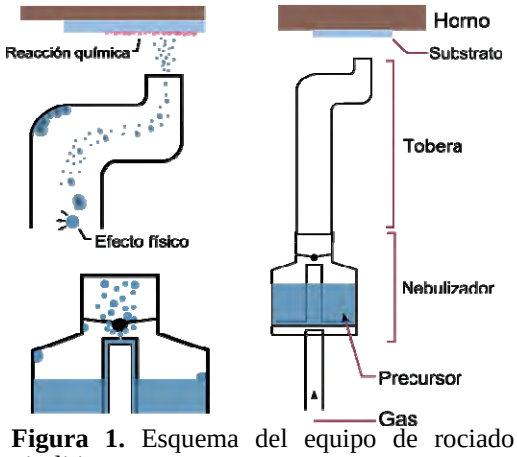


Figura 1. Esquema del equipo de rociado pirolitico.

La solución precursora utilizada es una mezcla de soluciones acuosas de acetato de cinc y cloruro de estaño en diferentes proporciones estequiométricas.

2.1 Estabilidad de las soluciones precursoras

El estudio de la estabilidad de las soluciones se llevo a cabo preparando por duplicado un set de muestras que contenían 20 % at. de estaño, con diferentes grados de acidez usando desde 2 a 20% de acido nítrico al 75 %. El primer set se mantuvo a temperatura ambiente, mientras que el segundo se mantuvo a 4 ºC. Se observo el comportamiento de las soluciones en función del tiempo, tomando nota del tiempo en que presentaba la formación de precipitados blanquecinos.

Para soluciones con 80% de cinc, las soluciones con 2% de acido nítrico precipitan instantáneamente, las soluciones con 10% de acido nítrico precipitan luego de 8 días y soluciones con un 20% de acido nítrico precipitan al cabo de 24 días. La disminución de la temperatura de almacenamiento prolonga el tiempo en el cual la solución precipita. Llegándose a encontrar que para soluciones con 10% de ácido nítrico mantenidas a 4º C el tiempo de precipitación es de 3 meses.

Se determinó que las condiciones en las cuales se puede preservar las soluciones precursoras, deben encontrarse en condiciones altamentente ácidas (20% de ácido nítrico al 75%) y de preferencia refrigeradas. En condiciones menos ácidas, las soluciones tienden a formar precipitados blanquecinos, que se debe a la formación de un nuevo compuesto de la forma $Zn(OH)_x$-$Sn(OH)_y$, al parecer un aumento en la concentración de iones NO_3^- estabiliza los iones Zn^{2+} y Sn^{4+} evitando la formación de sus respectivas bases.

2.2 Preparación de películas delgadas

Las soluciones precursoras ácidas contienen un % atómico de Sn de 0 a 100% en intervalos de 10%. Se rocío un volumen de 10 mL de cada solución sobre un sustrato de vidrio que se encontraba a 400 ºC. La presión de rociado fue de 25 PSI y el gas portador fue aire. Parte de las películas fueron tratadas térmicamente a 500 ºC en aire, para luego ser caracterizadas.

Para determinar el efecto que tiene la concentración de la solución precursora se preparó soluciones que contenían mezclas con diferentes concentraciones de estaño desde 0.03 M hasta 0.25 M. Para determinar como influye el solvente en las propiedades finales de las películas se preparó soluciones precursoras usando etanol como co-solvente. También se estudió el efecto de la presión de rociado, obteniendo películas a presiones de 20 PSI a 40 PSI. Finalmente se estudió el efecto del gas portador y la atmósfera del tratamiento térmico, en ambos casos se utilizó aire y argón.

3 Resultados y Discusión

Para determinar la composición química final del recubrimiento, se realizó un análisis por fluorescencia de rayos X, si bien la determinación cuantitativa individual de cinc y estaño en superficies tan delgada como en las muestras preparadas no presentan

resultados sólidos, nos fue posible determinar la relación de cinc y estaño en las muestras.

En la Figura 2 se puede observar que la relación de cinc y estaño se mantiene en las películas, lo cual es un dato interesante ya que en estudios anteriores realizados a películas delgadas producidos por la técnica de rociado pirolítico, afirman que durante el rociado se pierde cantidades relativamente grandes de cinc.

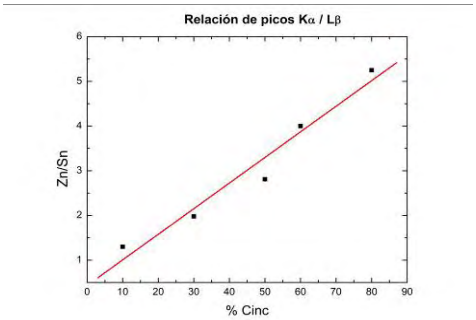


Figura 2. Relación de los picos correspondientes al Zn y Sn de FRX en función de la concentración de Cinc en la solución precursora.

Se determinó los efectos de la naturaleza del solvente y la temperatura de substrato en la morfología de los recubrimientos. La Figura 3 muestra imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido de películas obtenidas a diferentes condiciones.

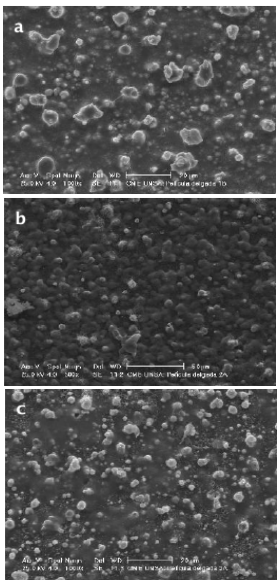


Figura 3. Micrografías SEM de recubrimientos con Zn:Sn = 4:1 usando: (a) una solución acuosa y una temperatura del sustrato de 300 ºC, (b) una solución alcohólica al 50%, y (c) una solución acuosa y una temperatura del sustrato de 400 ºC.

Se puede observar que el uso de solventes que poseen una mayor presión de vapor produce partículas mucho más compactas y por ende superficies menos rugosas. También es posible observar que se puede obtener un menor tamaño de partícula y una mejor distribución de tamaño al aumentar la temperatura del substrato.

La Figura 4 muestra el cambio en la morfología de los recubrimientos a medida que se varía las proporciones de Zn-Sn.

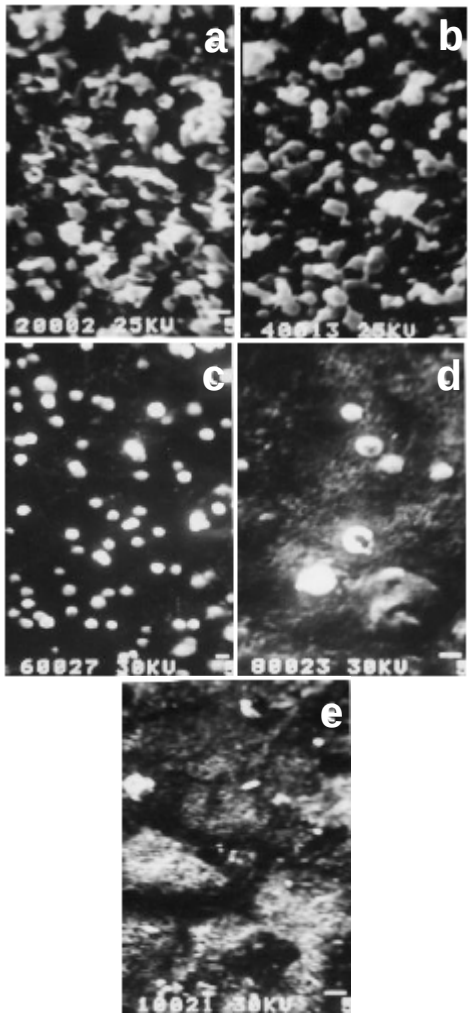


Figura 4. Micrografías SEM de recubrimientos obtenidas con soluciones precursoras con: (a) 20 % Zn y 80 % Sn, (b) 40 % Zn y 60 % Sn, (c) 60 % Zn y 40 % Sn, (d) 80 % Zn y 20 % Sn y (e) 100 % Zn.

Se observa un cambio en la morfología de los recubrimientos pasando de partículas irregulares y sin forma en recubrimientos que contienen 20% de Zn y 80% de Sn, a

partículas esféricas con tamaño regular de aproximadamente 5 µm para recubrimientos con 60% de Zn y 40% de Sn. Finalmente, se obtienen partículas de gran volumen para recubrimientos con un alto contenido de Zn, mayor al 80%. Las diversidad de morfologías que se pueden obtener cambiando únicamente las proporciones cinc-estaño además de las otras modificaciones que se puede efectuar realizando un control en la temperatura del substrato y en la naturaleza del solvente, hacen posible una amplia gama de aplicaciones para estos materiales.

Mediante las técnicas de difracción de rayos X y difracción de electrones se analizó las fases cristalinas presentes en los recubrimientos obtenidos. En la Figura 5 se presentan los difractógramas de rayos X de recubrimientos que contienen diferentes proporciones de Zn y Sn, donde se indican los planos cristalinos del ZnO, el SnO_2 y el Zn_2SnO_4, en rojo, magenta y verde, respectivamente.

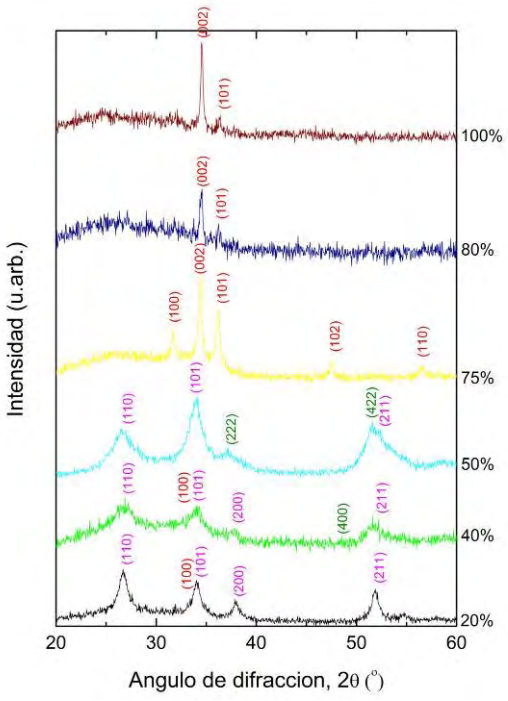


Figura 5. Difractógramas de rayos X de los recubrimientos obtenidas con soluciones precursoras con diferente contenido de Zn indicado en la figura.

Se observa que para concentraciones bajas de cinc (por ende altas en estaño) se producen fases de óxido de estaño este comportamiento se mantiene hasta en las películas que contienen 50% de estaño, cabe resaltar que en estas últimas la presencia de la fase de óxido e cinc es prácticamente imperceptible, solo llegándose a notar una fase de estannato de cinc. Usando la ecuación de Scherrer se determinó que el tamaño de grano del óxido de estaño es aproximadamente 20 nm.

A medida que aumenta la concentración de cinc se produce únicamente la fase cristalina del óxido cinc, y a medida que aumenta la concentración de cinc en el recubrimiento solamente se observan los planos (002) y (101).

Se pudo determinar que un tratamiento térmico a 500 ºC en ambiente inerte o en aire, la naturaleza del solvente, la presión de rociado o la concentración de la solución precursora no afectan las fases cristalinas producidas. En la figura 7 se puede ver una serie de difractógramas de recubrimientos que contienen 75% de cinc, producidos a diferentes condiciones de fabricación. Se observa que no se percibe un cambio apreciable en las fases cristalinas formadas, el mismo comportamiento se observo para películas producidas con 50% de cinc.

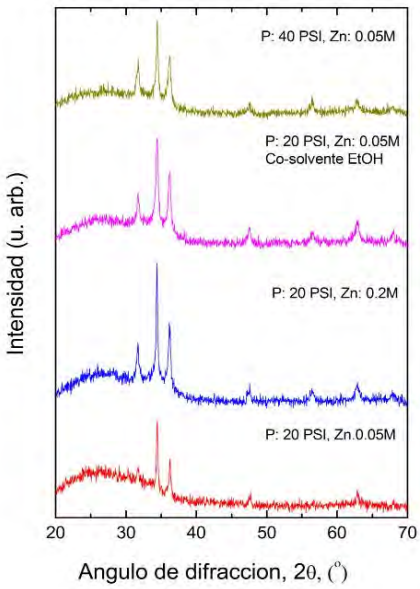


Figura 6. Difractógramas de rayos X de los recubrimientos obtenidas con soluciones precursoras con 75 % de Zn a diferentes condiciones de fabricación indicado en la figura.

Se llegó a encontrar que los recubrimientos que contenían un porcentaje de cinc entre 50% y 75% mostraban cierto carácter hidrofobico, el cual disminuye al aumentar la

cantidad de cinc, los ángulos de contacto fueron 78.98º, 100.64º y 149.09º para las películas con 75%, 66% y 50% de contenido de cinc respectivamente. La Figura 7 muestra imágenes de gotas de agua suspendidas sobre las películas delgadas. La hidrofobicidad es una propiedad que se encuentra en otros materiales y tiene una aplicabilidad en superficies autolimpiantes y superficies que no son afectadas por la humedad (superficies que no se empañan), la ventaja que tendría el óxido Zn-Sn-O sobre estos materiales es su transparencia y buena resistencia a las condiciones ambientales.

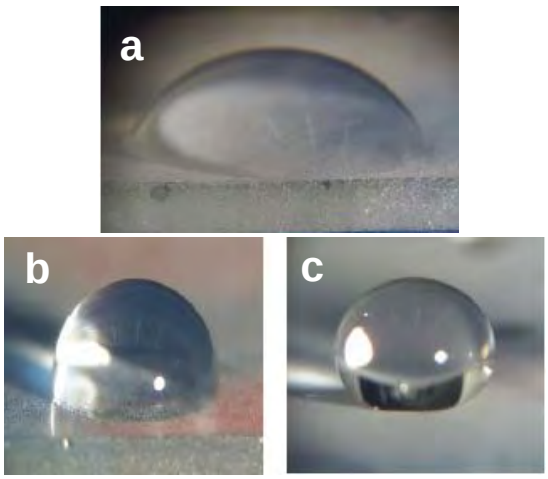


Figura 7. Fotografía de una gota de agua sobre películas con contenido de cinc de a) 75%, b) 66% y c) 50%.

4 Conclusiones

Se logró preparar películas con diferentes concentraciones estequiométricas de cinc y estaño. Se determinó que la temperatura de substrato, naturaleza del solvente, concentración de la solución precursora al igual que las proporciones de cinc y estaño afectan directamente en la morfología final de las películas. De igual manera, se determinaron las fases producidas a diferentes proporciones de cinc y estaño, las cuales eran muy estables a las condiciones de deposición y tratamientos pos-deposición. Además se estudió el carácter hidrofobico de algunas películas y se determinó las condiciones óptimas de las soluciones precursoras. Para concluir se logró relacionar los parámetros de deposición con las propiedades finales de las películas delgadas, sean estas propiedades físicas o químicas.

5 Agradecimientos

Al laboratorio de Difracción de Rayos X de la UNMSM y en especial al profesor Jim, a los Laboratorio de Microscopia Electrónica de Barrido de la Universidad San Agustín de Arequipa y de la UNI en especial al Lic. Clemente Luyo, al Msc. Alcides López por su apoyo con las micrográfias de electrones, a la Ing. Paula Olivera del Laboratorio de Fluorescencia de Rayos del IPEN, y al equipo técnico del IPEN; entre ellos, al Ing. Mario Mendoza.

6 Referencias

[1] Pearton SJ, Norton DP, Ip K. Recent progress in processing and properties of ZnO. Progress in Material Science. 2005; 50: 293–340.

[2] Krunks M, Mellikov E. Zinc oxide thin films by the spray pyrolysis method. Thin Solid Films. 1995; 270: 33–36.

[3] Göpel W, Schierbaum KD. SnO_2 sensors: current status and future prospects. Sens. Actuators B. 1995; 26–27: 1–12.

[4] Epifani M, Francioso L, Siciliano P, Helwig A. SnO_2 thin films from metalorganic precursors: Synthesis, characterization, microelectronic processing and gas-sensing properties. Sensors and Actuators B. 2007; 124: 217–226.

[5] De Lacy Costello BPJ, Ewen RJ. Highly Sensitive mixed oxide sensors for detection of ethanol. Sensors and Actuators B. 2002; 87: 207–210.

[6] Bandara J, Tennakone K. Composite Tin and Zinc oxide nanocrystalline particles for enhanced charge separation in sensitized degradation of dyes. Chemosphere. 2002; 49: 439–445.

[7] Muromachi T, Tsujino T, Kamitani K, Maeda K. Application of functional coatings by sol-gel method. Journal of Sol-Gel Sci Techn. 2006; 40: 267–272.

Efecto de la temperatura en la síntesis por spray pyrolysis de polvo nanoparticulado de plata

Carlos Bravo [a,b] brataica@gmail.com, Justo Rojas [a,c] jrojas@ipen.gob.pe, Alcides López [a,b]

[a] Departamento de Física, Instituto Peruano de Energía Nuclear. Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú
[b] Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería. Av. Tupac Amaru 210, Lima 25, Perú
[c] Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Av. Venezuela s/n, Lima 14, Perú

Resumen

Se reporta los resultados de la síntesis y caracterización de polvo nanoparticulado de Ag, AgO, $AgNO_3$ o mezclas de ellas, obtenidas por la técnica de spray pyrolisis. Una solución acuosa de $AgNO_3$ con una concentración de 0.2 mol/L se pulveriza y se hace fluir a través de un horno tubular horizontal donde se produce la evaporación del solvente y la pyrolisis, produciéndose partículas de $AgNO_3$, AgO y Ag. La síntesis se realizó a 500, 600 y 700 ^oC. El material obtenido fue analizado por Microscopía Electrónica de Transmisión, encontrándose que la temperatura óptima para obtener partículas alrededor de 10 nm es 600 ^oC. El análisis por Difracción de Electrones y de Rayos X muestra la coexistencia de las fases de Ag, AgO y $AgNO_3$, mientras que la medida de fluorescencia de rayos X se detecta la presencia de Ag. Se ha visto que la concentración de la solución y el flujo del portador, la temperatura y de los gradientes de temperatura en el horno influyen en la fase y tamaño de partícula.

Abstract

We report the results of the synthesis and characterization of Ag, AgO, $AgNO_3$ nanopowders or mixtures of them, obtained by spray pyrolysis technique. An aqueous solution of $AgNO_3$ with a concentration of 0.2 mol/L was sprayed through a horizontal tubular furnace where the solvent was evaporated and pyrolytic reaction occurs producing $AgNO_3$, AgO and Ag particles. The synthesis was made at 500, 600 and 700 ºC. The obtained material was analyzed by Transmission Electron Microscopy, and the optimal temperature to obtain particles of around 10 nm was 600 ºC. The X-rays and Electron Diffraction analysis determined the coexistence of the phases of Ag, AgO and $AgNO_3$, whereas the measurement of x-rays fluorescence the presence of Ag was detected. The solution concentration and the carrier flow, the temperature and the temperature gradient in the furnace influence in the phase and size of the particle.

1 Introducción

Los materiales nanoestructurados son aquellos cuyos componentes granulares o de partícula tienen algunas o todas sus dimensiones en el rango nanometrico, estos han dado lugar a la aparición de materiales con nuevas e importantes características que se manifiestan en sus propiedades físicas y químicas[1]**.** La síntesis de partículas nanometricas puede incluir procesos hidrotérmicos, precipitación de emulsiones, procesos por Sol-Gel, métodos en fase gaseosa (Aerosol), Rocío Pirolitico (RP), etc. [2].

Encontramos diversas técnicas desarrolladas para llevar a cabo la síntesis de polvos nanoparticulados en fase gaseosa, pueden variar desde los procesos de nucleación elegidos hasta los mecanismos que transformación de fases cuando son requeridos [3].

La síntesis de polvos nanoestructurados ya sean metálicos, óxidos metálicos o cerámicos con características físicas y químicas deseadas no siempre son sencillos, pero la técnica de SP es uno de los métodos que permite una síntesis de fácil ejecución [4]. Durante el proceso de obtención de las nanopartículas, el generador de aerosol o rocío juega un papel muy importante ya que la característica de las nanopartículas obtenidas se ve influenciado fuertemente por el tamaño y concentración de las gotas, los tipos mas utilizados de estos generadores pueden ser ultrasónicos o nebulizadores accionados con gas entre los más comunes [5].

La síntesis de nanopartículas en polvo y en fase pura, se puede realizar con un gas de

arrastre que actúa como reductor, los que pueden ser N_2 o argón los cuales disminuyen la temperatura de las reacciones pirolíticas [6] otra forma de obtener la fase pura es agregando un co-solvente que actúe como catalizador el cual también hace disminuir la temperatura de reacción pirolítica [7].

El tiempo de recorrido de las gotas o partículas del aerosol dentro del tubo del reactor y la temperatura del mismo son parámetros importantes en la síntesis de fase pura, para ello, la presión en la salida del nebulizador es la que determina el tiempo en el cual la gotas experimentan el proceso completo de la síntesis durante su recorrido, la temperatura actúa cambiando la viscosidad de la mezcla gaseosa y partículas suspendidas y haciendo que el flujo se torne mas turbulento. Entre los sistemas de recolección del polvo nanoparticulado usados con frecuencia se tienen: precipitador electrostático, filtros, ciclones y trampas frías. De acuerdo al sistema de recolección que se utiliza, es posible hacer una clasificación de acuerdo al diámetro principalmente, la eficiencia y selectividad de la recolección varía de un tipo a otro. Mediante la técnica del SP se han obtenido polvos nanométricos de Plata y óxido de Plata[5, 8, 9], Cobre y Óxido de Cobre [7, 10], Níquel y Óxido de Níquel [10], Paladio y Óxido de Paladio [11], Óxido de Titanio [12], Óxido de Estaño[13] y mezclas de ZnO/SiO_2 [14] entre otras. En el presente trabajo se han sintetizado nanopartículas de Ag, AgO y $AgNO_3$ por SP y se han analizado los factores, como la temperatura, que influyen en la síntesis y determinan su fase, tamaño y dispersión de las mismas.

2 Experimental

El proceso del SP se inicia sprayando la solución y produciendo una niebla con tamaños de gota uniforme dentro de la zona fría del tubo principal del reactor (Fig. 1), el aire inyectado actúa como gas de arrastre llevando esta niebla a lo largo del tubo. Al entrar a la zona de temperatura media, las gotas del aerosol evaporan el agua (solvente) produciéndose nanopartículas de $AgNO_3$ las cuales al continuar entrando a la zona de alta temperatura experimenta un proceso de termólisis que produce Ag metálica y NO_3 en forma de vapor el cual es eliminado junto con el agua al final del reactor, en esta etapa los átomos de Ag nuclean y crecen aglomerándose, la forma de las partículas dependerán del flujo del gas de arrastre y de la temperatura del reactor (Fig.2). Finalmente las partículas son recolectadas en un depósito frío conteniendo agua destilada.

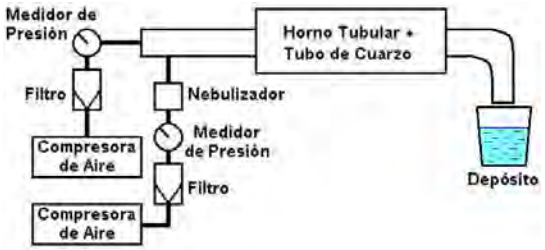


Figura 1. Diagrama de bloques del equipo.

Preparación de la Solución

Se preparó una solución consistente en nitrato de plata (usado como precursor) diluido en agua destilada. Para medir las masas se utilizó la balanza Analítica Electrónica (Mettler, Mod. AT261 DeltaRange). También se usó 1.698 g del nitrato de plata ($AgNO_3$ 99.8%, MERCK) disuelto en 50 ml de agua destilada resultando una concentración de 0.2 mol/Litro. La homogenizacion de la solución se hizo mediante agitación durante 90 min. a 650 RPM con un agitador magnético (VELP Científica, tipo AREX) y filtrado, obteniéndose finalmente una solución mas cristalina.

Figura 2. Etapas del proceso de Spray Pyrolysis.

Atomizado de la solución

Esta solución fue atomizada por medio de un generador de niebla (Nebulizador - Micro Mist Nebulizer, N° 1885, HUDSON RCI) cuyas gotas tenían un diámetro promedio de 2.1 μm. La presión del nebulizador fue de 2 kg-fuerza/cm^2 y del gas de arrastre, al inicio del tubo del reactor fue de 3 kg-fuerza/cm^2 (en ambas salidas se usó aire comprimido previamente filtrado y secado). La niebla producida fue conducida a través del tubo de cuarzo, de 100 cm de largo, 2.9 cm de diámetro, el cual fue calentado por un horno tubular tipo F21130, Barnstead International. La zona de alta temperatura del horno fue de 35 cm, el caudal de la solución fue de 0.5 ml/min y el tiempo de viaje de las gotas dentro del horno fue de 3.4 segundos.

Caracterización Morfológica, elemental y microestructural de las Nanopartículas

La caracterización morfológica y microestructural se realizó con un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) Philips EM-400. La caracterización elemental se realizó con un equipo de Fluorescencia de Rayos X (FRX) con Fuente Radiactiva de Cd-109, tarjeta de Adquisición PCA-II marca The Nucleus, detector de SiLi Marca ORTEC Modelo SLP 10190. El estudio microestructural se completó mediante Difracción de Rayos X (DRX) con un difractometro marca RIGAKU modelo Miniflex con fuente de Cu, Ka = 1.540 Å en la UNMSM.

3 Resultados y Discusiones

La síntesis de nanoparticulas de Ag se realizo a temperaturas de 500, 600 y 700 ºC, el producto se recolectó al final del tubo colocándose un recipiente frío conteniendo 50 ml de agua destilada. Para la caracterización de este producto mediante la Microscopia Electrónica de Transmisión se usó la suspensión diluida y para la caracterización por Fluorescencia de rayos X y Difracción de Rayos X se utilizó la suspensión recolectada completamente seca.

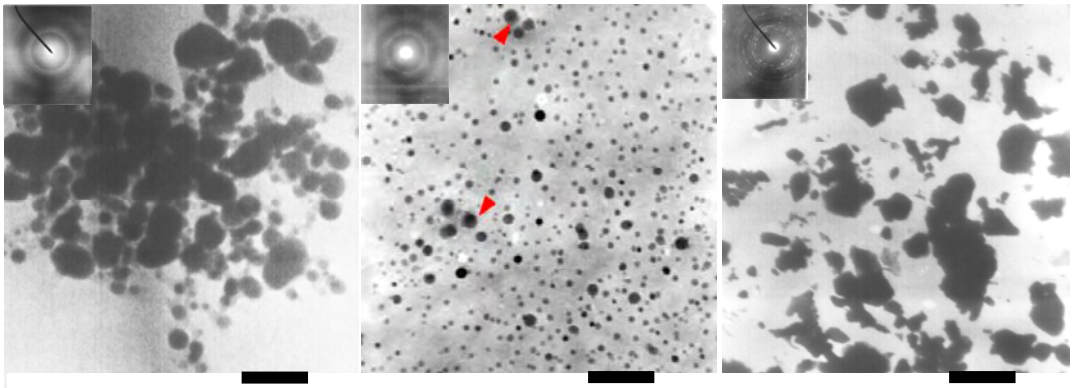


Figura 3. Micrografias MET de nanopartículas basados en Ag con sus respectivos patrones de difracción de electrones (esquina superior izquierda) obtenidos a las temperaturas indicadas.

Análisis morfológico de las Nanopartículas

Al estudiar las micrografías obtenidas por MET notamos diferencias notables con respecto a las formas y tamaños de las partículas, cuando son sintetizados a 500 °C, las partículas tienen diámetros que varían de 10 a 80 nm, a 600 °C los diámetros están entre 5 y 20 nm (ver figura 3 b) un estudio detallado del conteo estadístico de estas partículas a esta temperatura se puede apreciar en la figura 4, donde se obtiene que las partículas mas abundantes tienen diámetros D1 = 8.34 ±0.08 nm y otro grupo pequeño con D2 = 14.9 ±9.1nm conformando el 16% del total; cuando son sintetizados a 700 °C los tamaños varían entre 50 y 1000 nm, los mismos que pueden

apreciarse en la figura 3 c (nótese que la magnificación de la imagen es 10 veces menor que las otras), la forma predominante de las partículas a 500 y 600 ^{o}C tienen aspecto esférico, mientras que cuando son sintetizados a 700 ^{o}C el crecimiento es irregular predominando un ligero alargamiento de las mismas.

Análisis microestructural y elemental de las Nanopartículas

El análisis cristalográfico por difracción de electrones nos reporta la presencia de AgO, $AgNO_3$ a 500°C, Ag, AgO, $AgNO_3$ a 600°C y Ag, $AgNO_3$ a 700 ^{o}C, los patrones de difracción de electrones se pueden observan en la parte superior izquierda de las micrografías de la figura 3 respectivamente, mientras que la difracción de rayos X para la muestra preparada a 700 ^{o}C nos muestra la presencia de Ag, AgO y $AgNO_3$, el difractograma correspondiente puede apreciarse en la figura 5. El análisis elemental obtenido por fluorescencia de rayos X a la muestra preparada a 700 ^{o}C revela a la Ag mediante sus transiciones características Kα y Lα, alrededor de 20.3 keV se aprecia un pico pequeño correspondiente a la retrodispersión originada por la fuente radiactiva, el espectro se puede apreciar en la figura 6.

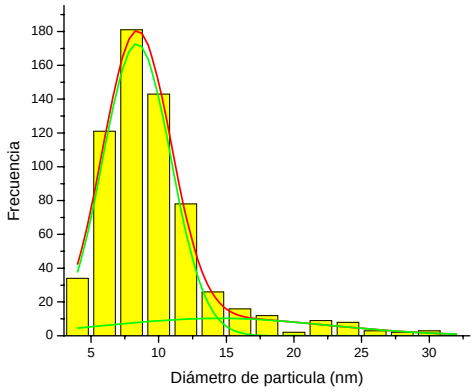


Figura 4. Análisis estadístico del tamaño de partícula de la muestra sintetizada a 600 ^{o}C

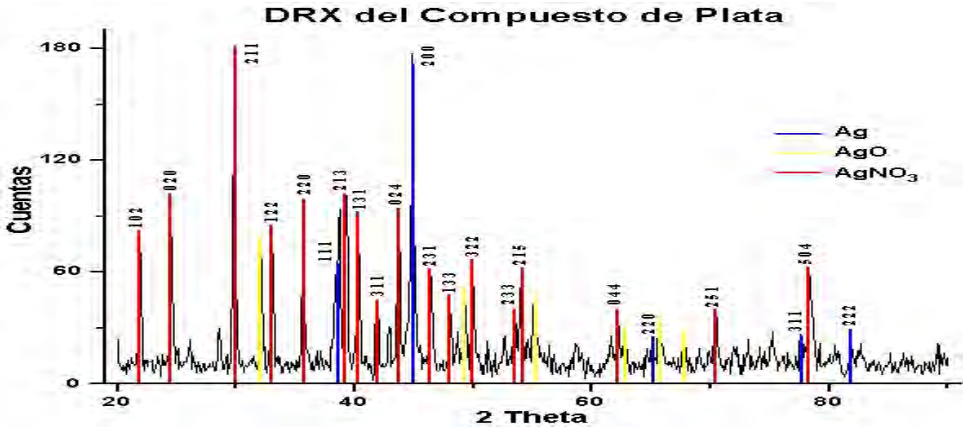


Figura 5. Difractograma policristalino de rayos X correspondiente a la muestra preparada a 700 ^{o}C.

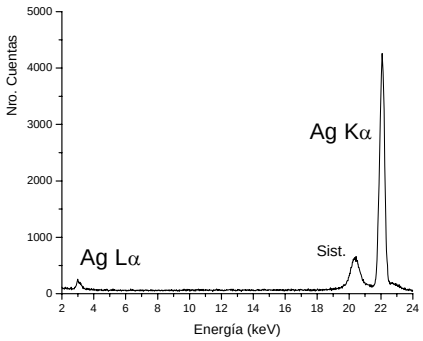


Figura 6. Espectro de fluorescencia de rayos X correspondiente a la muestra preparada a 700 ^{o}C.

En los análisis realizados a los productos del proceso de síntesis de polvos por rociado pirolítico de la solución acuosa de $AgNO_3$ se obtienen como resultado una mezcla de Ag, AgO y $AgNO_3$, dependiendo especialmente de la temperatura de proceso, por MET se observa que a 500 oC el crecimiento ha sido favorecido por efectos de coalescencia entre las partículas de AgO y $AgNO_3$, a la temperatura de 600°C se aprecia una distribución muy regular con tamaño medio

de 8.34 nm y forma regular esférica, la rápida evaporación pudo haber retardado el proceso de coalescencia observada a menor temperatura, mientras que a 700 ^{o}C el crecimiento se ve favorecido por la coalescencia de los nuevos productos Ag y $AgNO_3$, produciéndose partículas con tamaños y dispersión bastante considerables. Los análisis cristalográficos obtenidos por difracción de electrones y difracción de rayos X nos muestran que las partículas obtenidas son esencialmente AgO y $AgNO_3$ a 500 ^{o}C, luego aparece Ag metálica, AgO y $AgNO_3$ a 600 ^{o}C y finalmente a 700 ^{o}C desaparece el AgO aumentando Ag metálica y disminuyendo $AgNO_3$, estos resultados muestran que la aparición de Ag metálica se produce a temperaturas mayores de 500 ^{o}C pero que coexisten con el AgO y el $AgNO_3$.

4 Conclusiones

En el proceso experimentado se observa que el incremento de la temperatura produce la pyrolisis de las moléculas de $AgNO_3$ produciéndose AgO + NO_2 y mediante una nueva pyrolisis se produce Ag metálica + O, lo que permite que ocurran al menos dos tipos de coalescencias discutidos en la sección anterior. El tamaño de partícula no solo depende de la concentración de la solución, del tamaño de gota de rocío, de la velocidad de las partículas y gradientes de temperatura en el reactor sino también y fundamentalmente de la temperatura de reacción, se ha observado que la temperatura mas adecuada par obtener partículas menores a 10 nm es la de 600 ^{o}C.

5 Agradecimientos

A la Ing. Paula Olivera de Lescano, a los Ing. Javier Gago y Mario Mendoza y al técnico Yuri Hernández del IPEN y al Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM .

6 Referencias

[1] Ying JY. Editors. Nanostructured Materials. Academic Press ; 2001.

[2] Zhang L. Preparation of Multicomponent Ceramic Nanoparticles. Report of Center for Industrial Sensors and Measurements, 23 March 2004. The Ohio State University. [Serie en Internet]. www.mse.eng.ohio-state.edu/fac_staff/faculty/verweoj/

[3] Gutsch A, Krämer M, Michael G, et.al. Gas phase production of nanoparticles. Kona [serie en Internet]. 2002; 20: p. 24-37. Disponible en: www.kona.or.jp/search/

[4] Messing GL, Shi-Chang Zhang, Jayanthi GV. Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis. Journal of American Ceramics Society. 1993; 76(11): 2707-2726.

[5] Pluym TC, Powell QH, *et al*. Solid Silver Particle Production by Spray Pyrolysis. J. of Aerosol Science. 1993; 24(3): 383-392.

[6] Backman U, Tapper U. An aerosol to synthesize supported metal catalyst nanoparticles. Synthetic Metals. 2004; 142: 169-176.

[7] Kim JH, Babushok VI, Germer TA, Mulholland GW, Ehrman SH. Cosolvent-assisted spray pyrolysis for the generation of metal particles. Journal of Materials Research. 1993; 18(7): 1614-1622.

[8] Zhang L, Ranade MB, Gentry JW. Synthesis of nanophase silver particles using an aerosol reactor. Journal of Aerosol Sciences. 2002; 33(11): 1559-1575.

[9] Tohno S, Itoh M. Production of highly concentrated nanophase Ag dispersoids without aggregation. Journal of Aerosol Science. 1993; 24(3): 339-347.

[10] Majumdar D, Shefelbine TA, Kodas TT. Copper (I) oxide powder generation by spray pyrolysis. Journal of Materials Research. 1966; 11(11): 2861-2868.

[11] Pluym TC, Lyons SW, Powell QH, Gurav AS, Kodas TT. Palladium Metal and Palladium Oxide Particle Production by Spray Pyrolysis. Materials Research Bulletin. 1993; 28: 369-376.

[12] Lee JH, Hyoung-Jin Cho, Soon-Ja Park. Preparation of Spherical TiO2 Particles by Ultrasonic Spray Pyrolysis. Ceramic Powder Sciences. 1991; IV: 39-44.

[13] Lee JH, Soon-Ja Park. Preparation of Spherical SnO, Powders by Ultrasonic Spray Pyrolysis. Journal of American Ceramics Society. 1993; 76(3): 777-780.

[14] Abdullah M, Shinji Shibamoto, Kikuo Okuyama. Synthesis of ZnO/SiO_2 nanocomposites emitting specific luminescence colors. Optical Materials. 2004; 26(1): 95-100.

Efectos de la radiación neutrónica sobre los óxidos de tungsteno y vanadio dopados con boro

Orlando Luya [a] oluyar@yahoo.es, Justo Rojas [a,b] jrojas@ipen.gob.pe

[a] Departamento de Física, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

[b] Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Apartado Postal 14-0149, Lima , Perú

Resumen

Se presentan los resultados preliminares de la simulación con el método Monte Carlo del daño producido en láminas delgadas de óxido de tungsteno y vanadio dopados con boro por las partículas α e iones litio (Li^+), formados como resultado de la reacción nuclear $^{10}B(n,\alpha)^7Li$. El algoritmo empleado en la simulación se basa en la técnica de aproximación de colisiones binarias, implementado en el paquete TRIM. En el experimento numérico se generan aleatoriamente partículas α y iones ^7Li con energías de 1473 ±50keV y 840 ±50keV respectivamente, que luego interactúan con los componentes del material. Se calcula el importante parámetro como es el poder de frenado (stopping power) electrónico y nuclear de ambas partículas. El recorrido promedio de las partículas α en el V_2O_5 amorfo es aproximadamente 3.78 μm, mientras que en WO_3 amorfo es 4.19 μm, en promedio. Observamos que hay mayor daño producido por las partículas de ^7Li , que las producidas con las partículas α para ambos materiales.

Abstract

We present the preliminary results of the Monte Carlo simulation of the damage produced in thin tungsten and vanadium oxide doped with boron by the α particles and lithium ions (Li+), generated as a result of the nuclear reaction $^{10}B(n,\alpha)^7Li$. The algorithm used in the simulation is based on the technique of approach of binary collisions, implemented in the package TRIM. In the numerical experiment are generated randomly α particles and ions ^7Li with energy 1473 ±50keV and 840±50keV respectively, that soon interacts with the components of the material. The important parameter as the nuclear and electronic stopping power of both particles is calculated. The average walk of α particles in V_2O_5 is approximately 3,78 μm, whereas in amorphous WO_3 is 4,19 μm. We observed that there is greater damage produced by particles of ^7Li, in comparison that the produced by α particles for both materials.

1 Introducción

La ausencia de carga eléctrica le confiere al neutrón un poder de penetración muy elevado y la posibilidad de interaccionar con la materia de manera distinta al de las partículas cargadas y radiación electromagnética. Dada estas características, en la actualidad es aprovechado de distintas maneras; por ejemplo, en la elaboración de electrodos con ensayos permanentes de diferentes tipos de electrodos basado principalmente en óxidos de metales de transición tales como WO3 ó el óxido de vanadio.

En el departamento de Física del IPEN se está estudiando, desde algunos años, la obtención de electrodos activos basados principalmente en óxidos de tungsteno, vanadio, y zinc en forma de películas delgadas. Estos materiales son dopados con boro (^{10}B) y posteriormente son irradiados con neutrones térmicos. Este último proceso es con la finalidad de obtener Li^+ dentro de la estructura del material. La alta sección eficaz (3837barn) [1], que presenta el ^{10}B durante la interacción con los neutrones térmicos, hace posible que se produzca la reacción nuclear $^{10}B(n,\alpha)^7Li$. Como resultado de la reacción se forman las partículas α y iones Li^+ que poseen energías suficientes para producir cambios estructurales en el material.

Esta forma de inserción de Li^+ en los materiales es un fenómeno complicado para su caracterización. Técnicas como SIMS (espectroscopia másica de iones secundarios) son útiles para medir la profundidad de inserción de los átomos dopantes pero tiene el inconveniente que destruye la muestra.

Actualmente, la simulación computacional es una herramienta económica y versátil para el

estudio de los fenómenos de implantación iónica, efectos estructurales en materiales bajo la radiación ionizante [2], etc. y han sido empleados con éxito para simular gases, líquidos y sólidos [3,4].

Dentro de las técnicas de simulación computacional para el estudio de la interacción de partículas cargadas con la materia un lugar importante ocupa la Dinámica Molecular (DM) y Monte Carlo (MC), basado en la aproximación de colisiones binarias. La DM permite obtener información muy detallada, pero está limitado en la cantidad de partículas a usar y con elevadas energías por el tiempo de cálculo requerido. La aproximación por colisiones binarias (BCA) no es tan exacta, pero la modelización de la trayectoria de las partículas en el material mediante sucesivas colisiones del mismo con un número reducido de átomos del blanco no es tan costosa en tiempo de cálculo y sus resultados son útiles a tecnólogos y diseñadores [5].
En el presente trabajo, se presentan los resultados preliminares obtenidos mediante el método MC, como una primera aproximación al entendimiento de la interacción de las partículas α e iones litio productos de la captura neutrónica del ^{10}B, con los átomos de los óxidos de vanadio y óxido de tungsteno. Para ello, se ha implementado el paquete TRIM [6,7], cuyo algoritmo se basa en la técnica de aproximación por colisiones binarias.

El programa permite conocer la posición de cada uno de los iones atómicos que componen el haz de partículas en movimiento (también toma en cuenta la colisión en cascada) dentro del blanco, haciendo uso de la técnica de Monte Carlo. Incluye las fuerzas de frenado o *stopping power* con sus fluctuaciones, las colisiones nucleares, la distribución de las pérdidas de energía por ionización y fonones y la creación de daño en el material blanco (pares Frenkel).

En la siguiente sección se describe los fundamentos en el que se basa TRIM y más adelante algunos resultados preliminares.

2 Metodología

2.1 Fundamentos del TRIM

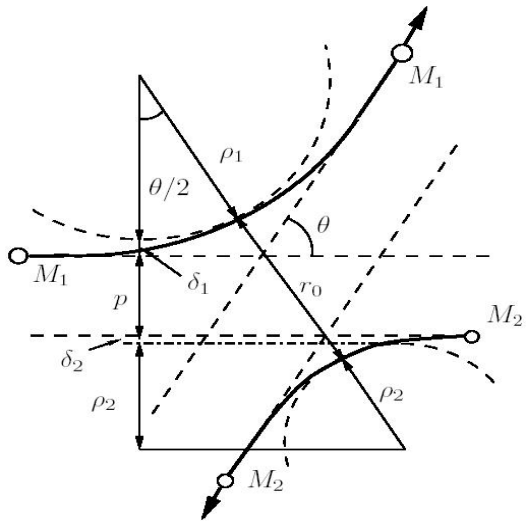


Figura 1. Esquema de la colisión del proyectil con los átomos del blanco.

El programa de simulación TRIM (Transport of Ions in Matter) fue desarrollado por Ziegler, Biersack y Littmark [7] y sólo permite implantaciones en materiales amorfos. Utiliza el concepto de recorrido libre medio para la generación aleatoria de átomos blanco y, el cálculo de las pérdidas electrónicas se hace mediante funciones ajustadas a datos experimentales. En la resolución de las colisiones nucleares emplea una aproximación numérica conocida como *fórmula mágica* para el cálculo de los ángulos de dispersión.

Frenado nuclear. Después de aplicar los principios de conservación de energía y momento a la colisión binaria, el problema se reduce a conocer cual es el ángulo de dispersión θ formado por las asíntotas de las trayectorias del proyectil y el blanco en el sistema de referencia centro de masas (Fig.1). La *fórmula mágica* es un ajuste de las soluciones de la ecuación.

$$\theta = \pi - 2p\int_R^\infty dr\left[r^2 g(r)\right]^{-1} \qquad (1)$$

que resuelve el problema de la colisión nuclear, y evita tener que resolver numéricamente la integral en cada colisión. En la fórmula (1) p es el parámetro de impacto y R es la distancia ápside que es la solución de la ecuación $g(R) = 0$ donde:

$$g(r) = \left[1 - \frac{p^2}{r^2} - \frac{(1+A)V(r)}{AE_c} \right]^{1/2} \qquad (2)$$

donde $V(r)$ es la energía potencial interatómica, $A = M_2 / M_1$ y $E_c = E_p A/(1+A)$ es la energía cinética reducida en el centro de masas.

En la figura 1 se representa la colisión entre dos partículas en el sistema de referencia centro de masas. Se aprecia el llamado triángulo de dispersión, uno de cuyos vértices forma un ángulo de $\theta/2$, tiene lugar la relación:

$$\cos(\theta/2) = \frac{\rho + p + \delta}{\rho + r_0} \qquad (3)$$

siendo $\rho = \rho_1 + \rho_2$, $\delta = \delta_1 + \delta_2$, p es el parámetro de impacto y δ_1 y δ_2 son los radios de curvatura de las trayectorias del proyectil y blanco respectivamente, en el punto de máxima aproximación . La distancia en ese punto es r_0. Los valores δ_1 y δ_2 son términos de corrección.

La distancia r_0 se obtiene de la solución numérica de la ecuación

$$1 - \frac{V(r_0)}{E_c} - (\frac{p}{r_0})^2 = 0 \qquad (4)$$

Los radios de curvatura de las trayectorias se obtienen del equilibrio entre fuerzas interatómicas y centrífugas**:**

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 = \frac{M_1 v_1^2 + M_2 v_2^2}{F_{centr}} \qquad (5)$$

o finalmente

$$\rho = 2\frac{E_c - V(r_0)}{-V'(r_0)} \qquad (6)$$

donde $V'(r_0)$ es la derivada parcial del potencial calculada en r_0.

Recorrido libre medio. En TRIM sólo puede se puede implantar en materiales amorfos en los que los átomos se encuentran aleatoriamente distribuidos de tal manera que la densidad promedio coincida con la del material. En el programa se generan aleatoriamente los átomos cuando el ión ha recorrido una determinada distancia L llamada *recorrido libre medio*. Esta distancia se escoge como la distancia que ha de recorrer el ión para tener una colisión fuerte que le provoque una desviación angular grande (>5°) ignorando todas las demás colisiones suaves. Con esto se consigue reducir el tiempo de cálculo considerablemente, sobre todo en las implantaciones a alta energía.

La probabilidad de encontrar un blanco con un parámetro de impacto comprendido entre p y $p+\delta p$ a lo largo de la trayectoria L se da mediante,

$$W(p)\delta p = \exp(-NL\pi p^2) NL 2\pi \delta p$$

donde N es la densidad atómica del material.

El parámetro de impacto es,

$$p = \sqrt{-\frac{\ln(R_n)}{\pi NL}} \qquad (7)$$

donde R_n es un número aleatorio comprendido entre [0:1].

Para energías altas se escoge L de modo que la deflexión angular media sea aproximadamente constante (5°) usando la regla de Bohr-Williams, e introduciendo una expresión analítica aproximada para el frenado nuclear:

$$L = \frac{0.02(1+(M_1/M_2))^2(\varepsilon^2 + 0.1\varepsilon^{1..38})}{4\pi\pi^2 N \ln(1+\varepsilon)}$$

para energías bajas se toma $L = N^{1/3}$, es decir la separación interatómica media. El parámetro de impacto toma el valor,

$$p = \sqrt{\frac{R_n}{\pi N^{4/3}}}$$

Una vez elegido el blanco y su parámetro de impacto se recurre a la *fórmula mágica* para el cálculo del ángulo de dispersión Θ en el sistema de referencia del laboratorio. En este sistema:

$$\Theta = \arctan(\frac{\sin(\theta)}{\cos(\theta) + M_1/M_2}) \qquad (8)$$

y el ángulo de dispersión azimutal se toma aleatoriamente entre todos los posibles ($\Phi = 2\pi R_n$), donde R_n es un nuevo número aleatorio entre [0:1].

Finalmente la energía transferida elásticamente al blanco será:

$$T = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E\sin^2(\theta/2) \qquad (9)$$

Poder de frenado electrónico. En principio se supone que las pérdidas electrónicas no están relacionadas con las nucleares. Entonces, la pérdida de energía entre dos colisiones sucesivas vale. $\Delta E_e = LNS_e(E)$ donde S_e obtiene siguiendo la teoría de Brandt-Kitagawa[9], el cual finalmente es

$$S_e = (\gamma Z_1)^2 S_p \qquad (10)$$

donde γ representa la fracción de carga efectiva del ion, que tiene en cuenta el apantallamiento del núcleo debido a los electrones, y que depende de la fracción de carga real del ion, esto es, su grado de ionización; S_p, representa el frenado electrónico de un protón que se mueve a la misma velocidad que el ión.

Para bajas energías donde el frenado electrónico es proporcional a la velocidad, sí puede existir una fuerte correlación entre el frenado nuclear y el electrónico. En TRIM está implementado el modelo de Oen – Robinson[10] para tal situación.

2.2 Metodología de simulación

La simulación se realiza utilizando el programa SRIM-TRIM [6]. El óxido de vanadio (V_2O_5) se considera completamente amorfo con una densidad de 3.36g/cm^3; el espesor de material es de 4um, para el caso de sus otras dimensiones se suponen infinitas. Para el óxido de tungsteno amorfo (WO_3) la densidad es de 5.97g/cm^3, con un espesor de 5um. Tanto las partículas alfa e iones litio, inciden sobre el blanco en forma perpendicular a la superficie; ambas se simulan en forma independiente, utilizándose 10000 partículas por cada corrida de simulación. La energía inicial de las partículas α es 1473keV y el de los iones Litio 840keV. Para el cálculo de vacancias y recoils se selecciona la pestaña *DAMAGE: Detailed Calculation with full Damage Cascades* incluido dentro del paquete TRIM.

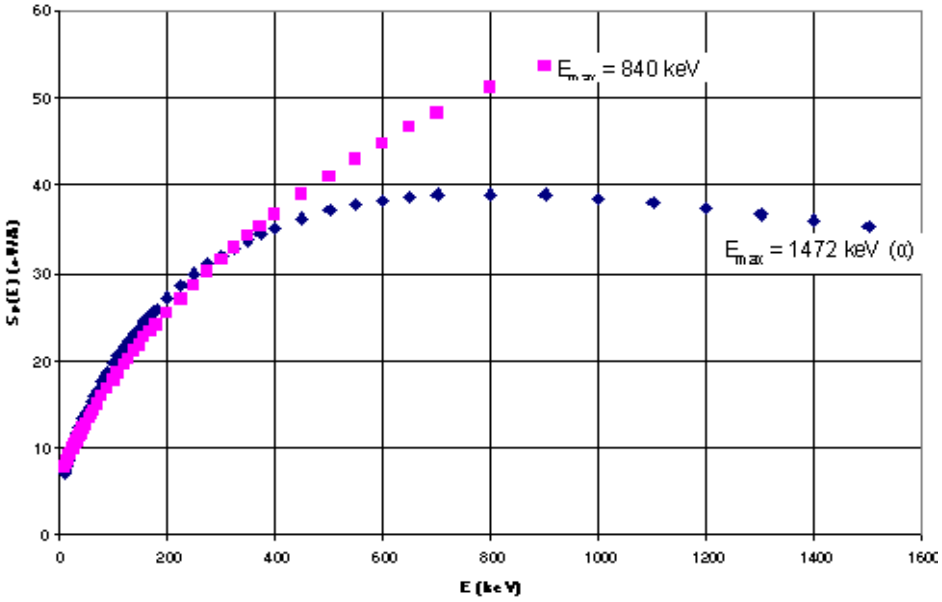


Figura 2. Comparación del *stopping power total* (Sp) como función de la energía de partículas alfa e iones litio en WO_3 amorfo.

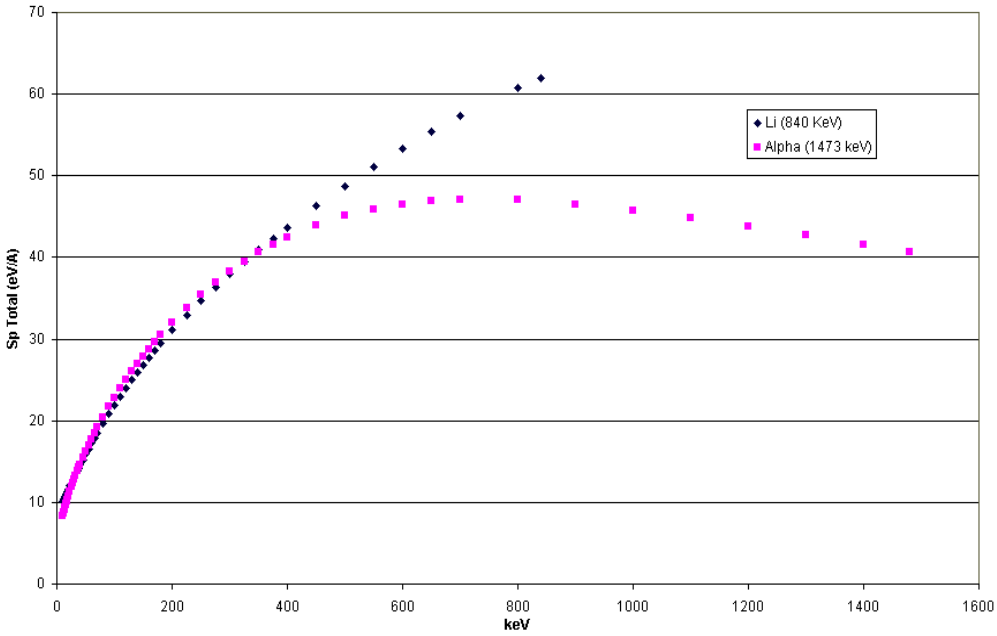


Figura 3. Comparación del *stopping power total* (Sp) como función de la energía de partículas alfa e iones litio en V_2O_5 amorfo.

3 Resultados y Discusión

Se ha estudiado los efectos de interacción de partículas energéticas α y Li^+ en los óxidos de vanadio V_2O_5 y tungsteno WO_3 amorfos.

En las figuras 2 y 3 se muestra el poder de frenado total (incluyendo los componentes electrónico y nuclear) en ambos materiales; se observa que el poder de frenado del Li^+ es mayor a energías similares que de las partículas α; esto se debe al hecho que las partículas más pesadas (Li^+) pierden una importante cantidad de energía debido a la interacción Coulombiana con los electrones del material (Fig. 4). A causa del gran número de estas interacciones, el frenado es aproximadamente continuo.

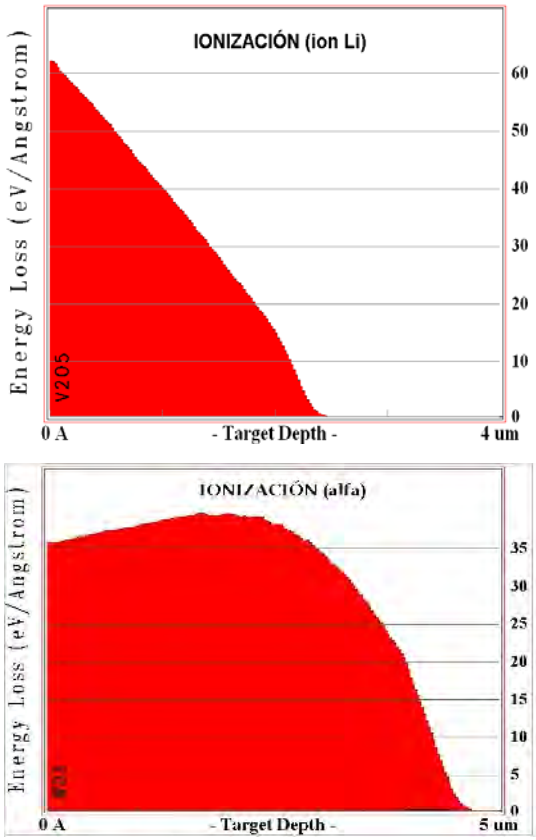


Figura 4. Distribución de la ionización ocasionada por Li^+ (arriba) y partículas alfa (abajo) en V_2O_5 amorfo.

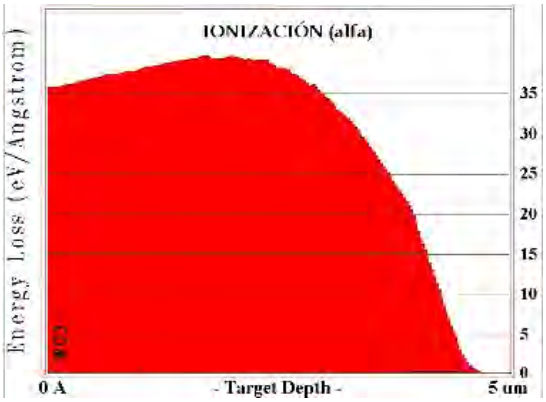
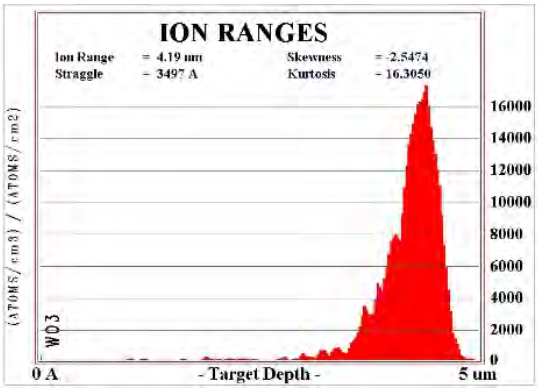


Figura 5. Distribución de la ionización ocasionada por las partículas alfa en WO_3 amorfo.



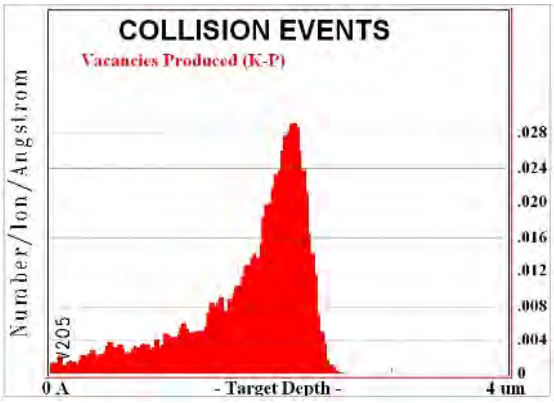


Figura 6. Desplazamiento por colisión de las partícula α (arriba) y Li^+ (abajo) con V_2O_5

En la figura 6 se aprecia la distribución del daño (formación de vacancias) por desplazamiento atómico ocasionado por las partículas α y Li^+; estos desplazamientos suelen ocurrir a través de la transferencia de energía cinética, o radiolíticamente por la excitación por conversión inducida del movimiento atómico (es decir los átomos secundarios). El daño producido por los iones Li es 30% más al producido por las partículas alfa en ambos materiales.

Figura 7. Distribución de las vacancias creadas por colisiones de las partícula α en WO_3 .

La figura 7 muestra la distribución de vacancias producidas en el WO_3 por las partículas alfa, se observa que hay mayor cantidad de vacancias originadas por los átomos de oxígeno que abandonan su sitio de red que los átomos de tungsteno, ello se debe posiblemente a la diferencia de masas (m_O ~0.08 m_W).

Al reducirse significativamente la energía de las partículas α y Li^+, en lo sucesivo pierden energía a través de generación de fonones, sin embargo, como se aprecia de la Fig.8, la mayor contribución en esta perdida se debe a los átomos de retroceso (recoils).

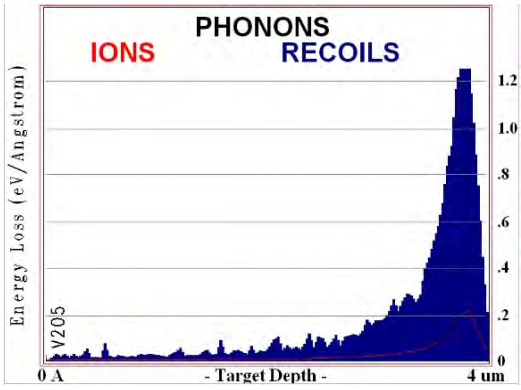


Figura 8. Distribución de la pérdida de energía a través de fonones de las partículas α (área de rojo) y los recoils (área de azul) producidos dentro del V_2O_5

Finalmente, el alcance promedio de las partículas alfa en V_2O_5 es alrededor de 3.79 μm, tal como se puede observar en la Fig. 9, siendo los de mayor alcance en comparación a los Li^+ (Figura 9).

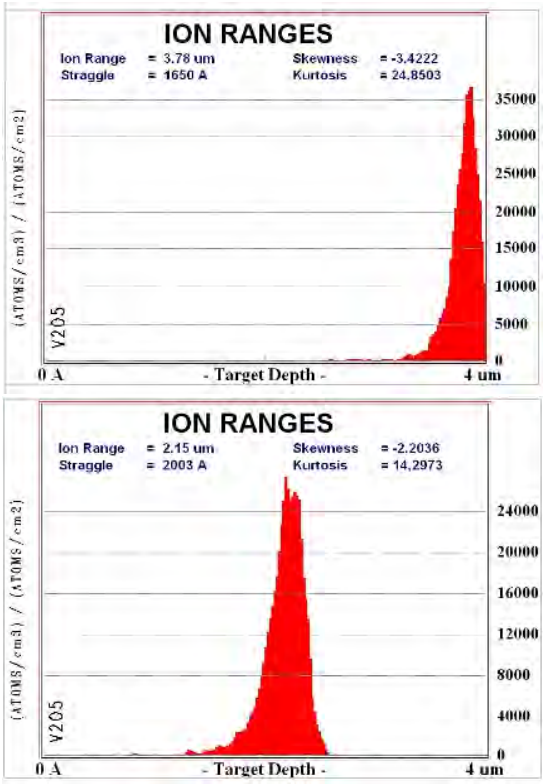


Figura 9. Alcance promedio de las partículas α (arriba) e iones Li (abajo), para un total de N = 20000 partículas producidos dentro del V_2O_5

Para el WO_3, el alcance promedio de las partículas alfa es de 4.19 µm con ancho medio a la mitad del pico igual a 0.35 µm, en una simulación con 10000 partículas en total (Figura 10).

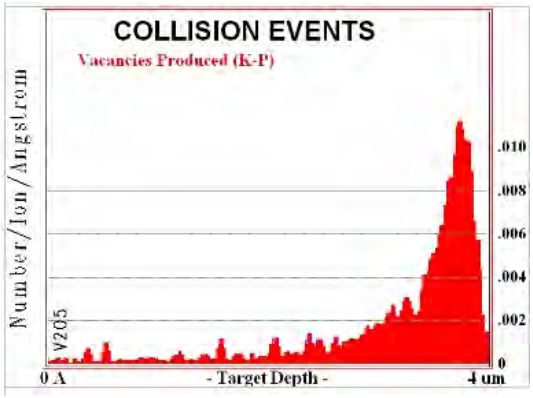


Figura 10. Alcance promedio de las partículas α en el WO_3.

4 Conclusiones

Se ha implementado la metodología de simulación con el método Monte Carlo basado en la técnica de aproximación por colisiones binarias (BCA) aplicado al estudio del efecto producido por la partículas α (473 keV) y Li^+(840 keV) en $W0_3$ y V_2O_5 amorfos. Basado en la simulación se ha observado una mayor influencia en la perdida de enegía por colision electrónica, además el daño producido por los iones Li es alrededor de 30% más que las producidas por las partículas α. También se ha mostrado que los átomos blancos de retroceso (recoils) están directamente relacionados con la aparición de fonones en la red del material.

5. Referencias

[1] Mutis O, Navarro G, Henríquez C, Pereda C. Design and construction of facility for neutron depth profiling in research reactor RECH-I. CCHEN. Santiago: Chile.

[2] Rappaport DE. The Art of Molecular Dynamics Simulation. Cambridge Univ. Press; 1996.

[3] Cicotti G, Frenkel D, Mc Donald IR. Simulation of Liquids and Solids. Amsterdam: North-Holland; 1987.

[4] Allen MP, Tildesley D. Computer Simulations of Liquids. Oxford: Clarendon Press; 1987.

[5] Hernández J. Simulación de la implantación iónica en semiconductores. Valladolid: España; 2000.

[6] The Stopping and Range of Ions in Matter. [serie en Internet]. Disponible en: www.srim.org

[7] Ziegler JF, Biersack JP, Littmark U. The stopping and range of ions in solids. New York: Pergamon Press; 1985.

[8] Marion JB. Classical dynamics of particles and systems. New York: Academic Press; 1986.

[9] Werner Brandt, Kitagawa M. Effective stopping – power charges of swift ions in condensed matter. Phys. Rev. B,. 1982; 25(9): 5631-37.

[10] Oen OS, Robinson MT. J. Appl. Phys. 1975; 46: 5069.

Preparación y caracterización de películas de alcohol polivinílico conteniendo nanopartículas de TiO_2

Julieta Cabrera [a,b], Carol Paredes [c], Edwin Urday [d], Julio Santiago [a,d] jsantiago@ipen.gob.pe

[a] Dirección de Investigación y Desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Lima 41, Perú
[b] Escuela de Ciencias de Materiales, Universidad Nacional San Agustín, Arequipa, Perú
[c] Centro de Microscopia Electrónica, Universidad Nacional San Agustín, Arequipa, Perú
[d] Facultad de Química e Ing. Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima 1, Perú

Resumen

Se reporta la preparación y caracterización de películas de alcohol polivinílico (PVA) dopadas con nanopartículas de TiO_2. Estos materiales fueron obtenidos a partir de una suspensión de nanopartículas de TiO_2 y PVA en solución acuosa al 10% y estabilizados por ultrasonido. Las películas de PVA-TiO_2 (10, 100 y 1000ppm de TiO_2), de aproximadamente 100µm de espesor, fueron preparadas rociando uniformemente la mezcla sobre placas de vidrio y secándolas a temperatura ambiente por 48h. La caracterización de las películas se realizó por espectroscopía infrarrojo (FT-IR) y UV-visible, no encontrando ninguna evidencia de interacción entre las cadenas de PVA y TiO_2. La dispersión del TiO_2 en la matriz polimérica fue evaluada microscopía electrónica de barrido (SEM). A pesar del tratamiento por ultrasonido, se observaron aglomerados de diferentes tamaños. Así mismo, se evaluó las propiedades mecánicas, observándose un aumento en el módulo de Young a medida que se incrementa la concentración de TiO_2, a la vez que disminuye la elongación de rotura. Sin embargo, no se aprecian cambios significativos en la resistencia a la tracción.

Abstract

Polyvinyl alcohol films (PVA) doped with nanoparticles of TiO_2 were prepared and characterized. These materials were obtained from a suspension of nanopartículas of TiO_2 and PVA in 10% aqueous solution, and stabilized by ultrasound. The films of PVA-TiO_2 (10, 100 and 1000ppm of TiO_2), of approximately 100µm of thickness, were prepared by pouring the mixture on glass plates and drying at room temperature by 48h. These films were characterized by infrared spectroscopy (FT-IR) and UV-visible. No evidence of interaction between the chains of PVA and TiO_2 was found. The dispersion of the TiO_2 in the polymeric matrix was evaluated using the scanning electron microscopy (SEM). In spite of the treatment by ultrasound, the films show TiO_2 agglomerates of different sizes. These films have better mechanical properties. It was observed an increase of the Young modulus as a function of the TiO_2 concentration. Simultaneously the elongation of breakage diminishes. Nevertheless, significant changes in the tensile strength were not observed.

1 Introducción

La introducción de partículas nanométricas en una matriz polimérica es una estrategia bastante utilizada para producir nuevos materiales híbridos con mejores propiedades eléctricas [1], térmicas [2], ópticas [3], mecánicas [4], reológicas [5] y de barrera de gases [6]. La anisotropía de las partículas (fibras, cilíndricas, elípticas o laminadas) juega un rol importante en el reforzamiento de la matriz polimérica, especialmente en lo que concierne a las propiedades reológicas y comportamiento de fase [7]. Sin embargo, las propiedades mecánicas de los nanocompuestos poliméricos dependen en gran medida de una dispersión homogénea de la carga anisotrópica [8].

Entre las cargas introducidas en los polímeros figuran principalmente las arcillas [5, 6], silicatos [2, 4], nanotubos de carbono [7, 8] y óxidos metálicos [9]. Entre estos últimos podemos resaltar la utilidad del TiO_2 para impartir propiedades específicas, como filtros UV y buenas propiedades mecánicas [10]. Desafortunadamente, el reforzamiento de polímeros hidrofóbicos, como el polietileno,

con nanopartículas de TiO_2 es difícil debido a la tendencia a la aglomeración [11].

El alcohol polivinílico es un polímero biodegradable e hidrofílico, que tiene múltiples usos en la preparación de materiales plásticos, en la industria textil y en la industria farmacéutica. En esta última se emplea como excipiente, como adhesivo, como formador de películas y como matriz. Sus propiedades son influenciadas por su grado de hidrólisis y su peso molecular. Soluciones acuosas de PVA pueden solubilizar el hidróxido de cobre(II) a pH>6 *vía* interacciones hidrofóbicas [12]. También se ha preparado materiales compuestos PVA-$Cu(OH)_2$ intercalado con óxido de grafito [13]. Otros compuestos inorgánicos mezclados con PVA son Fe_2O_3 [14] y óxido de litio y manganeso [15]. De otro lado, también se ha mezclado TiO_2 en suspensión con PVA con la intención de obtener, después de calcinación, nanopartículas de TiO_2 recubiertas de una capa de carbón [16]. Recientemente se ha logrado obtener matrices poliméricas de PVA con nanopartículas de TiO_2 preparadas *in situ* a partir de $TiCl_4$. Con esta metodología se logró obtener una dispersión homogénea de partículas del orden de los 5nm [17]. En este trabajo presentamos la caracterización de películas de PVA dopadas con TiO_2, a partir de mezclas de TiO_2 nanoparticulado dispersados por ultrasonido, y discutimos el efecto que produce la inclusión de un pequeño contenido de TiO_2 en las propiedades mecánicas de la película.

2 Parte Experimental

2.1 Materiales

El Alcohol Polivinílico proviene de Sigma (M_w=60 kDa, grado de hidrólisis 80-90%) y el dióxido de titanio de Degussa (P25, mezcla de aproximadamente 4:1 anatasa a rutilo, área superficial 50.0$m^2.g^{-1}$).

2.2 Preparación de las suspensiones de PVA-TiO_2

Se prepararon suspensiones acuosas de TiO_2 y se les colocó en un baño de ultrasonido (Branson, modelo 1510E-DTH) por 30 minutos para obtener una buena dispersión. Luego se añadió PVA y se calentó la mezcla final a 80°C bajo agitación magnética (300rpm) hasta disolución completa del polímero (aprox. 1,5h). Las cantidades de TiO_2 y PVA fueron las necesarias para obtener suspensiones de PVA con 10, 100 y 1000 ppm de TiO_2.

2.3 Absorbancia de las suspensiones

Las soluciones preparadas anteriormente fueron diluidas 10 veces, de tal manera que las concentraciones medidas fueron de 1, 10 y 100ppm de TiO_2 en PVA. La absorbancia de estas suspensiones fue medida con un espectrofotómetro Biochrom, modelo Libra S22, con lámpara de xenón.

2.4 Preparación de las películas de PVA y PVA-TiO_2

Las películas fueron obtenidas esparciendo uniformemente un cierto volumen de la mezcla de PVA-TiO_2 sobre un sustrato de vidrio. Luego se deja secar a temperatura ambiente durante 48h hasta obtener una película seca que pueda despegarse fácilmente sin romperse. Finalmente, las películas fueron almacenadas en bolsas de polietileno para evitar que absorban humedad del medio.

2.5 Espectroscopía infrarrojo (FTIR) de las películas

Se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo marca NICOLET, modelo IMPACT-410. Las muestras fueron analizadas en forma de películas delgadas.

2.6 Análisis morfológico de las películas por SEM

El material a analizar fue preparado cortando una pequeña sección de las películas secas y metalizándolas con oro. El análisis morfológico fue realizado con un equipo SEM XL-20 de Phillips.

2.7 Propiedades mecánicas de las películas

Se prepararon películas de PVA-TiO_2 de 10x10cm, y se cortaron probetas de forma tipo IV de la norma ASTM D638, espesor 100 +/- 5µm y ancho 6mm, con un área de ensayo de 1cm^2. Se utilizó un Tensiómetro Chatillón

modelo TCM C-201, con una velocidad de ensayo de 50mm/s. Todos los resultados reportados son promedios de al menos 3 medidas para cada muestra. Los ensayos se realizaron a una temperatura ambiente de 23.5°C y humedad relativa de 64%.

3 Resultados y Discusión

3.1 Preparación y caracterización de las suspensiones

Las suspensiones preparadas por mezcla simple y agitación mecánica no fueron estables. Luego de dejarlas reposar por una noche se observó la formación de un precipitado, a la excepción de la que contenía 10ppm de TiO_2. En cambio, cuando estas suspensiones fueron tratadas por ultrasonido durante 30 minutos todas las suspensiones fueron estables al menos durante un día, figura 1.

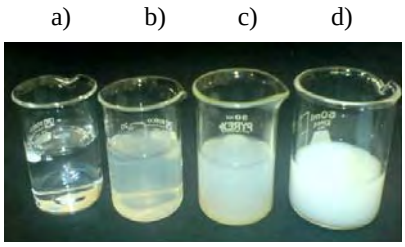


Figura 1. Mezclas de PVA-TiO_2: a) solución acuosa de PVA, y suspensiones de TiO_2, b) 10ppm, c) 100ppm y d) 1000ppm, en PVA estabilizadas por ultrasonido.

Los espectros de absorción de las suspensiones acuosas de TiO_2 obtenidas por ultrasonido se caracterizan por presentar una banda ancha aplanada entre 250 y 400nm, figura 2a. A medida que se incrementa la concentración de la suspensión, el hombro que se observa a 330nm se va pronunciando hasta que se convierte en una banda con un máximo alrededor de 250nm (ver recuadro de la figura 2a), en concordancia con lo observado en la literatura [18,19]. En cambio, los espectros de absorción de las suspensiones de TiO_2 en PVA siguen la forma de la curva de absorción del PVA, el cual presenta dos máximos de absorción, a 279 y 320nm, figura 3a. El TiO_2 simplemente incrementa la absorbancia mostrada por el PVA en este rango, que es justamente donde también absorbe el polímero. Sin embargo, a altas concentraciones de TiO_2, la absorbancia del semiconductor prevalece sobre la del PVA y se empieza a obtener nuevamente la forma del espectro de absorción del TiO_2, ver recuadro de la figura 3a.

El hecho de que no se observe ningún desplazamiento de las bandas de absorción del PVA es una evidencia de la ausencia de interacción entre las cadenas de PVA y TiO_2, a diferencia de lo observado en otros estudios en los que se observaron corrimientos de las bandas C-OH [12, 17].

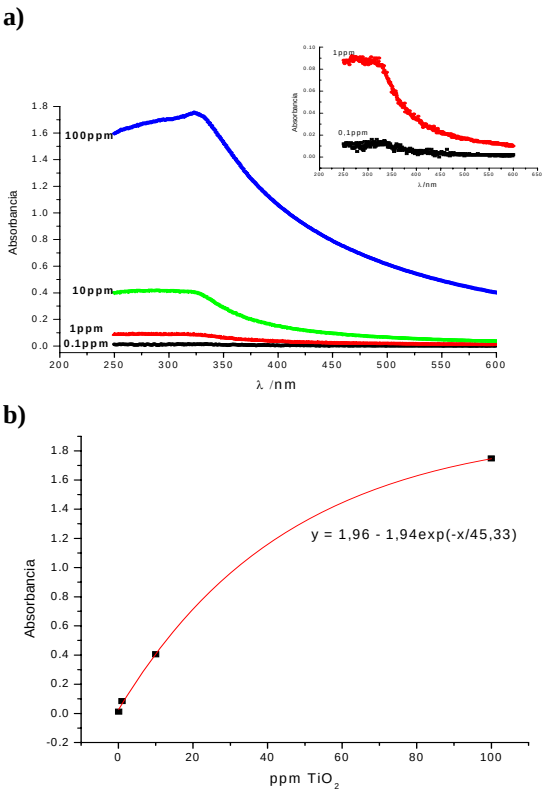


Figura 2. a) Espectros de absorción del TiO_2 en suspensión acuosa. b) Concentración *vs* absorbancia para las suspensiones acuosas de TiO_2, a 325nm.

La figura 2b muestra que existe una correlación exponencial (R^2=0,9997) entre la concentración de las suspensiones acuosas de TiO_2 y la absorbancia de las mismas. La no linealidad de esta curva puede explicarse por la formación de aglomerados conforme se incrementa la concentración de TiO_2 en las suspensiones. En cambio, en el caso de las películas de PVA-TiO_2 sí se observa una relación lineal entre la concentración de TiO_2 y la absorbancia, figura

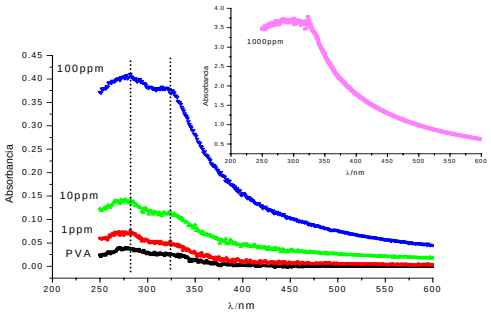
3b. Esta linealidad es observada tanto a 279nm como a 320nm, y evidencia de una mejor dispersión de las partículas del TiO_2 en el alcohol polivinílico que en agua. La mejor dispersión de las partículas de TiO_2 en alcohol polivinílico puede ser explicada mediante el modelo de interacciones hidrofóbicas [12], en el cual las partículas de TiO_2 (partículas neutras) son rodeadas de los grupos CH_2 y CH del PVA, mientras que los grupos OH del PVA se encuentran rodeados por las moléculas de agua. Es decir, no hay interacción entre los grupos OH del PVA y los átomos de oxígeno del TiO_2, tal como ha sido descrito para el sistema PVA-$Cu(OH)_2$ [13].

3.2 Preparación y caracterización de las películas de PVA y PVA-TiO_2

El color de las películas de PVA-TiO_2 va tomando una tonalidad blanca conforme se incrementa el contenido de TiO_2 en las películas, figura 4.

El espectro infrarrojo de las películas de PVA-TiO_2, figura 5, son muy similares al del PVA y no muestran ningún desplazamiento de las bandas de los enlaces O-H ó C-OH del PVA. Por lo tanto, podemos asumir que no hay interacción tipo enlace de hidrógeno entre las nanopartículas del TiO_2 y el polímero, lo que sugiere que las interacciones hidrofóbicas son las responsables para la estabilidad de las suspensiones [13]. Los espectros muestran una banda ancha centrada a 3332 cm^{-1} correspondiente a los grupos O-H del PVA y a las moléculas de agua absorbidas. Los picos entre 2939-2912cm^{-1} corresponden a los grupos CH y CH_2. Así mismo, se aprecia un pico de gran intensidad en 1724cm^{-1} que corresponde a la tensión del grupo C=O de los grupos acetato residuales. Las bandas a 1429 cm^{-1} y 1370-1332cm^{-1} corresponden a las flexiones de los grupos $–CH_2$ y $–CH_3$ respectivamente. Finalmente el pico en 1270cm^{-1}, relacionado con el O-C(O)-C confirma la presencia de grupos acetatos, lo que concuerda con un PVA parcialmente hidrolizado.

a)



b)

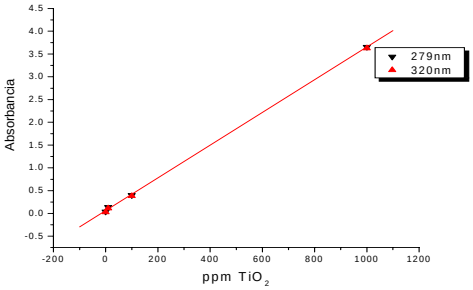


Figura 3. a) Espectros de absorción del TiO_2 en suspensión en PVA. b) Absorbancia *vs* concentración de TiO_2 a 279 y 320nm para mezclas de PVA-TiO_2.

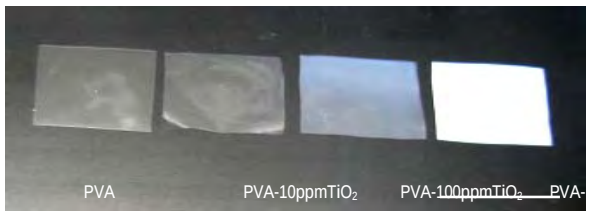


Figura 4. Películas obtenidas con la mezcla PVA-TiO_2.

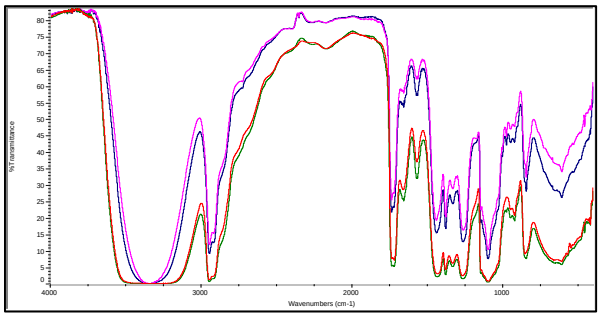


Figura 5. Espectros FT-IR de las películas de PVA (rojo) y PVA dopadas con 10ppm (verde), 100ppm (violeta) y 1000ppm (azul) deTiO_2.

La dispersión y el tamaño de las partículas de TiO_2 en las películas de PVA-TiO_2 fueron estudiadas por SEM, figura 6. De manera general, se observa que el contenido de TiO_2 en las películas se va incrementando, como era de esperarse por las condiciones de preparación de las películas, pero las partículas no están uniformemente distribuidas en las películas, y el tamaño de los aglomerados es muy variado.

No se pudo obtener una mayor magnificación debido a que las películas se deterioraban por efecto de la energía del haz de electrones requeridos para una mayor magnificación.

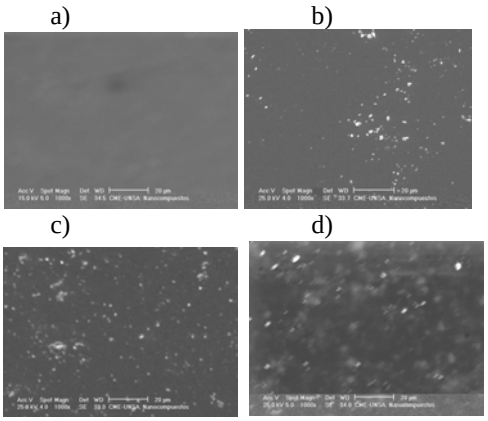


Figura 6. Micrografías SEM de las películas de PVA-TiO_2. a) PVA, y PVA dopado con b) 10, c) 100 y d) 1000ppm de TiO_2.

3.3 Propiedades mecánicas de las películas de PVA-TiO_2

Se determinó el módulo de Young, la resistencia a la tracción y la elongación de rotura tanto para las películas de PVA como para las de PVA-TiO_2. Se observó un aumento en el modulo de Young a medida que se incrementa la concentración de TiO_2 en la matriz polimérica (figura 7a) y, en consecuencia, la elongación a la rotura disminuye (figura 7b). El incremento del módulo de Young fue de 30 veces para la suspensión con 1000ppm de TiO_2, lo cual es importante comparado con el incremento (dos veces) obtenido para una película de polivinilbutiral con 10% de TiO_2 [10]. En cuanto a la resistencia a la tracción, se obtuvieron valores que fluctúan alrededor de 33MPa, pero no se logró obtener resultados reproducibles a pesar que los ensayos se repitieron más de tres veces.

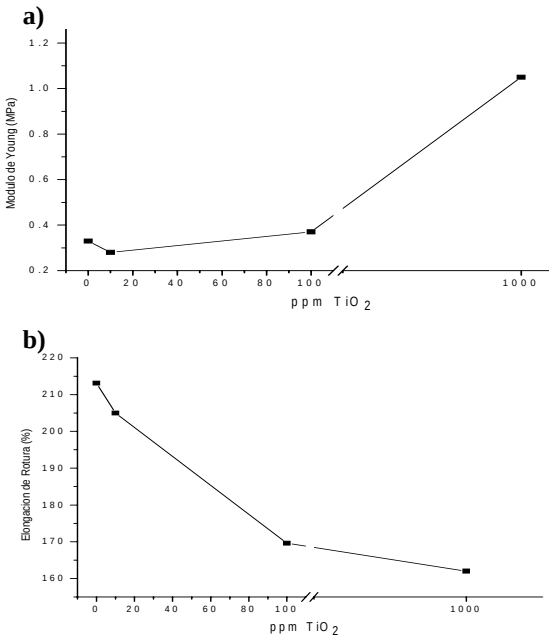


Figura 7. a) Módulo de Young y b) Elongación de rotura para las películas de PVA-TiO_2, en función de la concentración de TiO_2

4 Conclusiones

Se ha preparado películas de PVA dopadas con TiO_2 por mezcla simple. La utilización de ultrasonido fue muy importante para estabilizar las suspensiones. Sin embargo, las micrografías SEM muestran que las partículas de TiO_2 no están uniformemente distribuidas en las películas, observándose la presencia de pequeños aglomerados. No se ha encontrado evidencias de interacción química entre las nanopartículas del TiO_2 y el PVA, ni por UV-visible ni por IR.

A pesar de la falta de uniformidad de las películas, las propiedades físicas y mecánicas de los polímeros fueron modificadas favorablemente. El módulo de Young aumenta con la concentración del TiO_2 en la matriz polimérica, a la vez que disminuye el porcentaje de elongación de rotura. Por otro lado, no se observan cambios significativos en cuanto a la resistencia a la tracción.

5 Agradecimientos

A la Quím. Anita Robles por su colaboración en la obtención de los espectros infrarrojo. Al Dr. Alcides López por sus comentarios sobre las micrografías SEM.

6 Referencias

[1] Xu J, Wong C. Characterization and properties of an organic–inorganic dielectric nanocomposite for embedded decoupling capacitor applications. *Composites: Part A Appl. Sci. Manufac.* 2007; 38: 13-19.

[2] Zhang Y, Li Y, Fu S, Xin J, Daoud W, Li L. Synthesis and cryogenic properties of polyimide–silica hybrid films by sol–gel process. *Polymer.* 2005; 46: 8373-78.

[3] Ushakov N, Kochubei V, Zapsis K, Kosobudskii I. Optical properties of metal-polymer nanocomposites based on iron and high-pressure polyethylene. *Opt. Spectrosc.* 2003; 96: 798-803.

[4] Li Y, Pan Q, Li M, Fu S. Preparation and mechanical properties of novel polyimide/T-silica hybrid films. *Comp. Sci. Technol.* 2007; 67: 54-60.

[5] Swain S, Isayev A. Effect of ultrasound on HDPE/clay nanocomposites: Rheology, structure and properties. *Polymer.* 2007; 48: 281-89.

[6] Dumont M, Reyna-Valencia A, Emond J, Bousmina M. Barrier Properties of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites. *Appl. Polym. Sci.* 2007; 103: 618-25.

[7] Lee H, Mall S, He P, Shi D, Narasimhadevara S, Yeo-Heung Y, Shanov V, Schulz M. Characterization of carbon nanotube/nanofiber-reinforced polymer composites using an instrumented indentation technique. *Composites: Part B Engineering.* 2007; 38: 58-65.

[8] Schadler L, Giannaris S, Ajayan P. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites. *Appl. Phys. Lett.* 1998; 73: 3842-44.

[9] Reddy K, Lee K, Gopalan A, Showkat A. Synthesis and properties of magnetite/poly(aniline-co-8-amino-2-naphthalenesulfonic acid) (SPAN) nanocomposites. *Polym. Adv. Technol.* 2007; 18: 38-43.

[10] Nakane K, Kurita T, Ogihara T, Ogata N. Properties of poly(vinyl butyral)/TiO_2 nanocomposites formed by sol–gel process. *Composites Part B: Engineering,* 2004; 35: 219-22.

[11] Supaphol P, Thanomkiat P, Junkasem J, Dangtungee R. Non-isothermal melt-crystallization and mechanical properties of titanium(IV) oxide nanoparticle-filled isotactic polypropylene. *Polym. Test.* 2007; 26: 20-37.

[12] Yokoi H, Kawata S, Iwaizumi M. Interaction modes between heavy metal ions and water-soluble polymers. 1. Spectroscopic and magnetic reexamination of the aqueous solutions of cupric ions and poly(vinyl alcohol). *J. Am. Chem. Soc.* 1986; 108: 3358-61.

[13] Matsuo Y, Hatase K, Sugie Y. Preparation and Characterization of Poly(vinyl alcohol)-and $Cu(OH)_2$-Poly(vinyl alcohol)-Intercalated Graphite Oxides. *Chem. Mater.* 1998; 10: 2266-69.

[14] Novakova A, Smirnov E, Gendler T. Magnetic anisotropy in Fe_3O_4—PVA nanocomposites as a result of Fe_3O_4-nanoparticles chains formation. *J. Magn. Magn. Mater.* 2006; 300: e354-e358.

[15] Lu CH, Saha S. Low Temperature Synthesis of Nano-Sized Lithium Manganese Oxide Powder by the Sol-Gel Process Using PVA. *J. Sol-Gel Sc. Techn.* 2001; 20: 27-34.

[16] Inagaki M, Hirose Y, Matsunaga T, Tsumura T, Toyoda M. Carbon coating of anatase-type TiO_2 through their precipitation in PVA aqueous solution. *Carbon.* 2003; 41: 2619-24.

[17] Chen X. Preparation and property of TiO_2 nanoparticle dispersed polyvinyl alcohol composite materials. *J. Mater. Sci. Lett.* 2002; 21: 1637-39.

[18] Li Y, Fan Y, Chen Y. A novel method for preparation of nanocrystalline rutile TiO_2 powders by liquid hydrolysis of $TiCl_4$. *J. Chem. Mater.* 2002; 12: 1387-90.

[19] Jwo CS, Tien DC, Teng TP, Chang H, Tsung TT, Liao CY, Lin CH. Preparation and UV characterization of TiO_2 nanoparticles synthesized by SANSS. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2005 ; 10 : 283-88.

Preparación y caracterización de compuestos madera-polímero obtenidos por irradiación gamma

Javier Gago [a] jgago@ipen.gob.pe, Alcides López [a,b] alopez@ipen.gob.pe, Julio Santiago [a,c] jsantiago@ipen.gob.pe, Moisés Acevedo [d] macevedo@lamolina.edu.pe, Juan Rodríguez [a,b] jrodriguez@ipen.gob.pe

[a] Dirección de Investigación y Desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Lima 41, Perú
[b] Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería Av. Tupac Amaru 210, Lima 25, Perú
[c] Facultad de Química e Ing. Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima 1, Perú
[d] Facultad de Ciencias Forestales, Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima, Perú

Resumen

Se presenta los resultados del estudio sobre el mejoramiento de las propiedades físicas de compuestos madera–polímero obtenidos mediante infiltración al vacío de mezclas de estireno, resina poliéster y metacrilato, polimerización por radiación gamma y por microondas. Las maderas estudiadas fueron la Capirona, Ojé Blanco y Cumala. La polimerización con microondas muestra que la potencia de trabajo es importante. Una alta potencia produce burbujas, deformación y fractura del polímero obtenido. La dosis mínima para obtener la polimerización por radiación gamma es 14 kGy. Los compuestos madera-polímero muestran una baja absorción de agua en comparación con la madera no tratada.

Abstract

The present work studies the improvement of the physical properties wood-polymer composites obtained by means of infiltration *in vacuum* of styrene-polyester, methyl methacrylate, and their mixtures. The polymerization was done by gamma radiation and microwaves. Capirona, Oje Blanco and Cumala woods, were used in this study. The polymerization by microwaves depends on the working power. High power produces bubbles, deformation and fractures of the obtained polymer. The minimum dose to provoke the polymerization by gamma radiation is 14 kGy. The wood-polymer composites show low water absorption in comparison with the non-treated wood.

1 Introducción

En el Perú la madera es un recurso abundante y renovable pero que necesita una gestión adecuada. Algunas especies, como la caoba o el cedro, sufren una explotación intensa que hacen temer por su agotamiento. Los precios de estas variedades se han elevado considerablemente, por su gran demanda y poca disponibilidad y escasa protección. Sin embargo, existen otras especies que por sus propiedades físicas, mecánicas y/o durabilidad inadecuadas, tienen bajos costos o desinterés por parte de la industria maderera.

Los materiales compuestos polímero-madera son tecnológicamente importantes por sus grandes ventajas: resistencia a la humedad y biodegradación, incremento de su densidad y dureza, mejora de su color y acabado, etc. Estos compuestos se obtienen ya sea aglomerando la madera particulada con polímeros termoplásticos y extrayéndolos o conservando su estructura íntegramente y embebiéndolos con monómeros que luego son polimerizados [1-7].

Por ejemplo, se ha estudiado las especies *Pinus* y *Eucalyptus* combinados con poliestireno, el cual es copolimerizado *in situ* junto con el metacrilato de metilo [2]. Poplar (*Populus Spp.)* y *Pinnus sylvestri* fueron tratados con una mezcla de trimetilpropano triacrilato (TMPTA), poliéster tetraacrilato (Ebecryl 40) y uretanoacrílico (Ebecryl 8210). Después de una hora de impregnación se irradió con un haz de electrones a 50 kGy durante unos segundos [3]. *Pinus strobus* fue tratado con metacrilato de metilo y polimerizado con radiación gamma [4].

Los monómeros pueden ser introducidos al interior de la madera de tres maneras: por inmersión simple, inmersión en vacío o inmersión en vació seguida de presión. La

iniciación de la polimerización puede ser inducida por calor, por agentes químicos (iniciadores), por radiación (ultravioleta o rayos γ) o por microondas. Las interacciones posibles entre los constituyentes de la madera y los monómeros y/o polímeros son: a) enlace de hidrógeno entre los grupos funcionales del polímero y los hidroxilos de la celulosa, b) posible establecimiento de enlaces covalentes. Estas interacciones pueden producir variaciones en la distribución del peso molecular promedio inducida por la presencia de superficie, comparada con los parámetros obtenidos cuando la polimerización se realiza solamente con los monómeros [5].

Las principales características del proceso de polimerización por irradiación gamma son las siguientes [5, 6]:

- La iniciación y mantenimiento de la formación de radicales libres puede hacerse a temperatura ambiente.
- 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.
- La ausencia de iniciadores químicos dentro del monómero presenta doble ventaja: ausencia de impurezas provenientes de los productos de la descomposición de los iniciadores y la posibilidad de reutilizar el sobrante del monómero después de la impregnación.

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 [7].

2 Procedimiento Experimental

2.1 Materiales

El estireno utilizado fue de grado técnico y fue purificado por destilación a presión reducida (110 mmHg) y filtrado sobre una columna corta de silicagel.

El irradiador gamma fue un Gammacell 220 (MSD Nordion) con fuente de Co-60, con actividad de 16.3 kCi (15-07-2006).

Los ensayos de polimerización con horno de microondas se realizaron en un microondas de uso doméstico, Moulinex de 900W.

El espectrofotómetro IR fue un SHIMADZU 8300 con transformada de Fourier.

2.2 Polimerización por radiación gamma

Se prepararon viales de 12 mL con diferentes proporciones estireno-poliester (Serie A) para ser irradiados en forma gradual entre 2 y 10 kGy. La observación de sus propiedades se hace retirándolos del irradiador luego de 2, 4, 6, 8, 10 y 14 kGy, y devolviéndolos luego para continuar el proceso hasta alcanzar la completa solidificación.

Tabla 1. Detalle de la composición de las muestras de las Series A.

Serie A: Viales de 12mL		
Vial	Estireno (%)	Poliéster (%)
A1	50	50
A2	10	90
A3	32	68
A4	36	64

3. Resultados y Discusión

3.1 Polimerización por radiación gamma

La serie A fue irradiada entre 2 y 10 kGy mientras que la serie B fue irradiada entre 2 y 14 kGy, mostrando diferentes grados de polimerización, Tabla 2.

Tabla 2. Características físicas de las muestras de la Serie A irradiadas.

Vial	***Dosis (kGy)***				
	2	4	6	8	10
A1	V	V	S	S	S
A2	L	L	L	B	B
A3	L	L	B	S-B	S-B
A4	L	V	B	S-B	S-B

L: Líquido, **S**: Sólido, **B**: Blando, **V**: Viscoso

A bajas dosis de irradiación, los viales de la serie A solo incrementaron su viscosidad. Al incrementar la dosis, las mezclas empiezan a solidificar, especialmente la mezcla A1 (figura 1a). La mezcla A2 presenta, después de la irradiación a 10 kGy, un aspecto blando y frágil, emitiendo olores del estireno sin

polimerizar, pero conforme se va secando se forman algunas grietas (figura 1b). En el caso de la muestra A3 el material es blando y frágil con fuerte emisión de olores a estireno (figura 1c). Aparentemente el estireno y el poliéster han formado dos fases que polimerizan en diferentes grados.

a) b) c)

Figura 1. a) Muestra A1 completamente sólida después de ser irradiado a 10 kGy, b) A2 después de la irradiación a 10 kGy y secado, y c) A3.

3.2 Polimerización por microondas

Los resultados de estos ensayos mostraron para el poliéster una solidificación brusca con hinchamientos, generando superficies con burbujas irregulares con zonas delgadas y gruesas, por el contrario el estireno permaneció en estado líquido sin cambios aparentes. En el caso de mezclas iguales de estireno filtrado y poliéster se obtuvo una solidificación parcial, lo que contrasta con el material uniforme obtenido por radiación gamma, figura 2.

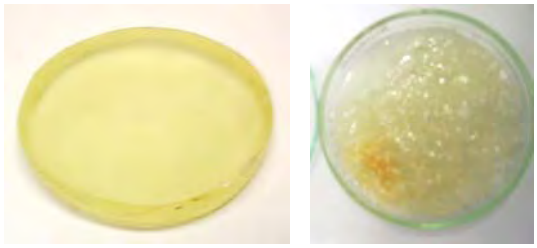


Figura 2. Polimerización de una mezcla poliéster-estireno 1:1 por radiación gamma (izquierda) y por microondas (derecha).

3.3 Caracterización de los compuestos madera-polímero por FT-IR

La introducción de las mezclas de monómero y poliéster en las probetas de madera se realizó según lo descrito anteriormente [8]. Estos materiales fueron irradiados a 20 kGy.

Los espectros de las maderas estudiadas con los diferentes polímeros (luego de la irradiación) se muestran en las figuras 3-5. Las maderas naturales generan solamente una línea de base (no hay transmitancia). En cambio, los compuestos madera-polímero si muestran transmitancia a ciertos números de onda que aún no han podido ser asignados, pero que muestran que se encuentran presentes en el material.

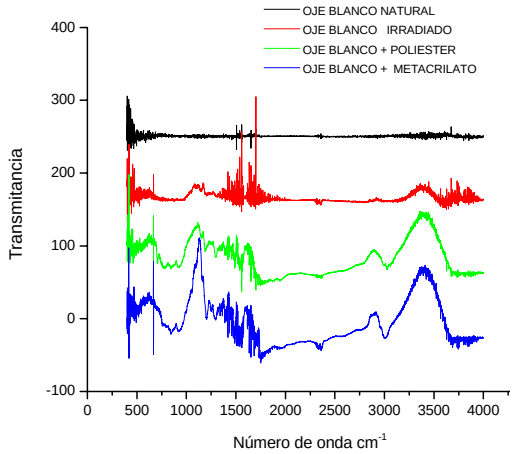


Figura 3. Espectro de FT-IR (en unidades arbitrarias) del compuesto Ojé Blanco-polímero.

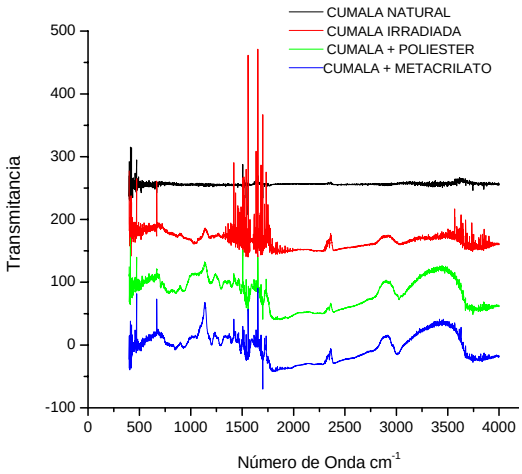


Figura 4. Espectro de FT-IR (en unidades arbitrarias) del compuesto Cumala-polímero.

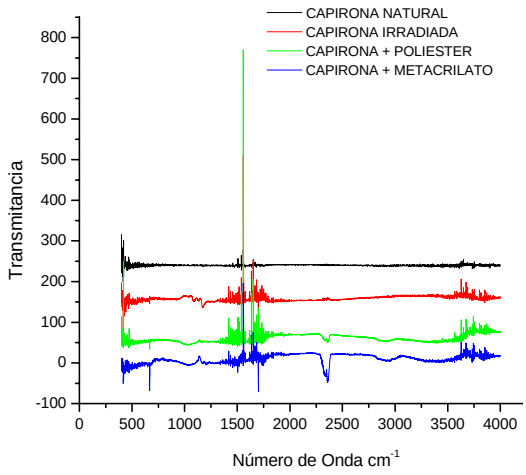


Figura 5. Espectro FT-IR (en unidades arbitrarias) del compuesto Capirona-polímero.

4 Conclusiones

La purificación del estireno ha facilitado la polimerización por rayos gamma bajando la dosis mínima de polimerización a 14 kGy. La polimerización de las mezclas estireno-poliester por microondas produce materiales irregulares y poroso, duros y muy quebradizos.

La caracterización por la técnica de FT-IR nos permite evidenciar la presencia de un polímero en el compuesto madera-polímero.

El presente estudio, por haberse hecho con maderas típicas de nuestra amazonía, no ha tenido estudios similares previos con los cuales puedan ser comparados, siendo así, un tema aun abierto a la investigación.

5 Agradecimientos

Al Laboratorio de Irradiación de la Direccion de Aplicaciones del IPEN por la irradiación de todos los materiales compuestos. Al Ing. Jhonny Vargas y al Ing. Manuel Chavesta por sus comentarios sobre las maderas. A los MSc. Hugo Alarcón y Maria Quintana, al Químico Edward Carpio de la UNI por la realización de los espectros FT-IR. A los Sres. Wilfredo Pumahuacre y Pablo Sosa del SEGS-IPEN por el acondicionamiento de las maderas.

6 Referencias

[1] Catalan S, Neira J, Rivas B, Polimerización de injerto de fibra celulosica secundaria con metacrilato de metilo y metacrilato de etilo. Bol. Soc. Chil. Quím. 2000; 45:391-402.

[2] Ortigosa D, Rocco F. Wood-Polymer Composite: Physical and Mechanical Properties of Some Wood Species Impregnated with Styrene and Methyl Methacrylate. Mater. Res. 2004; 7: 611-617.

[3] Uyttenhove A, Tilquin B. Wood Xylowall: New process to reduce water exchange by an intra-graft of polymer. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2005; 36: 137-140.

[4] Carneiro M, Feraz E, Tomazello M. Obtenção de composto madeira-plástico polimerizaçao de metacrilato de metila em madeira de *Pinus strobus var. Chiapensis* através de radiação gama. Revista IPEF. 1984; 28:41-44.

[5] Czvikovsky T. Wood-Plastic combination by monomer impregnation and radiation polymerization. Atomic Energy Review. 1968; 6(3):3-99.

[6] Clegg D, Collyer A. Irradiation effects on polymers. New York: Elsevier Science Publishers Ltd.; 1991.

[7] Silva E, Dos Santos L. Emprego da radiaçao gama para síntese de termoplásticos. Anais do I Encontro Nacional de Aplicacoes Nucleares. 1991; 2:305-311.

[8] Gago J, López A, Rodriguez J, Acevedo M, Santiago J. Compuestos polímero-madera obtenidos por radiación gamma. Rev. Soc. Quím. Perú. 2006; 72:129-139.

Derivados de bencimidazol cristales líquidos

Oscar Ninán [a,b] eninanm@unmsm.edu.pe, Robert Chareyron [c], Oscar Figuereido [c],
Julio Santiago [a,d] jsantiago@ipen.gob.pe

[a] Facultad de Química e Ing. Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima 1, Perú
[b] Sección Química, Pontificia Universidad Católica del Perú, Av. Universitaria S/N, Lima 32, Perú
[c] Laboratoire de Chimie Analytique Industrielle, CPE Lyon, Lyon, France
[d] Dirección de Investigación y Desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Lima 41, Perú

Resumen

Se ha sintetizado el 2-pentadecilbencimidazol (I) y el 1,1'-bis(octadecil)-2,2'-bibencimidazol (II) y caracterizado por diferentes técnicas espectroscópicas, ^{1}H-RMN, ^{13}C-RMN, FT-IR, UV-Visible, y análisis elemental. Se ha estudiado sus propiedades mesomórficas por calorimetría diferencial de barrido y microscopía óptica con luz polarizada. I exhibe una fase esméctica C enantiotrópica entre 93 y 102°C, mientras que II exhibe una fase monotrópica colestérica entre 52 y 29°C. La aparición de esta fase es inusual teniendo en cuenta que la molécula no es quiral. I y II representan los primeros cristales líquidos con derivados de bencimidazol.

Abstract

2-pentadecylbenzimidazole (I) and 1,1'-bis(octadecyl)-2,2'-bibenzimidazole (II) has been synthesized and characterized by ^{1}H-RMN, ^{13}C-RMN, FT-IR, UV-Visible spectroscopy and elemental analysis. Their mesomorphic properties have studied by differential scanning calorimetry and optical microscopy with polarized light. I exhibit an enantiotropic smectic C phase between 93 and 102°C, whereas II exhibit a monotropic cholesteric one between 52 and 29°C. The appearance of this phase is unusual considering that the molecule is not chiral. I and II represent the first benzimidazole-based liquid crystals.

1 Introducción

El bencimidazol es un heterociclo que presenta buenas propiedades antibacterianas y antifúngicas [1]. Igualmente, algunos derivados del bencimidazol, como el omeprazol, actúan como inhibidores de la bomba de protones de manera selectiva e irreversible en la región gástrica. La farmacocinética y farmacodinámica de estos inhibidores es ideal para el tratamiento de úlceras estomacales, y, en combinación con otros fármacos, erradicación del *Helicobacter pylori* [2,3]. También se ha estudiado su actividad frente a diversos virus, como el *human cytomegalovirus*, HCMV [4], y el virus de la influenza [5].

El estudio del bencimidazol y sus derivados en ciencia de materiales data de hace mucho tiempo. Por ejemplo, se han preparado películas protectoras de gran estabilidad térmica a partir de polímeros organometálicos de bencimidazol con Cu y Zn. La estabilidad térmica de estos polímeros es 250°C para el de cobre y hasta 500°C para los de zinc [6]. Junto con otras moléculas de bajo peso molecular, el bencimidazol ha sido evaluado como fotodetector y como membranas conductoras de protones en celdas solares [7-9]. Recientemente, el bencimidazol y sus derivados poliméricos han sido estudiados por sus propiedades ópticas no-lineales. La generación de ondas armónicas secundarias en el bencimidazol fue 5 veces mayor que en el hidrogeno fosfato de potasio (KDP), material de referencia [10,11].

El bibenzimidazol ha sido muy estudiado por su similitud estructural con la bipiridina, especialmente por sus potenciales propiedades optoelectrónicas [12]. De otro lado, recientemente se está estudiando sus propiedades biológicas. Por ejemplo, se ha estudiado su actividad inhibitora de la topoisomerasa I [13].

Los cristales líquidos son sustancias que están en un estado intermedio de la materia, con la fluidez de un líquido y algunos parámetros de orden de un sólido cristalino. Un cristal líquido tiene geometría anisotrópica, por lo general en forma de cilindro o disco, lo que permite a las moléculas apilarse en forma paralela; sin embargo, tienen la facilidad de deslizarse entre ellas conservando la dirección del eje

longitudinal. Una consecuencia del apilamiento de las moléculas es la anisotropía de sus propiedades físicas, es decir, las propiedades dependen de la dirección en la que se miden. La viscosidad, por ejemplo, es menor en el sentido del eje director. Se necesita menos energía para deslizar las moléculas a lo largo del eje principal que hacia los lados [14].

Los cristales líquidos son considerados como uno de los grupos más promisorios de materiales para la aplicación en dispositivos optoelectrónicos por la facilidad con la que se orientan sus moléculas por acción de un campo eléctrico y/o magnético externo, cosa que no ocurre en un cristal fotónico, los electrones y núcleos de los cristales fotónicos oscilan en respuesta a la radiación electromagnética cualidad que es aprovechada en aspectos como el almacenamiento o transmisión de información en electrónica, pero la modulación de la diferencia energética entre la banda de valencia y la banda de conducción de estos materiales sería posible cuando se cambia la orientación de las moléculas durante un transición de fase líquido cristalina.

Los derivados de bencimidazol no han mostrado hasta la fecha propiedades líquido cristalinas o mesomórficas. Entre los ejemplos más cercanos podemos mencionar los complejos de Ag(I)-alquilimidazol que presentan una fase esméctica A [15]. Sin embargo, los complejos análogos con alquilbencimidazol ni los ligandos orgánicos presentaron dichas propiedades.

En el presente trabajo se ha sintetizado y estudiado las propiedades térmicas del 2-pentadecilbencimidazol y el 1,1'-bis(octadecil)-2,2'-bibencimidazol. La introducción de cadenas alifáticas largas es para darle la geometría adecuada a estas moléculas y puedan exhibir propiedades mesomórficas. En una etapa posterior se estudiará las propiedades microbiológicas y antiparasitarias de estos compuestos. Las cadenas alifáticas largas confieren a estos compuestos un carácter lipofílico importante que permite una buena afinidad por las membranas celulares y poder penetrar al interior del microorganismo, lográndose alcanzar niveles mayores en el citoplasma celular (especialmente en macrófagos), que en el torrente sanguíneo.

2 Experimental

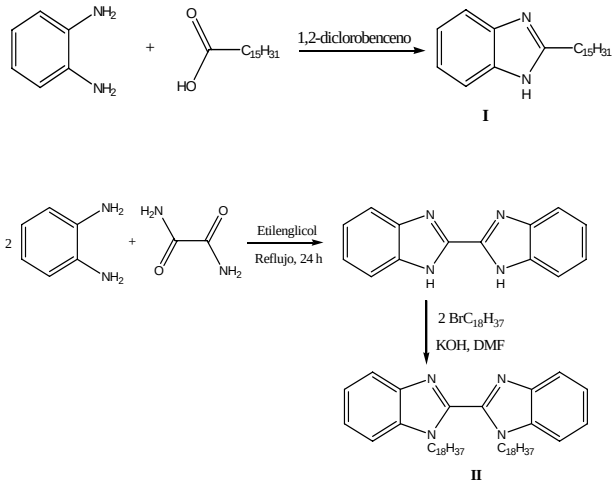
2.1 Generalidades

La o-fenilendiamina (Aldrich) y los solventes se utilizaron tal como se recibieron. El cloruro de oxalilo fue destilado previamente para la síntesis de la oxamida.

Los compuestos sintetizados, según esquema 1, se purificaron por recristalización y por cromatografía de columna, utilizando sílica gel G-60 mesh 10-230 ASTM. La pureza se evaluó por cromatografía de capa fina utilizando cromatofolios con silicagel 60 F_{254} sobre aluminio (Merck) y su evaluación se hizo bajo luz ultravioleta a 366nm y/o 254nm.

Los espectros infrarrojos se obtuvieron en un Perkin Elmer FT1600, utilizando discos de KBr preparados con mezclas de muestra y KBr (1:100). Los espectros RMN se obtuvieron con un espectrómetro Bruker DRX500, con $CDCl_3$ como solvente.

Los termogramas se obtuvieron con un calorímetro Mettler DSC12E y las observaciones de las texturas desarrolladas fueron hechas con un microscopio Nacher equipado con una platina de calentamiento Mettler FP80 y controlador de temperatura Mettler FP82. Las imágenes fueron visualizadas y capturadas con una cámara video Sony CDD-IRIS.



Esquema 1. Ruta sintética de los compuestos 2-pentadecilbencimidazol (**I**) y 1,1'-bis(octadecil)-2,2'bibencimidazol (**II**).

2.2 Síntesis del 2-octadecilbencimidazol (I)

Se mezclaron 5g (46,3 mmol) de *o*-fenilendiamina con 10,64g (46,3 mmol) de ácido palmítico en 50mL de 1,2-diclorobenceno. La mezcla se mantuvo bajo reflujo por 38h. Al enfriar se obtiene una solución de color oscuro, la cual se guardó en congelador por una noche. El precipitado que se formó se filtró y se lavó con hexano, el sólido se recristalizó varias veces en hexano utilizando carbón activado, hasta llegar a obtener un sólido cristalino de color blanco. Rendimiento 30%. IR (cm^{-1}): 3103, 2925, 2856, 1536, 1459, 1413, 1394. ^{1}H-RMN (δ: ppm): 0,89 (t, -$CH_2\underline{CH_3}$) 1,25m 1,85 (quint, $NCH_2\underline{CH_2}CH_2$) 2,93 (t, $N\underline{CH_2}CH_2$) 7,26 (dd, C<u>H</u> arom.) 7,57 (dd, C<u>H</u> arom.). ^{13}C-RMN (δ: ppm): 14,08; 22,67; 28,25; 29,67; 31,91; 114,64; 122,19; 138,40; 155,15. Análisis elemental: Calculado: C(80,43 %) H(11,04 %) N(8,53 %). Encontrado: C(80,32 %), H(10,91 %), N(8,38 %).

2.3 Síntesis de 2,2'-bibencimidazol

Se mezclaron 2,45 g (22,72 mmol) de *o*-fenilendiamina con 1g (11,36 mmol) de oxamida en 15 mL de etilenglicol y se mantuvo bajo reflujo por 24 horas. Luego se dejó enfriar y se agregaron 100 mL de agua caliente y se filtró inmediatamente. El producto se recristalizó varias veces en etilenglicol (con carbón activo). Rendimiento 17%. El producto no funde hasta los 300ºC. IR (ν: cm^{-1}): 3062, 2586, 1625, 1584, 1501, 1426, 1396, 1342, 1138, 946, 741. UV-vis (λ: nm) (ε: L mol^{-1} cm^{-1}): 315 (1789), 324 (2386), 341 (1930).

2.4 Síntesis de 1,1'-dioctadecil-2,2'-bibencimidazol (II)

En un balón de 50 mL se mezclaron 15 mL de DMF y 0,5g de KOH, se agitó por 1 hora a temperatura ambiente y luego se agregaron 0,4 g (1,69mmol) de 2,2'-bibencimidazol. Se agita por media hora más, hasta completa disolución, entonces se adicionaron 1,24 g de 1-bromooctadecano. Esta mezcla se mantuvo bajo agitación por 48h. Luego la mezcla se vertió sobre 150g de hielo y se filtró. El sólido se lavó con etanol, y purificó por cromatografía de columna (silicagel, $CHCl_3$) y recristalización en hexano. Rendimiento 27%. IR (ν: cm^{-1}): 3048, 2950, 2919, 1390, 1345, 742. ^{1}H-RMN (δ: ppm): 0,88 (t, -$CH_2\underline{CH_3}$), 1,26 (m, $CH_3(CH_2)_{14}$) 1,85 (quint, $NCH_2\underline{CH_2}CH_2$), 4,89 (t, $N\underline{CH_2}CH_2$), 7,33 (t, C<u>H</u> arom.), 7,38 (t, C<u>H</u> arom.), 7,49 (d, C<u>H</u> arom.), 7,85 (d, C<u>H</u> arom.). ^{13}C-RMN (δ: ppm): 14,09; 22.68; 26,78; 29,11; 29,69; 29,95; 31,32; 45,20; 110,35; 120,48; 122,53; 123,64; 135.52; 142,84; 142,98. UV-vis (λ: nm) (ε: L mol^{-1} cm^{-1}): 395 (2637), 415 (2854), 435 (2284). Análisis Elemental: Calculado: (80,24%) N(11,18%) H(7,58%). Encontrado: (80,32%) N(10,81%) H(7,80%).

3 Resultados y Discusión

3.1 Síntesis

La síntesis del 2-pentadecilbencimidazol se realizó utilizando el 1,2-diclorobenceno como solvente, a diferencia de otros métodos que realizan la reacción sin solventes [16], en HCl 4M [17] o ácido polifosfórico [18]. El compuesto obtenido inicialmente fue de color marrón oscuro por lo que fue necesario recristalizarlo varias veces con hexano.

Las propiedades físicas del 2,2'-bibencimidazol obtenido se ajustan a las descritas por la literatura, es decir, es muy poco soluble en solventes orgánicos y agua, forma cristales de color amarillo verdoso cuando se recristaliza en etilenglicol, sublima lentamente a partir de 200ºC y no funde hasta los 300 ºC. El espectro IR del 2,2'-bibencimidazol obtenido es similar al descrito en la literatura [19].

La síntesis del 1,1'-bis(octadecil)-2,2'-bibencimidazol se realizó por analogía al método de Shi [20]. El espectro infrarrojo presenta señales muy intensas correspondientes a los numerosos enlaces C – H aromáticos 3048 y alquílicos 2925 y 2858 cm^{-1}, figura 1. Al mismo tiempo ya no se observan las señales debidas al grupo NH del 2,2'-bibencimidazol que aparecen en la misma región. El espectro ^{1}H-RMN de **II**, figura 2, es concordante con lo reportado por la literatura, el grupo metileno próximo al nitrógeno aparece a 4,90 ppm [20], mientras que en nuestro caso esta señal se presenta a 4,89 ppm. Existe un centro de simetría en la molécula, lo que simplifica el espectro ^{1}H-RMN. Los protones correspondientes al resto aromático no son equivalentes por lo que cada uno emite una señal diferente.

El espectro ultravioleta – visible presenta un conjunto de señales que se asemejan a las del bibencimidazol, solo que están desplazadas ligeramente hacia la derecha debido a la presencia del grupo alquilo en posición 2.

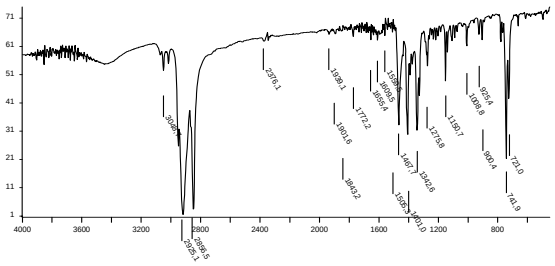


Figura 1. Espectro infrarrojo del 1,1'-bis(octadecil)-2,2'-bibencimidazol.

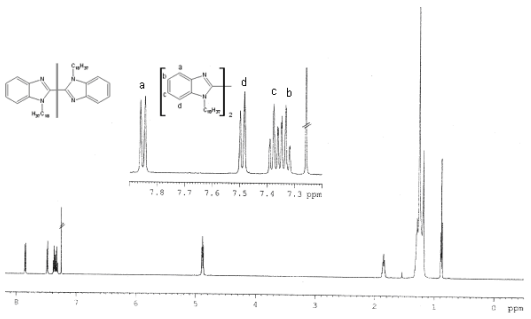


Figura 2. ^{1}H-RMN de 1,1'-bis(octadecil)-2,2'-bibenzimidazol.

3.2 Estudio de las propiedades mesomórficas

El termograma del primer calentamiento de **I** presenta un pico con un hombro, correspondiente a un proceso endotérmico, figura 3. El termograma del segundo proceso de calentamiento es similar al primero, lo que indica que el compuesto es térmicamente estable. Las temperaturas de cambio de fase y las entalpías de transición se muestran en la tabla 1. La fusión de **I** empieza a 93,6ºC, mientras que la temperatura de aclaramiento (clearing point), correspondiente a la transición cristal líquido – líquido, es 102°C. En este rango de temperatura se observa al microscopio de luz polarizada la presencia de una textura característica de una fase esméctica C (Sm C), a manera de abanicos (*fan shape*), figura 4a [21]. El termograma del proceso de enfriamiento presenta dos bandas exotérmicas que se pueden diferenciar claramente. Nuevamente, en este rango de temperatura se observa la textura de la fase esméctica C. Las temperaturas a las que se presentan estas bandas son menores a las del calentamiento debido al sobreenfriamiento.

En este proceso se puede encontrar una buena diferencia de temperaturas que permite determinar las entalpías de las transiciones. La transición que aparece a 85,9ºC, corresponde a la solidificación.

Los termogramas de **II** para el primer y segundo proceso de calentamiento son idénticos, a la excepción de un pequeño pico exotérmico que aparece en el segundo calentamiento a 83°C, sin embargo, al microscopio con luz polarizada no se observa ningún cambio a esta temperatura. Durante el calentamiento, **II** pasa directamente del estado sólido al estado líquido a 93,5°C, pero durante el enfriamiento se observa la aparición de una fase colestérica o nemática quiral (N*) a 56°C caracterizada por anillos concéntricos, figura 4b. La presencia de esta fase colestérica no es normal pues ella se presenta en compuestos con centros quirales. La rotación restringida en el enlace que une los grupos bencimidazol, debido a la presencia de las largas cadenas alifáticas, no es suficiente para generar estructuras quirales puesto que la molécula posee un centro de inversión.

Tabla 1. Temperaturas de las transiciones de fase, y entalpías asociadas, observadas en los compuestos I y II.

Muestra	*Transición de fases*	*Temp. °C*	*Entalpía kJmol^{-1}*
I	C-Sm C	93,6	78,8[a]
	Sm C-I	102,2	35,9[a]
II	C-I	93,5	179
	I-N*	56[b]	-
	N*-C	28[b]	-

[a] Valores obtenidos durante el enfriamiento.
[b] Valores obtenidos por microscopía.
C=cristal; Sm C = fase esméctica C; N*= fase nemática quiral; I=líquido isotrópico

4 Conclusiones

Los compuestos sintetizados representan los primeros cristales líquidos con derivados del bencimidazol y 2,2'-bibencimidazol que se reportan en la literatura. El compuesto 2-pentadecilbencimidazol presenta una fase enantiotrópica esméctica C en un rango pequeño de temperatura, de 93 a 102°C. En cambio, el 1,1'-bis(octadecil)-2,2'-bibencimidazol presenta una mesofase nemática quiral monotrópica, entre 52 y 29°C, de acuerdo a lo observado por microscopio con luz polarizada. La

confirmación de esta mesofase por rayos-X para polvos queda pendiente. De confirmarse el tipo de mesofase, sería muy inusual toda vez que el compuesto no es quiral.

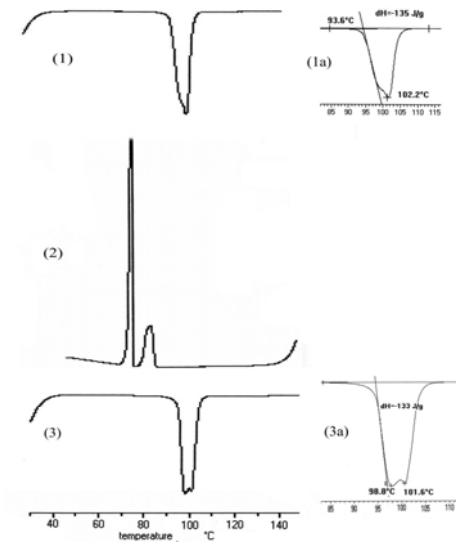
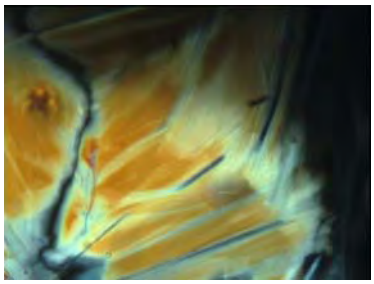


Figura 3. Termograma del 2-pentadecilbencimidazol. (1) Primer proceso de calentamiento (1a) Ampliación de la endoterma del primer proceso. (2) Proceso de enfriamiento (3) Segundo proceso de calentamiento (3a) Ampliación de la endoterma en el segundo proceso de calentamiento.

a)



b)

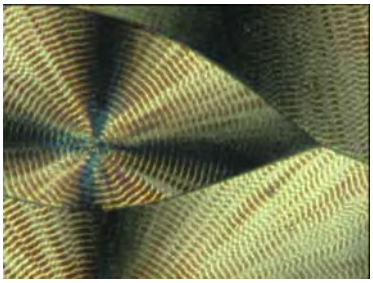


Figura 4. a) Textura esméctica C mostrada por el 2-octadecilbencimidazol, y b) textura colestérica mostrada por el 1,1'-octadecil-2,2'-bibencimidazol.

5 Agradecimientos

Estamos muy agradecidos con el Dr. Komber, Leibniz Institute of Polymer Research Dresden, Alemania, por obtener los espectros de RMN y discusiones de asignación de los picos correspondientes.

6 Referencias

[1] Klimesova V, Koci J, Pour M, Stachel J, Waisser K, Kaustova J. Synthesis and preliminary evaluation of benzimidazole derivatives as antimicrobial agents. Eur. J. Med. Chem. 2002; 37:409-18.

[2] Chong E, Ensom M. Pharmacogenetics of the Proton Pump Inhibitors: A Systematic Review. Pharmacotherapy. 2003; 23:460-71.

[3] Stedman C, Barclay M. Comparison of the pharmacokinetics, acid suppression and efficacy of proton pump inhibitors. Aliment Pharmacol Ther. 2000; 14:963-78.

[4] Gudmundsson K, Tidwell J, Lippa N, Koszalka G, Van Draanen N, Ptak R, Drach J, Townsend L. Synthesis and Antiviral Evaluation of Halogenated β-D- and -L-Erythrofuranosylbenzimidazoles. J. Med. Chem. 2000; 43:2464-72.

[5] Sehgal P, Derman E, Molloy G, Tamm I, Darnell J. 5,6-Dichloro-1-β-D-ribofuranosylbenzimidazole Inhibits Initiation of Nuclear Heterogeneous RNA Chains in HeLa Cells. Science. 1976; 194:431-33.

[6] Brown G, Aftergut S. J. Polym. Sci. A. 1964; 2:1839-46.

[7] Peumans P, Yakimov A, Forrest S. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. J. Appl. Phys. 2003; 93:3693-3723.

[8] Asensio J, Gómez-Romero P. Recent developments on proton conducting poly(2,5-benzimidazole) ABPBI membranes for high temperature polymer electrolyte fuel cells. Fuel Cells. 2005; 5: 336-43.

[9] Asensio J, Borrós S, Gómez-Romero P. Proton-Conducting Polymers Based on Benzimidazoles and Sulfonated

Benzimidazoles. J. Polym. Sci. A: Polymer Chemistry. 2002; 40:3703-10.

[10] Carella, Centore R, Sirigu A, Tuzi A, Quatela A, Schutzmann S, Casalboni M. Second Order Nonlinear Optical Performances of Polymers Containing Imidazole and Benzimidazole Chromophores. Macrom. Chem. Phys. 2004; 205:1948-54.

[11] Vijayan N, Bhagavannarayana G, Kanagasekaran T, Ramesh Babu R, Gopalakrishnan R, Ramasamy P. Crystallization of benzimidazole by solution growth method and its characterization. Cryst. Res. Technol. 2006; 41:784-89.

[12] Rau S, Bütner T, Temme C, Ruben M, Görls H, Walther D. A Bibenzimidazole-Containing Ruthenium(II) Complex Acting as a Cation-Driven Molecular Switch. Inorg. Chem. 2000; 39:1621-24.

[13] Jin S, Kim J, Sim SP, Liu A, Pilch D, Liu L, LaVoie E. Heterocyclic bibenzimidazole derivatives as topoisomerase I inhibitors. Bioorg. Med. Chem. Letters. 2000; 10:719-23.

[14] Goodby JW. Liquid Crystals and Life. Liq. Cryst. 1998; 24:25-38.

[15] Lee C, Hsu K, Tsai C, Lai C, Lin I. Liquid crystals of silver complexes derived from simple 1-alkylimidazoles. Dalton Trans. 2004; 1120-26.

[16] Pool W, Harwood H, Ralston A. 2-Alkylbenzimidazoles as Derivatives for the Identification of Aliphatic Acids. J. Amer. Chem. Soc. 1932; 59:178-79.

[17] Philips M. The formation of 2-substituted benzimidazoles. J. Chem. Soc. 1928; 2393.

[18] Hein D, Alheim R, Leavitt J. The use of poliphosphoric acid in the synthesis of 2-aryl- and 2-alkyl-substituted benzimidazoles, benzoxazoles and benzothiazoles. J. Amer. Chem. Soc. 1957; 79:427-29.

[19] Boinnard D, Cassoux P, Petrouleas V, Savariault J, Tuchagues J. Iron(II) complexes of 2,2'-biimidazole and 2,2'-bibenzimidazole as models of the photosynthetic mononuclear non-heme ferrous sites. Synthesis, molecular and crystal structure, and Mössbauer and magnetic studies. Inorg. Chem. 1990; 29: 4114-22.

[20] Shi Z, Thummel R. N,N'-Bridged Derivatives of 2,2'-Bibenzimidazole. J. Org. Chem. 1995; 60:5935-46.

[21] Stegmeyer H. Guest Editor. Liquid Crystals. Darmstadt: Ed. Steinkopff; 1994.

Síntesis y caracterización de un complejo oligomérico de 1,1'-bis(octadecil)-2,2'-bibencimidazol y Cobalto(II)

Oscar Ninán [a,b] eninanm@unmsm.edu.pe, Carla Galli [b] galli.carla@pucp.edu.pe,
Julio Santiago [a,c] jsantiago@ipen.gob.pe

[a] Facultad de Química e Ing. Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima 1, Perú
[b] Sección Química, Pontificia Universidad Católica del Perú, Av. Universitaria S/N, Lima 32, Perú
[c] Dirección de Investigación y Desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Lima 41, Perú

Resumen

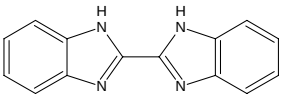
Se reporta la preparación de un complejo oligomérico obtenido a partir de la reacción del 1,1'-bis(octadecil)-2,2'-bencimidazol y $CoCl_2$. Este oligómero ha sido caracterizado por espectroscopía UV-visible, FT-IR y ^{1}H-RMN. El análisis elemental no arroja una relación definida entre el cobalto y el ligando. El complejo oligomérico sufre descomposición frente al calentamiento según el análisis DSC.

Abstract

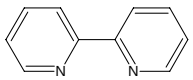
The preparation of an oligomeric complex obtained from the reaction of 1,1'-bis(octadecyl)-2,2'-benzimidazole and CoCl2 is reported. This oligomer has been characterized by UV-visible spectroscopy, FT-IR and 1H-RMN. Elemental analysis does not yield a definite relationship between the cobalt and the ligand. The oligomeric complex undergoes decomposition when heating according to DSC analysis.

1 Introducción

El 2,2'-bibencimidazol es una molécula muy interesante desde el punto de vista de sus propiedades electrónicas (electrones π ampliamente deslocalizados) y de sus posibilidades para ser utilizado como quelato. Su estructura presenta un centro que tiene cierta similitud con la bipiridina, que favorece la formación de complejos de coordinación con diferentes iones metálicos. Esta cualidad lo ha convertido en objeto de múltiples estudios.



2,2'-bibencimidazol



Bipiridina

Dependiendo del tipo de metal, los complejos de coordinación del 2,2'-bibencimidazol pueden tener diferentes propiedades fotofísicas [1], magnéticas [2,3] y electroquímicas [4]. Al igual que la bipiridina, el 2,2'-bibencimidazol puede coordinar a metales como molécula neutra ejerciendo el efecto quelato, como monoanión o dianión en donde además puede actuar como puente entre dos iones metálicos para formar un complejo multinuclear homogéneo o heterogéneo [5].

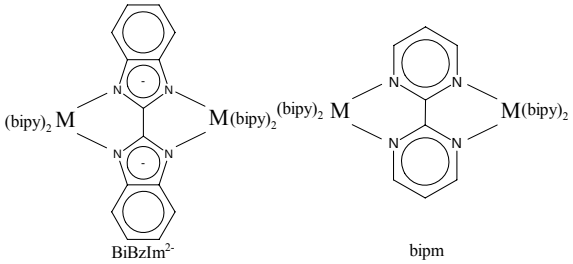
Entre los iones metálicos, con los que se prepararon complejos de 2,2'-bibencimidazol, tenemos al Ru(II) y Ru(III) [1,6-8], Os(II) y Os(III) [6,8], Co(II) [3,6], Ni(II) [6,9,10], Ti(III) [11], Zn(II) [1], Ag(I) [12], Rh(I) [13,14], Cu(II) [10,15], Fe(III) [16], Au(I) [14,17], Pd(II) [18,19], Ir, Mo y Mn [14,20].

Por otro lado, se han llevado a cabo estudios de propiedades magnéticas en complejos binucleares de algunos metales de transición (Cu, Ti, Ni), determinándose el intercambio antiferromagnético a partir de los datos de susceptibilidad magnética y de espectroscopía de resonancia de espín paramagnético (EPR) [11]. Pocos ligandos son capaces de interactuar de manera suficientemente fuerte con el metal en complejos di- o polinucleares, como para establecer interacciones magnéticas entre iones metálicos. Sin considerar los ligandos monoatómicos, los grupos más efectivos para el intercambio magnético son el cianuro, dicianuro, y oxalato. Los rasgos comunes entre estos ligandos son el bajo número de átomos, y la capacidad de ofrecer una vía π y una σ para las interacciones de superintercambio magnético.

Es frecuente el estudio electroquímico de complejos de valencia mixta en reacciones de transferencia interna de carga; este estudio se

ha llevado a cabo en complejos del 2,2'-bibencimidazolato, $BiBzIm^{2-}$, dianión que puede actuar como ligando puente doblemente bidentado.

Un ligando puente bidentado similar es la 2,2'-bipirimidina, bipm, la cual da complejos de rutenio con separación metal–metal similar al del $BiBzIm^{2-}$; sin embargo, la carga del ligando es diferente, mientras el $BiBzIm^{2-}$ es un dianión, la bipm es neutra. Los complejos binucleares de Ru(II)–(III) coordinados a la bipm no son estables mientras que los complejos con $BiBzIm^{2-}$ si lo son debido a la capacidad de donar carga [6].



$BiBzIm^{2-}$

bipm

La formación de complejos poliméricos ha sido reportada previamente con derivados del bencimidazol [21] y del bibencimidazol [3]. Estos complejos tienen propiedades magnéticas interesantes debido a que estos ligandos pueden mediar en el mecanismo de superintercambio magnético entre los iones metálicos [2].

En un trabajo previo hemos reportado la síntesis y las propiedades térmicas del 1,1'-bis(octadecil)-2,2'-bibencimidazol [22]. En este trabajo presentamos el estudio de la reacción de este ligando con una sal de cobalto(II). El complejo obtenido es el primero que se reporta en la literatura con derivados del 2,2'-bibencimidazol. La evaluación del espectro visible de este complejo es importante para estimar su potencial aplicación en optoelectrónica.

2 Experimental

2.1 Generalidades

Todos los reactivos utilizados provienen de Fluka y fueron utilizados sin ninguna purificación adicional.

Los espectros UV-visible se realizaron en solución. Los espectros infrarrojo se obtuvieron utilizando discos de KBr. Los espectros RMN fueron obtenidos utilizando $CDCl_3$ como solvente.

La determinación de contenido de Cobalto y cloro del complejo se realizó por activación neutrónica en el Instituto Peruano de Energía Nuclear.

El análisis por DSC se realizó en el CPE de Lyon, Francia, con un calorímetro Mettler DSC12E y las observaciones de las texturas desarrolladas fueron hechas con un microscopio Nacher equipado con una platina de calentamiento Mettler FP80 y controlador de temperatura Mettler FP82. Las imágenes fueron visualizadas y capturadas con una cámara video Sony CDD-IRIS.

2.2 Síntesis del 1,1'-bis(octadecil)-2,2'-bibencimidazol

Esta síntesis ya ha sido reportada [22]. En breve, se mezcló el bibencimidazol con KOH y el 1-bromooctadecano en DMF como solvente a temperatura ambiente durante 48 horas. Luego se vierte sobre hielo y se filtra el precipitado formado, el que es purificado por cromatografía de columna (silicagel, $CHCl_3$) y recristalizado en hexano. Punto de fusión 92°C.

2.3 Reacción del 1,1'-bis(octadecil)-2,2'-bibencimidazol con $CoCl_2$

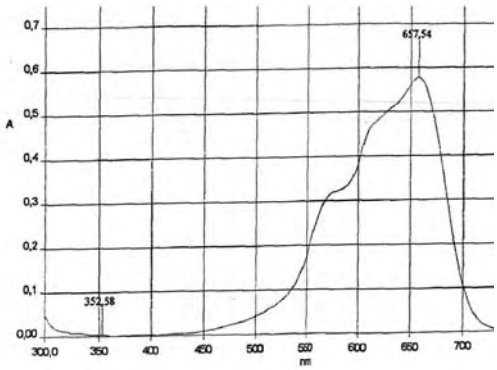
Se siguió el procedimiento de Goodgame modificado ligeramente [21]. A una mezcla de 0,02 g (0,065 mmol) de $CoCl_2$ en 5 mL de hexano se agregaron 0,1 g del 1,1'-bis(octadecil)-2,2'-bibencimidazol (0,065 mmol). La mezcla se calentó a 50ºC. Inicialmente, al estar frío el solvente, no se solubilizan el ligando ni la sal de cobalto; sin embargo, al calentar el ligando se disuelve y empieza a formarse el complejo que imparte un característico color azul a la solución. Después de 4 horas, la mezcla se filtra en caliente y el solvente se evapora, obteniéndose un sólido blanquecino. Rendimiento: 59%, Punto de fusión: 97 ºC.
IR (ν: cm^{-1}): 3411, 3049, 2923, 2854, 1466, 1406, 1346, 1273, 1149, 1089, 1012, 742.
UV-Vis (λ: nm, ε: L mol^{-1} cm^{-1}): 586 (904), 622 (1469), 638(1526). ^{1}H-RMN: no es definido ya que el complejo es paramagnético. Análisis elemental encontrado: Co (8,01%), Cl (10,10%).

3 Resultados y Discusión

El ligando y el producto de su reacción con el cloruro de cobalto(II) presentan puntos de fusión similares. El complejo formado es termocrómico. Pasa de casi blanco a azul a 56ºC.

El espectro UV–visible del complejo obtenido muestra la naturaleza del ambiente al que está sometido el ion Co(II); así el espectro de la figura 1a muestra 3 bandas de absorción, lo que es típico del Co(II) en configuración tetraédrica. Este mismo ambiente tetraédrico se conserva, según se observa en el espectro del complejo obtenido, figura 1b. Un primer hecho que salta a la vista es el desplazamiento del máximo de absorción, de 657nm a 638nm, lo que indica que las transiciones electrónicas han ganado energía. Esto es consistente con la mayor fuerza de enlace del ligando nitrogenado al Co(II) en b) con respecto al del solvente etanol en (a).

a)



b)

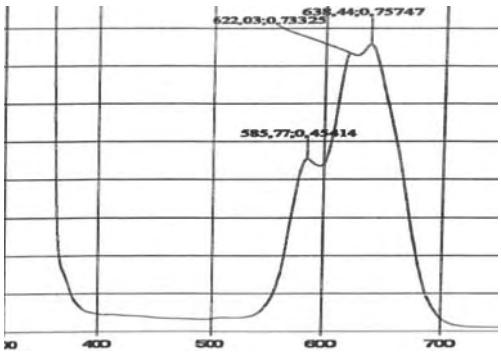


Figura 1. Espectros UV–visible de: (a) $CoCl_2$ anhidro en etanol ($7{,}7x10^{-2}$M) y (b) complejo de cobalto(II) en cloroformo ($4{,}3x10^{-3}$M).

La figura 2 muestra los espectros UV-visible del ligando y de su complejo con Co(II). Ambos espectros son muy similares excepto en la región visible, donde el ligando no absorbe nada entre 500 y 700nm.

La coordinación del ion metálico al ligando modifica levemente su espectro IR, figura 3. En particular, se nota un cambio en la zona de la huella digital por debajo de 1200 cm^{-1} como consecuencia de la interacción del ion metálico y los átomos de nitrógeno del ligando bidentado. Las absorciones correspondientes a los enlaces Co–N y los enlaces Co–Cl aparecen a frecuencias menores a $500cm^{-1}$ y, debido a las limitaciones en el rango observable del espectrómetro, no se observaron.

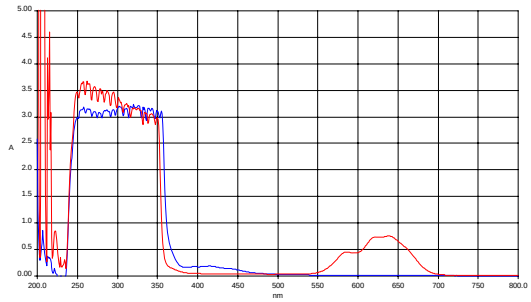


Figura 2. Espectros UV – visible del ligando (azul) y el complejo del 1,1'-bis(octadecil)-2,2'-bibencimidazol con Co(II) (rojo).

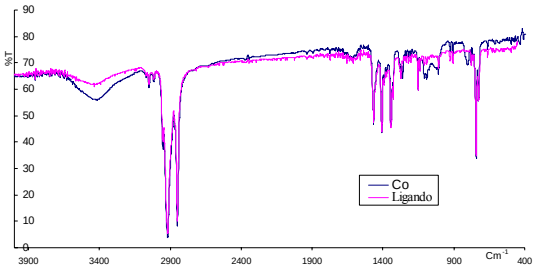


Figura 3. Comparación de los espectros IR del ligando (rojo) y el del complejo de 1,1'-bis(octadecil)-2,2'-bibencimidazol con Co(II) (azul).

El espectro ^{1}H-RMN, figura 4, no da mayores luces sobre la posible estructura del complejo. Sin embargo, aunque la presencia del ion paramagnético Co(II) hace que se pierda resolución, aparecen todos los picos característicos del ligando.

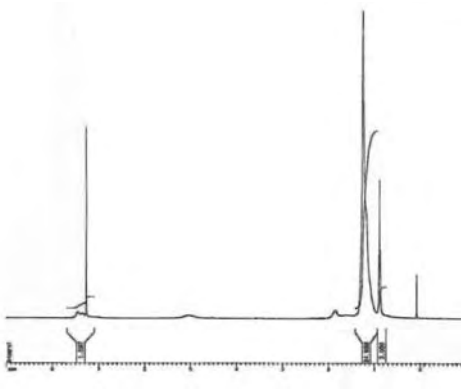


Figura 4. Espectro ^{1}H-RMN del complejo de 1,1'-bis(octadecil)-2,2'-bibencimidazol con Co(II).

El complejo se ha analizado mediante la técnica de activación neutrónica, con la cual se detectó la presencia de Co(II) en 8,01% y cloro en 10,01%. De acuerdo al análisis elemental se puede afirmar que la proporción del ligando y $CoCl_2$ es cercana a la proporción molar 4:5. En la tabla 1 se dan las posibles combinaciones de ligando y metal, y sus correspondientes composiciones en porcentaje en peso.

Tabla 1. Porcentaje en peso de ligando, cobalto (II) y cloro para distintas posibilidades de formación de complejos.

Complejo (Ligando : $CoCl_2$)	***% Ligando***	***% Co***	***% Cl***
1:1	85,06	6,78	8,16
1:2	74,00	11,80	14,20
2:3	79,15	9,46	11,39
3:4	81,02	8,61	10,36
4:5	**81,99**	**8,17**	**9,83**
5:6	82,59	7,90	9,51

Al analizar la posible forma de coordinación del ligando, se encuentra que existe una dificultad asociada a la estructura molecular. Según el un análisis DFT para el ligando, la geometría óptima para el ligando es la que se muestra en la figura 5a; los restos alquílicos y los pares de electrones libres se encuentran en extremos opuestos para minimizar las repulsiones electrónicas entre los pares libres de los átomos de nitrógeno con hibridación sp^2 y las estéricas de Van der Waals entre los grupos alquilo. La formación de un complejo 1:1 con el ligando bidentado coordinado a un ion metálico según el esquema 5b exige que un resto de benzimidazol gire 180° sobre el enlace C-C (2,2') que une los anillos, lo que introduciría una fuerte repulsión estérica entre los grupos alquilo.

La otra posibilidad de formar complejos es que la molécula del ligando permanezca en la configuración de la figura 5a, y que dos ligandos coordinen a un solo ion metálico, lo que podría eventualmente dar lugar a un complejo oligomérico. El análisis elemental concuerda mejor con una proporción de ligando y cobalto 4:5, como la del complejo mostrado en la figura 6, los iones cobalto (II) coordinan además a dos iones cloruro cada uno. Finalmente, la esfera de coordinación de los iones cobalto(II) de los extremos estaría completada con una molécula de agua dando una composición de 8,05 % para Co y 9,69 % para Cl.

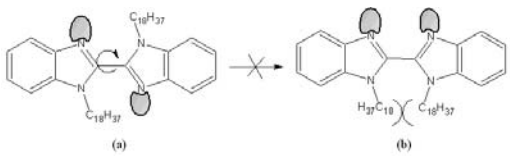


Figura 5. Conformaciones para el 1,1'-bis(octadecil)-2,2'-bibenzimidazol: (a) anti, estable, (b) syn, prohibida.

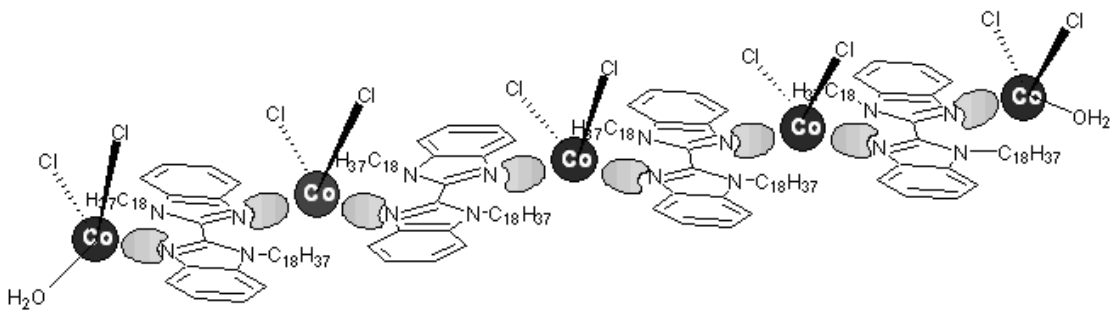


Figura 6. Formación del complejo oligomérico (4:5).

La poca estabilidad del complejo al ser recristalizado, así como a la exposición de sus soluciones a medios como la sílica gel en la cual el cobalto es liberado, son reflejo de la debilidad de la coordinación del cobalto en la molécula, aunque el sólido permanece inalterable al ser expuesto al aire.

En cuanto al análisis térmico, el termograma del primer calentamiento muestra claramente la presencia de tres endotermas, pero durante el segundo calentamiento prácticamente desaparecen dos de ellas, figura 7. Estas señales pueden corresponder a oligómeros de diferentes tamaños, los cuales sufrirían algún cambio de fase o descomposición durante el calentamiento. Pese a ello, la muestra conserva su característica de cambio de color, de blanco a azul y viceversa, frente a mucho más ciclos de calentamiento–enfriamiento.

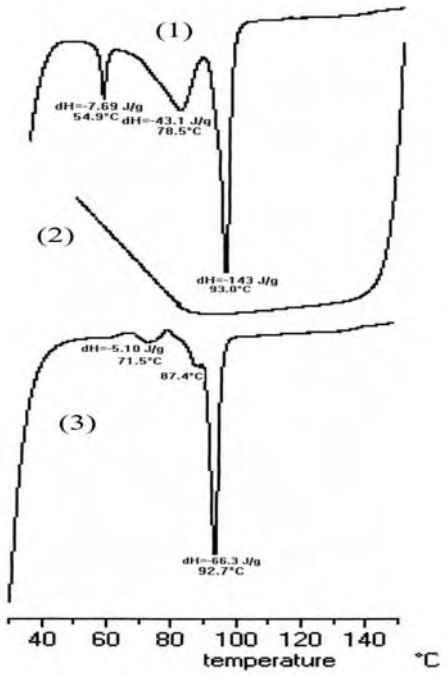


Figura 7. Análisis térmico del complejo 1,1'–bis(octadecil)–2,2'–bibenzimidazol cobalto (II): (1) proceso de calentamiento, (2) proceso de enfriamiento, (3) segundo proceso de calentamiento.

4 Conclusiones

Las evidencias presentadas nos conducen a pensar en la formación de un complejo oligomérico entre el Co(II) y el 1,1'-bis(octadecil)-2,2'-bibencimidazol. Este oligómero tendría una estructura en la que cada molécula de bibencimidazol actúa como ligando puente entre cada par de iones cobalto(II) y dichos iones completan su esfera de coordinación con dos ligandos cloruro en el caso de los internos; los de los extremos a parte del cloruro posiblemente completen su esfera de coordinación moléculas de agua.

5 Agradecimiento

Al Dr. Américo Cjuno de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el análisis DFT del ligando.

6 Referencias

[1] Rau S, Bütner T, Temme C, Ruben M, Görls H, Walther D. A Bibenzimidazole-Containing Ruthenium(II) Complex Acting as a Cation-Driven Molecular Switch. Inorg. Chem. 2000; 39: 1621-1624.

[2] Wen L., Li Y., Dang D., Tian Z., Ni A., Meng A. Syntheses, crystal structures and luminescent properties of two new 1D d^{10} coordination polymers constructed from 2,2′-bibenzimidazole and 1,4-benzenedicarboxylate. J. Solid State Chem. 2005; 178: 3336-3341.

[3] Galán–Mascarós J, Dunbar K. A Self-Assembled 2D Molecule-Based Magnet: The Honeycomb Layered Material $\{Co_3Cl_4\ (H_2O)_2\ [Co(Hbbiz)_3]_2\}$. Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 2003; 42: 2289-2293.

[4] Haga M. Synthesis and protonation-deprotonation reactions of ruthenium(II) complexes containing 2, 2′-bibenzimidazole and related ligands. Inorg. Chim. Acta. 1983; 75: 29-35.

[5] Haga M. Synthesis and electrochemical properties of mononuclear and binuclear ruthenium complexes containing 2,2′-bibenzimidazole. Inorg. Chim. Acta. 1980: 45: L183-L184.

[6] Haga M, Matsumura-Inoue T, Yamabe S. Binuclear Complexes of Ruthenium and Osmium Bridged by 2,2'-Bibenzimidazolate: Preparation, Electrochemistry, and Formation of Mixed-Valence Complexes. Inorg. Chem. 1987; 26: 4148-4154.

[7] Fuchs Y, Lofters S, Dieter T, Shi W, Morgan R, Strekas T, Gafney H, Baker A. Spectroscopic and electrochemical properties of dimeric Ruthenium(II) diimine complexes and determination of their excited state redox properties. J. Am. Chem. Soc. 1987; 109: 2691-2697.

[8] Bond A, Haga M. Spectrophotometric and voltammetric characterization of complexes of bis(2,2'-bipyridine)(2,2'-bibenzimidazole)ruthenium and -osmium in oxidation states II, III, and IV in acetonitrile/water mixtures. Inorg. Chem. 1986; 25: 4507-4514.

[9] Dash A, Acharya A, Sahoo R. Steric effects on complex formation between nickel(II) and (2-imidazoleazo) benzene, 2,2′-biimidazole and 2,2′-bibenzimidazole. Transition Met. Chem. 1996; 21:337-344.

[10] Haddad M, Hendrickson D. Magnetic exchange interactions in binuclear transition-metal complexes bridged by imidazolate, benzimidazolate, biimidazolate, and bibenzimidazolate ions. Inorg. Chem. 1978; 17: 2622-2630.

[11] Fieselman B, Hendrickson D, Stucky G. Molecular structure of μ-pyrazole-bis(ε5-cyclopentadienyl)titanium(III), a dimeric titanium(III) compound with a bridging organic group. Inorg. Chem. 1978; 17: 2074-2077.

[12] De Souza S, Bessler A, Schulz E. Darstellung und Kristallstrukturen von Silber(I)-Gemischtligandkomplexen mit Bibenzimidazol und Triphenylphosphan: $[Ag(PPh_3)_2(bbimH_2)](COOCH_3).2CH_2Cl_2$ und $[\{Ag(PPh_3)_2\}_2(^{\mu}bbim)].4CH_2Cl_2$. Z. Anorg. All. Chem. 1998; 624: 30-34.

[13] Carmona D, Ferrer J, Mendoza A, Lahoz F, Oro L, Viguri F, Reyes J. Heterobi- and Heterotetranuclear RuRh and RuIr Complexes with 2,2'-Biimidazolate and 2,2'-Bibenzimidazolate Anions as Bridging Ligands. Organometallics. 1995; 14: 2066-2080.

[14] Usón R, Oro L, Gimeno J. 2,2′-Bibenzimidazolate anions as bridging ligands in cationic heteronuclear gold(I)–rhodium(I) complexes. Crystal structure of $[(Ph_3P)_2Au_2(\mu\text{-bbzim})Rh(COD)][ClO_4]CHCl_3$. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983; 323-330.

[15] Bae J, Tadokoro M, Sato K. Crystal structure and magnetic characterization of a building block for quasi one-dimensional heterobimetallic polymeric complexes bridged by 2,2′-bibenzimidazolate ligands. Synt. Metals. 1977; 85: 1741-1742.

[16] Boinnard D, Cassoux P, Petrouleas V, Savariault J, Tuchagues J. Iron(II) complexes of 2,2'-biimidazole and 2,2'-bibenzimidazole as models of the photosynthetic mononuclear non-heme ferrous sites. Synthesis, molecular and crystal structure, and Mössbauer and magnetic studies. Inorg. Chem. 1990; 29: 4114-4122.

[17] Vicente J, Chicote M. The 'acac method' for the synthesis of coordination and organometallic compounds: synthesis of gold Complexes. Coord. Chem. Rev. 1999; 193–195: 1143-1161.

[18] Usón R, Oro L, Gimeno J, Ciriano M, Cabeza J. Bi-imidazole (H_2bim) and bibenzimidazole η^3-allylic complexes of palladium(II). Mono- and tetra-nuclear palladium(II) and heteronuclear palladium(II)–rhodium(I) complexes. Crystal structure of $[Pd_4(\eta^3\text{-}C_3H_5)_4(\mu\text{-bim})_2]CH_2Cl_2$. J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 1983; 1729-1738.

[19] Usón R, Gimeno J, Oro L, Aznar M, Cabeza J. New biimidazole and bibenzimidazole derivatives: mono and binuclear palladium(II) or platinum(II) complexes and heterobinuclear palladium(II)-rhodium(I) or platinum(II)-rhodium(I) complexes. Polyhedron. 1983; 2: 163-166.

[20] Gamasa M, García E, Gimeno J. Mononuclear carbonyl manganese(I) and molybdenym(II) complexes with chelating biimidazole, bibenzimidazole or tetramethylbiimidazole ligando. J. Organomet. Chem. 1986; 307: 39-47.

[21] Goodgame M, Cotton F. Preparation and magnetic and spectral studies of some Cobalt(II) complexes of benzimidazole. J. Am. Chem. Soc. 1962; 84: 1543-1548.

[22] Ninán O, Chareyron R, Figueiredo O, Santiago J. Derivados de bencimidazol cristales líquido. Rev. Soc. Quím. Peru. 2006; 72: 178-186.

III. Ingeniería Nuclear

Análisis de seguridad para el accidente de inserción de reactividad en el núcleo 28 del reactor RP-10

Alberto Gallardo agallardo@ipen.gob.pe
Departamento de Cálculo, Análisis y Seguridad, Instituto Peruano de Energía Nuclear,
Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

Resumen

En este trabajo se analizan los efectos del accidente que se produciría durante una experiencia de irradiación a 5 w, debido a una inserción de reactividad de 1.5$ en 0.3s que provocaría una excursión de potencia. Ante esta posibilidad, se evalúa si ocasionaría daño a los elementos combustibles y produciría un grave accidente radiológico por la fuga del material radiactivo de dichos elementos. La evaluación se realizó utilizando el código PARET. Los resultados para el núcleo 28 del reactor RP-10 muestran que la temperatura máxima que puede alcanzar la cubierta de aluminio de la placa combustible más exigida es de 269 °C; por lo tanto, no se produciría falla de ningún elemento combustible ni accidente radiológico.

Abstract

In this work are analyzed the effects of the reactivity insertion accident of 1.5$ in 0.3s that produces a power excursion, that could take place during a experience of irradiation to 5 w. Due to this possibility, it is evaluated if will produce damage in fuel assemblies that causes a serious radiologic accident by leakage of the radioactive material for damage of these assemblies. The simulation of accident is done with code PARET. The results for nucleus 28 of RP-10 reactor showed that the maximum temperature that can reach the aluminum cover of the fuel plate more demanded is 269 °C, therefore, do not produce damage of fuel assemblies and therefore radiological accident would not take place.

1 Introducción

El análisis de seguridad sirve para evaluar si el diseño del reactor y los límites fijados para la actuación de los mecanismos de seguridad garantizan, en caso de un accidente, que no se produzcan daños ni fuga de material radiactivo.

El diseño del reactor del RP-10 permite tener coeficientes de realimentación negativos de tal manera, que en caso de incrementos de temperatura, se produzca una reactividad negativa. Los límites fijados para la actuación de los mecanismos de seguridad deben permitir por un lado, el uso del reactor para los fines prácticos, y por otro, evitar que se dañen los elementos combustibles.

En el presente trabajo se hace el análisis de seguridad del reactor RP-10 para un accidente de inserción de reactividad durante una experiencia. Para ello se hará una simulación del accidente con el código PARET [1] usado para hacer cálculos termohidráulicos y neutrónicos.

2 Hipótesis y datos de entrada

Los datos de entrada consisten en: datos generales y evaluados [2]; datos de hipótesis de cálculo y datos calculados o mediciones propias para cada núcleo.

Los datos de hipótesis de cálculo [3] son:

1) Accidente durante un experimento de inserción de reactividad de 1.5 $ en 0.3 s.
2) Estado inicial crítico con potencia de 5 w.
3) Núcleo (Tabla 1) con 29 elementos combustibles, sin considerar el quemado.
4) Teniendo en cuenta que la potencia nominal del RP-10 es 10 MW, el límite de la potencia máxima es 12 MW.
5) Refrigeración por convección natural.
6) Temperatura inicial del agua 20 °C.
7) Modelo de núcleo PARET de 3 canales.
8) Se consideran sólo las barras de seguridad para la extinción del reactor.

Los datos propios del núcleo 28 del reactor RP-10 son:

9) El canal caliente con factor de pico total de 2.2161 [4] representa a 3 elementos

combustibles (EC) con el 9.9099% del combustible nuclear total.
10) El canal intermedio con factor de pico total de 1.50 [3] representa 5 EC con el 17.1171% del combustible total.
11) El canal frío con factor de pico total de 1.50 [3] representa 21 EC con el 72.9730% del combustible total.
12) Peso total barras de seguridad 9.350 $; de las barras de control es 7.357 $. [5].
13) Tiempo máximo de caída de barras de seguridad es 0.60 s. [6].
14) Se adopta un tiempo de retardo de 0.20 s [3] en vez de 0.09 s de [6].
15) Coeficiente reactividad por vacío del moderador es –0.2290 $/%v para todos los canales [7].
16) Coeficiente reactividad por temperatura del moderador es -0.8333E-2 $/°C para todos los canales [8].

Tabla 1. Configuración Núcleo 28.

	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*	*H*	*I*
1	TN	G	PI	G	G	G	PI	G	G
2	G	B	N28	N24	N22	N25	N29	G	G
3	G	B	N20	C04	N14	C03	N27	G	G
4	G	PI	N06	N15	N08	N07	N17	PI	G
5	G	B	N11	N16	PI	N12	N21	G	G
6	G	B	N23	C06	N19	C01	N26	G	G
7	G	B	N31	N13	C07	N05	N30	G	G
8	G	G	G	G	G	G	G	G	G
9	PI	G	G		G	G	G	G	PI

N: EC normal, C: EC control, PI: Posic. Irrad. G: Grafito, B: Berilio, TN: Tubo neumático

3 Descripción de la Metodología de Cálculo del PARET

En [9] se describe la metodología.

En resumen el modelo del PARET consiste de un núcleo representado por cuatro o menos regiones, cada una con diferente generación de potencia, flujo másico de refrigeración, parámetros hidráulicos, coeficientes de realimentación, picos de potencia.

Cada región se representa por una simple placa combustible más su canal de refrigeración asociado. Cada una de estas regiones está pesada por la cantidad de combustible con el propósito de calcular las reactividades de realimentación y potencias en cada región.

La transferencia de calor al interior de cada placa combustible se calcula con la ecuación de conducción, permitiendo discretizar hasta 20 secciones o 21 nodos axiales y 43 secciones o 44 nodos radiales. La fuente de calor se calcula de acuerdo a la cantidad de combustible, factores espaciales (f. de pico) y el nivel de potencia de cada región.

La transferencia de calor de la placa al canal refrigerante se calcula con la ecuación de convección. Se emplean correlaciones para diferentes regímenes como por convección natural o forzada, ebullición nucleada, de transición o de película estable.

Los cálculos hidrodinámicos están basados en el modelo de la integral del momento, en el que se representan las leyes de conservación: de masa, momento y energía; que se resuelven para cada región y temporalmente. El PARET tiene una biblioteca de datos termodinámicos para el agua en estado líquido, doble fase y vapor sobrecalentado.

La evolución de la potencia del reactor está gobernada por la solución numérica de las ecuaciones cinéticas de un reactor puntual, a la cual están acopladas las ecuaciones de las reactividades debidas a la realimentación por: expansión radial de las placas combustibles, variación de la densidad del moderador, variación de la temperatura del combustible y moderador. Así mismo se acoplan las ecuaciones que representan la inserción de reactividad externa en función del tiempo.

La salida del PARET permite conocer para cada paso de tiempo fijado y en cada una de las regiones: la potencia, la energía generada, las reactividades (total, insertada, y las de realimentación), las temperaturas en cada nodo axial del moderador y de la placa combustible, el flujo másico del refrigerante, fracción de vacío, estado del agua, flujo de calor, pérdida de presión. Es decir, resultados termohidráulicos, potencias y reactividades.

El modelo del PARET tiene entre sus limitaciones que usa correlaciones de transferencia de calor de estado estacionario y emplea un modelo hidrodinámico para fluido incompresible.

4 Resultados y Discusión

Esta descripción y análisis de la evolución del accidente de inserción de reactividad de 1.5 $ en 0.3 s, se basa en los resultados de la simulación realizada con el PARET para el

canal caliente, debido a que es la región más exigida térmicamente.

En la Figura 2 se observa que debido a la inserción de 1.5 $ en 0.3 s, el reactor se pone supercrítico y se inicia una excursión de potencia, la cual es pronunciada a partir de los 0.4 s, alcanzando el límite de potencia de 12 Mw a los 0.43 s, en que los sistemas de seguridad activan la caída de las barras de seguridad y de control, debido al retardo, las barras comienzan a caer a los 0.63 s. Esta excursión de potencia alcanza un pico de 366 Mw en 0.49 s, luego del cual decae la potencia para alcanzar un segundo pico de 13 Mw en 0.63 s. El decaimiento del primer pico de potencia se debe a la generación de vacío (menor densidad del moderador agua) por el rápido calentamiento de la placa combustible, ver Figura 3, lo cual induce una reactividad negativa mayor que la insertada, ver Figura 4, poniendo subcrítico al reactor. El segundo pico se debe a que por descenso brusco de la temperatura de la placa combustible, ver Figura 3, disminuye el vacío y el valor de la reactividad negativa, volviendo a ser supercrítico el reactor por muy poco tiempo, luego del cual la potencia decae permanentemente debido a la inserción de las barras de seguridad.

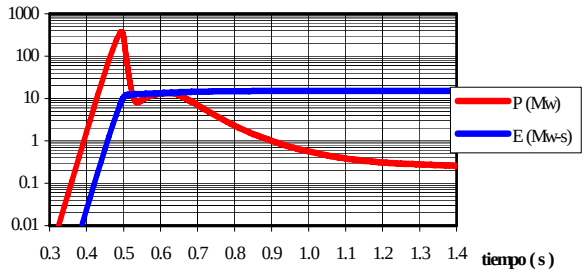


Figura 1. Evolución de la Potencia (P) y la Energía Acumulada (E).

En la Figura 1 también se grafica la energía acumulada generada por la fisión nuclear, que crece paralelamente a la excursión de potencia hasta los 0.5 s, luego de este tiempo, al disminuir la potencia, el crecimiento de la energía acumulada es cada vez menor. Para claridad de la figura 2, la evolución se gráfica a partir de 0.3 s.

En la figura 2 se observa que debido a la excursión de potencia, se libera una gran cantidad de energía, las temperaturas del combustible nuclear (fuel), vaina (clad) y moderador (agua) aumentan rápidamente a partir de los 0.4 s, alcanzando picos en el canal caliente de 297 °C para el fuel y 269 °C para el clad. Estos picos son alcanzados entre los 0.503 s y 0.518 s, luego de los cuales las temperaturas del fuel y del clad disminuyen permanentemente. Se observa que la temperatura del moderador (agua) en el canal caliente, en el rango de tiempo mostrado, siempre crece, alcanzando el estado de ebullición másica.

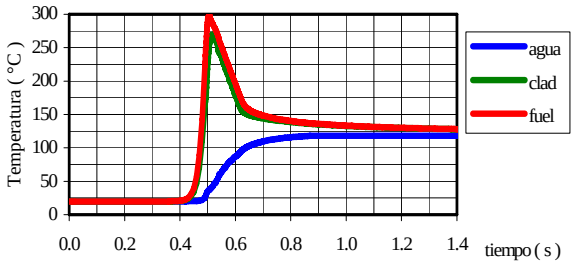


Figura 2. Evolución de las Temperaturas.

En la Figura 3 se observa que las reactividades más importantes son: la insertada y por vacío del moderador. La evolución de la reactividad por vacío depende de la tasa de generación de vacío en el moderador, esta crece a partir de los 0.4 s por el rápido incremento de las temperaturas (Figura 2), la reactividad negativa producida por la realimentación por vacío junto con las otras realimentaciones logran que el reactor se ponga crítico a los 0.49 s, luego, del cual su magnitud disminuye. Al estar subcrítico el reactor disminuyen la potencia (Figura 1) y las temperaturas (Figura 2) lo cual provoca que disminuya el vacío del moderador y la reactividad negativa provocando un pico menor de potencia la cual es controlada por la inserción de las barras de seguridad a los 0.63 s. Se debe notar que la reactividad por vacío crece negativa y lentamente a partir de 0.89 s, esto es debido, al lento enfriamiento de la placa combustible que calienta al agua. La reactividad total crece desde 0.0 $ (crítico) hasta la inserción de reactividad de 1.5 $ en 0.3 s (supercrítico), luego, de lo cual sigue la evolución de la reactividad por vacío hasta los 0.63 s en que se introducen las barras de seguridad, que pone subcrítico al reactor a partir de 0.72 s.

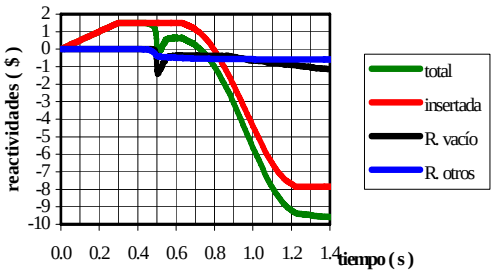


Figura 3. Evolución de las Reactividades.

No se grafican los resultados de los otros dos canales, intermedio y frío, en donde la potencia y las temperaturas tiene la misma evolución, aunque alcanzan picos con menores valores que en el canal caliente. Se espera para todos los canales, debido a la disminución permanente de la generación de energía, que la evolución de las temperaturas de la placas disminuyan, y por consiguiente, la transferencia de calor al agua, lo cual no se gráfica.

5 Conclusiones

Es el diseño del núcleo, a través de los coeficientes de realimentación de reactividad negativos, antes que los mecanismos de seguridad, los que protegen inicialmente al reactor ante el accidente de inserción de reactividad de 1.5 $ en 0.3 s. Sin embargo, es sólo por poco tiempo, en el caso analizado, el reactor nuevamente se pone supercrítico.
Son las barras de seguridad, que introducen una gran cantidad de reactividad negativa, las que definitivamente, ponen subcrítico al reactor, apagándolo. De está manera se evita que siga incrementándose la energía generada.

Los mecanismos de seguridad del reactor, para la caída de las barras de seguridad, en este accidente son activados por alcanzarse el límite de potencia de 12 MW. Los tiempos de retardo para la actuación, así como el tiempo de caída de barras, permiten la actuación eficaz de la barras de seguridad.

Debido a que la temperatura máxima que alcanza la vaina de aluminio en el canal caliente es de 269 °C, menor a la temperatura de ablandamiento del aluminio de 450 °C y mucho menor que la temperatura de fusión de 650 °C no se producirá daño en los elementos combustibles ni fuga de material radiactivo de los mismos.

El diseño del núcleo del reactor y los mecanismos de seguridad son eficientes para controlar la excursión de potencia debido a un accidente de inserción de reactividad de 1.5 $. Sin embargo, conservadoramente, en el reactor RP-10 debe limitarse la reactividad por experimento a menos de 1 $.

Debido a que el diseño del núcleo es la primera protección del núcleo se deben verificar siempre los coeficientes de reactividad en cada configuración del núcleo.

6 Agradecimientos

Al personal de operación del reactor RP-10 y del Departamento de Cálculo, Análisis y Seguridad por su apoyo para la realización de las experiencias necesarias para esta evaluación.

7 Referencias

[1] Obenchain CF. PARET – A program for the analysis of reactor transients. IDO-17282, USA, 1969.
[2] Gallardo A. Procedimiento de elaboración de datos de entrada para el PARET. Informe Interno IPEN, Perú, 2003.
[3] Lázaro G. Análisis de accidente por inserción de reactividad $1.5 / 300ms Núcleo 26 del reactor RP-10. Informe Interno IPEN, Perú, 2004.
[4] Gallardo A. Cálculo factores de pico inicio del Núcleo 28 del RP-10. Informe Interno IPEN, Perú, 2006.
[5] Castro J. Valor de Reactividad de las barras de control y seguridad del RP-10. Memo Interno IPEN, Perú, 2006.
[6] Castro J, Arrieta R. Tasa de inserción de reactividad por extracción de barras de control del reactor RP-10 para el Núcleo 28 inicio de ciclo. Informe Interno IPEN, Perú, 2006.
[7] Vela M, *et al.* Determinación del coeficiente de reactividad por vacío en el Núcleo N° 28 del reactor RP-10. Informe Interno IPEN, Perú, 2006.
[8] Castro, J., Giol, R., Medición del Coeficiente realimentación de reactividad por Temperatura al Inicio del Núcleo 28. Informe Interno IPEN, Perú, 2006.
[9] Lázaro G. Análisis de transitorios por inserciones de reactividad en reactores de investigación. Tesis de Maestría, Perú, 1995.

Medición del tiempo de máximo veneno en una parada intempestiva del reactor nuclear RP-10

Agustin Zuñiga azuniga@ipen.gob.pe
Instituto Peruano de Energía Nuclear. Departamento de Cálculo Análisis y Seguridad
Av. Canadá 1470, Lima-41, Perú.

Resumen

Muchos parámetros de un reactor nuclear son conocidos únicamente por cálculo, sin embargo es posible que algunos sean medidos mediante adecuados experimentos. Tal es el caso de la evolución de los venenos después de una parada intempestiva del reactor. Se sabe que el tiempo muerto del reactor puede ser perjudicial en la operación comercial del mismo, cuando algún evento produce repentinamente su parada. En este trabajo presentamos una manera simple de medir el tiempo muerto, tiempo de máxima concentración de venenos, la máxima reactividad negativa insertada y el exceso de reactividad de núcleo completamente envenenado para las condiciones de parada súbita cuando el reactor se halla operando a plena potencia (10MW:0.3x10^{-4} A) durante 5.30 horas, se simuló la parada dejando al reactor a una potencia de 100W:0.3x10^{-9} A. Los resultados obtenidos fueron: tiempo de máxima concentración 11horas con 17minutos; máxima reactividad negativa insertada –4.62 dólares; exceso de reactividad del núcleo en máximo envenenamiento 0.19 dólares. El experimento duró 70 horas. Para las condiciones de operación establecidas la parada no lo saca de servicio.

Abstract

Many parameters in research reactors are known only by calculation; however it is possible to know some of them experimentally. This is the case with the evolution of xenon, after a suddenly stopping. It is well known that the dead time of the reactor could interrupt, a routinely commercial operation, if some event begins the scram. In this work we present a simple determination of the time of maximum concentration of poison and the excess of reactivity that allow the operation to continue. The method is based on recording the critical position of rods while the evolution of poisons. The results obtained are: the time o maximum poisons is 11h17min after shutdown and maximum reactivity of the poisons is -4.62 dollars. The reactor was operating during 5h28min in full power, 10 MW. These results show that for the operational condition of burnup and the operation time the suddenly stopped don't go out the service.

Palabra clave: veneno xenón, operación de reactores de investigación, física de reactores.

1 Introducción

Durante la operación rutinaria de un reactor de investigación y producción de radioisótopos cómo el RP-10, la variación en reactividad del sistema se da por el consumo del combustible y también por la producción de productos de fisión altamente absorbentes de neutrones, los mas importantes son el Xenón-135 y el Samario–149, que presentan secciones transversales de absorción del orden de 10^6 barns, en comparación con 10 barns del U238, o de 585 barns del U235. Por lo que si su presencia es demasiado grande puede impedir la operatividad del reactor. La peor situación ocurriría si se produce una parada intempestiva, durante la irradiación de blancos para la producción de radioisótopos, digamos que de las 10 horas de producción, preestablecida, la parada ocurre en la sétima hora por algún evento, cuya reparación toma 7 horas.

Las preguntas que se plantea el operador son, ¿estará en condiciones de volver a poner a crítico el reactor de manera inmediata?. Si no fuera posible, entonces, ¿cuánto tiempo tardará en recuperar operatividad?. Se sabe que la causa para esta indisponibilidad se debe a la acumulación de los venenos, por lo que el explotador requiere conocer la curva de evolución del veneno luego de una parada súbita.

Usualmente las respuestas no son conocidas, para su sistema, porque asume que no habrá paradas intempestivas o las estimaciones de cálculo son suficientes.

Para mantener la disponibilidad permanente del sistema, es necesario conocer la respuesta del sistema, adicionalmente a los resultados teóricos disponibles. En el presente trabajo se propone un método experimental simple, que permite dar respuesta a las interrogantes señaladas.

2 Fundamento Teórico

2.1 Cambios de reactividad

El estado de un reactor nuclear inicialmente crítico puede tornarse subcritico o supercrítico si sus propiedades cambian, conduciendo a que su factor de multiplicación se haga diferente de uno. Estos cambios suelen ocurrir por diversas razones, entre las más importantes están: movimiento de barras de control, quemado del combustible, producción de isótopos, cambios en temperatura, cambios ambientales y accidentes.

Nuestro interés corresponde a la presencia de productos de fisión, fuertemente absorbentes de neutrones, llamados, venenos, que al tener altísimas secciones transversales de absorción pueden ser determinantes en la mantención del estado crítico y operación rutinaria del reactor.

Dado que estas secciones transversales de absorción decrecen con el aumento de la energía del neutrón, estos venenos son de mayor interés en los reactores térmicos.

Para ver los efectos sobre la reactividad de estos venenos, es suficiente utilizar el modelo de reactor homogéneo y puntual, donde el efecto neto es básicamente sobre el factor de utilización térmica, f. Con lo que la reactividad debido a la presencia del veneno en un reactor inicialmente crítico ($\rho = 0$), resulta:

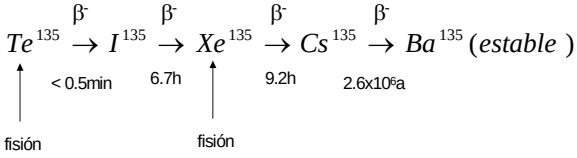
$$\rho = -\frac{\tilde{\Sigma}_{aP} / \tilde{\Sigma}_f}{\nu p \varepsilon} \qquad (1)$$

Donde:

Σ_f: sección transversal macroscópica térmica promedio de fisión del combustible.
Σ_{aP}: sección transversal macroscópica térmica promedio de absorción del veneno.
ν: número de neutrones producidos en una fisión.
p: probabilidad de escape a la resonancia.
ε: probabilidad de fisión rápida.

2.2 La producción de Xenón

El producto de fisión, considerado veneno, mas importante producido en el reactor es el Xe-135 (xenón), con una sección transversal a 2200 m/s, de 2.7 x 10^6 barns. Este isótopo se acumula por el proceso de decaimiento del I-135 (yodo) y por la producción directa de la fisión del U235. Mientras que el I-135 no se forma directamente de la fisión sino por el decaimiento del producto de fisión Te135 (teluro).



Considerando que el Te-135 decae muy rápidamente a I-135, es factible asumir que el I-135 es producido directamente desde la fisión. Los rendimientos para el I-135 y Xe-135, son 0.061 y 0.003 respectivamente. Las constantes de decaimiento correspondientes a estos isótopos son 2.87×10^{-5} s y 2.09×10^{-5}s.

Identificando estos procesos de producción y destrucción, las ecuaciones diferenciales de balance de los números de núcleos por unidad de volumen producidos durante la operación del reactor, son

$$\frac{dI}{dt} = \gamma_I \tilde{\Sigma}_f \phi_T - \lambda_I I$$

$$\frac{dX}{dt} = \lambda_I I + \gamma_X \tilde{\Sigma}_f \phi_T - \lambda_X X - \tilde{\sigma}_{aX} \phi_T X$$

Donde I, X son átomos / cm^3, γ_I γ_X son los rendimientos desde la fisión. Las secciones transversales microscópicas y macroscópicas son promediadas y térmicas, evaluadas a las temperaturas de neutrón apropiadas. Esquemáticamente este balance se presenta en la figura 1.

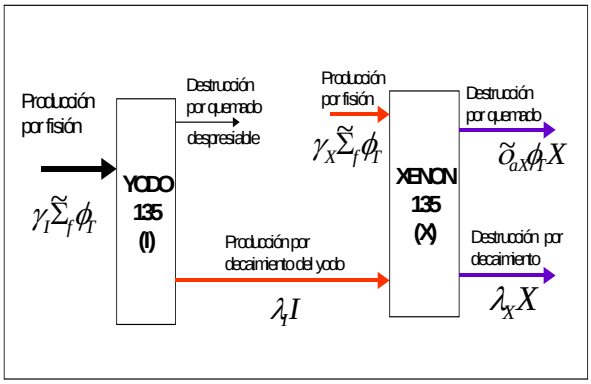


Figura 1. Esquema de acumulación del Xenón durante la operación del reactor.

2.3 La evolución del Xenón después de una parada intempestiva

Aun cuando los venenos principales son el Xenón-135 y el Samario-149, la importancia del primero es notorio para los tiempos de operación y de parada del presente trabajo, por lo que tratar cualitativamente la descripción del veneno como si fuera solo el Xenón es suficientemente válido, cosa que no lo sería cuando se realicen cuantificaciones teóricas.

La evolución del Xe luego de una parada tiene tres etapas principales: durante la operación; durante la parada y después de reposición del crítico.

En la primera se asume la operación a una potencia constante (flujo neutrónico térmico constante), digamos plena potencia (PP), durante el tiempo, ti. La segunda sección se inicia con la parada imprevista. Durante esta sección el reactor puede permanecer fuera de servicio si su exceso de reactividad es menor que la producida por el veneno. La tercera sección se da cuando el efecto del veneno es superado por la reactividad disponible y se retoma la operatividad del sistema.

Si el reactor para, entonces la producción del Xe-135 por fisión cesa, sin embargo este isótopo continúa produciéndose debido al decaimiento del I-135 presente en el sistema. Por ello la concentración de Xe incrementa inmediatamente a la parada, pero después desaparece por su propio decaimiento.

Si en el momento de la parada la concentración de yodo fue, I_0, la cantidad en un tiempo t posterior vendrá dada por la ecuación de decaimiento exponencial $I_0\ e^{-\lambda t}$, así la solución en la ecuación diferencial, para el Xe resulta en la expresión siguiente:

$$X(t) = X_0 e^{-\lambda_X t} + \frac{\lambda_I I_0}{\lambda_I - \lambda_X}\left(e^{-\lambda_X t} - e^{-\lambda_I t}\right)$$

De manera cualitativa en la figura 2, se observa el comportamiento durante la operación rutinaria, ti, la acumulación del Xe con los procesos de producción y destrucción completos.

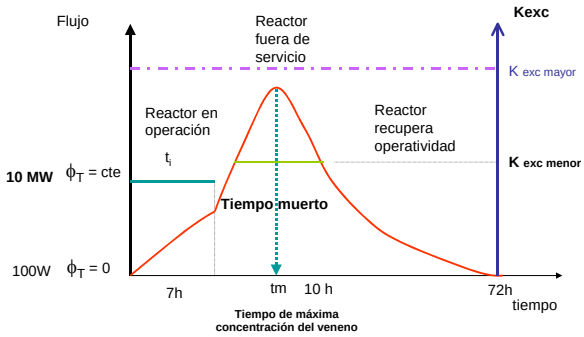


Figura 2. Evolución del veneno luego de una parada intempestiva, si el reactor queda fuera de servicio hay un tiempo muerto, cuando la reactividad negativa del veneno es menor que el exceso de reactividad disponible se recupera operatividad

Durante la parada intempestiva el Xe acumula por decaimiento del I, y cese de quemado del Xe, este crecimiento alcanza un máximo en el tiempo denominado de máxima concentración del veneno, t_{max}

Si el reactor no tiene el exceso de reactividad suficiente para vencer la reactividad negativa

introducida por el veneno, el reactor no puede ser reestablecido, quedando fuera de servicio, el tiempo que dura esta situación es el tiempo muerto. Sin embargo; si el exceso de reactividad es mayor no se presentará la región fuera de servicio.

2.4 Reactividad por Xenón

Conforme evolucione la concentración de Xenón, la reactividad negativa insertada al sistema también irá creciendo, para la evolución del Xenón, X(t), según la ecuación (1)

$$\rho(t) = -\frac{1}{\nu p \varepsilon} \frac{\tilde{\sigma}_{aX}}{\tilde{\Sigma}_f} [X_0 e^{-\lambda_X t} + \frac{\lambda_I I_0}{\lambda_I - \lambda_X} (e^{-\lambda_X t} - e^{-\lambda_I t})]$$

3 Desarrollo Experimental

Los principales pasos para la realización del experimento fueron:

Definición de la configuración del núcleo; Características de la operación del reactor a plena potencia; Definición del instante de inicio de la parada del reactor; Extracción de toda portamuestras o blancos irradiados; Enfriamiento del reactor hasta la temperatura ambiente; Puesta a crítico a potencia de 100 W; Registro de posición de crítico cada 15 minutos; Registro de la operación en el SAD; Identificación del tiempo de máximo envenenamiento; Continuar registrando la posición de crítico cada 60 minutos; Aseguramiento que no hay veneno; Calibración de barras de control; Determinación de exceso de reactividad del núcleo envenenado; Determinación de exceso de reactividad del núcleo limpio y Determinación de la reactividad de máximo envenenamiento.

No es necesario instrumental adicional al que se dispone en la consola para la realización de las mediciones.

El núcleo cuando se realizó la experiencia tenía, 227 días después del inicio de la configuración N° 28 (figura 3), para una carta de quemado que se presenta en la tabla 3.

Tabla 3. Distribución de quemado de los elementos combustibles normales (NN) y de control (NC) en la configuración 28, para el 21-03-2007. Las posiciones se refieren a la columna y fila correspondiente en la grilla (C2: columna C y fila 2).

Posición		*Quemado*	*Posición*		*Quemado*	*Posición*		*Quemado*
C2	NN28	10.04	C4	NN06	45.10	C6	NN23	18.04
D2	NN24	18.92	D4	NN15	53.42	D6	NC06	22.09
E2	NN22	22.84	E4	NN08	52.30	E6	NN19	39.23
F2	NN25	17.27	F4	NN07	40.71	F6	NC01	28.32
G2	NN29	8.66	G4	NN17	40.81	G6	NN26	14.20
C3	NN20	31.65	C5	NN11	46.10	C7	NN31	1.28
D3	NC04	55.43	D5	NN16	49.93	D7	NN13	44.96
E3	NN14	48.49	F5	NN12	48.10	E7	NC07	6.76
F3	NC03	58.69	G5	NN21	26.87	F7	NN05	37.34
G3	NN27	16.35				G7	NN30	4.89

(*) En esta configuración se registra un quemado mínimo = 1.277 %; quemado máxim = 58.691 %; quemado medio (CCN) = 30.729 %; quemado medio (CCC) = 34.259 %; quemado medio total = 31.206 %; masa U-235 = 5345.290 gr y masa consumida = 2424.710 gr. (Ref. 3).

La operación rutinaria del reactor RP-10 para la producción de radioisótopos es de 5.5 horas a plena potencia, para el caso del experimento la corriente de marcha fue de 4, 0.28 x 10^{-4} A, equivalente a 10 MW de potencia, la operación se inició a las 09:00 horas, terminando a las 14:28, con lo que el tiempo de operación correspondió a 5 horas con 28 minutos.

El reactor inicia repentinamente la parada, a las 14 horas con 28 minutos (14h28m), cae hasta la potencia de 100 KW, correspondiendo a una corriente de cámara de 0.2 x 10^{-6} A, la operación a este nivel duró 2h6m. Este paso no

previsto inicialmente, dejó la interrogante de cuando con certeza se inició la parada.

Para evitar cualquier modificación de la reactividad por efectos distintos al veneno se enfrió el agua del reactor hasta las temperaturas de 20°C, mediante las dos bombas para la circulación de agua, esto se alcanzó luego de dos horas, dejándose el sistema en condiciones de iniciar la lectura de las posiciones de crítico.

Después de 2h6min, el reactor se lleva a 100W correspondiendo a la corriente de cámara 0.3 x 10^{-9} A, si se considera a este nivel como el inicio de la parada, la hora de inicio a tomarse en cuenta será las 16 horas con 34 minutos. La toma de datos se inició a las 18h50m y se concluyó al día siguiente a las 15h30min. La evolución de estas etapas se registra en la figura 4.

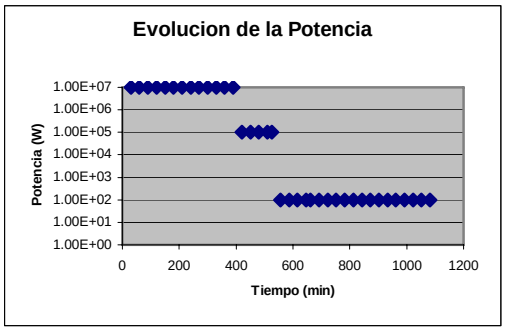


Figura 4. Registro de la evolución de la potencia del reactor durante la operación de determinación del tiempo de máxima concentración. Se presentan tres niveles 10 MW durante 5.5 horas, 100KW durante 2.1 horas y 100W hasta el fin de la experiencia.

3.1 Registro de posición de crítico cada 15 minutos

Cuando una de las barras de control alcanzó el 100% y la otra el 0% se inició la medición, registrando las posiciones de crítico con la barra que inicia de 0%, esta precaución se tomó con el fin de hacer todos los registros con una sola barra. Tomando un paso de 15 minutos, nos aseguramos de obtener una buena resolución en la identificación del pico.

3.2 Identificación del tiempo de máximo envenenamiento

En base al seguimiento de las posiciones de crítico de forma lenta el sistema disminuía la velocidad de crecimiento del veneno. Esto se reflejaba en el numero de puntos que se tomaba por cada periodo de 15 minutos en los primeros 20% solo un punto, en la siguiente década 30% dos puntos, ídem para la década de 40%; tres puntos para la década de 50% y 60%; cinco puntos para la década de 70%; diez puntos para la década de 80%; luego un punto en la década de 90% donde se alcanza el pico. Para el descenso el decaimiento es más lento, como que se tomaron dieciséis puntos para la década de 80%.

Después de alcanzado el punto máximo, los registros se hicieron cada 60 minutos hasta las 15h30m del día siguiente.

3.3 Aseguramiento que no hay veneno

Para la determinación del exceso de reactividad del núcleo limpio, ausente de venenos se esperó 60 horas, cuando la posición de crítico nos indicó la ausencia de todo veneno.

3.4 Calibración de barras de control

Con la seguridad que no hay venenos, se llevó el reactor a 500 W $1.5x10^{-9}$ A, y se calibraron, las barras de control, mediante el método de período positivo asintótico. La compensación se realizó con la barra completamente opuesta a fin de minimizar el apantallamiento entre barras. Las mediciones se hicieron con tres lecturas de tiempo de doblaje, considerando períodos del orden de 50 segundos. Las calibraciones se realizaron en dos días, el tiempo por cada es de aproximadamente 6 horas.

3.5 Determinación de exceso de reactividad del núcleo envenenado

Conocida la posición de crítico en el pico de la evolución del veneno, y la posición de crítico para el núcleo limpio, y utilizando el valor en reactividad de las barras de control, se determina este valor que corresponde a cuanta reactividad positiva dispone el núcleo cuando hay presencia de veneno. Dado que conocemos

la posición de las barras de control conforme aumenta la concentración de veneno y la reactividad correspondiente, se puede determinar la curva de reactividad por veneno para el intervalo de medición trabajada.

3.6 Determinación de exceso de reactividad del núcleo limpio

Asegurada la ausencia de veneno se conoce la posición de crítico del sistema y dado que se conoce el valor de las barras de control, se determina el exceso de reactividad del núcleo limpio.

3.7 Determinación de la reactividad de máximo envenenamiento

Conocida la posición de crítico para el pico de veneno, y el valor de las barras de control la reactividad correspondiente a la máxima concentración es directa.

4 Resultados

4.1 Posición de crítico al inicio de la medición

Como se mencionó en la parte del procedimiento experimental el inicio se dio cuando la posición de la barra de control, que se empleó en el seguimiento, alcanzó el 0.0% de extraída. La posición de crítico al inicia de la medición resultó: BS1=BS2=BS3=BCF=100%, BC1=100% y BC2=0.0%.

4.2 Seguimiento del veneno

En la tabla 1 se presenta los registros de la posición de crítico cada 15 y 60 minutos. Los resultados de este seguimiento se grafican en la figura 5.

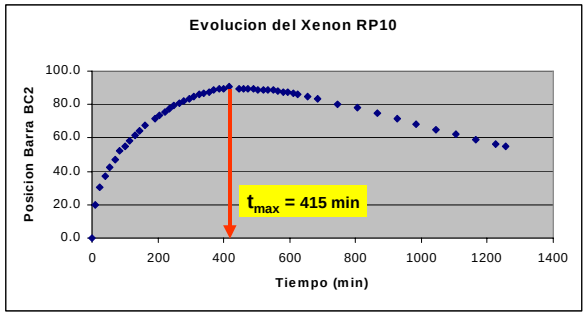


Figura 5. El veneno después de la parada crece hasta alcanzar un máximo el tiempo marcado, 415 minutos corresponde al inicio de las mediciones y no al inicio de la parada.

4.3 Tiempo de máxima concentración

Considerando el inicio de la parada y el tiempo relativo de máxima concentración del veneno resultaron los tiempos de 11 horas y 17minutos correspondiendo al inicio del fin de operación a 10MW (14h28m), mientras que 9horas y 11 minutos correspondiendo al inicio de 100W. Considerando la potencia y tiempo de operación a 100kW, el tiempo de máximo veneno estará más próximo a 11 horas. Esta determinación se representa cualitativamente en la figura 6.

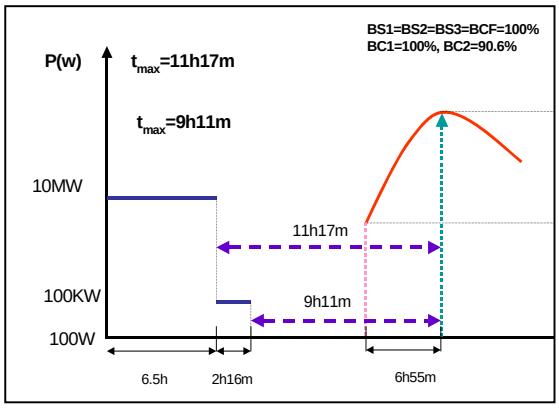


Figura 6. Esquema de la identificación del tiempo de máxima concentración con referencia a la bajada de 10 MW, 11horas y 17 minutos, mientras que si la referencia es la bajada de 100KW el tiempo es 9horas con 11 minutos.

Tabla 1. Registro de evolución de los venenos mediante la posición de las barras de control a intervalos fijos de tiempo. Se señalan las posiciones de crítico del núcleo al inicio y fin del experimento.

Seguimiento de la Evolución del Veneno en el RP10

Posicion crítico inicio:
BS1=BS2=BS3=BCF=100%
BC1=100%, BC2=0.0%

Posicion crítico fin:
BS1=BS2=BS3=BCF=100%
BC1=100%, BC2=54.7%

Hora de registro	N° registro	Intervalo (min)	Tiempo (min)	Posicion BC2 (% ext)
06:50:00 p.m.	1	0	0	0.0
	2	11	11	19.8
	3	14	25	30.3
	4	15	40	36.9
	5	15	55	42.6
	6	15	70	46.9
	7	15	85	52.4
	8	15	100	55.0
	9	15	115	58.5
	10	15	130	61.4
	11	15	145	64.4
	12	17	162	67.7
	13	28	190	71.4
	14	15	205	73.6
	15	15	220	75.8
	16	15	235	77.6
	17	15	250	79.3
	18	15	265	80.7
	19	15	280	81.8
	20	15	295	83.5
	21	15	310	84.7
	22	15	325	85.8
	23	15	340	86.8
	24	15	355	87.5
	25	15	370	88.5
	26	15	385	89.2
	27	15	400	89.7
	28	15	415	90.6
	29	30	445	89.3
	30	15	460	89.3
	31	15	475	89.3
	32	15	490	89.3
	33	15	505	89.0
	34	15	520	89.0
	35	15	535	88.9
	36	15	550	88.5
	37	15	565	88.1
	38	15	580	87.3
	39	15	595	87.2
	40	15	610	86.6
	41	15	625	86.1
	42	30	655	84.8
	43	30	685	83.5
	44	60	745	80.0
	45	60	805	77.9
	46	60	865	74.8
	47	60	925	71.6
	48	60	985	68.1
	49	60	1045	65.0
	50	60	1105	62.0
	51	60	1165	59.1
	52	60	1225	56.2
03:30:00 p.m.	53	30	1255	54.7

4.4 Reactividad del veneno

Para determinar reactividades se calibraron las barras de control (BC1 y BC2) en las condiciones de núcleo limpio, por el método del periodo positivo asintótico, las mediciones se presentan en la tabla 2 (Anexo) a partir del cual se construyen las curvas de calibración que se muestran en las figuras 7 y 8.

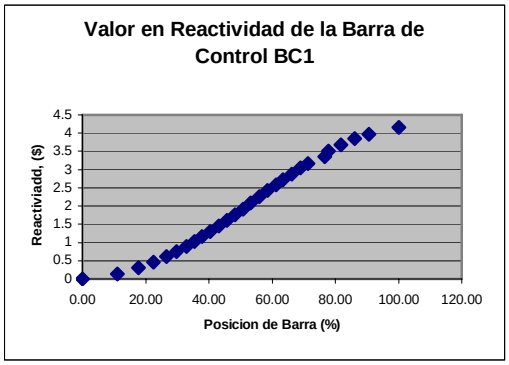


Figura 7. Curva de reactividad de la barra de control BC1 para la configuración de núcleo 28 obtenida por el método de periodo positivo asintótico. Su valor total es de 4.15 dólares.

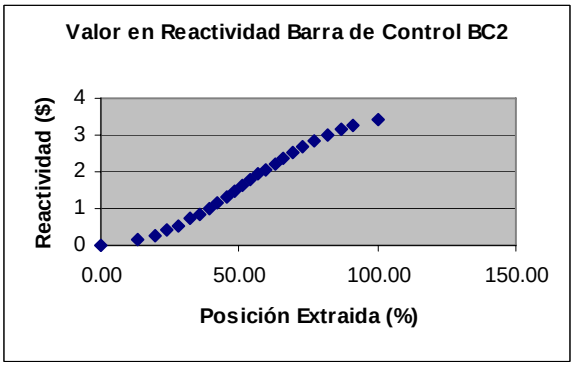


Figura 8. Curva de reactividad de la barra de control BC2 para la configuración de núcleo 28 obtenida por el método de periodo positivo asintótico. Su valor total es de 3.37 dólares

4.5 Exceso de reactividad del núcleo al máximo envenenamiento

El máximo veneno se da para la posición de crítico de BS1=BS2=BS3=BCF=100%, BC1=100% y BC2=90.6% con el resto de barras completamente extraídas. Para determinar cuánto es la reactividad positiva del

núcleo hacemos la lectura desde la barra de control BC2 y corresponde a 0.14 dólares.

4.6 Exceso de reactividad del núcleo limpio

El exceso de reactividad del núcleo limpio se obtiene, en base a la posición de crítico para la condición del núcleo sin veneno: BS1=BS2=BS3=BCF=100%, BC1=64.5% y BC2=0.0%. a partir de las curvas de calibración obtenidas y sus correspondientes valores para las posiciones extraídas de 64.5% en BC1 y 0.0% en BC2, se obtiene 4.76 dólares.

4.7 Reactividad negativa de máximo veneno

Con los valores anteriores la reactividad negativa del veneno en su máxima concentración resulta en –4.62 dólares.

5 Conclusiones

Se ha podido demostrar que con el experimento propuesto es posible obtener algunos parámetros referentes al envenenamiento del reactor posterior a una parada intempestiva del RP10, cuando se hallaba operando de manera rutinaria comercialmente.

El reactor para las condiciones de operación expuestas en el trabajo en caso hubiera una parada súbita no sale de servicio en ningún momento porque, la reactividad positiva es suficiente para vencer la reactividad del veneno acumulado.

Los resultados obtenidos experimentalmente pueden ser utilizados para confrontar la validez de diversos modelos referidos a los venenos e indirectamente con otros parámetros, por ejemplo las secciones transversales promedio del núcleo y los valores de flujo medio del núcleo cuando se produjo la parada. Este último parámetro, como se sabe, experimentalmente es muy dificultoso su medición. En un trabajo posterior se presentarán estos resultados.

En cuanto a los cuidados a tener en el procedimiento experimental se restringe a evitar cualquier influencia externa en la variación de reactividad principalmente por temperatura, por lo que el enfriamiento es fundamental.

Igualmente, se recomienda tomar la precaución que los portamuestras de producción de radioisótopos sean retirados de la grilla del núcleo, en el momento de la parada.

El procedimiento expuesto puede servir para hacer rutinario la medición de las reactividades por envenenamiento de los núcleos y como evolucionan desde el inicio de ciclo hasta el fin del ciclo.

Las mediciones pueden servir para contrastar los modelos del núcleo que disponen los grupos de cálculo. Y determinar otros parámetros de difícil medición como es el flujo neutrónico promedio a plena potencia. Este trabajo se encuentra dentro de la línea de investigación de cinética de reactores.

6 Agradecimientos

Al personal del Departamento de Operación del RP-10 en las personas de Rolando Arrieta, Agustín Urcia, José Félix, Roberto Giol, Emilio Veramendi y Alejandro Zapata. Igualmente, a los integrantes del Departamento de Cálculo en las personas de José Castro y Mariano Vela y al alumno Luis Sánchez por su apoyo en la realización del experimento que duró aproximadamente 70 horas continuas.

7 Referencias

[1] Lamarsh JR. Introduction to Nuclear Reactor Theory. New York: Addison Wesley; 1965.

[2] Glasstone S, Edlund MC. The Elements of Nuclear Reactor Theory. New Jersey: Van Nostrand; 1952.

[3] Gallardo A. Cálculo de Quemado. Comunicación personal.

[4] Meghreblian RV, Holmes DK. Reactor Analysis. New York; McGrawHill; 1960.

[5] USAEC. Reactor Physics Constants. Report ANL-5800 2nd ed. 1963.

[6] Keepin GR. Physics of Nuclear Kinetics. Massachusetts: Adison Wesley; 1965.

[7] Weinberg AM, Wigner EP. The Physical Theory of Neutron Chain Reactors. Chicago: University of Chicago Press; 1958.

[8] Lin C, Lin J. Control of Spatial Xenon Oscillations in Pressurized Water Reactors via the Kalman Filter. Nucl. Sci. Eng. 1994; 118: 260.

[9] Song JS, Cho NZ, Lee BH, See SQ. Analytic Initialization of Nonequilibrium Iodine and Xenon Distributions for Core Transient Simulation. Nucl. Technol. 1966; 116: 137.

[10] Song JS, Cho NZ. Two-Group, Flux-Coupled Xenon Oscillation Model with an Equation System of Axial Difference Parameters. Nucl. Technol. 1977; 119:105.

[11] Seong SH, Lee UC, Kim SH, Jang JW. Application of Neural Networks to Analyze Load-Follow Operation in a Pressurized Water Reactor. Nucl. Technol. 1999; 128: 276.

[12] Chernick J, Lellouche G, Wollman W. The Effect of Temperature on Xenon Instability. Nucl. Sci. Eng. 1961; 10: 120.

[13] Wang SJ, Lin MS. Xenon Dynamics and Related Parameters in the Taiwan Research Reactor. Nucl. Technol. 1991; 95: 156.

[14] Lewins JD, Wilson PH. Gross Xenon Stability. Nucl. Technol. 1977; 117: 15.

[15] Wang P, Aldemir T. Real-Time Xenon Estimation in Nuclear Power Plants. Trans. Am. Nucl. Soc. 1999; 81: 154.

[16] Jin HL, Gadioli M, Wang P, Aldemir T, Miller DW, Talnagi JW. Validation of a Point Reactor Model for Global Xenon Estimation. ICONE-8, paper no. 8098, American Society of Mechanical Engineers, 2000.

[17] Marseguerra M, Zio E. Genetic Algorithms for Estimating Effective Parameters in a Lumped Reactor Model for Reactivity Predictions. Nucl. Sci. Eng. 2001; 139: 96.

ANEXO:

Tabla 2. Resultados de la calibración de las barras de control, BC2 y BC1, para la configuración de núcleo 28 obtenida por el método de período positivo asintótico.

VALOR EN REACTIVIDAD DE LA BARRA DE CONTROL BC1

Posicion de critico: BS1=BS2=BC2=100%, BS3=73.4%, BC1=0.0% ***Potencia: 500 W [1.5 x 10E(-9) A]***
Hora inicio: 09:15 ***Hora inicio: 15:15***
Barra compesador:BS2 ***Barra calibrada: BC1***

Barra Extrac (%)	*Barra Compen (%)*	*t1 (s)*	*t2 (s)*	*t3 (s)*	*Tiempo doblaje t2x (s)*	*Error (s)*	*Periodo, T (s)*	*Error Periodo (%)*	*React Diferenc ($)*	*React Integral ($)*	*Error react ($)*
0.00	100.00								0	0	
11.00	91.60	40.31	41.13	42.07	41.17	0.51	59.4	1.2	0.14	0.14	0.00
17.80	84.50	31.41	32.10	31.84	31.78	0.20	45.9	0.6	0.17	0.31	0.00
22.50	79.10	36.98	36.88	38.03	37.30	0.37	53.8	1.0	0.15	0.46	0.00
26.60	74.70	36.49	38.48	37.88	37.62	0.59	54.3	1.6	0.15	0.61	0.01
29.70	70.70	42.70	44.88	43.10	43.56	0.67	62.8	1.5	0.14	0.75	0.01
32.90	67.20	41.27	42.48	41.15	41.63	0.42	60.1	1.0	0.14	0.89	0.01
35.40	63.80	43.53	42.27	43.12	42.97	0.37	62.0	0.9	0.14	1.02	0.01
37.90	60.50	41.97	42.36	43.82	42.72	0.56	61.6	1.3	0.14	1.16	0.02
40.40	57.30	40.78	41.24	41.94	41.32	0.34	59.6	0.8	0.14	1.30	0.01
43.10	53.50	37.84	35.69	36.82	36.78	0.62	53.1	1.7	0.15	1.46	0.02
45.80	50.00	37.18	36.85	38.10	37.38	0.37	53.9	1.0	0.15	1.61	0.02
48.30	46.50	37.29	37.08	37.29	37.22	0.07	53.7	0.2	0.15	1.76	0.00
50.90	42.90	32.07	33.14	33.40	32.87	0.41	47.4	1.2	0.17	1.92	0.02
53.30	39.10	34.55	34.60	35.02	34.72	0.15	50.1	0.4	0.16	2.08	0.01
55.90	34.90	30.93	32.00	29.00	30.64	0.88	44.2	2.9	0.17	2.26	0.06
58.60	30.20	29.98	31.65	32.60	31.41	0.77	45.3	2.4	0.17	2.43	0.06
61.20	25.30	39.38	35.62	35.73	36.91	1.24	53.2	3.3	0.15	2.58	0.09
63.50	19.70	38.41	39.95	39.84	39.40	0.50	56.8	1.3	0.15	2.73	0.03
66.20	11.50	35.22	36.12	35.44	35.59	0.27	51.4	0.8	0.16	2.88	0.02
69.00	0.00	34.10	34.64	34.64	34.46	0.18	49.7	0.5	0.16	3.04	0.02
71.40	71.80	44.65	45.50	46.66	45.60	0.58	65.8	1.3	0.13	3.17	0.04
76.60	63.70	29.67	29.27	30.00	29.65	0.21	42.8	0.7	0.18	3.35	0.02
77.80	59.80	36.86	36.02	35.38	36.09	0.43	52.1	1.2	0.16	3.51	0.04
81.70	55.90	31.49	32.80	32.12	32.14	0.38	46.4	1.2	0.17	3.67	0.04
86.10	51.80	30.62	30.96	31.33	30.97	0.21	44.7	0.7	0.17	3.85	0.03
90.60	48.50	45.92	44.87	45.86	45.55	0.34	65.7	0.7	0.13	3.98	0.03
100.00	43.80	28.29	28.10	27.54	27.98	0.23	40.4	0.8	0.18	4.16	0.03

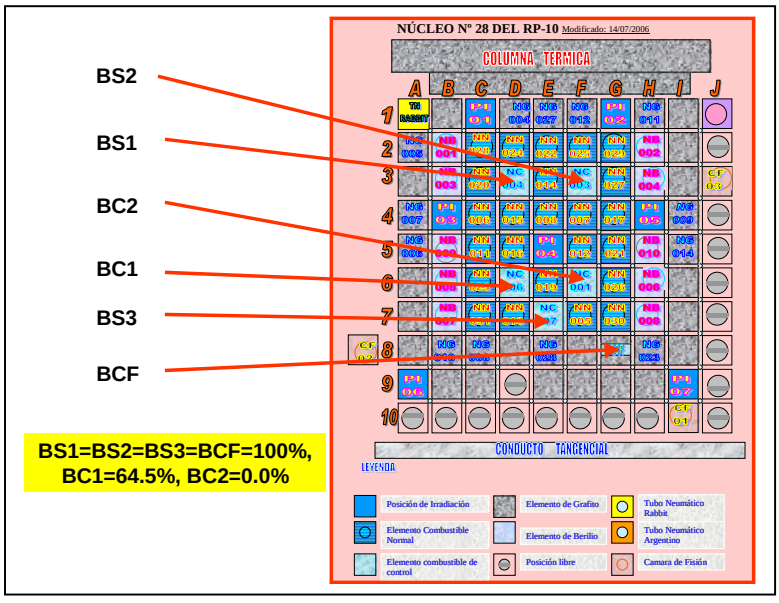


Figura 3. Configuración del núcleo del experimento, la peculiaridad del mismo es que se encontraba al fin de ciclo (6 meses de trabajo). Se identifican las posiciones de las barras de control, de seguridad y la posición de crítico para núcleo limpio.

Medición del tiempo muerto del reactor RP-10 por parada luego de una operación comercial

Agustin Zuñiga azuniga@ipen.gob.pe
Instituto Peruano de Energía Nuclear. Departamento de Cálculo Análisis y Seguridad
Av. Canadá 1470, Lima-41, Perú

Resumen

Se presentan los resultados de la medición del tiempo muerto por venenos en el reactor RP-10 luego de la parada al fin de la irradiación en el régimen normal de producción de radioisótopos, correspondiendo a 6 horas a la potencia de 10 MW (0.27×10^{-4} A), para la "parada" se redujo la potencia a 100W (0.3×10^{-9} A). El seguimiento de veneno se realizó mediante la posición de crítico. Las mediciones se iniciaron luego que la temperatura del moderador del reactor alcanzara los 20°C mediante la operación de un canal de refrigeración. Los resultados obtenidos muestran que el tiempo muerto se inició a las 7 horas con 50 minutos, después de registrada la parada, y duró 6 horas con 52 minutos. Se estimó el tiempo de máxima concentración de veneno en 11 horas con 25 minutos. El fin de la presencia de venenos para este régimen de operación comercial se dio después de 72 horas. Los resultados muestran que para la operación rutinaria comercial del RP10, establecida actualmente, la parada intempestiva lo saca de servicio entre las horas 8 y 15.

Abstract

We present the measurement of the dead time produced by poisons in the RP-10 nuclear reactor, after finishing the normal regimen of radioisotope production, consisting in 6 hours at 10 MW (0.27×10^{-4} A) of power. The level of stopped was 100W ((0.3×10^{-9} A). The poison was followed by control rod in critical positions. The measurements began when the moderator temperature reached 20°C using only one pump. The results obtained show that the dead time, start at 6 hours and 52 minutes, after the stopped, it lasted 6hours and 52 minutes. The experimental estimation of the maximum concentration of poisons was 11 hours with 25 minutes. Poisons disappeared after 72 hours. Finally these results say that if the current commercial operation of RP-10 is concluded the restart it would be impossible between the 8ª a 15ª hours.

1 Introducción

Durante la operación rutinaria de un reactor de investigación la variación en reactividad del sistema a mediano plazo se da principalmente por el consumo del combustible y la producción de productos de fisión altamente absorbentes de neutrones como el Xenón-135 y el Samario-149[1]. Si la concentración de estos nucleidos es muy alta se puede impedir la operatividad del reactor. Esta situación podría ocurrir, si se produce una parada súbita durante la irradiación de blancos para la producción de radioisótopos. Digamos a las 6 horas de producción, por algún evento se cae el reactor y su reparación demorará 9 horas. ¿Se podrá reiniciar la operación del reactor?.Si no fuera posible, entonces, ¿cuánto tiempo tardará en recuperar su operatividad? Esta inoperatividad producida por el crecimiento de los venenos se llama tiempo muerto, que es el parámetro que lo determinaremos experimentalmente para la nueva configuración del núcleo N° 29 [2], mediante el establecimiento de la posición de crítico hasta donde sea posible.

2 Fundamento Teórico

2.1 Cambio de configuración

Por razones de nivel de quemado del combustible, exceso de reactividad o por cumplir con el Plan de Gestión de Combustible, se procede a los cambios de configuración del núcleo en un reactor nuclear de investigaciones. Para el caso del reactor RP-10, los cambios se dan en función al de Plan de Gestión de Combustible, considerando como límite de quemado de extracción de 58.5% para elementos normales y 55.0% para elementos combustibles de control. El cambio de configuración se produce por haber alcanzado un quemado de 150MWD (megavatios día), que ocurre aproximadamente en 6 meses, para el régimen de operación de 6 horas semanales a la potencia de 10 MW (plena potencia).

2.2 La acumulación de venenos

Los principales productos de fisión de alta absorción de neutrones térmicos, considerados venenos son el Xenón-135 (X) y el Samario-149 (S) que se acumulan durante la operación del reactor y crecen luego de la parada del mismo, a valores que pueden ser perjudiciales para reponer su operatividad en tiempo del orden de 8 horas posteriores a la parada.

Las ecuaciones que rigen la evolución de las concentraciones de estos nucleidos se rigen por los procesos de balance de producción y destrucción de los mismos. Se producen por fisión directa o por decaimiento de padres. Desaparecen por bombardeo de neutrones o por decaimiento a nuevos núcleos. Para el caso del Xe-135 la acumulación viene por el decaimiento del I-135 y por la producción directa de la fisión del U-235, mientras que desaparece por quemado con neutrones y por decaimiento [1,3].

2.3 El tiempo muerto del reactor

Los principales venenos presentes en el reactor evolucionarán después de una parada alcanzando un máximo. Con fines de explicación consideraremos sólo al Xenón; sin embargo, no afecta en nada los resultados obtenidos. La operación rutinaria del reactor a una potencia constante dura t_i se produce la parada y se acumula Xe hasta que alcanza un máximo, para luego decaer. Si el reactor no tiene el exceso de reactividad suficiente para vencer la reactividad negativa introducida por el veneno, entonces no podrá restablecerse quedando fuera de servicio, el tiempo que dura esta situación es el **tiempo muerto,** que será medido en este trabajo, el cual se presenta esquemáticamente en la figura 1.

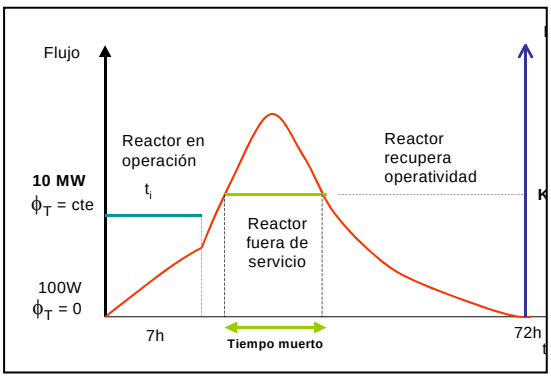


Figura 1. Evolución del Xe-135 luego de una parada intempestiva, el reactor queda fuera de servicio, hay un tiempo muerto, cuando la reactividad negativa introducida por el veneno es menor que el exceso de reactividad del sistema.

3 Desarrollo Experimental

En la descripción del procedimiento[1] se destaca la parada drástica al nivel de 100W, extracción de toda muestra dentro del núcleo; enfriamiento del reactor; registro fino para la determinación del inicio y fin del tiempo muerto; la definición del tiempo de máxima concentración y finalmente la ausencia de veneno para la medición de reactividades.

3.1 Características de la operación al inicio de la parada

La operación rutinaria comercial de producción de radioisótopos en el RP-10 es de 6.0 horas a plena potencia. El nivel de potencia de 10 MW corresponde a una corriente de cámara de 0.3 x 10^{-4} A. La parada correspondió a la potencia de 100 W (0.3 x 10^{-9} A nivel de corriente) extendiéndose la operación a este nivel durante 24 horas con 40 minutos.

3.2 Extracción de portamuestras

Se confirmó la extracción de todas las muestras en las cajas de irradiación, E5, H4 y B4, que eran blancos de Teluro y Molibdemo.

3.3 Enfriamiento del reactor

Luego de la parada se apagó uno de los dos ramales de refrigeración. Se registró la temperatura para mantener las mediciones a la temperatura ambiente y estable de 20°C, evitando la influencia en la reactividad por la temperatura. En la figura 2 se representa la evolución de la temperatura del moderador durante la experiencia.

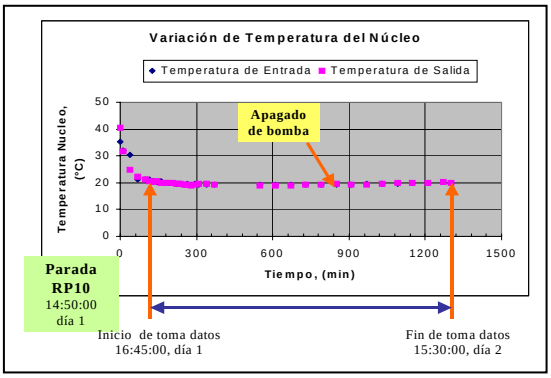


Figura 2. Variación de la temperatura durante el experimento. Se refrigeró utilizando una bomba y se redujo la temperatura de 35.5 °C y 40.0 °C hasta 20.0 °C y 20.0 °C, la que se mantuvo durante 17 horas. Luego, se apagó la bomba subiendo la temperatura en 1.0 °C, la que se mantuvo durante 8 horas hasta el fin de la experiencia.

En el modo de operación VII se trabaja con dos bombas, en los circuitos primario y secundario, con caudales de 1450 m3/s y 1408 m3/s, respectivamente. La temperatura de entrada y salida durante la operación a 10 MW son 35.3 °C y 40.3 °C. Transcurridos 40 minutos, de la parada, la temperatura bajo a 26.0 °C y 25.6°C. En estas condiciones se apagó una bomba del primario, con ello la temperatura se redujo a 23.4 °C y 22.8 °C. Depuse de 75 minutos, se apagó una bomba del secundario, los caudales se estabilizaron en 967 m3/s y 943 m3/s, para el primario y secundario respectivamente. En estas condiciones se inicia el experimento con la temperatura estable de 21.3°C y 20.6°C . En la figura 3 se presenta la evolución del caudal de refrigeración.

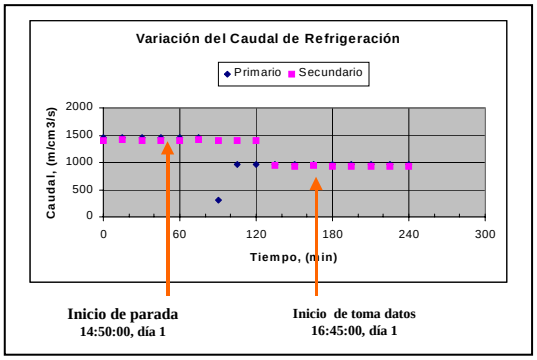


Figura 3. El núcleo estaba siendo refrigerado por dos bombas de cada circuito (primario y secundario), luego de la parada se apagaron uno de cada circuito. Esta refrigeración se mantuvo durante el período de mediciones a fin de garantizar una temperatura estable de 20°C. Las mediciones se iniciaron luego de 1 hora con 55 minutos de establecida la parada.

3.4 Parada y puesta a crítico a la potencia de 100 W

Después de 30 minutos de iniciada la parada el reactor alcanzó la potencia de 100W, después de esperar, durante 2 horas, la desaparición de neutrones residuales. Las mediciones a esta potencia se iniciaron a las 16 horas con 45 minutos y finalizándose al día siguiente a las 15 horas con 30 minutos. La evolución de la potencia durante el experimento se muestra en la figura 4.

3.5 Registro de posición de crítico cada 15 minutos

Cuando las barras de control alcanzaron una configuración de crítico con la barra más pesada en la posición de 0%, se inició la medición, registrando las posiciones de crítico cada 15 minutos, con el fin de disponer suficiente resolución en la determinación de los parámetros del veneno: tiempo máximo y tiempo muerto.

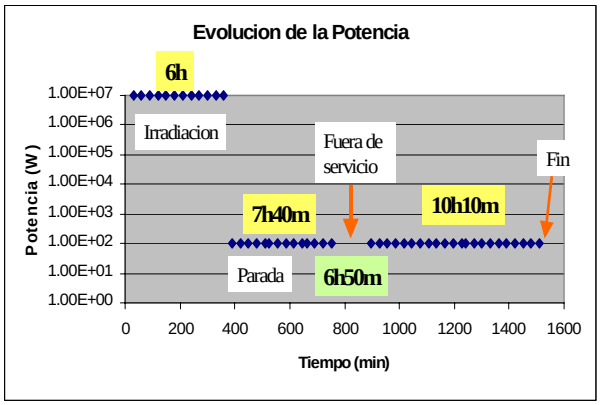


Figura 4. Potencia del reactor durante la experiencia. La operación duró 6 horas a 10 MW, la parada se extendió durante 7 horas con 40 minutos hasta que el veneno superó el exceso de reactividad. Transcurridos 6h50m se recuperó el crítico a 100W. La experiencia concluyó después de 24 horas con 50 minutos.

3.6 Registro de la operación en el SAD

Las mediciones tomadas manualmente también pueden ser registradas en el sistema de adquisición de datos que dispone la consola. Sin embargo, por la baja potencia, los registros observados tenían mucho ruido, por dicha razón no se tomó en cuenta el archivo correspondiente: XE18M07AZG

3.7 Identificación del tiempo muerto

En base al seguimiento de las posiciones de crítico de forma lenta el sistema disminuía la velocidad de crecimiento del veneno. Esto se reflejaba en el numero de puntos que se tomaba por cada periodo de 15 minutos en los primeros 20% solo un punto, en la siguiente década 30% dos puntos, ídem para la década de 40%; tres puntos para la década de 50% y 60%; cinco puntos para la década de 70%; diez puntos para la década de 80%; luego un punto en la década de 90% donde se alcanza el pico. Para el descenso el decaimiento es más lento, como que se tomaron dieciséis puntos para la década de 80%.

4 Resultados

Como se mencionó en procedimiento experimental, el inicio ocurrió cuando la posición de la barra de control seleccionada para el seguimiento, alcanzó el 0.0% de extraída. La posición de crítico correspondió

a BS1=BS2=BS3=BCF=100%, BC1=100% y BC2=0.0%. El seguimiento de los venenos se realizó mediante los registros de las posiciones de crítico con la barra de control (BC2) cada 15 minutos, los resultados se presentan en la figura 5.

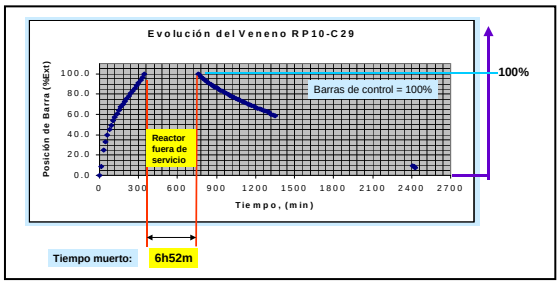


Figura 5. El veneno después de la parada crece hasta que la reactividad negativa insertada por los venenos superan el exceso de reactividad del núcleo (la barra alcanza el 100% de extraída), iniciándose el fuera de servicio, o tiempo muerto, que se extendió durante 6 horas y 52 minutos.

4.1 Tiempo muerto

En la figura 5 se observa que el crecimiento de la concentración de veneno, durante la parada, introduce al sistema reactividad negativa creciente por lo que para mantener el reactor operativo se va extrayendo la barra de control disponible (BC2 en este caso). Esto puede realizarse hasta que la barra alcanza la extracción completa (100%) en cuyo caso el reactor no puede ponerse más a crítico y se torna subcritico iniciándose una caída lenta por la inserción de más reactividad negativa debido al veneno. De esta manera el reactor entra en la condición de fuera de servicio (el reactor no puede mantener la potencia de operación que asumimos “cero” pero que en realidad es 100W). De acuerdo a la definición es el inicio del tiempo muerto. Termina el tiempo muerto cuando se vuelve a poner a crítico con la barra de control BC2. Este retorno a nivel de crítico se produjo después de 6 horas con 52 minutos de iniciado el fuera de servicio, por lo que ese es el tiempo muerto del RP-10 para las condiciones de operación (6 horas a 10MW) y la parada “intempestiva” (100W). Durante el tiempo muerto, la corriente de marcha continuaba registrando la caída en la consola, ese registro se muestra en la figura 6, destacándose que la corriente cae porque el veneno sigue creciendo, pero llega un momento en que esta caída no continúa (3 horas con 45 minutos) sino más bien comienza a invertirse y a elevarse la corriente, esto reflejaría que el veneno alcanzó su máximo y luego empieza a decaer por lo que es factible a partir de esta curva estimar, también, el pico del máximo de veneno que resultó en 11 horas con 25 minutos. Este valor es coherente con el medido para la configuración 28 a fin de ciclo que resultó aproximadamente 11 horas [1].

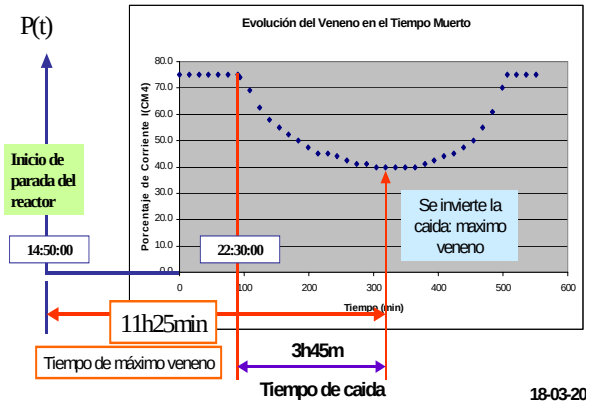


Figura 6. Lecturas relativas y proporcionales a la corriente de marcha, que permite registrar el momento en que se inicia el tiempo muerto, pero también el momento en que la caída de subcritico se invierte, demostrando que pasó el máximo de veneno, después de 3 horas con 45 minutos por lo que se puede estimar el tiempo de máximo veneno, resultando en 11 horas con 25 minutos.

5 Conclusiones

El experimento ha permitido conocer el tiempo muerto del reactor RP-10 para la operación rutinaria comercial (producción de radioisótopos) de 6 horas a 10 MW, que resultó en 6 horas con 52 minutos.

El tiempo muerto se inicia luego de 5 horas con 40 minutos de iniciada la parada. Este tiempo debe ser tomado en cuenta por el responsable de la operación comercial del reactor.

A partir de esta medición también se puede estimar el tiempo de máximo veneno, que resultó en 11horas con 25 minutos, que es coherente con el valor obtenido para la configuración nuclear 28.

Los resultados de este experimento pueden ser empleados para el modelamiento del reactor y estimaciones experimentales de parámetros teóricos o realizar mediciones de parámetros difíciles de medir por los métodos

convencionales, como es el caso del flujo térmico promedio del núcleo.

Considerando que este estudio es una primera experiencia para la medición de tiempo muerto en el RP-10 y a la vez bastante prolongada, el responsable de operación compartió el reactor con otra experiencia, que llevó a operar el reactor a 14 MW durante 1 hora, sus efectos no fueron considerados en nuestro análisis, por lo que queda pendiente repetir estas mediciones para confirmar los resultados. Estos estudios se enmarcan en la línea de investigación de Efectos Cinéticos en reactores nucleares en este departamento.

6 Agradecimientos

Al personal del Departamento de Operación del RP-10 en las personas de Rolando Arrieta, José Félix, Dionisio Canaza, Roberto Giol, Emilio Veramendi, Fernando Ramos. Igualmente, a los integrantes del Departamento de Cálculo en las personas de José Castro, Alberto Gallardo y Mariano Vela. Finalmente, se extiende el agradecimiento al alumno Luis Sánchez por su apoyo en la realización del experimento que duró aproximadamente 70 horas continuas.

7 Referencias

[1] Zúñiga A. Medición del tiempo de máximo veneno en una parada intempestiva del reactor nuclear RP-10. Informe Científico Técnico, IPEN, Lima, Perú, 2007.

[2] Gallardo A. Cálculo del reactor RP-10 configuraciones 28 y 29. Informe Interno, CASE. RACSP, IPEN, Lima, Perú, 2007.

[3] Lamarsh JR. Introduction to nuclear reactor theory. New York: Addison Wesley; 1965.

[4] USAEC. Reactor physics constants. 2nd ed. Report ANL-5800; 1963.

[5] Keeping GR. Physics of nuclear kinetics. Reading Massachusetts: Adison Wesley; 1965.

[6] Weinberg AM, Wigner EP. The Physical theory of neutron chain reactors. Chicago: University of Chicago Press; 1958.

Rods extraction sequence to optimize the neutron flux in irradiation facilities at Peruvian Research Reactor RP-10

Mariano Vela mvela@ipen.gob.pe, Rolando Arrieta rarrieta@ipen.gob.pe, Alberto Salazar, Agustín Urcia, Dionisio Canaza, José Félix, Emilio Veramendi, Edgard Ovalle, Roberto Giol, Luis Zapata, Fernando Ramos

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

Resumen

En este trabajo se evalúa el efecto de dos secuencias diferentes de extracción de las barras de control y seguridad sobre la distribución de flujo neutrónico en el núcleo del Reactor Peruano de Investigación RP-10. El método aplicado consiste en irradiar pequeñas hojuelas de oro en las facilidades internas de irradiación para llevar a cabo la reacción nuclear $^{197}Au(n,\gamma)\ ^{198}Au$. Posteriormente, usando un sistema de espectrometría gamma y el formalismo de Westcott se obtuvo el valor de flujo neutrónico. Los resultados confirman el efecto favorable de las diferentes configuraciones de las barras de control y emergencia, incrementando el flujo neutrónico tanto térmico como epidérmico en 25 % en la facilidad de irradiación central y hasta 50 % en las otras facilidades de irradiación. Los resultados permiten conocer mejor la distribución de flujo neutrónico para cierta configuración de las barras de control y seguridad; de modo que podamos optimizar el flujo de neutrones y el tiempo de irradiación para ciertas potencias de operación y consecuentemente economizar energía y ahorro de combustible.

Abstract

In this work we evaluate the effect of two different extraction sequences of control and emergency rods on neutron flux distribution in core at Peruvian Research Reactor RP-10. The method applied was to irradiate small gold foils in the irradiation facilities of the core to carry out the nuclear reaction $^{197}Au(n, \gamma)^{198}Au$; then using a gamma spectrometry system and the Westcott formalism we obtained the neutron flux. The results confirm the favourable effect of the configuration of emergency and control rods, increasing the neutron flux both thermal and epithermal neutron flux; near to 25 % in the central irradiation facilities and near to 50 % for the other irradiation facilities. The results entail to know better the neutron flux distribution for certain control and emergency rod configuration; so we can optimize the neutron flux and irradiation time for a certain power of operation and consequently to economize energy and fuel consumption.

1 Introduction

Peruvian Research Reactor RP-10 is a light water moderated and cooled, graphite reflected, pool type reactor with thermal output of 10 MW. The core reactor consist of 29 fuel elements (MTR type), and we may build different suitable configurations. Since the first critically was achieved, RP-10 has been operated safely for utilization such as radio isotope production, nuclear activation analysis, neutrography and reactor school training.

The routine work of the RP-10 is basically to irradiate samples in: 1) the central place of the core, E5, B4 and H4 positions; 2) peripheral places of the core, pneumatic irradiation system and conduits of irradiation. The central positions are influenced by the control rods near that position, D3 and F3, (configuration 1, see Fig. 1); and the peripheral ones by the other bars, also near them, D6 and F6 (configuration 2, see Fig. 2).

For the neutron flux optimizing process it is necessary to even get commitment in the selection rods to extract; such rods must fulfill a safety roll (totally extracted), small neutron absorption effect in the zone of interest, and in addition one, fulfills the requirements of margin of shutdown and excess of reactivity; so it has been determined two different sequences for the extraction of rods, increasing until 25 % the specific activity of the samples for each configuration.

2 Theoretical background

The method is based on activation of small foils of a certain material, placed in irradiation facilities of interest followed by its absolute activity measurements in a gamma detection system and applying the Westcott formalism we can get the neutron flux value.

Westcott Formalism

To determine the thermal and epithermal neutron flux in a given position, it is irradiated two foils, one bare foil and the other is covered with cadmium. The activity reached at the end of the irradiation period is proportional to the intensity of the flux and is given by [1]:

$$\phi_W = \frac{A_{sb}}{\sigma_w} \tag{1}$$

where

ϕ_w: is the Westcott neutron flux

A_{sb}: is the saturation absolute activity of the bare foil,

σ_w: is the Westcott's microscopic effective neutron cross section, given by

$$\sigma_W = g(T)\cdot\sigma_{th}\left(G_{th} + r_W \cdot\sqrt{\frac{T}{T_0}}\cdot S_0 \cdot \frac{G_{epi}}{g(T)}\right) \tag{2}$$

where

$g(T)$: is the parameter that represents the departure of cross-section from the 1/v law in the thermal region ($g(T)=1$ if the nuclide obeys the 1/v law in this region).

σ_{th}: is the activation microscopic cross section of the target isotope

G_{th}: is the thermal self-shielding factor of the bare foil, and is given by

$$G_{th} = \frac{1-(1-x_b)\cdot e^{-x_b}}{2x_b} \tag{3}$$

with

$$x_b = \frac{\sigma_{th} N_b\, \rho e_b}{M_b} \tag{4}$$

where N_b, σ, e_b, M_b : represent number of atoms, density, thickness and mass of the bare foil, respectively, and r_w: is the Westcott spectral indices, given by

$$r_w = \frac{G_{th}\cdot\sqrt{\frac{T_0}{T}}}{(R_{Cd}\cdot F - 1)S_0\frac{G_{epi}}{g(T)} + R_{Cd}\left(\frac{4}{\sqrt{\pi}}\cdot\sqrt{\frac{E_0}{E_{Cd}}} - \frac{F}{g(T)}\cdot\frac{2}{\sqrt{\pi}}\cdot\frac{I_r}{\sigma_{th}}\right)} \tag{5}$$

where

R_{cd} : is the cadmium ratio, given by [2]

$$R_{Cd} = \frac{A_{sb}}{A_{sCd}} \tag{6}$$

F : factor that considers the thermal neutrons absorbed by cadmium

S_0: parameter that represents the epithermal resonance integral, excluding the contribution 1/v and thermal cross section

E_0: neutron energy in thermal equilibrium (0.0253 eV)

E_{Cd} : cadmium cut of energy [2]

I_r : epithermal resonance integral [3] (1560 ± 40b)

T_0: is the temperature in thermal equilibrium (293.6 °C)

T: is the temperature where the sample is placed

G_{epi}: epithermal self-shielding factor of the foil covered by cadmium, given by

$$G_{epi} = \frac{1}{\sqrt{1+\frac{2\sigma_{epi}\, N_{Cd}\, \rho e_{Cd}}{M_{Cd}}\cdot q}} \tag{7}$$

where

σ_{epi}: is epithermal activation microscopic cross section of the target at resonance energy

$N_{Cd}, \sigma, e_{Cd}, M_{Cd}$: represents the number of atoms, density, thickness and mass of the foil covered by cadmium, respectively

q: is a statistical factor

The thermal neutron flux is determined from

$$\phi_{th} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{T}{T_0}} \cdot \left(1 - \frac{4}{\sqrt{\mu \cdot \pi}} \cdot r_w\right) \cdot \phi_w \quad (8)$$

and the epithermal neutron flux is determined from

$$\phi_{epi} = \frac{\phi_{th}}{\frac{1}{r_w} - \frac{4}{\sqrt{\mu \cdot \pi}}} \quad (9)$$

where

μ: is the connection factor between thermal and epithermal regions

The expression that relates the activity of the irradiated foils and the resulting net area of the photopeak for a given photon energy in a gamma spectrometry system is approximated by

$$A_{sb} = \frac{C_{\gamma b}}{(F_i)(F_{eb})(F_{mb})(\varepsilon_\gamma)(I_\gamma)(N_b)} \quad (10a)$$

$$A_{scd} = \frac{C_{\gamma cd}}{(F_i)(F_{ecd})(F_{\mathrm{mcd}})(\varepsilon_\gamma)(I_\gamma)(N_{cd})} \quad (10b)$$

where

A_{sb}, A_{sCd}: is the gamma activity [Bq] of the bare and cadmium covered foils respectively

$C_{\gamma b}, C_{\gamma Cd}$: is the resulting net area [cps] under the photopeak for ^{198}Au from the bare and cadmium covered foils respectively

F_i : is the saturation factor owing to irradiation time.

F_e, F_m: are the waiting and measurement time factors respectively

N_b, N_{Cd} : is the number of atoms of the bare and cadmium covered foils respectively

ε_γ : photopeak efficiency of the gamma spectrometry system.

I_γ: is the gamma-ray abundance for the ^{198}Au isotope

Replacing equations (10) in equation (6) we obtain the cadmium ratio and then replacing in equations (5) and (4) and finally in equation (2) we get the neutron flux value. With this and equations (5) and (9) we get the epithermal flux.

Experimental procedure

Two foils of gold (isotope ^{197}Au, and mass 8 mg) were irradiated in every irradiation facilities of the core, one bare foil and the other covered with cadmium of 1.0 mm thick. Having the three safety rods 100% extracted and with the reactor in sub critical state, the irradiation assemblies containing the samples were placed. The irradiation time was 60 minutes and the reactor power was fixed at 28 kW for both cases. Finally the reactor was shut down inserting simultaneously all the rods. To measure the activity of the foils, a GeHP detector associated to a gamma spectrometry chain S100 and spectrum processing software GENIUS 2000 were use; and the data were treated using a mathematical processor Mathcad 2000 where it has been elaborated the Westcott formalism ant the neutron activation equations.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	NT	GE	IP	GE	GE	GE	IP	GE		
2	GE	BE	FE	FE	FE	FE	FE	GE	GE	
3	GE	BE	FE	CR	FE	CR	FE	GE	GE	FC
4	GE	IP	FE	FE	FE	FE	FE	IP	GE	
5	GE	BE	FE	FE	IP	FE	FE	GE	GE	
6	GE	BE	FE	ER	FE	ER	FE	BE	GE	
7	GE	BE	FE	FE	ER	FE	FE	BE	GE	
8	GE	GE	GE	GE	GE	IP	FC	GE	GE	
9	IP	GE	GE		GE	GE	GE	GE	IP	
10								FC		

Figure 1. Core configuration N° 1 for radioisotopes production at RP-10 reactor.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	NT	GE	IP	GE	GE	GE	IP	GE		
2	GE	BE	FE	FE	FE	FE	FE	BE	BE	
3	GE	BE	FE	ER 100%	FE	ER 100%	FE	BE	GE	FC
4	GE	IP	FE	FE	FE	FE	FE	IP	GE	
5	GE	BE	FE	FE	IP	FE	FE	BE	GE	
6	GE	BE	FE	CR 0%	FE	CR 43%	FE	BE	GE	
7	GE	BE	FE	FE	ER 100%	FE	FE	BE	GE	
8	GE	GE	GE	GE	GE	IP	FC 0%	GE	GE	
9	IP	GE	GE		GE	GE	GE	GE	IP	
10								FC		

Figure 2. Core configuration N° 2 for neutron activation analysis at RP-10 reactor.

Legend: FE: fuel element, ER: emergency rod, CR: control rod, FCR: fine control rod, IP: irradiation position, GE: graphite element, BE: beryllium element, NT: pneumatic tube, FC: fission chamber.

3 Results

In Figure 3 we show the thermal and epithermal neutron flux distribution for the central irradiation facility E5. We see that for configuration N° 1, the neutron flux has been increased up to 25% compared to configuration N° 2. Similar results are obtained for irradiation facilities B4 and H4.

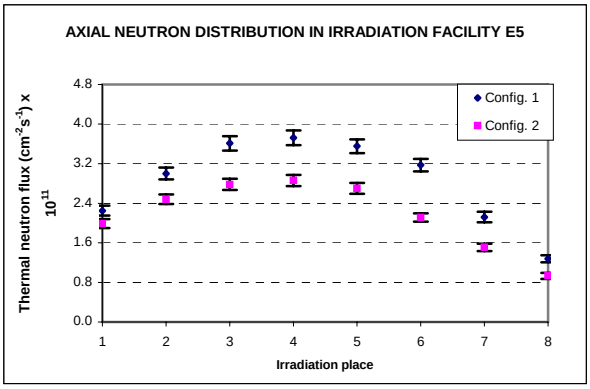


Figure 3a. Thermal neutron flux distribution in irradiation facility E5**.**

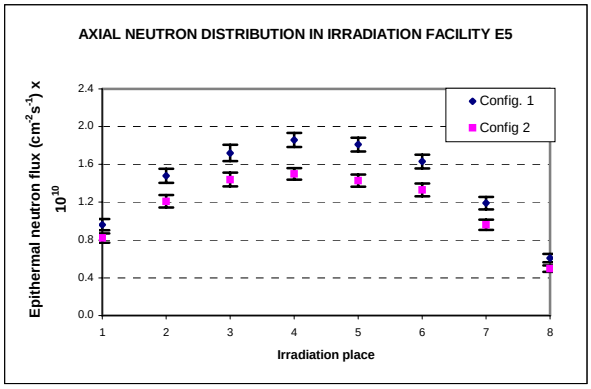


Figure 3b. Epithermal neutron flux distribution in irradiation facility E5.

In Figure 4, we see that the increase in neutron flux take place for configuration N° 2, here the thermal neutron flux is increased up to 40 %; similar behaviour is observed for irradiation facility G1. In Figures 5a and 5b, we see that in the Thermal Facility, which is located at about 1.2 meters from the centre of core, thermal and epithermal neutron flux has been increase up to 50 %.

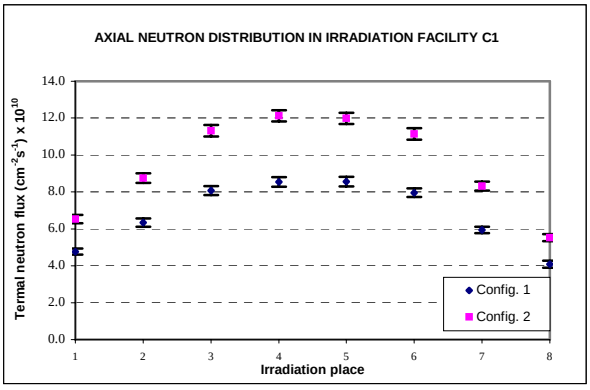


Figure 4. Thermal neutron flux distribution in irradiation facility C1.

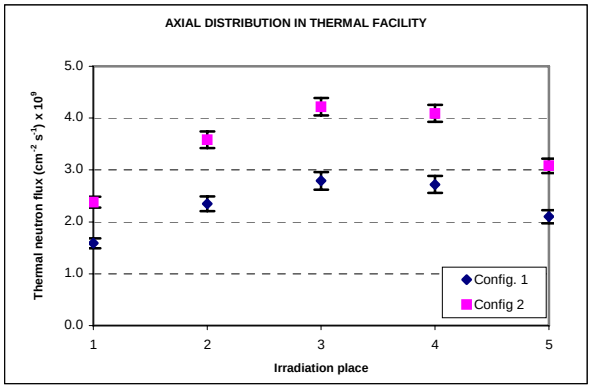


Figure 5a. Thermal neutron flux distribution in Thermal Facility.

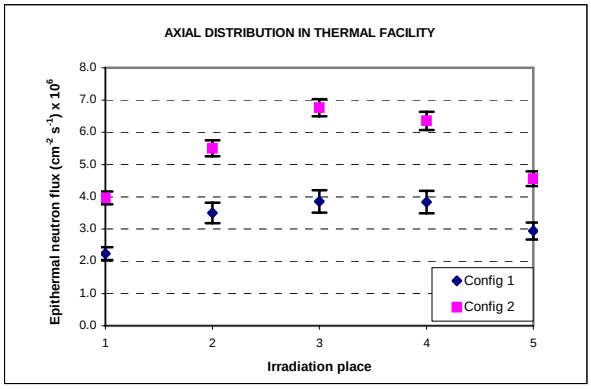


Figure 5b. Epithermal neutron flux distribution in Thermal Facility.

4 Conclusions

The results entail to know better the neutron flux distribution for certain control and emergency rod configuration; so we can optimise the neutron flux and irradiation time for a certain power of operation and consequently to economize energy.

The impact this results is having on operations at RP-10 is that we have improved the specific activity of radioisotopes produced for medical applications, such as: ^{131}I, ^{99}Tc, ^{153}Sm, and ^{192}Ir; in this case as the samples are placed in central facilities (E5, B4 and H4) we use configuration N° 1. On the other hand for investigation by neutron activation analysis which samples are place in (C1, G1, A9 and pneumatic tube), we use the configuration N° 2; by this way we reduce significantly the irradiation time and as a consequence of this we save the nuclear fuel.

5 References

[1] International Atomic Energy Agency. Handbook on Nuclear Data. Technical Report Series N° 273; Vienna: Austria; 1987.

[2] International Atomic Energy Agency. Neutron Fluency Measurements, International Atomic. Technical Report Series N° 107; Vienna: Austria; 1970.

[3] Erdtmann G. Neutron Activation Tables, Kernchemie in Einzaldarstellungen, Vol. 6; 1976.

Carta de coeficientes de activación térmica en un reactor nuclear

Agustin Zuñiga azuniga@ipen.gob.pe
Instituto Peruano de Energía Nuclear. Departamento de Cálculo Análisis y Seguridad
Av. Canadá 1470, Lima-41, Perú

Resumen

Se presenta las mediciones de los coeficientes de activación térmica para las posiciones de irradiación destinadas a la producción de radioisótopos normalizados al sistema neumático, obteniéndose H4: 0.92 ± 0.01; E5: 0.82 ± 0.01; B4: 0.88 ± 0.01, promediados en las posiciones 4Y, 5Y, 6Y. Estos coeficientes facilitan el seguimiento y comparación de las capacidades térmicas de irradiación en dichas posiciones, frente a cambios de núcleo, evolución del consumo de combustible o solicitudes de irradiación de usuarios de la instalación. La carta de coeficientes tiene como posición vigía (o referencia) al sistema neumático, designado por su facilidad de acceso y medición. Las mediciones se realizaron en el reactor nuclear RP-10 núcleo N° 29, a baja potencia, con indicadores metálicos de oro.

Abstract

We present measurements of the thermal activation coefficients, of the irradiation positions utilized in the radioisotopes production, normalized to the pneumatic system, we had obtained: H4: 0.92 ± 0.01; E5: 0.82 ± 0.01; B4: 0.88 ± 0.01, averaged in the following positions: 4Y, 5Y, 6Y. These coefficients permit the monitoring and comparisons of the thermal capacities of irradiation in those positions, because of changes in the nuclear core configurations or evolution of the depleted of fuel. The chart o coefficient has as vigia position the pneumatic position. The measurements were done in the RP-10 peruvian nuclear reactor in the core configuration N° 29, in a low power, with gold indicators.

Palabra clave: actividad térmica, cambio de núcleo, espectro térmico, razón de cadmio, facilidades de irradiación, flujo neutrónico, usos de neutrones.

1 Introducción

Realizar el mapeo experimental del flujo neutrónico de un reactor es una labor complicada, si aplicamos la metodología clásica de activación de indicadores metálicos. Sin embargo, esta práctica se sigue empleando en la mayoría de los reactores de investigación, donde se utilizan permanentemente las facilidades internas y externas. En el caso interno, hay dificultades en conocer sus capacidades de irradiación por su accesibilidad. Sin embargo, es necesario el conocimiento permanente de dichas capacidades, tanto para fines de una gestión eficiente del combustible nuclear, como para satisfacer las condiciones de irradiación requeridas por los usuarios de investigación y explotación comercial. Pocos reactores disponen de sensores activos (respuesta en tiempo real) para la determinación de las características neutrónicas térmicas de las facilidades internas, por lo que plantear un método simple que facilite el seguimiento permanente de las características neutrónicas es fundamental. En el presente trabajo se propone un método, que debe todavía afinarse, pero en esencia, pretende usar una posición vigía del núcleo, de fácil acceso, desde el cuál se puedan hacer mediciones aproximadas bastante buenas, para cualquier momento y facilidad de irradiación interna.

El método consiste, en primer lugar, en realizar mediciones comparativas en el rango térmico respecto a la posición vigía, con lo que se construyen los respectivos coeficientes por posición, luego se asume la validez de esta carta de coeficientes. Con ello se requerirá de una sola medición en el vigía para reconstruir la capacidad de activación térmica en otro lugar, sin realizar la medición en ella, con lo que se muestra la utilidad propuesta. Por su enfoque práctico este trabajo seguramente traerá muchas discusiones entre los usuarios de neutrones del reactor.

2 Fundamento teórico

2.1 El espectro neutrónico

Los neutrones en los reactores presentan energías de diversos valores que van desde 0 hasta unos 10 MeV, se clasifican

generalmente en 3 regiones: térmicos, intermedios (o epitérmicas) y rápidos, cuyas distribuciones comúnmente aceptadas son la maxwelliana, 1/E y de Watt respectivamente. Esto es lo que constituye el espectro neutrónico. Una aproximación para la delimitación de las regiones son: térmica: 0 a 0.1 eV, epitérmica: 0.1 eV a 500 keV; rápida: 500 keV a 10 MeV. En otras referencias se suelen usar como límites de separación la energía de corte del cadmio en cuyo caso resultan las regiones: subcádmica: 0 eV a 0.5 eV; epicádmica: 0.5 eV a 500 keV; rápida: 500 keV a 10 MeV (Figura 1).

Dado que las reacciones de fisión en el U-235 se facilitan para energías bajas es necesario disminuir las energías de los neutrones que nacen en dichas reacciones, en promedio con 2 MeV, esto lo realiza elementos ligeros denominados moderadores, como el agua liviana en el caso del RP-10.

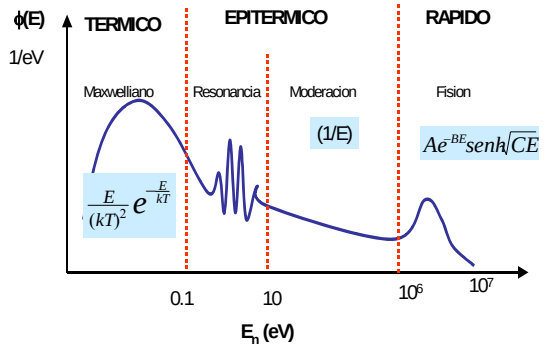


Figura 1. Espectro neutrónico en un reactor nuclear constituido por las regiones térmica, epitérmica (intermedia) y rápida. Las distribuciones son la maxwelliana, 1/E y de fisión.

2.2 Distribución espacial del flujo neutrónico

La principal función de un reactor de investigación y producción de radioisótopos es proveer neutrones según las necesidades del usuario. Por ello conocer su distribución energética y espacial es tarea primordial. La magnitud que describe esta distribución es el flujo neutrónico térmico, epitérmico o rápido. En la actualidad, se disponen diversos métodos de medición, según las situaciones que se presenten y la disponibilidad instrumentos de detección y medición, materiales y el interés del usuario. Para el presente trabajo nuestro interés esta centrado en el flujo neutrónico térmico. Una buena aproximación cualitativa es el correspondiente a un reactor desnudo y homogéneo, que en la geometría rectangular es de forma cosenoidal.

$$\phi_{th}(x,y,z) = \phi(0,0,0)\cos(\tfrac{\pi x}{a})\cos(\tfrac{\pi y}{b})\cos(\tfrac{\pi z}{c})$$

donde a, b, c son el tamaño del reactor considerado.

En la práctica los reactores no son desnudos ni homogéneos; sin embargo, la distribución en la dirección z, es bastante cosenoidal al inicio del núcleo (todos frescos), que con el uso se distorsiona debido al consumo no uniforme del combustible, reflectores, influencias de dispositivos experimentales y posición de las barras de control. Una visualización comparada del flujo para núcleos desnudos y reflejados se presenta en la Figura 2.

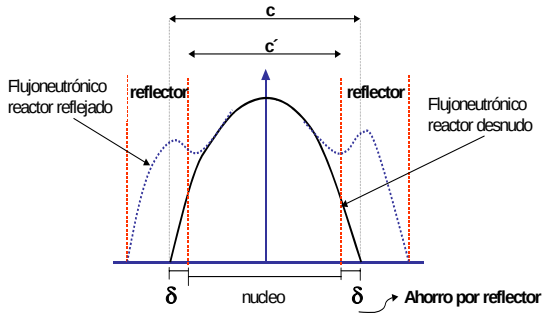


Figura 2. La presencia del reflector permite la disminución del tamaño del combustible, denominado "ahorro por reflector".

2.3 Velocidad de reacción

Para la medición del flujo neutrónico por indicadores metálicos, se inserta el indicador en la posición requerida. En estos indicadores se producirán reacciones nucleares inducidas por neutrones, produciéndose núcleos radioactivos a una tasa proporcional al flujo neutrónico incidente, número total de núcleos (N_T) y a la sección transversal de activación ($\sigma_{act,}$) (reacción n, γ), con ello el problema de medir el flujo neutrónico se reduce a medir las actividades de los núcleos radiactivos producidos en sistemas de medición apropiados.

$$R = \phi_{th}\,\sigma_{act}\,N_T$$

Flujo térmico (n/cm²/s) — S. Transv.ersal (cm²) — # de átomos en el indicador

La actividad del indicador dependerá de cuántos átomos radioactivos se han formado luego de la irradiación. Esta determinación se realiza en base a la ecuación fundamental de activación. Después de la irradiación los indicadores son extraídos desde los portamuestras y llevados a los sistemas de medición, esta actividad luego de un tiempo de irradiación, ti, y de una espera, te, son medidos durante un tiempo tm. Ver Zu91

Sin embargo, la verdadera tasa de reacciones neutrón – núcleos, depende no solamente del tipo del núcleo blanco, sino también de la energía que trae el neutrón, (σ_{act} (E) y Φ(E)), por lo que se debe considerar todo el espectro neutrónico, con lo que la expresión más certera resulta, la integral de la expresión anterior en todo el dominio de la energía (0 a 10 MeV)

2.4 Flujo dentro del indicador

Siendo que los indicadores no son discos o alambres infinitamente delgados, los núcleos internos del indicador son blindados por los más externos, sintiendo de ese modo un flujo neutrónico distinto (menor) a los núcleos de la superficie. Para determinar el flujo neutrónico en la posición estudiada, este efecto de autoblindaje debe ser corregido. La expresión que permite calcular el factor de autoblindaje depende del espesor del indicador, d, y de la sección transversal macroscópica total, Σ_{tot}. Se denomina G_{th}. [1].

2.5 La contribución epitérmica y térmica

Para la determinación del flujo térmico a partir de la activación del indicador metálico se debe descontar la contribución epitérmica y rápida. Por suerte en la naturaleza, hay muchos elementos que tienen, un valor de sección transversal despreciable para el rango rápido, con lo que, la activación en los indicadores usados se reducen a las dos primeras regiones del espectro neutrónico.

Nuevamente la naturaleza nos provee materiales que tienen la propiedad de ser altamente absorbentes de neutrones térmicos, y casi transparentes para neutrones epitérmicos, esta propiedad es usada para eliminar la contribución epitérmica, quedando la posibilidad de determinar solo la contribución térmica y desde ahí el flujo térmico.

2.6 La razón de cadmio, R_{Cd}

Asumiendo que los indicadores son transparentes a los neutrones rápidos, la activación debida solo a los neutrones térmicos puede obtenerse separando la contribución epitérmica, mediante cajas de cadmio, que para un espesor mayor a 1 mm se puede asumir que se absorbieron todos los térmicos, la vamos a denominar actividad bajo cadmio (A_{Cd}). Para comparar la presencia térmica frente a la epitérmica se ha definido la razón de cadmio, Rcd, como el cuociente entre la actividad total, llamada desnuda (A_B) y la actividad bajo cadmio. Su valor es mayor en regiones de mayor presencia de neutrones térmicos, esto ocurre en zonas de alta termalización como la columna térmica del reactor.

2.7 Coeficiente de activación térmica, C_{th}

$$R_{Cd} = \frac{A_B}{A_{Cd}}$$

La vamos a definir como la fracción de la actividad total que se corresponde a la activación térmica.

$$A_{th} = A_B . C_{th}$$

A partir de la razón de cadmio surge una primera aproximación para la determinación de este coeficiente. Asumiendo que la actividad total se debe solo a la componente térmica y epitérmica, y también a que la actividad epitérmica se debe a la actividad que atraviesa la caja de cadmio, obtenemos una expresión simple que da base a la medición de este coeficiente.

$$A_B \approx A_{th} + A_{epi}$$

$$A_{epi} \approx A_{Cd}$$

$$A_{th} = A_B - A_{Cd}$$

$$C_{th} \approx \frac{R_{Cd} - 1}{R_{Cd}}$$

2.8 Posición vigía de la configuración nuclear, $C_{th,V}$

Los coeficientes de activación térmicos dependen de la posición donde se realice la medida, por ello luego de construir la carta de coeficientes de las diferentes posiciones de irradiación dentro del núcleo, se normaliza respecto a la posición vigía, que por facilidad se ha escogido la posición de irradiación del sistema neumático, así la expresión del coeficiente térmico de la posición j-ésima respecto al neumático es $C_{th,Vj}$

$$C_{th,Vj} \approx \frac{C_{th,j}}{C_{th,SN}}$$

Una utilidad inmediata de estos coeficientes es el seguimiento de los flujos neutrónicos en las diversas facilidades periódicamente, según las necesidades se podrán obtener los perfiles completos de flujos, con sólo medir en un sólo punto: la posición vigía de fácil acceso.

Esta carta se puede usar para conocer el flujo térmico en todas las posiciones donde se conocen estos coeficientes, simplemente con la determinación del flujo neutrónico en la posición vigía y luego multiplicarla por su coeficiente respectivo. Este flujo puede ser utilizado según las aproximaciones que se conozcan, la más apreciada es el formalismo de Westcott.

2.9 El indicador Oro

El indicador más usado para estas mediciones es el oro, que reúne las características propuestas: un típico detector 1/v, tiene una pronunciada resonancia subcadmica, es elevada su sección transversal de activación, su período de decaimiento permite realizar mediciones no tan inmediatas y su manipulación es sencilla.

Otro detector que pueden utilizarse eficientemente, para la elaboración de esta carta es el manganeso, dado que su sección transversal de activación no es muy alta, pero a cambio su período de desintegración es corto, por lo que puede usarse rápidamente, a diferencia del oro que hay que esperar uno 20 días para no tener residuos de actividad, mientras que el manganeso es de sólo 4 días. Sin embargo, su inconveniente radica en la medición de actividades absolutas por cuanto presenta muchas resonancias. Otro detector para mediciones relativas puede ser el indio, pero por su período corto, tiene la desventaja y dificultad en su manipulación y frágilidad.

3 Desarrollo Experimental

El trabajo se desarrolló siguiendo los siguientes pasos:

- Se define la posición de interés y se escogen según la posición portamuestras tipo espada o tipo cartuchos. Los primeros, se usan en mediciones en los elementos combustibles tipo MTR; y el segundo, en las cajas de irradiación o sistema neumático.
- Se define el tipo de indicador a ser utilizado. Si se van a tener mediciones relativas a bajo potencia (menor a 1kW) o a mediana potencia (menor a 1 MW) o si se van a utilizar hojuelas o hilos, según el objetivo de la medición sea un punto o distribuciones continuas.
- Se definen el número de indicadores a ser irradiados tanto desnudos cuanto bajo cadmio. En este último caso, se identifican las cajitas a ser empleados en tamaño y número.
- Se identifica la posición de vigía. Usualmente se toma la posición del sistema neumático.
- Con el reactor apagado se insertan los portamuestras en las posiciones de interés.
- Se pone a crítico el reactor al nivel de potencia solicitado.
- Se registra el tiempo de puesta a crítico y se inicia el tiempo de irradiación y se envía el testigo.
- Se registra la configuración de las barras de control.
- Se finaliza la irradiación concluido el tiempo de irradiación con un scram parcial o total.
- Se extrae la muestra del neumático y se mide la actividad del indicador vigía, iniciándose con el bajo cadmio.
- Se miden las actividades bajo cadmio de las diversas posiciones.
- Se miden los indicadores desnudos, comenzando por el vigía.
- Se nombran, los registros de subida, nivel crítico y apagado del reactor en el disco duro del sistema de adquisición del reactor (SAD).

Con anticipación se ha establecido las buenas condiciones de operación del sistema de medición: calibración y estabilización. Se han

efectuado todos los registros que permitan la trazabilidad de los resultados.

En el reactor RP-10, como en la mayoría de reactores nucleares de investigación, las posiciones de irradiación están constituidos por: elementos combustibles; cajas de irradiación; cajas de agua; sistemas neumáticos; haz de neutrografía (*); haces radiales (*); tubo tangencial y columna térmica

(*) en las posiciones de salida.

En este trabajo sólo vamos a determinar los coeficientes de activación en las posiciones de las cajas de irradiación empleadas en la producción de radioisótopos: H4, E5, B4, y como vigía el sistema neumático situado en la posición A1 de la configuración nuclear 29 (Figura 3).

Los portamuestras se eligen según la necesidad del usuario y el acceso a la posición de irradiación, las más usadas son:

- portamuestra metálico
- portamuestra plástico
- portamuestras de discos de acrílico (haces)

El primero es usado en las cajas de irradiación; el segundo, en el sistema neumático y el tercero en los haces de irradiación y columna térmica. En los dos primeros, se exige la hermeticidad para evitar ingreso de agua y modificar las condiciones de irradiación. Para nuestras mediciones se utilizaron los dos primeros.

Las cajas de cadmio que se usan dependen del indicador, tamaño, lugar de irradiación y objetivo de la medición. En este trabajo fueron cajitas de 1 mm de espesor y 8mm de diámetro. Los indicadores desnudos y cubiertos de cadmio se posicionaron en los portamuestras, separados, cuando menos 3 cm, para evitar posibles perturbaciones.

La potencia y los tiempos de irradiación son del conocimiento del responsable de operación con anticipación vía la solicitud de irradiación. La potencia de operación es leída desde un indicador analógico, basada en la curva de calibración de potencia versus corriente de la cadena de marcha. La evolución del nivel de corriente es registrado en un sistema de adquisición de datos (SAD), con acceso al usuario si es que lo solicita.

El sistema de medición estuvo compuesto por un detector de germanio hiperpuro (Ge), sin embargo también puede utilizarse yoduro de sodio (INa).

3.1 Configuración nuclear

La determinación de la carta de coeficientes de activación neutrónica, que se ha determinado corresponde a la configuración nuclear vigente, puesto que sus valores dependerán de la distribución relativa de elementos combustibles, reflectores, barras de control, detectores de arranque, cajas de irradiación y sistema neumático (Figura 3).

	A	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**	**G**	**H**	**I**	**J**
1	SN	G		G	G	G	PI	G		
2	G	B	**N**	**N**	**N**	**N**	**N**	B	G	
3	G	B	**N**	**C**	**N**	**C**	**N**	B	G	CF
4	G	PI	**N**	**N**	**N**	**N**	**N**	P	G	
5	G	B	**N**	**N**	**P**	**N**	**N**	B	G	
6	G	B	**N**	**C**	**N**	**C**	**N**	N	G	
7	G	B	**N**	**N**	**C**	**N**	**N**	B	G	
8	G	G	G	G	G	P	F	G	G	
9	P		G	G	G	G	G	G	P	
10								CF		

Figura 3. Configuración nuclear 29. N: combustibles normales, C: combustibles de control, F: control fino, G: grafito, CF: cámara de fisión, P: irradiación, B: berilio y SN: sistema neumático.

4 Resultados

La calibración del sistema de medición de actividades se realizó con las fuentes patrones de Ba-133, Cs-137 y Co-60. Las actividades fueron determinadas usando el software Genie 2000. Estas actividades se midieron a una distancia de 18 cm desde el detector. Los tiempos muertos fueron menores al 2% y los errores de las actividades no superaron el 3%.

En base a las mediciones se obtuvieron los resultados siguientes:

4.1 Actividades específicas relativas desnudas

Corresponden a los indicadores sin cubierta de cadmio (Figura 4).

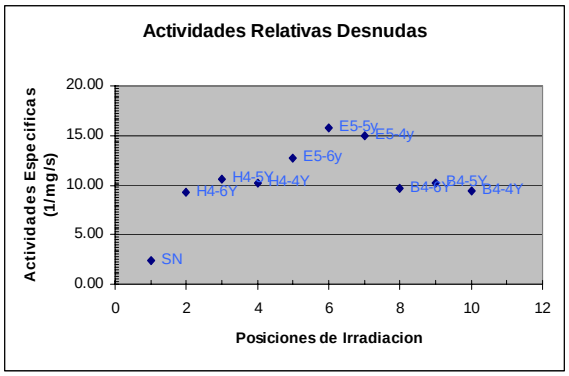


Figura 4. Las actividades específicas relativas para los indicadores desnudos en las cajas de irradiación (H4, E5, B4) y el sistema neumático (SN).

4.2 Actividades específicas relativas bajo cadmio

Corresponden a los indicadores con cubierta de cadmio (Figura 5).

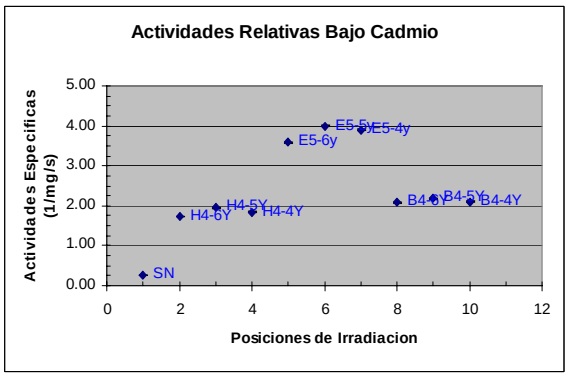


Figura 5. Las actividades específicas relativas para los indicadores bajo cadmio, en las cajas de irradiación (H4, E5, B4) y el sistema neumático.

4.3 Razón de cadmio

Con los resultados de las actividades desnudas y bajos cadmio, se construyen las correspondientes razones de cadmio por posición (cajas de irradiación y sistema neumático), que se presentan en la Tabla 1 y Figura 6.

Tabla 1. Razón de cadmio respecto al oro en las posiciones de irradiación de las cajas de irradiación (H4, E5 y B4) y sistema neumático (SN). Para la configuración nuclear 29 del RP-10.

Posición	*Razon Cd*	*Error*
SN	9.2	0.3
H4-6Y	5.4	0.1
H4-5Y	5.4	0.1
H4-4Y	5.5	0.1
E5-6y	3.6	0.0
E5-5y	3.9	0.0
E5-4y	3.8	0.0
B4-6Y	4.6	0.1
B4-5Y	4.7	0.1
B4-4Y	4.5	0.1

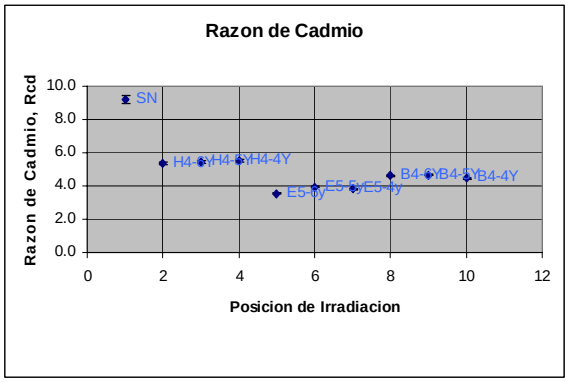


Figura 6. Razón de cadmio respecto al oro en las cajas de irradiación (H4, E5 y B4) con posiciones internas señaladas y sistema neumático (SN). Para la configuración nuclear 29 del RP-10.

4.4 Coeficientes de activación térmica

A partir de las razones de cadmio se construyen los coeficientes de activación térmica por posición (cajas de irradiación y sistema neumático), que se presenta en la Tabla 2 y Figura 7.

Tabla 2. Coeficientes de activación térmica respecto al oro en las cajas de irradiación (H4, E5 y B4), posiciones internas señaladas y sistema neumático (SN). Para la configuración nuclear 29 del RP10.

Posición	*Coef. Ac. Ter*	*Error %*
SN	0.89	3
H4-6Y	0.81	1
H4-5Y	0.82	1
H4-4Y	0.82	1
E5-6y	0.72	1
E5-5y	0.75	1
E5-4y	0.74	1
B4-6Y	0.78	1
B4-5Y	0.79	1
B4-4Y	0.78	1

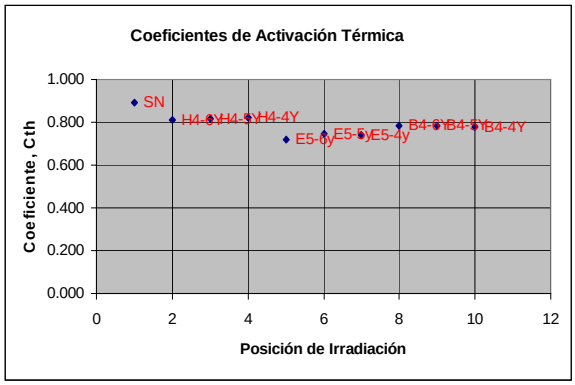


Figura 7. Coeficientes de activación térmica respecto al oro en las cajas de irradiación (H4, E5 y B4), posiciones internas señaladas y sistema neumático (SN). Para la configuración nuclear 29 del RP10.

4.5 Coeficientes de activación térmica normalizados a la posición vigía

La posición vigía se escogió a la posición del sistema neumático, respecto al cual se normalizan los coeficientes de activación. Estos resultados se presentan la Tabla 3 y Figura 8. Igualmente se presentan los valores promedio de los coeficientes para las posiciones estudiadas 4Y, 5Y, 6Y de las cajas, H4, E5, B4 en la Figura 9.

Tabla 3. Coeficientes de activación térmica respecto al oro en las cajas de irradiación (H4, E5 y B4), posiciones internas señaladas, normalizadas respecto a la posición vigía definida en el sistema neumático (SN). Para la configuración nuclear 29 del RP-10.

Posición	*Coef. Ac. Ter*	*Error %*
SN	1.00	0.04
H4-6Y	0.91	0.02
H4-5Y	0.92	0.01
H4-4Y	0.92	0.01
E5-6y	0.81	0.01
E5-5y	0.84	0.01
E5-4y	0.83	0.01
B4-6Y	0.88	0.01
B4-5Y	0.88	0.01
B4-4Y	0.87	0.01

Los pequeños errores se deben a que se ha realizado solo una medida por lo que este error es proveniente fundamentalmente de la tasa de contajes.

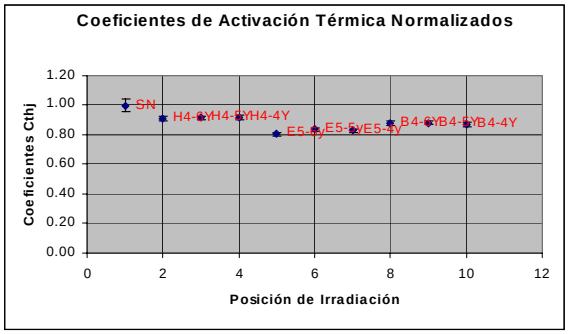


Figura 8. Coeficientes de activación térmica respecto al oro en las cajas de irradiación (H4, E5 y B4), posiciones internas señaladas, normalizadas respecto a la posición vigía definida en el sistema neumático (SN). Para la configuración nuclear 29 del RP-10.

En la tabla 4 y figura 10 se presenta el valor promedio de las posiciones estudiadas por cada caja. Su importancia estriba en que son las posiciones de más alta activación térmica en las cajas.

Tabla 4. Coeficientes de activación térmica promedio normalizados al sistema neumático, obtenidos con indicadores de oro, en las cajas de irradiación (H4, E5 y B4). Para la configuración nuclear 29 del RP-10.

Posición	*CT.Med.Nor*	*Error*
SN	1.00	0.04
H4	0.92	0.01
E5	0.82	0.01
B4	0.88	0.01

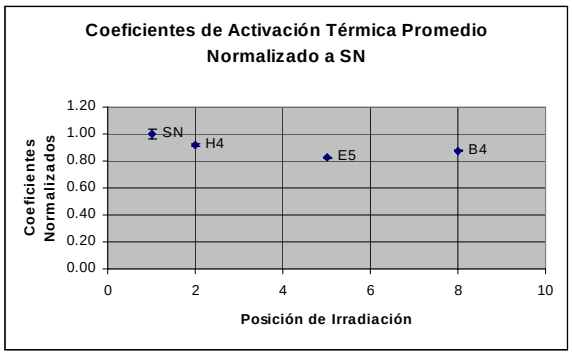


Figura 9. Coeficientes de activación térmica promedio normalizados al sistema neumático, obtenidos con indicadores de oro, en las cajas de irradiación (H4, E5 y B4). Para la configuración nuclear 29 del RP-10

5 Conclusiones

Se ha propuesto una técnica rápida y viable, útil para hacer seguimientos (monitoreo) de las capacidades de activación térmica en las diversas facilidades y posiciones de irradiación de un reactor nuclear de investigación. Por lo que es recomendable construir esta carta al inicio de toda nueva configuración del núcleo; particularmente, en las posiciones de irradiación más solicitadas como son las posiciones usadas para la producción de radioisótopos.

El modelo asumido en este trabajo, es simple, toda vez que considera que la actividad bajo cadmio es la actividad epitérmica, cosa que no es del todo cierta, por lo que se requiere de afinamientos correctivos (tramitancia por el cadmio, forma del espectro epitérmico, energía de corte de cadmio); sin embargo, esta corrección no es mayor al 10%. por lo que para los fines de monitoreo no es necesario.

Para utilizar la carta de coeficientes como cartas de flujos, se recomienda realizar la medición de la posición vigía mediante el

formalismo de Westcott y luego multiplicar por su respectivo coeficiente normalizado y se obtendrán los flujos en las demás posiciones.

Puede ser cuestionable la suposición que los coeficientes sean válidos para cualquier nivel de potencia. Siendo el nivel de potencia directamente proporcional al flujo medio del núcleo, es cierto que en algunos puntos puede haber diferente distribución de neutrones y por tanto variar los coeficientes, sin embargo esta aproximación es muy usada, en mediciones mas afinadas.

Las cartas pueden ser corregidas y afinadas, cosa que es necesario, pero tendrá un límite, en cuanto a operatividad y rapidez, mas correcciones mas tiempo de medición y menos capacidad de monitoreo, por ello los objetivos que se persiguen son mas de seguimiento que precisión. Sin embargo, continuamos en esta línea realizando estudios y más mediciones para mejorar nuestras incertidumbres de repetibilidad y reproducibilidad).

6 Referencias

[1] Zuñiga A. Notas de Activación Neutrónica. Informe Interno, RACSO, 1988.

[2] Zuñiga A. Medición del Flujo Neutrónico Térmico y Epitérmico en el Conducto Radial N°5 del RP10 en el Núcleo 14M. Informe Interno, RACSO, IPEN, 1991.

[3] Internacional Atomic Energy Agency. Fluence Measurements. Technical Reports Series 107. Vienna: Austria; 1975.

[4] Beckurts A. Neutron Physics. New York: Springer Verlag; 1964.

Determinación del coeficiente de realimentación de reactividad por temperatura para la configuración No. 28 del núcleo del reactor RP-10

José Castro jcastro@ipen.gob.pe, Rolando Arrieta rarrieta@ipen.gob.pe

Instituto Peruano de Energía Nuclear. Dirección General de Instalaciones. Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

Resumen

Se describe la metodología empleada para la determinación experimental del coeficiente de temperatura del reactor RP-10, aprovechando la temperatura del agua del circuito primario y la energía térmica proporcionada por la energía cinética de las bombas del circuito primario. Este método es propio y ha sido desarrollado para el reactor RP-10. Proporciona buenos resultados pero necesita el auxilio del sistema de adquisición de datos para poder evaluar las perturbaciones de reactividad, debido a la temperatura del agua del circuito primario. La experiencia muestra para el coeficiente de temperatura valores muy aceptables y se verifica la influencia de la temperatura del agua en el control y seguridad del reactor nuclear, realizado para la configuración No. 28 del núcleo. El valor encontrado es de - 6.5 pcm/ºC.

1 Introducción

La reactividad de un reactor nuclear es consecuencia de sus propiedades físicas y nucleares; por lo tanto, cualquier fenómeno que suponga una modificación de las secciones eficaces de los materiales que integran el núcleo del reactor implicará un cambio en la reactividad del sistema. La temperatura es una de ellas, se refleja en el combustible y en el agua que actúa como moderador y refrigerante del núcleo.

El coeficiente de temperatura de un reactor nuclear es un parámetro que relaciona el cambio de reactividad en función al cambio de temperatura del medio que lo rodea, en este caso, el agua. Este parámetro es muy importante en los estudios de seguridad y operación del reactor RP-10. En nuestro caso la reactividad que se inserta debe ser negativa; es decir, actúa como un absorbedor de neutrones cuando la temperatura del reactor incrementa su valor, lo cual es beneficioso para la seguridad.

En los reactores nucleares -como el RP-10- que emplean uranio medianamente enriquecido (20 % en su isótopo U-235) se espera con toda evidencia que el coeficiente de temperatura del combustible presente un valor negativo apreciable. En estos reactores, la captura neutrónica por U-238, en la región de resonancia, desempeña un papel muy importante.

La variación de la temperatura en el moderador influye sobre el factor de multiplicación de dos maneras definidas: al aumentar la temperatura, crece con una contribución positiva por el incremento del factor de la utilización térmica y decrece porque disminuye la probabilidad de escape a la resonancia. Más que la temperatura del combustible es la temperatura del moderador el que determina el factor de desventaja y la energía neutrónica (de la que dependen las secciones eficaces), por eso se señala que la variación de la utilización térmica con la temperatura constituye una buena indicación de la contribución del moderador al coeficiente de temperatura de la reactividad.

1.1 Coeficiente de Realimentación de reactividad por temperatura

Un reactor es intrínsecamente inestable, en el sentido de que cualquier incremento de reactividad, partiendo de un estado estacionario, tiende a provocar el ascenso indefinido del flujo neutrónico y de la potencia, sin que se alcance un segundo estado estacionario; sin embargo, en el reactor hay ciertas características autolimitadoras, como el coeficiente de temperatura negativo que puede servir como agente estabilizador. Esta característica es la que se denomina **realimentación negativa**. Se utiliza el termino realimentación para describir el comportamiento de un sistema controlado (cuando el sistema responde de tal manera a una variación o error), luego, se presentan dos opciones con la realimentación, primero, que agrave el error (realimentación

positiva), segundo: que la contrarreste (realimentación negativa)

Al considerar la realimentación de reactividad, hay que tener en cuenta que la magnitud de dicha realimentación viene determinada por la variación que experimenta la producción del reactor.

El coeficiente de realimentación de reactividad por temperatura puede ser positivo o negativo, según las circunstancias, por lo que es necesario realizar experiencias periódicas para comprobar su signo; especialmente, en reactores con poco enriquecimiento donde se consume U-235 y U-238 pero se produce algo de Pu-239 que influye en la forma que pueda presentar variaciones en dicho coeficiente.

En el reactor RP-10 esta experiencia puede realizarse de varias formas. Por ejemplo en el reactor RP-0 se calienta el agua del moderador con resistencias eléctricas, debido al bajo volumen de agua que tiene el RP-0. En cambio, en el reactor RP-10 se estuvo calentando el agua con el mismo reactor, pero no era muy apropiado, por lo que se optó en hacer circular el agua por el núcleo con auxilio de las bombas del primario.

El núcleo No. 28 del reactor (Figura 1) esta formado por 29 elementos combustibles; el agua que pasa por los canales de cada uno de los elementos combustibles provoca un cambio de reactividad, si varía su temperatura, estos cambios de reactividad son pequeños. Para regularla se emplea la barra de control fina, ubicada en la posición G8.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	TN RAB	NG		NG 004	NG 027	NG 012	PI 002	NG 011	NG	TTT
2	NG 005	NB 001	NN 028	NN 024	NN 022	NN 025	NN 029	NB 002	NG	
3	NG	NB 003	NN 020	NC04 **BS2**	NN 014	NC03 **BC1**	NN 027	NB 004	NG	CF 003
4	NG 007	PI 003	NN 006	NN 015	NN 008	NN 007	NN 017	PI 005	NG 009	
5	NG 006	NB 009	NN 011	NN 016	PI 004	NN 012	NN 021	NB 010	NG 014	
6	NG	NB 005	NN 023	NC06 **BC2**	NN 019	NC01 **BS3**	NN 026	NB 006	NG	
7	NG	NB 007	NN 031	NN 013	NC07 **BS1**	NN 005	NN 030	NB 008	NG	
8	NG	NG 010	NG 008	NG	NG 028	NG	**BCF**	NG 023	NG	
9	PI 006	NG	NG		NG	NG	NG	NG	PI 007	
10								CF 001		

Figura 1. Esquema del núcleo 28 del reactor RP-10.

Este método de medición del coeficiente de reactividad por temperatura del moderador, nos ha permitido obtener valores aceptables y confiables gracias al uso del Sistema de Adquisición de Datos (SAD), para obtener la información necesaria sobre los parámetros de: tiempo, temperatura de entrada y salida del núcleo y posición de barra fina en tiempos cortos. El resultado de obtener la barra fina calibrada un día antes, nos permite relacionar la posición de barra vs. reactividad, tal como se observa en la Figura 2.

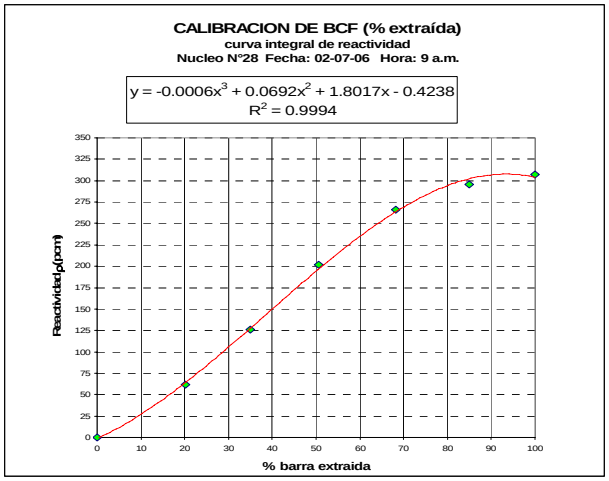


Figura 2. Grafica de Curva integral de reactividad de BCF.

2 Método Experimental

El método básico para poder obtener el coeficiente de temperatura, consiste en observar la variación de la posición de una barra de control ante los cambios de temperatura del agua que pasa por el núcleo del reactor. En nuestro caso, empleamos la barra de control fina para determinar la variación de reactividad en función de la temperatura. En esta experiencia se tuvo en cuenta que el reactor había sido operado recientemente y se encontraba con una temperatura en pileta del orden de los 26 ºC, un grado superior a la temperatura ambiente del día de la experiencia. Con el reactor operado a baja potencia (10 W aprox.) y empleando el circuito primario y secundario de refrigeración, se logró bajar en unos cuantos minutos la temperatura del agua que pasa por los elementos combustibles en el orden de 8ºC (Figura 3), lo cual se denomina **enfriamiento brusco**.

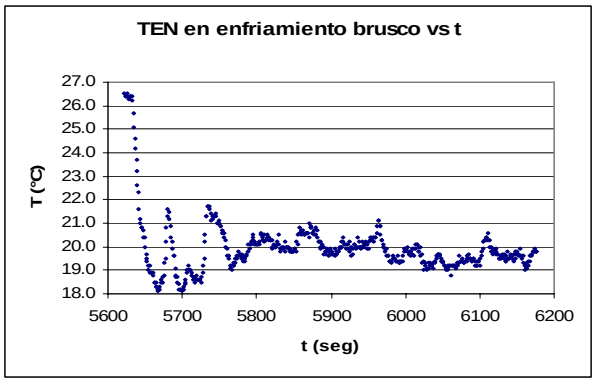


Figura 3. Comportamiento de la temperatura del agua en la etapa de enfriamiento brusco (lapso de 10 minutos).

Se apagan las bombas del secundario y se deja que la temperatura vaya en aumento lentamente, debido a la mezcla de la masa del agua que se encuentra en el tanque y la temperatura proporcionada por la energía cinética accionada por las bombas del primario, que se mantienen funcionando por el lapso de 4 horas, consiguiendo que la temperatura alcance un incremento de 4ºC de temperatura. A esta etapa se le denomina **calentamiento leve** (Figura 4).

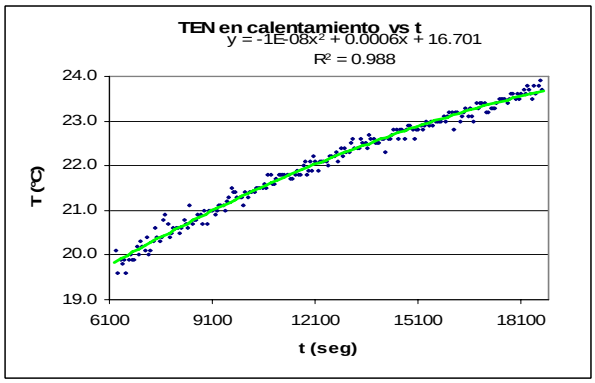


Figura 4. Etapa de calentamiento leve (lapso de 4 horas).

Posteriormente, se encienden las bombas del secundario consiguiendo bajar la temperatura del primario en forma lenta, pero observando un cambio de dirección en la posición de la barra fina. A esta etapa se le denomina enfriamiento leve (Figura 5).

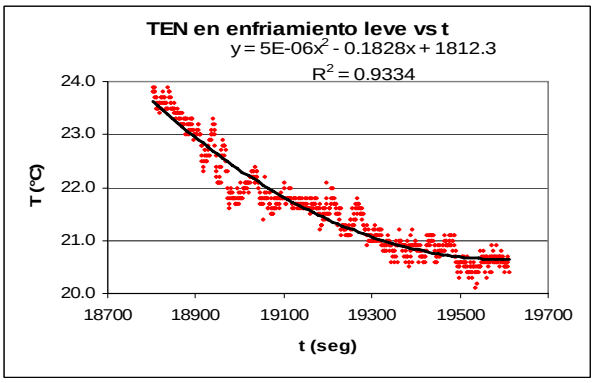


Figura 5. Etapa de enfriamiento leve (lapso de 17 minutos).

En la cual se verifica que el enfriamiento produce un incremento de reactividad positiva en el sistema; caso contrario, sucede durante el calentamiento donde la reactividad es negativa.

Como al inicio del encendido de las bombas, el registro de la temperatura del agua muestra mucha variabilidad, no se considera para la evaluación la etapa de enfriamiento brusco. Las otras etapas sin son tomadas en cuenta.

1. Etapa de calentamiento: el agua del tanque (TTq) se encuentra a mayor temperatura que el que circula por el núcleo, mientras el sistema de refrigeración primario se encuentra funcionando (Q=1440 m^3/h) el agua del tanque se va mezclando con la proveniente de la rama de refrigeración, aumentando su temperatura gradualmente. Además, se adiciona el calor generado por las bombas del primario en su trabajo de impulsión del refrigerante y en donde no hay transferencia de calor al circuito secundario.

2. Etapa de Enfriamiento: una vez que el agua que circula por el núcleo se encuentra casi estable a una determinada temperatura, se procede a enfriar el agua, colocando el sistema de refrigeración secundario (Q=1400 m^3/h), la transferencia de calor por los intercambiadores permite reducir la temperatura del agua que circula por el núcleo.

Los datos tomados del SAD del RP-10 nos muestran el comportamiento de la temperatura tomado del sensor de **temperatura del agua de entrada al núcleo** del reactor (TEN), tal como se muestra en las figuras 3, 4 y 5.

De igual manera, la posición de la barra fina (BCF) varía por efecto de la temperatura del refrigerante, tal como se muestra en la figura 6, 7 y 8, correspondiente a datos proporcionados por el SAD:

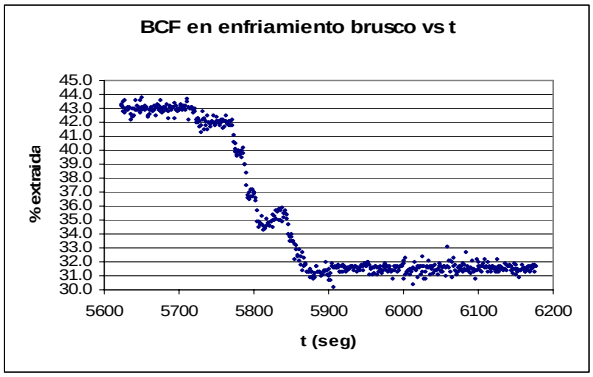


Figura 6. Variación de BCF debido a etapa de enfriamiento brusco (lapso de 10 minutos).

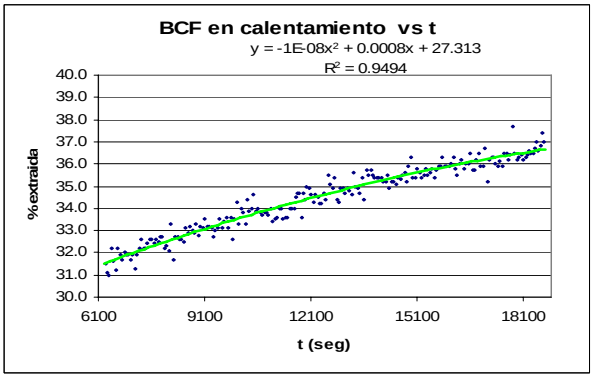


Figura 7. Variación de BCF debido a etapa de calentamiento leve (lapso de 4 horas).

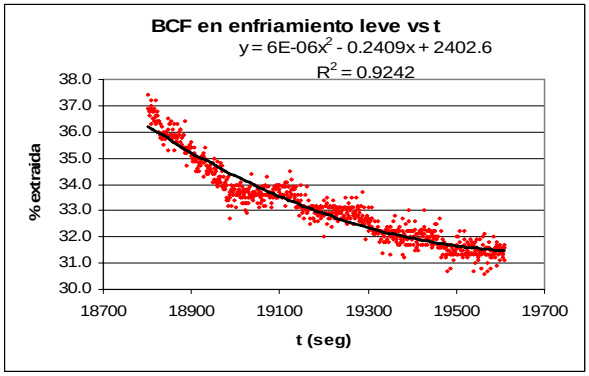


Figura 8. Variación de BCF debido a etapa de enfriamiento leve (lapso de 17 minutos).

Se observa la inconsistencia entre la forma de respuesta de la barra fina y el cambio de temperatura en la etapa de enfriamiento brusco, lo cual es otro motivo para no considerar esta etapa en la evaluación.

Para el tratamiento de los datos se ha realizado un ajuste de curvas y se ha determinado su correspondiente valor de reactividad para las posiciones de BCF encontradas en función del tiempo.

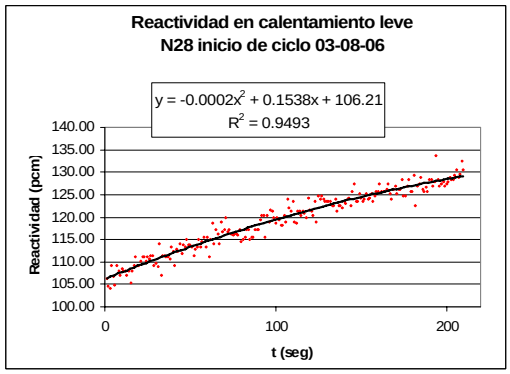


Figura 9. Valor de Reactividad ajustada en función del tiempo para la etapa de calentamiento leve.

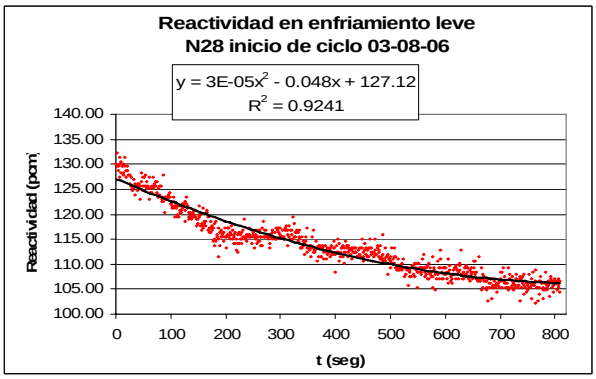


Figura 10. Valor de reactividad ajustada en función del tiempo para la etapa de enfriamiento leve.

3 Resultados

3.1 Etapa de Calentamiento

De la relación de las Figuras 4 y 9 para la etapa de calentamiento, se obtiene la siguiente grafica Reactividad negativa vs. Temperatura de entrada de agua al núcleo a partir de datos observados y siguiendo la relación R(t)=T(t) (Reactividad vs. Temperatura).

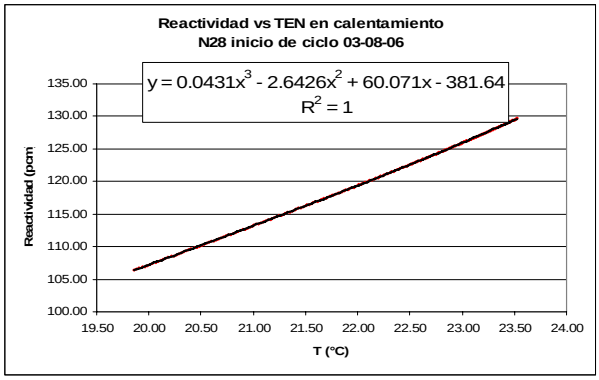


Figura 11. Grafica ajustada de Reactividad vs. Temperatura para etapa de calentamiento.

3.2 Determinación de Coeficiente de Temperatura etapa de calentamiento

A PARTIR DE DATOS DE SAD Y CON AJUSTES DE CURVAS

DATOS AJUSTADOS		primer caso			segundo caso		
T (°C)	r (pcm)	DR	DT	pcm/°C	DR	DT	pcm/°C
20	107.54						
21	113.61	-6.07	1	-6.07			
22	119.83	-6.22	1	-6.22	-12.29	2	-6.15
23	126.46	-6.62	1	-6.62	-12.84	2	-6.42
		PROMEDIO		-6.31			-6.28

3.3 Etapa de Enfriamiento

De la relación de las Figuras 5 y 10 para la etapa de enfriamiento leve, se obtiene la siguiente grafica Reactividad positiva vs. Temperatura de entrada de agua al núcleo a partir de datos observados y siguiendo la relación R(t)=T(t). (Reactividad vs. Temperatura).

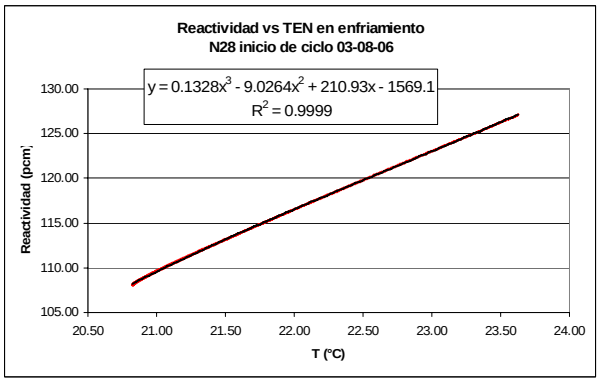


Figura 12. Grafica ajustada de Reactividad vs. Temperatura para etapa de enfriamiento.

3.4 Determinación de Coeficiente de Temperatura en enfriamiento

A PARTIR DE DATOS DE SAD Y CON AJUSTES DE CURVAS

DATOS AJUSTADOS		primer caso			segundo caso		
T (°C)	r (pcm)	DR	DT	pcm/°C	DR	DT	pcm/°C
21	109.65						
22	116.64	-6.99	1	-6.99			
23	123.10	-6.47	1	-6.47	-13.45	2	-6.73
		PROMEDIO		-6.73			-6.73

4 Discusión

Se puede observar que para el núcleo 28 el coeficiente de realimentación de reactividad por temperatura es aproximadamente -6.5 pcm/°C, se tomaron valores tanto en el calentamiento como en el enfriamiento del agua del núcleo del reactor. Se observa que el promedio supera los -6 pcm/°C, tal como se muestra en la tabla adjunta.

CALENTAMIENTO	ENFRIAMIENTO	PROMEDIO TOTAL
6.73±0.26	6.31±0.31	
6.73±0.0001	6.28±0.14	
PROMEDIO	PROMEDIO	
6.73±0.26	6.30±0.23	6.51±0.25

5 Conclusiones

El valor obtenido del coeficiente de realimentación de reactividad por temperatura al inicio del ciclo del núcleo 28, es aceptable si lo comparamos con valores obtenidos en núcleos anteriores. Queda ampliamente demostrado que este coeficiente es negativo, dada la respuesta en reactividad en los casos de calentamiento y enfriamiento, tal como lo requiere las normas de seguridad del reactor RP-10. El valor adoptado para el coeficiente de reactividad por temperatura es de -6.5±0.25 pcm/°C.

6 Referencias

[1] Bruna R. Medición del coeficiente de reactividad por temperatura del moderador núcleo 24 del reactor RP-10. DRE-CAS-ME-058-1; octubre 2002.

[2] Bruna R. Calibración de la barra de control fino núcleo 25 del reactor RP-10. Julio 2003.

[3] Nieto M. Procedimiento para la medición del coeficiente de temperatura del núcleo 24 del reactor RP-10. septiembre 2002.

[4] Lázaro G, Woodruff WL, Deen J. Technical study for LEU RP-10 and RP-0 Peruvian Reactors. ANL. december1995.

Automatización del sistema de ventilación para el recinto de producción de ^{131}I

Ramos Martínez rmartinez@ipen.gob.pe, Luis Cavero, Max Medina, Jesús Miranda

Planta de Producción de Radioisótopos (PPR). Instituto Peruano de Energía Nuclear.
Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

Resumen

La Planta de Producción de Radioisótopos cuenta con 8 recintos de producción que emplean un sistema de ventilación basado en componentes electro neumáticos, instalados a finales de los años '80. En la actualidad, estos componentes están en vías a ser consideradas como obsoletos y presentan dificultades para la obtención de repuestos y componentes para su mantenimiento. El presente trabajo detalla el desarrollo y montaje de un sistema electrónico de control automatizado de la depresión del recinto de producción de ^{131}I (B), basado en un controlador de procesos, transductor y posicionador inteligente, obteniendo una mejor performance y mayor confiabilidad.

1 Introducción

La Planta de Producción de Radioisótopos (PPR) del Centro Nuclear RACSO, posee sistemas de control electro neumáticos que controlan la depresión de ocho recintos de producción, estos sistemas requieren la presencia de personal de mantenimiento para fijar el Set Point (SP) de la ventilación en los recintos debido a las características de sus componentes.

Por consiguiente, se requería un sistema que permita al operador prefijar con facilidad los valores de la ventilación del recinto en función de los requerimientos de un proceso.

Se desarrolló e implementó un sistema electrónico de control automático de la depresión en el recinto de producción de ^{131}I(B), basado en un controlador de procesos, de fácil operación y rápida respuesta asegurando un flujo y depresión estable y confiable, el cual permite al operador fijar en forma sencilla el SP requerido para un proceso.

2 Experimental

Procedimiento 1

Se acondicionó un prototipo de control basado en un controlador de procesos en el recinto de producción de ^{131}I(A), para la toma de la información en el transductor RPM1 ("H_2O) en función de los valores de depresión indicados en el manómetro (mmca) del recinto.

Estos valores de depresión (Tabla 1 y Figura 1) son referenciales para la implementación del sistema de control de la ventilación en el recinto de producción de ^{131}I(B).

2.2 Equipo empleado

Multimetro Fluke 87; Fuente alimentación Gold Star GP 305, Fuente de alimentación de 24Vdc, Controlador de procesos Contemp 45; Monitor de Presión RPM-1 (transductor); regulador de presión diferencial, Válvulas reguladoras de presión, Electro válvulas de paso, Manómetro analógico de presión diferencial.

Tabla 1. Valores referenciales de depresión del recinto de producción de I-131.

Depresión Recinto mmca (X)	***Monitor RPM1 ¨H_2O (Y)***
-1.50	-0.05
-2.50	-0.10
-3.00	-0.11
-5.00	-0.20
-6.00	-0.25
-8.00	-0.35
-10.00	-0.42
-12.00	-0.52
-15.00	-0.62
-20.00	-0.73
-25.00	-1.00
-28.00	-1.00

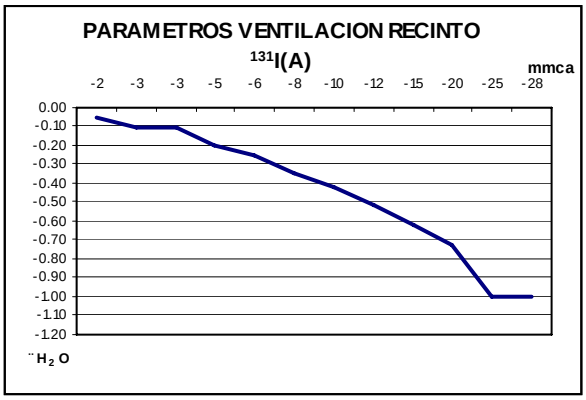


Figura 1. Valor referencial para el acondicionamiento del sistema de control de ventilación del recinto.

2.3 Procedimiento 2

Se implementa un sistema basado en un controlador de procesos (control PID) para que realice el control automático de la depresión requerida en el recinto (0 a –35mmca) en función del proceso desarrollado (Figura 2), la información de la variable del proceso (VP) y el comando del elemento final de control (EFC), se realiza en niveles estándares de corriente (4 a 20 mA).

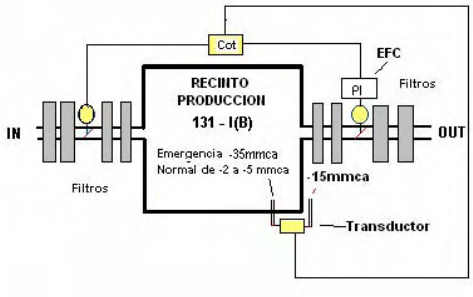


Figura 2. Sistema de control automático instalado en el recinto.

2.4 Equipo empleado

Multimetro Fluke 87, fuente alimentación Gold Star GP 305, fuente de alimentación de 24Vdc, posicionador Inteligente GEMU 1435, controlador de procesos Contemp 45, monitor de presión RPM-1 (transductor), regulador de presión diferencial, válvulas reguladoras de presión, electro-válvulas de paso, manómetro analógico de presión diferencial y válvulas mariposa con actuador neumático.

3 Resultados

- Se ha logrado acondicionar un sistema compacto, automatizado, con tecnología moderna, de fácil operación, rápida respuesta y estabilidad en el control de la ventilación (depresión) del recinto de producción.
- El rango de la depresión en este recinto es de –5mmca en funcionamiento normal y –35mmca en emergencia.
- El sistema fabricado controla la depresión de ventilación del recinto con una variación de ± 0.2 mmca (Figura 3).

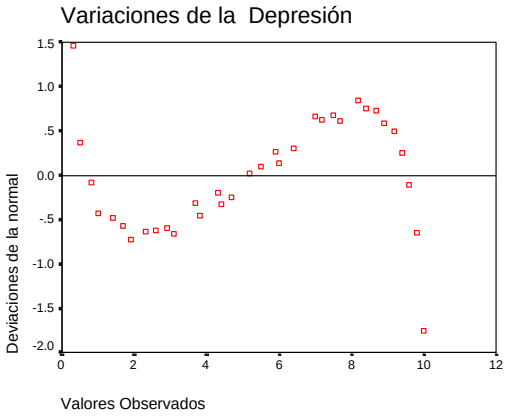


Figura 3. Variaciones de depresión del recinto.

- Respuesta rápida para adquirir el valor fijado y corregir las variaciones del sistema en tiempos < 6 s frente a los 20Sg. del sistema electro neumático.
- El sistema presenta una repuesta casi lineal. (Figura 4)

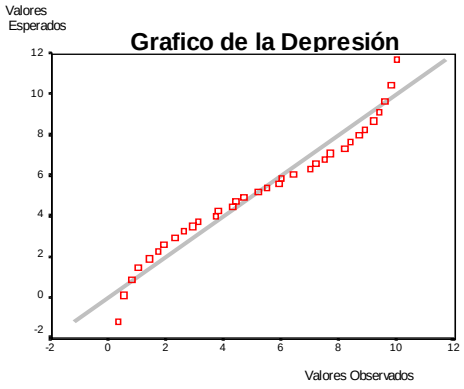


Figura 4. Valores observados y esperados de la depresión.

La Tabla 2 representa la correspondencia del valor en el controlador y el vacío en el recinto.

Tabla 2. Correspondencia de valor entre el controlador y el vacío del recinto.

SP controlador	*Depresión Recinto mmca*	*SP controlador*	*Depresión Recinto mmca*
8.80	-10.00	10.50	-5.20
8.90	-9.80	10.60	-4.70
9.00	-9.60	10.70	-4.40
9.10	-9.40	10.80	-4.30
9.20	-9.20	10.90	-3.80
9.30	-8.90	11.00	-3.70
9.40	-8.70	11.10	-3.10
9.50	-8.40	11.20	-2.90
9.60	-8.20	11.30	-2.60
9.70	-7.70	11.40	-2.30
9.80	-7.50	11.50	-1.90
9.90	-7.20	11.60	-1.70
10.00	-7.00	11.70	-1.40
10.10	-6.40	11.80	-1.00
10.20	-6.00	11.90	-0.80
10.30	-5.90	12.00	-0.50
10.40	-5.50	12.10	-0.30

4 Conclusiones

La automatización del sistema de ventilación ha permitido:

- Optimizar el tiempo de respuesta para la depresión del recinto.
- Extender la frecuencia del mantenimiento preventivo, de 42 días a 182 días por los componentes utilizados.
- Brindar mayor estabilidad en el valor prefijado de la variable del proceso.
- Se recomienda la implementación de un sistema de control similar, en los otros recintos de producción de la PPR.

5 Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento a la Planta de Producción de Radioisótopos por la oportunidad de realizar el trabajo. Igualmente, al personal de Procesos y Mantenimiento por su apoyo con sus experiencias, sugerencias y observaciones.

6 Referencias

[1]. Manual de Instrucciones del controlador de procesos CTM44/45 Contemp.

[2]. Catalogo FESTO

[3].Catálogo Posicionador Inteligente GEMU1435

[4].Catálogo COLE PARMER

[5].Contreras Montes JA. Introducción a la implementación de controladores PID análogos. [Serie en Internet]. Disponible en: http://www.control-automatico.net/articulos/PID_analogo/Index.htm

IV. Aplicaciones en la Industria y Medio Ambiente

Hidrodinámica de drenaje ácido en filtraciones de una mina ubicada en el noreste peruano

Jacinto Valencia jvalencia@ipen.gob.pe, Enoc Mamani, José Maguiña, Jorge Condori

Dirección de Aplicaciones. Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN)
Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

Resumen

Se presentan los resultados del estudio isotópico y de la hidrodinámica de aguas superficiales y subterráneas de una mina ubicada en el departamento de Cajamarca, orientado a determinar el movimiento de las aguas ácidas de mina por formaciones geológicas de naturaleza sedimentaria. Los resultados indican un proceso de auto depuración de las aguas al pasar por rocas de naturaleza alcalina calizas y areniscas, los estudios aun en progreso no muestran conexión de las filtraciones con aguas superficiales, manantiales y ríos de la cuenca. Se tiene previsto la aplicación de radiotrazadores para efectos de monitoreo de esta agua y poder obtener información que permita tomar las medidas para el manejo del recurso hídrico.

1 Introducción

En la actualidad, la mina se encuentra paralizada y se está efectuando el Plan de Cierre. Los puntos de monitoreo han sido identificados y muestreados a fin de realizar el estudio de la hidrodinámica mediante la aplicación del trazador radiactivos tritio y establecer su movimiento para determinar si existe contribución de aguas de mina a ríos y manantiales aledaños.

La toma de muestras de agua se efectuó tanto al interior de la mina como en superficie y se han aplicado las técnicas isotópicas e hidroquímicas que permitieron obtener información del origen de las filtraciones en el interior de la mina.

El movimiento de las aguas subterráneas se efectúa en un ambiente que corresponde a rocas sedimentarias con interestratificaciones de rocas volcánicas, todas afectadas por plegamiento-fallamiento y fracturas por donde circulan aguas subterráneas, los que han sido expuestos por las labores de explotación de la mina, produciéndose las filtraciones.

2 Fundamentos de las Técnicas Utilizadas

2.1 Trazadores ambientales

Los átomos de Oxígeno e Hidrógeno que conforman la molécula de agua, contienen trazas de isótopos de estos elementos, siendo los más abundantes los isótopos no radioactivos o también denominados estables: Oxígeno-18 y el Hidrógeno-2 (denominado también Deuterio) y el isótopo radioactivo Hidrógeno-3 (denominado también Tritio).

La variación de las concentraciones de estos isótopos estables depende entre otros factores, de la presión atmosférica, temperatura y humedad del ambiente donde se encuentra el agua, así como de los cambios de fase a que están sometidos. Las unidades de medida de las concentraciones de O-18 y H-2 son en o/oo (fracción por mil) relativas a las de una muestra patrón de agua de mar recogidas de diversos puntos de la tierra, denominado “VSMOW” (Vienna Standard Mean Ocean Water) proporcionado por el Laboratorio de Hidrología Isotópica del Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) a los laboratorios de análisis isotópicos en todo el mundo.

El otro tipo de trazadores aplicados en hidrología son los trazadores radiactivos artificiales. En el presente estudio se ha utilizado al tritio como trazador radiactivo bajo la forma de agua tritiada (THO) que es el único trazador radiactivo isotópico del agua; es decir, se halla incorporado en la propia molécula del agua y no disuelto en ella como ocurre con los demás por esta razón es el trazador que ofrece las mayores garantías en relación con la fidelidad de marcado de volúmenes de agua.

2.2 Marco hidrogeológico de la zona de estudio

La geología de la zona, la constituyen principalmente formaciones de rocas sedimentarias interestratificadas y que alternan con rocas volcánicas, las primeras pertenecientes a las formaciones Pariatambo, Chulec, Inca y Goyllarisquisga, formaciones que en la zona están afectadas por plegamiento y fallamiento, siendo la estructura principal un anticlinal cuyo flanco noreste le confieren a las rocas sedimentarias un fuerte buzamiento, adoptando la estratificación una disposición subvertical en rocas como areniscas, calizas, lutitas y rocas volcánicas, esta secuencia se presenta imbricada así como afectada por fallas, conforman el medio por el cual circulan las aguas subterráneas a partir de la zona de recarga por aguas de lluvia; la pendiente hidráulica y permeabilidad variable de acuerdo con el medio rocoso sedimentario siguiendo una dirección más o menos paralela a la superficie del terreno hasta el nivel de base siguiendo el alineamiento de la Quebrada, con orientación norte-sur hacía el curso principal, el río.

2.3 Movimiento de Aguas Subterráneas en Medios Fisurados

El interés está focalizado en conocer la relación entre aguas ácidas de pH 2 que se infiltran en interior mina, las surgencias y manantiales que se ubican en el fondo del valle con un pH mayor 4,5 a 6,5, existiendo una distancia de 1500 m desde la infiltración hasta los lugares de surgencia. Para el presente estudio se han determinado puntos de control y monitoreo.

La finalidad del estudio es determinar si estas aguas que se infiltran después de discurrir por varias formaciones sedimentarias, areniscas, calizas y volcánicas, afloran de mejor calidad en superficie a través de manantiales y en el curso del río, en los puntos de drenaje de la vertiente.

En la parte inferior de la vertiente se observan manantiales tanto en media ladera como en el curso del río como manantiales subfluviales, durante el estudio de campo se identificó uno próximo al punto de monitoreo de “pescadito” que aporta su agua directamente al curso del río.

3 Metodología

La metodología del trabajo utilizada consiste en identificar puntos de aguas de filtraciones y puntos de afloramiento de manantiales, surgencias de agua, muestreo de agua de filtraciones y manantiales. Aplicación de la técnica de isótopos ambientales Oxígeno-18, Deuterio y Tritio apoyada por la hidrogeoquímica. Igualmente, el empleo de la técnica de trazadores radiactivos (Tritio).

Con este propósito, inicialmente se ha determinado los puntos de muestreo para los análisis isotópicos y químicos y la recolección de muestras de agua. Al mismo tiempo, se seleccionó los puntos para el monitoreo del trazador a inyectar, incluida la toma de muestras de “blancos” de agua en los diferentes puntos establecidos para el monitoreo del trazador, todas estas acciones fueron realizadas previo a la inyección del trazador y comprende la zona de influencia del estudio, la vertiente derecha del río entre los puntos de monitoreo 01 denominado Manantial y el punto de monitoreo 05 ubicado en las inmediaciones del Caserío A. García

4 Discusión de los Resultados

4.1 Hidrogeoquímica

El tipo de agua corresponde a la sulfatada-cálcica. El agua del manantial y el río aledaño a la mina, presentan una ligera composición bicarbonatada debido a una mayor interacción con rocas de naturaleza calcárea, a pesar de presentar diferente grado de acidez (pH 7,8) para el manantial y pH 2,8 para aguas del río en el área de estudio. Las muestras de filtraciones presentan un predominio de Ca-Mg.

En el diagrama de Schoeller (Figura 1) se presentan las concentraciones absolutas en meq/l que permite mostrar la diferencia hidrogeoquímica con mayor detalle entre aniones y cationes. Así se puede discriminar por su contenido los tipos de aguas: agua de río pobre en sulfato y Calcio–Magnesio, parte alta del río, aguas de los manantiales y, en la parte baja del río menor contenido en sulfato -bicarbonato y el agua de filtraciones con alto contenido de sulfato y calcio. Estas

últimas guardan alguna relación con la composición del agua de lluvia.

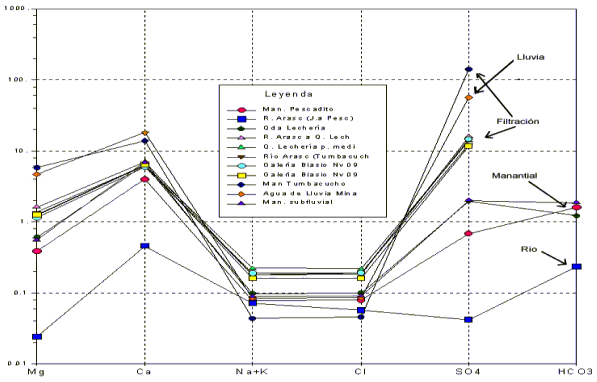


Figura 1. Diagrama de Schoeller.

En el diagrama Fe-Cu-Mn (Figura 2) las muestras del manantial y quebrada Leche, presentan cierta proporcionalidad en cuanto a su contenido químico de estos tres elementos, las demás muestras indican una concentración en los elementos Fe-Mn por su fácil lixiviación y movilización de estos elementos en el medio.

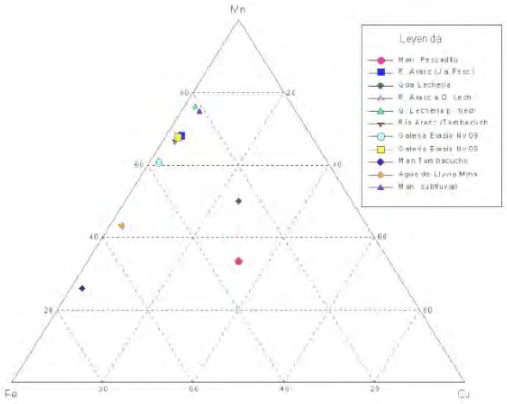


Figura 2. Diagrama Fe-Cu-Mn.

4.2 Isótopos ambientales

En consecuencia, el movimiento de las aguas en el subsuelo esta relacionado con el relieve superficial y el aspecto lito-estructural. La identificación en el río de manantiales subfluviales con agua de buena calidad como el de la margen derecha del río, es indicativo que estos aportes de agua, mejoran la calidad del agua de río.

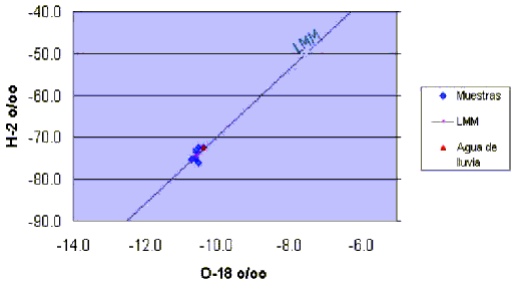


Figura 3. Diagrama Oxígeno-18 - Deuterio.

En el diagrama las muestras se agrupan en un sólo campo; esto lleva a interpretarse que las aguas involucradas en el presente estudio corresponden a aguas del mismo origen, aguas de lluvias recientes y al parecer con un tiempo de renovación corto, esto debido a las concentraciones isotópicas que son más o menos similares a la concentración isotópica del agua de lluvia de la LMM (Figura 3), vale decir, con un valor promedio de δO-18 de –10,54 y δ H-2 de -74,08.

Este comportamiento isotópico de las aguas del sistema en estudio es comparable y propio de regiones húmedas con una tasa de precipitación alta y cuencas de alto rendimiento hídrico.

5 Conclusiones

Por los estudios isotópicos y química del agua ya efectuados de las filtraciones de la mina indican, que las aguas de lluvia generan por su infiltración en zonas mineralizadas aguas ácidas, que son detectadas en las galerías, estas aguas ácidas a su vez se infiltran al interior de las formaciones geológicas manteniendo su composición isotópica, diferenciándose de aguas con tiempo de residencia mayor en el sistema. Las aguas ácidas de infiltración son atenuadas en la carga de metales y acidez por el tipo de roca, el agua de los manantiales es de buena calidad.

Es un estudio aun en proceso. Los resultados hasta ahora obtenidos, indican que el sistema hídrico de aguas subterráneas en esta cuenca, por lo menos en el área de estudio, tiene una recarga a partir de aguas de lluvia con valores isotópicos empobrecidos de O-18 y Deuterio,

sugiriendo varios ciclos de evaporación y condensación hasta el punto de precipitación muy similar a la composición de los manantiales; descartándose participación de aguas fósiles

Los valores obtenidos de tritio ligeramente altos, son valores de regiones húmedas y de aguas subterráneas que tienen un tiempo de renovación rápido, es decir un tiempo corto de residencia en el subsuelo, esto es indicativo del tiempo que se puede esperar en la aplicación y detección de radiotrazadores artificiales.

6 Referencias

[1] Clark I, Fritz P. Environmental Isotopes in Hydrogeology. New York: Lewis Publishers; 1997.

[2] International Atomic Energy Agency. Isotope and Geochemical Techniques Applied to Geothermal Investigations. TECDOC Series No. 788. Vienna: Austria; 1995.

Evaluación de fugas y pases en rehervidores de una planta de fraccionamiento de líquidos del gas natural

Carlos Sebastián csebastian@ipen.gob.pe, Enoc Mamani, Gerardo Maghella, José Maguiña

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

Resumen

Se han realizado una serie de experiencias en una planta de fraccionamiento de líquidos de gas natural, para determinar eventuales fugas/pase que podrían existir en rehervidores de diferentes unidades de procesamiento. Se utilizó la técnica de trazadores para la detección en línea, empleando ácido oleico marcado con Yodo 131 como radiotrazador con una actividad total de 3,34 x 10^8 Bq (9 mCi). Fue necesario realizar algunos arreglos experimentales, estableciendo estaciones de inyección de radiotrazador y de detección en los rehervidores. Un moderno sistema de adquisición de datos, al igual que los detectores en sus respectivas posiciones, fueron necesarios para registrar contajes de radiación a intervalos establecidos para cada caso.

1 Introducción

Una fuga es la abertura accidental de una o más partes de un sistema, lo que permite descargas indeseables o entradas de fluidos. Se sospecha de una fuga si hay un comportamiento anormal del sistema, tal como caída de presión, contaminación de producto o pérdida de eficiencia del proceso. Una fuga puede detectarse por varios métodos, con o sin radiotrazador, algunos se aplican en línea y otros fuera de la línea; a veces, el mismo método se puede usar en ambas situaciones pero con diferente sensibilidad. Los métodos de radiotrazadores son mayormente utilizados para detecciones en línea.

2 Fundamentos de la técnica utilizada

En la detección de fugas a través de mediciones de la distribución del tiempo de residencia (DTR), las fugas se pueden encontrar a través del período de tiempo que toma el trazador en aparecer por las posiciones de los detectores. Las concentraciones de trazador en las líneas por donde aparece, son proporcionales al contaje de radiación. La curva DTR provee indicaciones de fuga, si es que estas existen. La fuga o fugas, se detectan por picos subsidiarios que preceden al pico principal de la DTR y el caudal de fuga se calcula por la relación de áreas bajo los picos (integración); así, las determinaciones se orientan, principalmente, a la determinación y análisis de las curvas de respuesta de un radiotrazador incorporado ya sea en tubos o casco del aparato de intercambio de calor o rehervidor, según sea el caso. Esta técnica es muy útil para inspecciones en la industria química y petroquímica y, en general donde se involucran transferencias de calor en sistemas líquido-líquido.

El objetivo del presente estudio fue el de identificar los equipos que presentan fugas o pases, ya sea de fluido térmico o de producto, en los respectivos rehervidotes de las columnas depropanizadora, debutanizadora y despojadora de la fraccionadora nafta-diesel, ubicados en una planta de fraccionamiento de líquidos del gas natural ubicada en la Región de Ica.

3 Metodología de Trabajo

3.1 Primera Experiencia

Inyección de 10 ml de ácido oleico marcado con Yodo-131 como radiotrazador de la fase hidrocarburo en la corriente de fluido térmico therminoil que ingresa al sistema para recorrer los tubos del rehervidor.

Detección en puntos clave del sistema, de acuerdo al detalle siguiente:

Detector 1: Al ingreso del fluido térmico al rehervidor.
Detector 2: A la salida del fluido térmico del rehervidor.
Detector 3: En el reflujo de vapor de fondos, del rehervidor a su debutanizadora.

Detector 4: A la salida de los fondos del rehervidor.

En la Figura 1 se muestra el arreglo experimental para la determinación de posibles fugas de fluido térmico en el rehervidor de la debutanizadora.

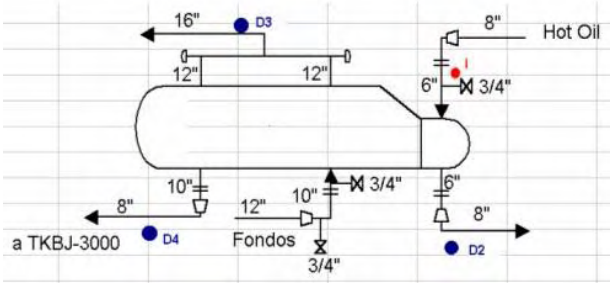


Figura 1. Arreglo experimental para determinación de fugas en el rehervidor de la debutanizadora.

3.2 Segunda experiencia

Inyección de 10 ml de ácido oleico marcado con Yodo-131 como radiotrazador en la corriente de fondos de la debutanizadora que ingresan al sistema.

Detección en puntos clave del sistema, de acuerdo al detalle siguiente:

Detector 1: Al ingreso de los fondos de la debutanizadora al rehervidor.
Detector 2: A la salida del fluido térmico del rehervidor.
Detector 3: En el reflujo de vapor de fondos, del rehervidor a su debutanizadora.
Detector 4: A la salida de los fondos del rehervidor.

La Figura 2 muestra el arreglo experimental para la determinación de posibles pases de los fondos de la debutanizadora.

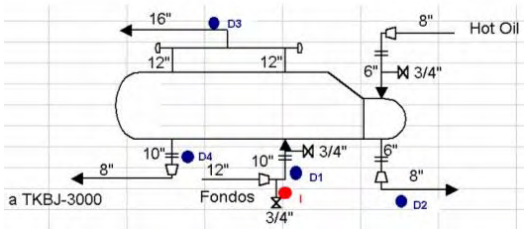
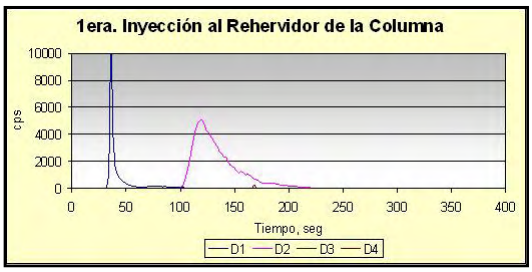


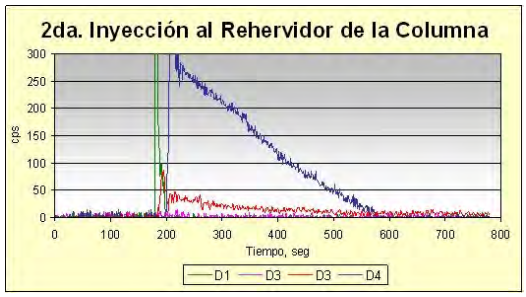
Figura 2. Arreglo experimental para la determinación de posibles pases de los fondos de la debutanizadora.

4 Resultados y Discusión

Los datos obtenidos de ambas experiencias se muestran en las figuras siguientes.



En la primera inyección.- en el instante de ingreso del trazador a los tubos del rehervidor ocurre a los 42 s de iniciado el contaje (arranque de las mediciones o momento cero, antes de la inyección del trazador) y es coincidente con el momento de la inyección por la cercanía existente entre el punto de inyección (válvula de purga, antes de la entrada de fluido térmico al rehervidor) y la posición del primer detector D1. Se registra salida de trazador por la posición del detector D4 a la salida de los fondos, por lo que hay evidencias de arrastre de fluido térmico por la corriente de fondos de la debutanizadora, en el rehervidor.



En la 2da inyección.- el 85% de todo el trazador inyectado sale con los fondos que recorren el casco del rehervidor. El restante lo hace con el reflujo (registro del detector D3).

5 Conclusiones

Primera inyección.- Existen fugas de tubos a casco en una magnitud de 0.4% del flujo total de fluido térmico que circula por el casco (Información de detectores D3 y D4).

Segunda inyección.- No existe pase de casco a tubos (contaje D2 igual al fondo ambiental).

El método aplicado ha permitido descartar otras posibles fuentes de contaminación del fluido térmico.

Es recomendable verificar en forma periódica, las especificaciones completas del fluido térmico y las posibles mermas o ganancia que eventualmente puedan ocurrir, aprovechando las bondades comprobadas del método aplicado.

6 Referencias

[1] International Atomic Energy Agency. Practical Guidebook for Radioisotope-Based Technology in Industry. IAEA/ RCA - RAS/8/078, 1999.

[2] International Atomic Energy Agency. Radiotracer Technology for Engineering Unit Operation Studies and Unit Processes Optimization. Technical Report, Krakow, Poland, 1999.

[3] International Atomic Energy Agency. Technical Report Guidebook. Aplicaciones de Radiotrazadores y Fuentes de Radiación en la Industria. 2001.

Evaluación de unidades de tratamiento de agua mediante estudios de tiempos de residencia, utilizando técnicas de radiotrazadores

Carlos Sebastián csebastian@ipen.gob.pe, Ruben Rojas, Enoc Mamani, José Maguiña

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

Resumen

Se presentan los resultados del estudio para la determinación de la distribución del tiempo de residencia en unidades de tratamiento de agua, utilizando técnicas de radiotrazadores. Fueron evaluados desarenadores, embalses de regulación, floculadores hidráulicos, sedimentadores y decantadores, pertenecientes a la planta de abastecimiento de agua potable para la ciudad de Lima. Los resultados muestran una heterogeneidad en el funcionamiento para la batería de 12 desarenadores y una hidrodinámica homogénea en distinto grado, en la operación de los floculadores hidráulicos, sedimentadores y decantadores. La distribución de tiempos de residencia y los modelos de flujo encontrados en las diferentes instalaciones, tienen una influencia marcada en la eficiencia de las operaciones de potabilización, por lo que se sugieren medidas tendientes a optimizar la operación de cada una de las unidades mencionadas.

1 Introducción

El abastecimiento de agua potable en la ciudad de Lima proviene del tratamiento químico de las aguas del río Rímac, el cual se forma por la afluencia de los ríos San Mateo (llamado también río Blanco) y Santa Eulalia. Los procesos de tratamiento de las aguas del río Rímac con fines de potabilización, se realizan en plantas de tratamiento que cuentan a la vez con diversas unidades operativas, tales como: desarenadores, estanques de regulación, floculadores, sedimentadotes y decantadores, entre otras unidades, que fueron motivo de evaluaciones por distribución de tiempos de residencia e investigación de modelos de flujo, haciendo uso de radiotrazadores producidos en el Centro Nuclear "RACSO".

2 Metodología

Para la evaluación de cada una de las unidades, se utilizó en todos los casos el método de estímulo-respuesta de un radiotrazador inyectado al ingreso de cada unidad; colocándose los detectores necesarios a la salida(s) de cada unidad, teniendo presente que las concentraciones se mantengan dentro de los límites de detección posibles y muy por debajo de los límites máximos permisibles para agua potable, estipulados en el Reglamento de Seguridad Radiológica.

En los casos que las unidades contaban con más de un punto de ingreso, como son los reservorios o estanques de regulación, la inyección del radiotrazador se efectuó simultáneamente en cada punto de ingreso, mientras que el monitoreo se realizó de manera continua durante la salida del mismo, utilizando para ello un moderno sistema multisonda de adquisición de datos.

La Figura 1 muestra la disposición experimental para la evaluación de los desarenadores.

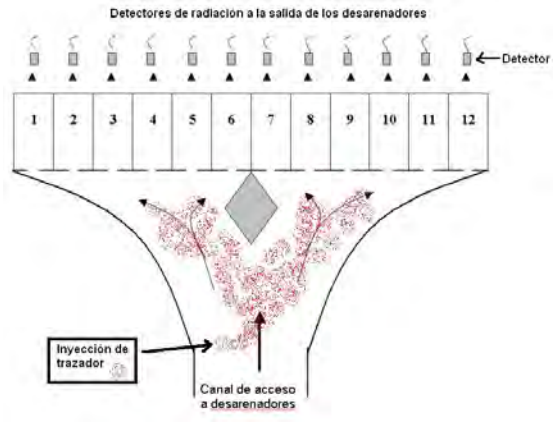


Figura 1. Arreglo experimental para la evaluación de la batería de 12 desarenadores, mostrando los puntos de inyección y detección del radiotrazador.

La Figura 2 muestra el arreglo experimental para la evaluación de los floculadores hidráulicos.

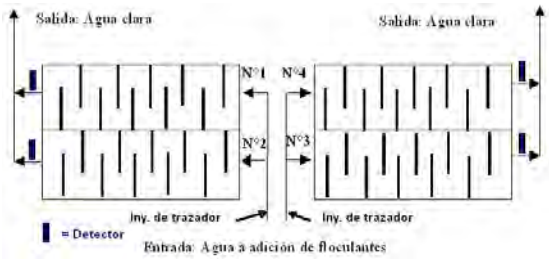


Figura 2: Arreglo experimental para la evaluación simultanea de las dos baterías de floculadores hidráulicos, mostrando los puntos de inyección y detección del radiotrazador.

La Figura3 muestra el arreglo experimental para la evaluación de los decantadores.

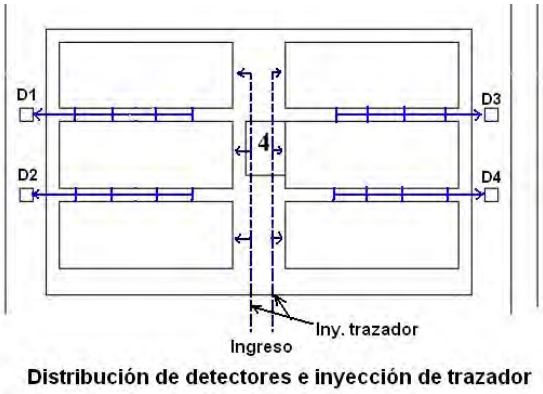


Figura 3. Arreglo experimental para la evaluación simultánea de los decantadores, mostrando los puntos de inyección y detección del radiotrazador.

2.1 Cálculo del tiempo de residencia teórico

A fin de estimar la duración del estudio y la cantidad de trazador a utilizar en cada caso, se calculó el tiempo de residencia medio para el caso de sistemas ideales, a partir del volumen teórico de la unidad, según la siguiente ecuación:

$$\bar{t} = \int_0^\infty t.E(t)\,dt = \frac{V}{Q}$$

,donde:

V = Volumen del recipiente
Q = Descarga de la unidad
$\bar{t}$ = Tiempo medio de residencia medio

V/Q es el llamado tiempo medio de permanencia o tiempo medio de residencia, en el caso de sistemas ideales.

El tiempo de residencia real (experimental) se ha obtenido a partir de la curva de distribución del tiempo de residencia (DTR), haciendo uso de la siguiente ecuación:

$$\bar{t} = \frac{\int_0^\infty t.c(t)\,dt}{\int_0^\infty c(t)\,dt}$$

3 Resultados

En las respectivas curvas de respuesta del radiotrazador, establecidas como curvas de distribución del tiempo de residencia (DTR), se muestra la concentración del trazador en cuentas por segundo (CPS) en función del tiempo (minutos o segundos, según el dimensionamiento de la unidad). El resumen de los resultados de análisis de las mencionadas curvas, se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Resultados de Tiempo de Residencia Medio para cada una de las unidades consideradas.

Unidad	*Trazador*	*Volumen (m3)*	*Actividad (mCi)*	*t (min)*
Desarenador	I – 131	1600	5	19,59 ± 3.87
Sedimentador	I - 131	7800	30	533,4 ± 283.7
Floculador	I - 131	1650	5	47.12 ± 12.67
Decantador	I - 131	6280	30	71.34 ± 10.03
Estanque de Regulación	I - 131	500 000	300	442.0 ± 87.0

4 Análisis y Discusión de Resultados

Del análisis de la información y de los resultados obtenidos, se observa lo siguiente:

Se presentan cortos circuitos y volúmenes muertos en las unidades de mayor tamaño, especialmente en los estanques de regulación.

Los sedimentadores también presentan desviaciones en el mismo sentido.

Los floculadores hidráulicos y los sedimentadores presentan comportamientos muy cercanos al ideal, especialmente los primeros que presentan una DTR típica de los modelos de mezcla completa.

Los desarenadores presentan heterogeneidad entre ellos, a pesar de ser unidades geométricamente uniformes. Esto se debe principalmente a la gran variación en la concentración de sedimentos de las aguas en la zona de bocatomas.

5 Conclusiones

Para obtener la máxima eficiencia de una instalación de tratamiento de agua en circuito abierto, intervienen los factores que influyen sobre el tiempo de residencia. Para tal efecto se deben tener en cuenta los siguientes factores: volumen medio de la descarga a cada unidad, geometría o diseño de la instalación y regímenes de tratamiento (niveles, concentración de sedimentos, etc.).

Bajo operación en estado estacionario, las unidades investigadas pueden ser tratadas como un reactor de mezclado completo y continuo, lo cual es importante con fines de modelación del proceso.

Es necesario adecuar los tiempos medios de residencia determinados con radiotrazadores, a cada caso en particular, con miras a una futura optimización de la operación de las unidades.

6 Referencias

[1] International Atomic Energy Agency. Practical Guidebook for Radioisotope-Based Technology in Industry. IAEA/ RCA - RAS/8/078, 1999.

[2] International Atomic Energy Agency. Technical Report Guidebook. Aplicaciones de Radiotrazadores y Fuentes de Radiación en la Industria. 2001.

[3] IPEN – SEDAPAL. Evaluación de las unidades de tratamiento de agua de La Atarjea utilizando técnicas de trazadores. 1998.

Estudio sobre la irradiación de baba de caracol para aplicaciones cosméticas

Emma Castro [a] ecastro@ipen.gob.pe, Marco Linares [b] Anita Robles [c]

[a] Instituto Peruano de Energía Nuclear. Dirección General de Investigación y Desarrollo Tecnológico, Laboratorio de Irradiación de Productos Médicos. Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

[b] Instituto Peruano de Energía Nuclear. Laboratorio de Irradiación, Dirección General de Seguridad Radiológica. Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

[c] Instituto Peruano de Energía Nuclear. Planta de Producción de Radioisótopos. Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

Resumen

La baba de caracol es un producto utilizado por la industria cosmética para la regeneración de la piel. Por su origen y método de obtención, antes de su comercialización, el producto requiere ser sometido a un proceso de descontaminación. Por ello, muestras de baba de caracol proporcionadas por una empresa productora, fueron tratadas con radiación gamma a las dosis de 2, 3 y 5 kGy. A las muestras irradiadas y al control, sin irradiar, se les realizaron pruebas microbiológicas, físico-químicas y organolépticas indicadas por las especificaciones del producto, para determinar la dosis óptima de descontaminación. También se obtuvieron los espectros IR de las muestras irradiadas y del control. Se determinó que la dosis mínima de 3 kGy era suficiente para descontaminar al producto, sin modificar significativamente sus propiedades físico-químicas. De igual modo, a esta dosis, el olor y color del producto no sufrieron cambios significativos con respecto al control.

Abstract

Snail slime is a product used by the cosmetic industry for skin regeneration. Due to its origin and obtaining method, prior to be commercialized, it requires to be exposed to a decontaminated procedure. Samples of snail slime were provided by the manufacturer and were treated with gamma irradiation doses of 2, 3 and 5 kGy. Microbiological, physico-chemical and organoleptic tests, indicated by the product specifications, were performed to the irradiated and control samples in order to determine the optimal decontamination dose. IR spectra of the irradiated samples and control were also obtained. It was determined that the minimum dose of 3kGy was enough to achieve decontamination of the product without significant changes of the physico-chemical properties. Likewise, at 3 kGy, appearance, color and odour of snail slime remained almost unchanged.

1 Introducción

Al caracol, *Helix aspersa*, utilizado inicialmente sólo con fines gastronómicos, se le conoce hoy en día también por las secreciones que produce para facilitar su desplazamiento, que se denominan comúnmente “baba de caracol”. A este producto se le atribuyen propiedades beneficiosas para la piel. Actualmente, la industria cosmética elabora diversos productos tales como, cremas, geles, ungüentos y otros en base a la baba de caracol, con el propósito principal de regenerar la piel dañada por heridas o por el envejecimiento.

La medicina popular empírica, desde tiempo atrás, registra el uso del caracol para tratar heridas leves a la piel producidas por cortes.

Por otro lado, las empresas comercializadoras de estos productos señalan que la baba de caracol está compuesta por diversas sustancias tales como: alantoína; proteínas y vitaminas; colágeno y elastina así como ácido glicólico y que posee propiedades de antibióticos naturales[1]. También se le atribuyen propiedades beneficiosas para la piel que incluyen además de su regeneración, la atenuación de arrugas, manchas, estrías así como cicatrices causadas por heridas o quemaduras leves. Si bien la bibliografía científica al respecto es muy escasa, este

producto ha sido reconocido como de innovación en países como Chile, donde continúa generando grandes dividendos [2].

En nuestro país, también existen experiencias exitosas de empresas dedicadas a la cría de caracoles con propósito de exportación, que a su vez son productoras de baba de caracol [3].

Por su origen y método de obtención, previa manufactura de los productos cosméticos, la baba de caracol requiere ser sometida a un método de descontaminación. La radiación gamma, proveniente del Cobalto-60 es un método eficaz para disminuir la contaminación microbiana. Una de sus ventajas frente a otros métodos es su capacidad de penetración y que el producto puede tratarse en su empaque final. Igualmente, el aumento de la temperatura durante el procesamiento es insignificante, por lo que es posible tratar productos sensibles al calor. No se tiene información sobre trabajos previos referentes a la irradiación gamma de la baba de caracol.

Por otro lado, el IPEN brinda el servicio comercial de descontaminación microbiana de productos de origen natural, que sirven de base para la preparación de productos de uso cosmético, como es el caso de la baba de caracol.

El propósito de este trabajo es efectuar un estudio preliminar sobre los efectos de la radiación gamma en el producto, baba de caracol en presentación líquida, tratado con un rango de dosis que permita su descontaminación sin modificar sus propiedades físico-químicas.

2 Metodología

Se trabajó con baba de caracol líquida, producto entregado por el fabricante que no cumplía con las especificaciones microbiológicas por lo que su comercialización no era posible. El producto fue entregado en recipientes de vidrio, en una cantidad aproximada de 3 litros. El fabricante también proporcionó las especificaciones del producto.

Para determinar el rango de dosis de irradiación, por aplicar a las muestras del producto, se realizó previamente el análisis microbiológico a la muestra control, sin irradiar.

Así, las pruebas, actividades, equipos, materiales y medios de cultivo utilizados se describen a continuación.

2.1 Fraccionamiento de la baba de caracol

Esta actividad se llevó a cabo bajo flujo laminar con el objeto de fraccionar la muestra entregada, en envases de menor volumen.

2.2 Dosimetría e Irradiación de las Muestras

Mediante la dosimetría se miden las dosis absorbidas por el producto y es posible calibrar los tiempos de irradiación según sea la dosis por aplicar para lograr un efecto deseado. Los sistemas dosimétricos empleados fueron: Fricke como referencia, según la Norma ASTM E1026-04 [4]; y el, Etanol Clorobenceno (ECB), como rutina, según la Norma ISO/ASTM 51538:2002 (E) [5]. La dosimetría consiste en la irradiación a diferentes tiempos de un número determinado de dosímetros; en primera instancia se trabaja con la cámara de irradiación vacía (aire) y posteriormente con el producto en estudio. Se trabajó con una muestra de baba de caracol líquida con un peso de 2 900 g, con una densidad aparente en la cámara de irradiación de 0,821 g/cc.

Los equipos utilizados para esta prueba fueron: el irradiador, modelo Gammacell 220 Excel, de la Nordion Inc. de Canadá, con fuentes de Co-60 y con una actividad de 14 521 Ci al mes de mayo del 2007, donde se llevaron a cabo las irradiaciones; y el Espectrofotómetro Perkin Elmer Modelo, UV VIS, Lambda 2, donde se llevaron a cabo las lecturas de la absorbancia de los dosímetros Fricke irradiados, a una longitud de onda λ de 303.00 nm. 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 Oscilotitrator/TRIEM.

2.3 Análisis Microbiológicos

Las pruebas incluyen el recuento total de aerobios mesófilos y de hongos.

Los equipos que se utilizaron para la realización de estos análisis 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% de Merck. Los ensayos se realizaron según la US Pharmacopea [6].

2.4 Medición del pH

Se midió el pH a todas las muestras. La temperatura de medición fue de 25° C
El equipo utilizado fue el potenciómetro Hanna Instruments, modelo pH 211 con electrodo de calomel, resolución de 0.01 y precisión de ±0.1%.

2.5 Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

Se adquirieron los espectros IR de todas las muestras. Para ello se utilizó el espectrofotómetro infrarrojo marca NICOLET, modelo IMPACT 410, accesorio ATR para muestras líquidas. Los parámetros de adquisición fueron: resolución de 8 cm-1, barrido de frecuencia: 4000 a 400 cm-1.

2.6 Características Organolépticas

Por el método visual se observó la apariencia, color, así como el olor de todas las muestras, irradiadas y el control, para determinar variaciones en sus características físicas.

3 Discusión de Resultados

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 13.1427 ± 0.0006 kGy/hr siendo el error de 0,7431% comparado con la tasa de dosis de la MDS Nordion de Canadá. El mapeo de la dosis del producto en la cámara de irradiación determinó una tasa de dosis mínima de 7.7476 kGy/h y una tasa dosis máxima de 15.2915 kGy/h. La uniformidad de dosis hallada fue de 1.9737, 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 al irradiar las muestras a 2 kGy, indicó variaciones menores al 6%.

Las muestras se irradiaron a 2, 3 y 5 kGy, luego de obtener los resultados de los recuentos microbianos del control. En la tabla 1 se muestra los resultados de los ensayos microbiológicos realizados.

Tabla 1. Pruebas Microbiológicas en Baba de Caracol.

Prueba[UFC/mL]	***Dosis[kGy]***			
	0	**2**	**3**	**5**
Recuento Total Microorganismos Aerobios Mesófilos	15×10^4	10	< 10	< 10
Recuento Total de Hongos	10×10^3	< 10	< 10	< 10

Si bien el producto presentaba una carga microbiana elevada, se observa que los microorganismos presentes eran sensibles a la radiación gamma. Esto puede deberse a los efectos de radiólisis, al ser la muestra líquida Esta característica es más evidente en los hongos [7].

En lo que se refiere al pH, en la tabla 2 se muestran los valores promedio de pH obtenidos a partir de las muestras control e irradiadas.

Tabla 2. pH en Muestras de Baba de Caracol, Irradiadas y Control.

Dosis [kGy]	***pH a 25°C***
0	4.99 ± 0.01
2	4.93 ± 0.01
3	4.93 ± 0.01
5	4.94 ± 0.01

En los Gráficos 1 y 2 se muestran los espectros IR obtenidos de las muestras control, e irradiadas a 5 kGy, respectivamente.

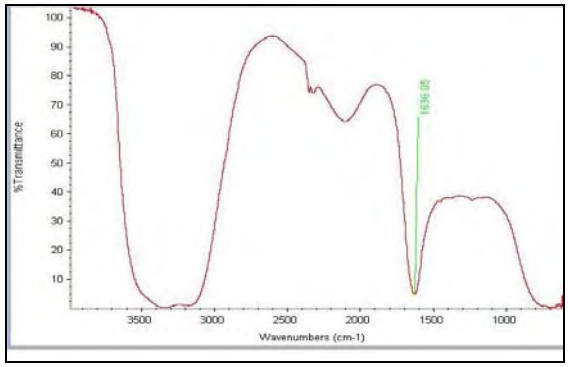


Gráfico 1. Espectro Baba de Caracol 0 KGy Pico absorción 1636 cm-1.

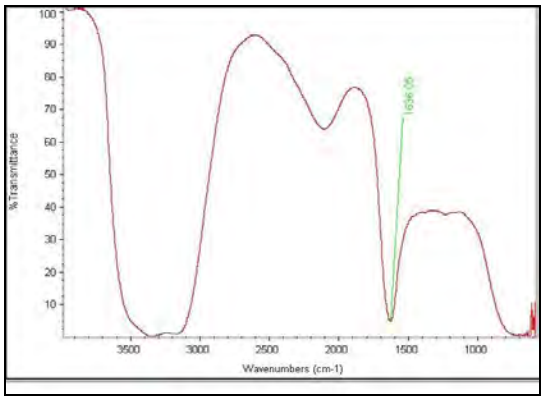
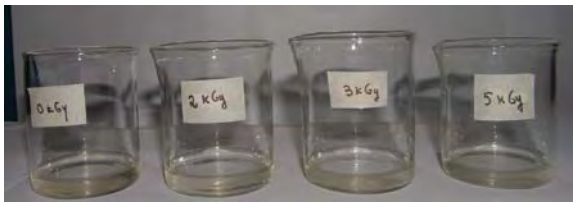


Gráfico 2. Espectro Baba de Caracol 5 KGy Pico absorción 1636 cm^{-1}.

En ambos caso se observa un pico de absorción en 1636 cm^{-1}, el que se mantiene incluso a 5 kGy, por lo que se puede concluir que no se produjeron variaciones significativas en las propiedades físico-químicas de este producto, debido a la irradiación.

El espectro IR de las muestras irradiadas con las dosis de 2 y 3 kGy presentan las mismas características de las muestras control e irradiadas a 5 kGy, por lo que se consignan únicamente los gráficos de estas últimas.

En lo referente a las características organolépticas, a partir de la Fotografía N° 1, se observa que no hubo cambio de color en las muestras con respecto al control no irradiado. El olor se mantuvo similar al control incluso a 5 kGy y visualmente se observó que la fluidez del líquido no sufrió cambios aparentes.



Fotografía 1. Baba de Caracol irradiada a 0, 2, 3 y 5 kGy

4 Conclusiones

- Las pruebas dosimétricas permitieron aplicar dosis exactas de manera precisa y segura

- A la dosis de 3 kGy se logra la descontaminación del producto.

- Se comprueba que la dosis de descontaminación obtenida es relativamente baja en relación a la carga microbiana inicial del producto debido a su presentación líquida.

- No se observa variación significativa en el pH de las muestras control e irradiadas.

- La apariencia, color y olor de la baba de caracol líquida no se alteran significativamente luego de irradiada, incluso a 5 kGy.

- Las pruebas físico-químicas realizadas no revelan cambios significativos en sus propiedades, provocados por la radiación, pero al no ser éstas completas, se recomienda realizar ensayos que determinen el contenido de proteínas; principalmente de albúminas y globulinas; asimismo evaluar a componentes tales como, la alantoína y el ácido glicólico.

5 Bibliografía

[1] Laboratorios Fitoterapia [home page de Internet]. Disponible en: www.laboratoriosfitoterapia.com

[2] Harris P. Big Ideas. Latin Trade, New York. August 2006 August; 14(8): 36.

[3] Escalante Rojas J. No solo la carne de caracol es un buen producto, también su baba. El Comercio. 2005 Sep. 26.

[4] Norma ASTM E 1026-04. Using the Fricke Reference Standard Dosimetry System.

[5] Norma ASTM 51538:2002 (E). Standard Practice for Use of the Ethanol-Chlorobenzene Dosimetry System.

[6] US Pharmacopea 30 <61>, 2007.

[7] International Atomic Energy. Manual on Radiation Sterilization of Medical and Biological of Medical and Biological Materials. Effect of Ionizing Radiation on Bacteria. Technical Reports Series 149. Vienna: Austria; 1973.

Cálculo de la distribución de dosis en un equipo de irradiación autoblindado modelo Gammacell 220 Excel utilizando la simulación por Monte-Carlo y Dosimetría Fricke

Enrique Rojas [a] fisrado@ipen.gob.pe, Marco Linares [b], Johnny Vargas [b], Mónica Vivanco [b]

[a] Instituto Peruano de Energía Nuclear. Radioprotección y Dosimetría, Av. Canadá 1470 Lima 41, Perú
[b] Instituto Peruano de Energía Nuclear. Laboratorio de Irradiación, Dirección de Aplicaciones, Av. Canadá 1470 Lima 41, Perú

Resumen

Se presentan los resultados de cálculo para dosis de radiación en el centro de la cámara de un irradiador Gammacell 220 Excel y la obtención de la distribución de dosis en su eje vertical y radial utilizando el método Monte-Carlo, Código de simulación MCNP5. El valor hallado es comparado con la técnica dosimétrica química Fricke y la expedida por el fabricante Nordion. El trabajo se desarrolló en forma simultánea con la preparación de la solución Fricke, la cual fue colocada en ámpulas de vidrio a un volumen constante de 4 ml e irradiada en el centro de la cámara a diferentes tiempos. La prueba se realizó el 04-12-2006 obteniéndose una tasa de dosis práctica de 12.37 kGy/h con una variación de 0.22 % respecto al valor dado por el fabricante. Posteriormente, se comparó con el valor obtenido por simulación Monte-Carlo obteniéndose un valor de 11.96 kGy/h con una variación de 3.31 %.

1 Introducción

Actualmente, la irradiación tiene múltiples aplicaciones en diversas áreas como la preservación y mejora de la calidad higiénica sanitaria de los alimentos, la esterilización de productos médicos descartables y fármacos, así como su uso en la polimerización inducida, graftpolimerización, tratamiento de efluentes, etc. La dosimetría juega un papel importante en este proceso ya que nos permite hacer un seguimiento de la cantidad de energía a entregar a un determinado producto por unidad de tiempo (kGy/h) y por consecuencia del tiempo de irradiación. Con esta finalidad, se emplean diferentes sistemas dosimétricos; para el presente trabajo usamos el sistema dosimétrico químico Fricke como método de comparación.

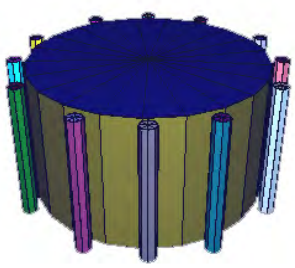


Figura 1. Distribución de las fuentes y la cámara de irradiación.

2 Experimental

El equipo de irradiación Gammacell está cargado con 12 lapiceros de ^{60}Co, modelo C-198, cuya actividad al 04-12-2006 fue de 14 599.92 Ci.

La tasa de dosis absorbida en el centro de la cámara fue medida en MDS Nordion´s Dosimetry Laboratory of Canadá, el cual es reconocido por la NIST´s Nacional Voluntary Laboratory Accreditation Program (NVLAP) por el Sistema dosimétrico Fricke, sistema dosimétrico de referencia estandar. La tasa de dosis medida utilizando este sistema al 08-08-2003 fue de 19.20 kGy/h con una incertidumbre de la tasa de dosis absorbida de ±2.5% a un nivel de confidencia del 95%.

Se realizaron pruebas de dosimetría Fricke (ASTM:E1026-04) en el Laboratorio de Irradiación del IPEN a una temperatura ambiente de 25ºC y una temperatura de medición de 26ºC, se colocaron 03 ámpulas con solución con un volumen de 04 ml cada una en el centro de la cámara y se irradiaron a 05 tiempos diferentes, en total fueron 15 ámpulas. La tasa de dosis experimental en el centro de la cámara fue de 12.37 +/- 0.30 kGy/h el porcentaje de error comparado con la dosis hallada por la NORDION fue de 0.22 % los resultados se muestran en la

Tabla 1. Prueba Experimental de Fricke en IPEN.

Tiempo (s)	*Temp. Medición (ºC)*	*Dosis promedio corregido (kGy)*
15	26	0,06386
25	26	0,09738
35	26	0,13127
45	26	0,16543
55	26	0,20169

Y=a + bx
a= 0,011628555
b= 12,37354824
Sb= 0,108090868
Sa= 0,001133428
R2= 0,999771118
Tasa de dosis = 12,3735482 kGy/h ± 0,3001
Tasa de dosis Nordion = 12,40091 kGy/h
error (%) = 0,220643169

Una vez obtenido los datos y de acuerdo a las características del irradiador se procedió con los cálculos de intercomparación con el método de Monte Carlo Código MCNP5, con el cual es posible calcular la dosis y el porcentaje de dosis en los ejes radial y longitudinal en la cámara de irradiación. También permite calcular la dosis en un punto determinado para fuentes de emisión gamma, que en el caso del equipo Gammacell 220 Excel es el isocentro del cilindro ó cámara de irradiación, que tiene las siguientes dimensiones: altura de 20.47 cm y 15.49 cm de diámetro interno. Asimismo, las fuentes de ^{60}Co están dispuestas en forma anular dentro de un protector de plomo cilíndrico dispuestas en un radio de aproximadamente 10,70 cm (figura 1).

Cada fuente está compuesta por pellets (figura 2) de ^{60}Co y estas a la vez están confinadas en un lapicero de acero inoxidable de 1,20 cm de radio y con una altura de 19,63 cm; la celda de irradiación es de aluminio con un espesor de 0,50 cm y con altura de 20,47 cm.

Figura 2. Detalle de los lapiceros de Co-60.

3 Resultados

Se obtiene la distribución a lo largo del eje longitudinal de la cámara de irradiación (figura 3) en donde se observa la máxima dosis en el punto central. Asimismo, se obtiene la distribución radial (figura 4) en donde se observa el crecimiento de la dosis a medida que se acerca junto a la zona en donde están distribuidas las fuentes de ^{60}Co.

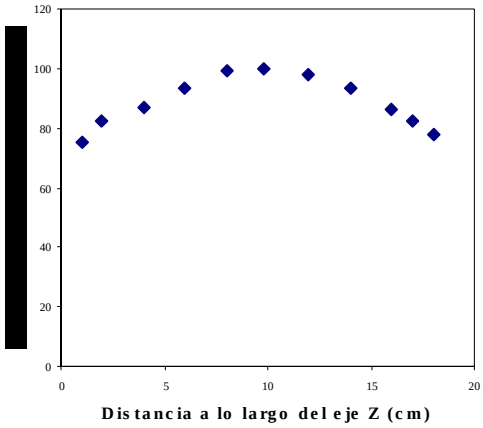


Figura 3. Distribución de la dosis a lo largo del eje Z según MCNP5

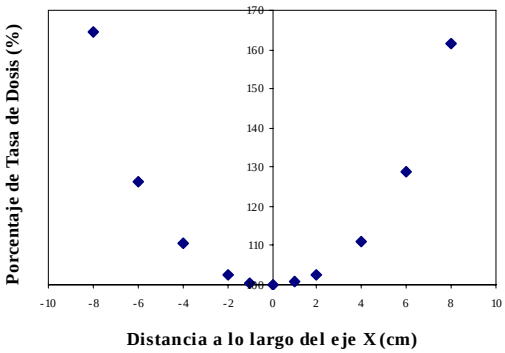


Figura 4. Distribución radial de la dosis a lo largo del eje X según MCNP5

El detector puntual (tally F5) determina el flujo de partículas liberados por fotones en el punto de interés, luego mediante factores se lleva a la magnitud de Tasa de Dosis (kGy/h).

En la Tabla 2 se muestran los datos obtenidos por el Laboratorio de Irradiación (LI), MDS Nordion´s Dosimetry Laboratory (MDS) y por Monte Carlo (MCNP5).

Tabla 2. Tasa de Dosis por los tres métodos en estudio.

LI (kGy/h)	*MDS (kGy/h)*	*MCNP5 (kGy/h)*
12.37	12.40	11,96

4 Conclusiones

De acuerdo a los datos obtenidos, la dosimetría Fricke, comparada con el valor del Laboratorio de la Nordion, el porcentaje de desviación fue de sólo 0.22%.

La Técnica Monte Carlo tuvo una desviación comparada con la dosimetría Fricke preparada en los Laboratorios de la MDS Nordion de Canadá de 3.55 % y con la solución preparada en el Laboratorio de irradiación del IPEN de 3.45 %.

El uso de la técnica de Monte Carlo será de vital importancia cuando se recargue fuentes radiactivas en equipos de irradiación, ya que brinda información muy aproximada a la tasa de dosis esperada.

5 Referencias

[1] ASTM Standard: E-1261-94. Guide for selection and application of dosimetry systems for radiation processing of food.

[2] Sehested K. The Fricke Dosimeter. En: Holm NW, Berry RJ, eds. Manual on Radiation Dosimetry. Marcel Dekker; 1970. p. 313-317.

[3] Fricke H, Hart E J. Chemical Dosimetry. Radiation Dosimetry. 2nd ed. Academic Press; 1966. p. 167-239.

[4] ASTM Standard: E 1026-04. Using the Fricke Reference Standard Dosimetry System.

[5] ASTM Standard: E 1400-95. Standard Practice for Characterization and Performance of a High-Dose Radiation Dosimetry Calibration Laboratory.

[6] Handbook of Gammacell 220.

[7] International Dose Assurance Service. Certificate Number: 03.043: Radiation Processing Dosimetry. IAEA (Apr 10, 2003).

[8] International Atomic Energy Agency. Calibration of Radiation Protection Monitoring Instruments. Safety Reports Series 16. Vienna: Austria; 2000.

[9] MCNP. General Monte Carlo N-Particle Transport Code. Ver 5.

Foto 1. Equipo Gammacell 220E

Foto 2. Posición de Dosímetros Fricke en el centro de la cámara de Irradiación

Cálculo de la absorbancia de dosis en atenuadores de plomo en un equipo de irradiación utilizando dosimetría Fricke y el método de Monte Carlo

Marco Linares [a] mlinares@ipen.gob.pe, Enrique Rojas [b], Johnny Vargas [a], Mónica Vivanco [a]

[a] Instituto Peruano de Energía Nuclear. Direccion de Aplicaciones, Laboratorio de Irradiación. Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú
[b] Instituto Peruano de Energía Nuclear. Radioprotección y Dosimetría. Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

Resumen

Muchas de las aplicaciones de la tecnología de irradiación utilizan dosis relativamente bajas (<1 kGy). El Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN) en agosto del año 2003 recibió como parte de un proyecto con el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) un equipo de Irradiación Tipo I, con una actividad nominal de 24 000 Ci y una tasa de dosis en aire de 19,203 kGy/h. Esta alta dosis hacía difícil trabajar a dosis menores a 1 kGy. En rangos menores a 100 Gy era casi imposible. Para solucionar estos inconvenientes fue necesario hacer uso de blindajes que permitan atenuar la alta tasa de dosis en el orden del 90%, 70% y 50%. La calibración de la atenuación se realizó mediante el sistema dosimétrico químico Fricke y, posteriormente, se realizaron pruebas con el método de simulación de Monte Carlo.

1. Introducción

El Gammacell 220 es una unidad de irradiación de Co-60 diseñado para operar en un área controlada. La unidad consta de una fuente radiactiva en forma anular, un blindaje de plomo alrededor de la fuente y un cilindro de acceso capaz de moverse libremente en forma vertical hacia arriba ó abajo a lo largo de la línea central vertical de la fuente. La unidad permite irradiar muestras hasta de 6" de diámetro (15.2 cm) y 8.12" (20.6 cm) de alto con absoluta seguridad para el personal que lo opera. En la Tabla 1 se presenta las principales especificaciones técnicas del equipo.

Este equipo es usado para la irradiación de alimentos secos ó vegetales deshidratados en polvo; especias y condimentos; colorantes orgánicos; hierbas aromáticas; productos frescos o congelados. Igualmente, para la esterilización de productos médicos, farmacéuticos y cosméticos.

Mediante este equipo se puede realizar los estudios de pruebas de verificación tecnológica, proceso mediante el cual se somete a un producto a un análisis dosimétrico y a la administración de diferentes dosis de irradiación con la finalidad de encontrar la dosis óptima que permita obtener el objetivo requerido.

Para los estudios de irradiación de semillas, con fines de mejoramiento genético, así como estudios de alteraciones genéticas heredables en organismos superiores, fue necesario irradiarlas a dosis muy bajas, lo cual no se podía realizar en el equipo de irradiación Gammacell 220 Excel, debido a su alta tasa de radiación.

Tabla 1. Especificaciones técnicas del irradiador Gammacell.

ESPECIFICACIONES	***PROPIEDADES***
Fuente de radiación	Co-60
Cámara de irradiación	Altura : 152 mm Diámetro: 206 mm
Volumen de la cámara de irradiación	3.7 litros
Actividad de la fuente al 15-08-2003	23 984 Ci (887.4 TBq)
Tasa de dosis absorbida en el centro de la cámara al 08-08-2003	19,203 $kGy.h^{-1}$

El principal objetivo de estudio fue hallar experimentalmente la tasa de dosis en el centro de la cámara de irradiación con el uso de diferentes atenuadores (blindajes de plomo) que posibilitan diferentes porcentajes de reducción de la tasa de dosis. Asimismo, se realizó la prueba de simulación por el método de Monte Carlo (código MCNP5), para cada uno de los atenuadores.

2 Experimental

2.1 Atenuadores

Los atenuadores son accesorios de la cámara de irradiación, los cuales han sido fabricados por la MDS Nordion. El laboratorio cuenta con 03 atenuadores los cuales reducen la tasa de dosis en el isocentro de la cámara desde el 50%, 30% y 10% de lo normal (Figura.1).

El material de los atenuadores es de fundición de plomo (6% de antimonio), sus dimensiones externas son de una altura de 19,84 cm y diámetro externo de 15,08 cm y están fabricados en forma de fundas anulares divididas, los datos de los atenuadores se presentan en la tabla 2. Para facilitar el manejo, se cuenta con un sistema de apalancamiento, la cual se une a un segmento del atenuador que posee 02 orificios para su elevación. La Figura 2 muestra el detalle.

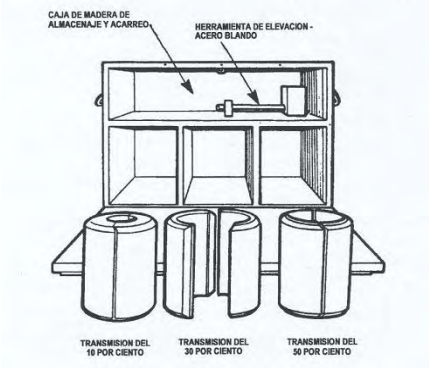


Figura 1. Conjunto de atenuadores.

Tabla 2. Especificaciones de los atenuadores.

% de transmisión	*Diámetros*		*% Factor de Atenuación*	*Peso kg*
	Pulg	cm		
10%	2.781	7.06	90%	31.75
30%	4.375	11.11	70%	19.1
50%	4.905	12.46	50%	16.3

Figura 2. Detalle de la posición del sistema de elevación de los atenuadores.

2.2 Dosimetría química en los atenuadores

Se preparó la solución dosimétrica Fricke bajo las especificaciones de la ASTM Standard E 1026-04, luego se colocó en ámpulas de vidrio a un volumen constante de 4 ml y se procedió a irradiar en grupos de 03 dosímetros en el centro de la cámara a diferentes tiempos. La prueba se realizó el 01-02-2006 y se obtuvo una tasa de dosis práctica de 13.7778 kGy/h con una variación de 2.4012% respecto al valor dado por el fabricante. Los datos experimentales se presentan en la Tabla 3. Los cambios de oxidación de la solución Fricke de sulfato ferroso amoniacal (Fe^{+2} a Fe^{+3}) se midieron en un Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 2. La validez de la solución se realizó comparándola con el valor dado por el fabricante, la variación debe ser menor de 3% al valor teórico.

Tabla 3. Prueba Experimental de Fricke en el aire (IPEN 01-03-2006).

Tiempo (s)	*Temp. Medición (ºC)*	*Dosis promedio corregido (kGy)*
15	29	0.0734
25	29	0.1101
35	29	0.1464
45	29	0.1853
55	29	0.2216

Y=a + bx

a=	0.01728337
b=	13.3778878
Sb=	0.085477172
Sa=	0.000896303
R2=	0.99987754

Tasa dosis Fricke = 13,37788Gy/h ± 0,2373
Tasa dosis Nordion = 12,40091 kGy/h
error (%) = 2.4012

La posición de los dosímetros Fricke para su irradiación en aire se muestra en la Figura 3.

Figura 3. Posición de dosímetros en el centro de la cámara de irradiación.

Una vez comprobada la reproducibilidad del sistema dosimétrico, se procedió a la irradiación de la solución dosimétrica con cada uno de los atenuadores, la Tabla 4 presenta los datos experimentales obtenidos a un tiempo constante de 90 segundos de irradiación, la temperatura de medición fue de 30ºC, los cambios de absorbancia del dosímetro Fricke fueron medidos en el espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 2 a una longitud de onda de 303 nm.

Las Figuras 4,5 y 6 presentan en forma gráfica la forma en que se colocaron los dosímetros con cada uno de los atenuadores.

Figura 4. Posición de Dosímetros con el atenuador de 50% transmisión.

Figura 5. Posición de Dosímetros con el atenuador de 30% transmisión.

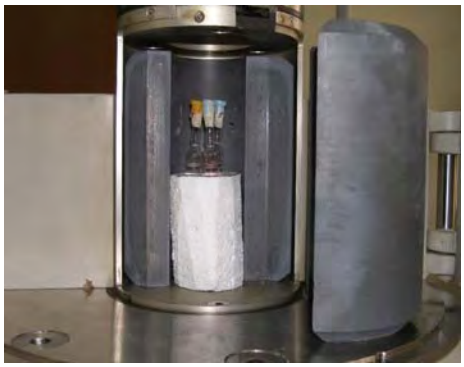


Figura 6. Posición de Dosímetros con el atenuador de 10% transmisión.

Utilizando el método de Monte Carlo (MCNP5) es posible obtener una geometría completa del irradiador y de los atenuadores. El cálculo se realiza simulando un detector puntual mediante el tally F5 (código que representa un detector puntual) el cual calcula el flujo de partículas liberadas por fotones en el punto de interés (para nuestro caso es el centro de la celda de irradiación), luego mediante factores se lleva a la magnitud de Tasa de Dosis (kGy/h). Se realiza la simulación para cada uno de los filtros y se determina el porcentaje de transmisión y mediante un análisis por diferencia se calcula el porcentaje de atenuación.

3 Resultados y Discusión

De acuerdo a los datos obtenidos se puede observar que las variación obtenidas experimentalmente (Tabla 4), la menor variación se encuentra en el blindaje de atenuación del 50% y la mayor en la del 70% con 0.4 y 13.5% respectivamente.

Tabla 4. Valor de la tasa de dosis con diferentes atenuadores (02-03-2006).

Tasa de Dosis (kGy/h)	*% Atenuación*		
	50.00%	70.00%	90.00%
Valor teórico	6.68895	4.01337	1.33779
Valor Práctico	6.71541	4.64141	1.47489
Variación	0,4%	13.5%	9.3%

La variación de los resultados se mantiene al compararlos con el porcentaje de atenuación dados por el fabricante (Tabla 5).

Tabla 5. Valores de Cálculo Experimentales y de la simulación Montecarlo (02-03-2006).

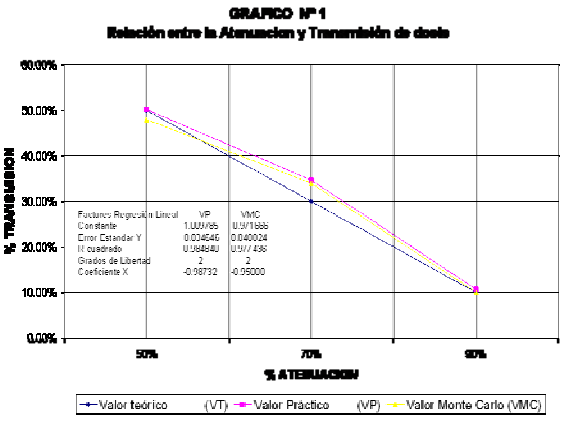
Valores de Cálculo	*% Atenuación*		
	50%	**70%**	**90%**
Valor teórico (VT)	50.00%	30.00%	10.00%
Valor Práctico (VP)	50.20%	34.69%	10.70%
Valor Monte Carlo (MCNP5)	52.00%	32.00%	10.00%
Valores Comparación	% VARIACIÓN		
Variación VT / VP	0.40%	15.65%	7.05%
Variación VT / VMC	4.00%	6.67%	0.00%

En la Tabla 6 se muestra los valores de simulación obtenidos por el método Montecarlo, en los cuales se tomo en cuenta el espesor de los blindajes así como el % de atenuación; la tasa de exposición (R/h) tiene una relación directa con la tasa de Dosis Absorbida por unidad de masa de cada uno de los atenuadores.

Tabla 6. Valores de Obtenidos por la Simulación Monte Carlo

Punto de medida	*X (R/h)*	*k(KGy/h)*	*Radio externo* (cm)	*Radio interno* (cm)	*Atenuación* MCNP (%)
9.815	1.51E+06	13.24	10.67	10.67	0
9.815	1.49E+05	1.30	7.54	3.53	90
9.815	5.10E+05	4.47	7.54	5.56	66
9.815	7.33E+05	6.42	7.54	6.23	52

Posteriormente, los datos obtenidos experimentalmente se graficaron y se pudo observar (Gráfico 1) que la linealidad que presentan ambos valores es muy similar. El valor de R^2 y el valor de la pendiente presentan similitud.



4 Conclusiones

- La solución dosimétrica hallada tiene un valor porcentaje de desviación menor al 3%, con relación al proporcionado por el fabricante, lo cual es recomendado por las normas internacionales.
- Los valores obtenidos según la dosimetría Fricke y la simulación Monte Carlo tienen mucha aproximación con los atenuadores de 50% y 90% con una variación entre el 0.4% para el valor práctico y 4% para la simulación Monte Carlo.
- Los valores de mayor variación de la atenuación comparada con los valores del fabricante se dan con el atenuador del 70% con una variación promedio entre el práctico y Monte Carlo de 14.64%. Lo cual indica que existe mucha discrepancia para su uso y por lo tanto, su empleo debe estar sujeta a ajustes necesarios especificados en los datos prácticos.
- Se demostró que el uso de atenuadores es de gran importancia cuando se trabajan con dosis menores de 0.1 kGy.
- El uso de los atenuadores es de mucha importancia para estudios en los cuales se evalúa los cambios que puedan ocurrir con la tasa de dosis o “Dose Rate”.

5 Referencias

[1] Fricke H, Hart E J. Chemical Dosimetry. Radiation Dosimetry Vol. 2. 2nd ed. Academic Press; 1966. p 167-239.

[2]ASTM Standard: E1026-04. Using the Fricke Reference Standard Dosimetry System.

[3] ASTM Standard: E1400-95ª Standard Practice for Characterization and Performance of a High-Dose Radiation Dosimetry Calibration Laboratory.

[4] Handbook of Gammacell 220.

[5] International Dose Assurance Service. Certificate Number: 03.043: Radiation Processing Dosimetry. IAEA (Apr 10, 2003).

[6] International Atomic Energy Agency. Calibration of Radiation Protection Monitoring Instruments. Safety Reports Series 16. Vienna: Austria; 2000.

[7] MCNP. General Monte Carlo N-Particle Transport Code. Ver 5.

Tecnología de irradiación para mejorar la calidad de los productos de agroexportación

Johnny Vargas jvargas@ipen.gob.pe, Mónica Vivanco, Marco Linares

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

Resumen

Se presentan los resultados de las investigaciones realizadas usando la tecnología de la irradiación para la descontaminación microbiana en diversos productos de agroexportación, con la finalidad de mejorar su calidad. Se han irradiado diferentes productos como uña de gato (corteza micropulverizada), páprika en polvo y harina de maca. Se ha determinado para la uña de gato una dosis de 9 kGy para reducir la población microbiana a <10 UFC/g. Para páprika en polvo y maca, una dosis de 7 y 8 kGy, respectivamente, mejora la calidad higiénica sin afectar las características físico-químicas y sensoriales de los productos.

Abstract

The results of the investigations carried out in diverse farm -exports products are presented, with the purpose to improve their quality, using the technology of the irradiation for the microbes decontamination. They have radiated different products as nail of cat's claw, (bark powder), paprika powder in and flour of maca. It has been determined for the cat's claw a dose of 9 kGy reduces the microbes population to <10 UFC/g. For paprika in powder and flour of maca, a dose of 7 and 8 kGy, respectively, improvement the sanitary quality without affecting the sensory and physical-chemical characteristics of the products.

1 Introducción

Actualmente, el mundo globalizado exige calidad e inocuidad en los alimentos, algo difícil de conseguir en algunos procesos de la industria alimentaria.

La calidad de nuestros productos de agroexportación pueden verse afectados por el medio ambiente, cultivo, métodos de recolección o cosecha, transporte y prácticas de almacenamiento, comprometiendo su inocuidad y calidad. Se han reportado productos contaminados que no cumplen con las especificaciones microbiológicas exigidas por los países importadores, principalmente porque no la omisión de las Buenas Prácticas Agrícolas y de Recolección (BPAR), las Buenas Prácticas de Manufactura (BPM) y el plan HACCP (ISO 22000). Por ejemplo, en productos procesados deshidratados se han encontrado poblaciones microbianas de aerobios mesófilos en el orden de 10^8 UFC/g siendo las especificaciones exigentes entre 10^3 y 10^2 UFC/g. La carga de hongos en especias puede llegar hasta 10^5-10^6 UFC/g [1].

Si el producto es procesado adecuadamente con la tecnología convencional, las poblaciones de microorganismos aerobios mesófilos y hongos pueden reducirse significativamente, pero siempre hay un riesgo de contaminación por microorganismos indicadores como los coliformes o microorganismos patógenos como la *Escherichia coli*, *Sthaphyfilococcus aureus, Salmonella sp,* debido al manipuleo y/o medioambiente, cuya presencia en los productos ocasionan su rechazado por el exigente mercado internacional.

Una de las ventajas o características de la irradiación de alimentos es su penetrabilidad. Pueden procesarse los productos en su empaque final en grandes volúmenes, garantizando su inocuidad.

La tecnología de irradiación es un proceso físico, generalmente utiliza una fuente de Cobalto 60, es un proceso en frío, no eleva la temperatura del producto, es de alta penetrabilidad y no deja residuos, vale decir, es inocuo.

En nuestro país se han realizado muchas investigaciones y servicios en diferentes

productos sobre descontaminación microbiana por radiación gamma en: plantas medicinales, colorantes naturales, especias, productos deshidratados como: maca, yacón (hoja micropulverizada, raíz micro-pulverizada y hojuelas), uña de gato (micropulverizada, liofilizada y extracto), sangre de grado, sen, diente de león, hercampuri, carmín, extracto de maíz morado, azafrán, achiote (bixina), cúrcuma, páprika, orégano, pimienta, camu-camu (pulpa congelada y extracto seco), etc.

1.1 Legislación Internacional

El Comité Mixto FAO/OIEA/OMS de Expertos sobre la Comestibilidad de los Alimentos Irradiados 1980, señala que "la irradiación de cualquier alimento con una dosis promedio de hasta 10 kGy no presenta riesgos toxicológicos, tampoco introduce problemas especiales desde el punto de vista nutricional y microbiológico"

1.2 Legislación Nacional

- Irradiación de Alimentos – Etiquetado 209.501 (2004).
- Código de Prácticas para el Tratamiento de los Alimentos por Irradiación NTP 209.502 (2005).

2 Experimental

Los productos fueron irradiados en un equipo Gammacell 220. Se hicieron análisis dosimétricos para cada producto y cálculos de los tiempos de exposición para administrar las diferentes dosis a ser estudiadas.

Para las dosimetría se utilizó el método ASTM E 1026 – 1995 "Practice for Using the Fricke Reference Standard Dosimetry System".

Los métodos empleados en los análisis físico-químicos fueron realizados de acuerdo a las Normas Técnicas Nacionales del ITINTEC.

Los métodos empleados para los análisis microbiológicos fueron desarrollados de acuerdo a la FDA, 6 Edition, 1984.

La evaluación sensorial se realizó mediante la prueba de comparación. Se puntuaron los resultados sobre una escala hedónica de 1 a 4 puntos, de malo a excelente. Intervinieron en el desarrollo de la prueba 7 panelistas**.**

3 Resultados y Discusión

3.1 Resultados de páprika en polvo

En la Tabla 1 se presenta una considerable reducción de la población microbiana de aerobios mesófilos (5 ciclos logarítmicos), cuando las muestras son irradiadas a 7 kGy, controlando la población de hongos, hifas y bacterias anaerobias. Es importante tener en cuenta la población microbiana inicial, no deberán presentar más de 100 000 mohos por g. [3].

Tabla 1. Análisis microbiológico de páprika en polvo.

Determinaciones	***Control***	***2 kGy***	***4 kGy***	***7 kGy***
Recuento de microorganismos aerobios Mesófilos (UFC/g)	$3,7x10^6$	$2,6x10^5$	$1,4x10^3$	2,5x10
Salmonella/Shigella (en 25 g)	ausente	ausente	ausente	ausente
Coliformes totales (NMP/g)	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
Escherichia coli (en 25g)	ausente	ausente	ausente	ausente
Recuento de Clostridium sulfito reductor (colonias/g)	10	<10	<10	<10
Recuento de hongos (UFC/g)	5,0x10	5,0x10	10	<10
Recuento de levaduras (UFC/g)	<10	<10	<10	<10
Recuento de hifas (met. howard) %	5,0	2,0	2,0	2,0
Recuento de bacterias anaerobias (UFC/g)	5,5x10	<10	<10	<10

En el análisis físico-químico (Tabla 2) la páprika en polvo se mantiene estable, a las diferentes dosis ensayadas. Un indicador de calidad en este producto es el color ASTA (American Spice Trade Association), en los resultados el nivel de color en la páprika irradiada, expresado en unidades ASTA, no presenta variación, algunas especificaciones consideran valores de 120-220 + unidades.

Tabla 2. Análisis físico-químico en páprika en polvo.

Determina-ciones	*Control*	*2 kGy*	*4 kGy*	*7 kGy*
Humedad %	15.59	15.69	15.99	15.99
Cenizas Totales (%)	5.87	5.76	5.82	5.99
Cenizas Insolubles en HCL (%)	0.35	0.37	0.36	0.36
Extracto Etereo Eotal	13.94	13.7	14.3	13.76
Almidón (%)	NO DETECTABLE			
Fibra Cruda (%)	20.06	20.21	20.15	20.12
Indice de Yodo	97	92	91	94
Color Asta	141	145	142	137

3.2 Resultados de análisis harina de maca

En la Tabla 3 se presenta la reducción de la carga microbiana en harina de maca a una dosis de 8 kGy. El recuento de microorganismos aerobios mesófilos, mohos y levaduras se reducen en 4 y 3 ciclos logarítmicos, respectivamente, demostrando la eficacia del proceso (Figuras 1 y 2).

Tabla 3. Análisis microbiológico en harina de maca.

Análisis Microbiológico	*Control*	*8 kGy*
Recuento de microorganismos aerobios mesófilos (UFC/g)	$2{,}5 \times 10^6$	5×10^2
Recuento de Mohos y Levaduras (UFC/g)	$6{,}0 \times 10^3$	<10

Tabla 4. Análisis sensorial en shake de maca.

Análisis Sensorial	*Control*	*5 kGy*	*8 kGy*	*12 kGy*
Olor	2	3	3	2
Sabor	2	3	3	3
Calificativo	Regular	Bueno	Bueno	Bueno

Figura 1. Muestras de harina de maca para análisis microbiológico.

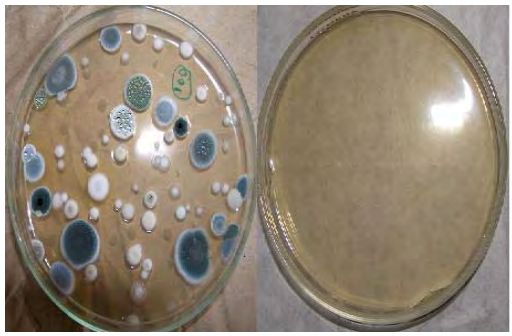


Figura 2. Resultados de recuento de mohos y levaduras en harina de maca control y 8 kGy.

La evaluación sensorial (Tabla 4) se realizó mediante la prueba de comparación, que permite encontrar diferencias entre dos ó más muestras, cuando son presentadas a un panel que no es necesariamente entrenado. Las muestras se valoran de acuerdo a una escala de calidad que va de excelente a malo. Para obtener una medición cuantitativa se puntuaron los resultados sobre una escala hedónica de 1 a 4 puntos donde:

Excelente – 4 puntos
Bueno – 3 puntos
Regular – 2 puntos
Malo – 1 puntos

Los resultados de análisis sensorial presentado para el producto shake de maca indican una buena estabilidad, siendo las muestras irradiadas, las de mayor aceptación.

3.3 Resultados de análisis en uña de gato corteza micropulverizada

En la tabla 5 se aprecia que una dosis de 9 kGy disminuye significativamente ó definitivamente la numeración de microorganismos aerobios mesófilos eliminándolos, resultados similares también se pueden apreciar en mohos, levaduras y microorganismos patógenos.

Tabla 5. Análisis microbiológico en uña de gato corteza micropulverizada.

Determinaciones	***Control***	***9 kGy***
Recuento de microorganismos aerobios mesófilos (UFC/g)	25×10^4	<10
Recuento de mohos (UFC/g)	4×10^3	<10
Recuento de levaduras (UFC/g)	4×10^3	<10
Detección de E. coli	presente	ausente
Detección de Pseudomonas y levaduras	presente	ausente
Detección de Salmonella Shigella	ausente	ausente
Detección de S. aureus	ausente	ausente

4 Conclusiones

- En páprika en polvo dosis de 7 kGy reduce significativamente la población microbiana sin afectar sus propiedades físico-químicas.

- En harina de maca dosis de 8 kGy reduce en 4 y 3 ciclos logarítmicos la población microbiana de aerobios mesófilos (UFC/g), mohos y levaduras (UFC/g) respectivamente.

- En shake de maca dosis de 8 kGy no altera las características sensoriales del producto, mejorando sus atributos.

- Se determinó que una dosis óptima de 9 kGy, en uña de gato corteza micropulverizada, reduce la población microbiana de aerobios mesófilos, mohos, levaduras y elimina microorganismos patógenos.

- La radiación gamma garantiza la inocuidad de los productos tratados.

5 Bibliografía

[1] Farkas J. Tratamiento de las Especias. En: Organismo Internacional de Energía Atómica. La Irradiación de Alimentos en Latinoamérica IAEA TECDOC 331, Lima: Perú; 1983.

[2] FAO/OIEA/OMS. Documento GCIIA N° 5 Código de las Buenas Prácticas de Irradiación para el Control de Patógenos y otra Microflora en Especias, Hierbas y otros Sazonadores Vegetales. Viena: Austria; 1991.

Pruebas de control de calidad para cápsulas selladas de Iridio-192 con clasificación 63515, según las normas ISO-2919 / 9978 y su implementación en la Planta de Producción de Radioisótopos

María Benites [a] mbenites@ipen.gob.pe, Jesús Miranda [a], Luis Cavero [a], Luis Huatay [a], Ángel Revilla [b], Arturo Portilla [a], Manuel Otero [a], Manuel Castro [a]

[a] Planta de Producción de Radioisótopos, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

[b] Reactor Nuclear RP-10, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

Resumen

En los laboratorios de la Planta de Producción de Radioisótopos (PPR) del Centro Nuclear RACSO, se producen fuentes radiactivas selladas de Iridio-192 para uso industrial. En su producción, se emplean tres tipos de porta fuentes integradas flexibles (IR-1) denominadas: IPEN I, IPEN II e IPEN III. Estas fuentes, al igual que las cápsulas de los porta fuentes radiactivas selladas terminadas, antes de ser empleadas, son sometidos a rigurosos controles de calidad según normas internacionales como las ISO 2919 (Radiation Protection – Sealed Radioactive Sources – General Requirements and Classification) e ISO 9978 (Radiation Protection Sealed Radioactive Sources – Leakage Test Methods). En el presente trabajo, se presentan los gráficos y resultados obtenidos, dando evidencia que las cápsulas selladas empleadas en la PPR, con clasificación 63515 para uso con Iridio-192, cumplen las normas anteriormente mencionadas.

1 Introducción

El uso de fuentes radiactivas selladas ha creado la necesidad del empleo de normas internacionales, que sirven como guía tanto a los usuarios y fabricantes, como a la autoridad de aplicación. A través de los años, estas normas han ido sufriendo modificaciones, pero en todas ellas lo primero en considerarse ha sido la seguridad. Sobre el particular, se han elaborado una serie de normas internacionales, de las cuales citaremos algunas:

- ISO/TR 4826:1979. Sealed Radioactive Sources. Leak Test Methods.
- ISO 9978:1992. Radiation Protection – Sealed Radioactive Sources – Leakage Test Methods.
- ISO 2919:1999. Radiation Protection – Sealed Radioactive Sources – General Requirements and Classification.

En el Perú, la autoridad que se encarga de la regulación, fiscalización de la manipulación y comercialización de material radioactivo es la Oficina Técnica de Autoridad Nacional (OTAN). Esta instancia de control, exige a la Planta de Producción de Radioisótopos (PPR) levantar algunas No Conformidades, para que se pueda obtener la licencia de producción de las fuentes de Ir-192, para uso industrial. Esta situación nos conlleva a la necesidad de realizar el presente trabajo.

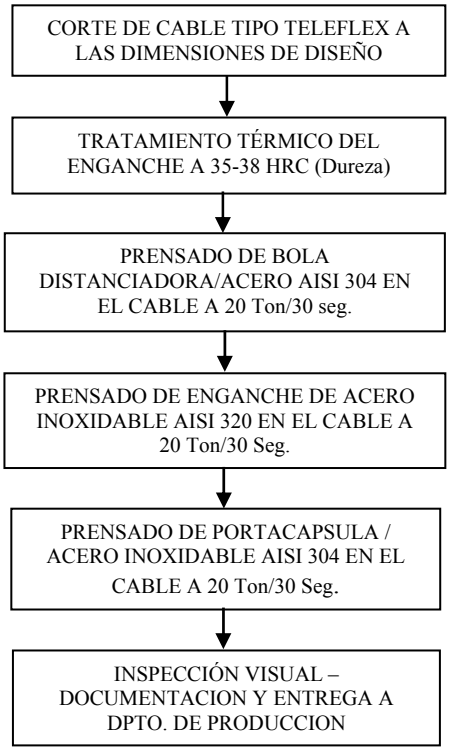
2 Experimental

2.1 Procedimiento de fabricación de portafuentes y cápsulas para Ir-192

Los portafuentes integrados flexibles (IR-1) y cápsulas son fabricados en los talleres de la PPR, las dimensiones del cable, distancias de la bola de traba y el enganche dependen de los tipos de portafuentes que se fabrican. Se dispone de los tipos IPEN-I, IPEN-II e IPEN-III (Figura 1).

Figura 1. Portafuentes para discos de Ir-192.

El proceso cumple la secuencia de fabricación según el diagrama:



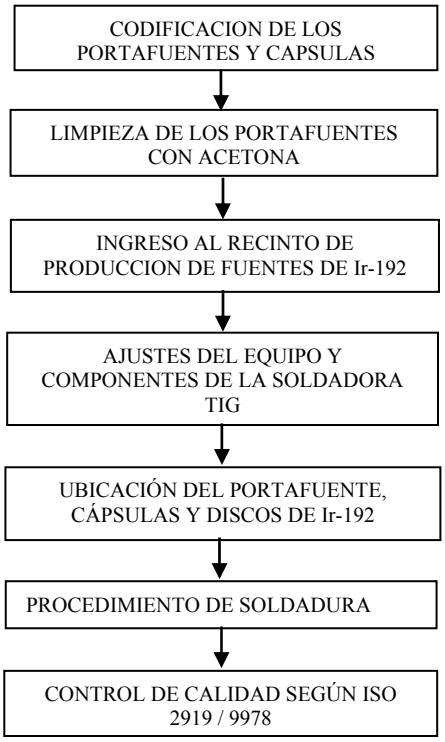
2.2 Soldadura de las cápsulas en el portafuente

Para el presente trabajo se ha realizado la soldadura de nueve portafuentes y sus cápsulas, siguiendo los procedimientos de soldadura para los portafuentes de Ir-192. Su codificación se reporta en la Tabla 1.

Tabla 1. Codificación de los portafuentes y cápsulas.

PORTAFUENTE	*CAPSULAS*		
IPEN I	IR-1	IR-2	IR-3
IPEN II	IR-1	IR-2	IR-3
IPEN III	IR-1	IR-2	IR-3

El proceso de soldadura se realizó dentro del recinto de producción de fuentes de Ir-192, empleando soldaduras TIG, a 7 amp. de corriente, 10 voltios de tensión de trabajo y a un flujo de 10 lt/min. de gas Argón según el diagrama:



2.3 Procedimiento de control de calidad según ISO 2919 / 9978

Para los trabajos de las pruebas específicas de las cápsulas de los tres prototipos, (IPEN I, II y III) exigidas según las normas ISO 2919:1999 e ISO 9978:1992, fue necesario implementar una infraestructura especial dotada de equipos e instrumentos que garantizaran la idoneidad y certeza de los ensayos. Las pruebas se realizaron simulando un proceso normal de recarga de irradiadores, en el recinto de Producción No. 1 de Ir-192; pero sin utilizar discos irradiados de Iridio-192. Así mismo, antes y después de cada prueba mecánica, se les hizo el control de inspección visual a cada uno de los portafuentes.

2.3.1 Inspección visual

En el procedimiento de soldadura dentro del recinto de producción de fuentes de Ir-192, la inspección se realiza con la ayuda de un lente de aumento marca LUXO de 1.85X de magnificación.

Figura 2. Inspección visual de la soldadura dentro del recinto de producción.

La inspección antes y después de cada prueba mecánica de los portafuentes, se realiza con un estereoscopio Wesco de 10X y 20X, acoplado a una cámara digital Canon™ A95 con programa ZoomBrowser EX 4.6.1, con disparo remoto acoplada a una PC.

Figura 3. Inspección visual con estereoscopio y toma de imágenes de los porta fuentes.

3. Ensayos aplicados según norma ISO 2919

3.1 Ensayo de Temperatura: Clasificación 6

Los porta fuentes soldados en una mufla NEYTECH son sometidos por una hora a 800°C, inmediatamente son sumergidos en un recipiente cilíndrico que contiene agua a 20°C. Posteriormente, son sumergidos en un frasco Dewar que contiene nitrógeno líquido por 20 minutos (llevado a -40° C con acetona). Se retira el porta fuente y nuevamente son sumergidos en agua a 20°C.

Figura 4. Ensayos a alta y baja temperatura.

Finalmente, se evalúa visualmente cada uno de los porta fuentes, con un Estereoscopio Wesco con aumento 10X y 20X., se toma y graban las respectivas imágenes.

3.2 Ensayo de estanqueidad: Clasificación 3

Se habilita el ramal 2 del sistema mecánico para ensayos de vacío y alta presión (Figura 5).

Se enciende el sistema regulador de vacío Edwards que se encuentra conectado a un sensor tipo Pirani. Se regula el vacío a 105 kPa.

El porta fuente (el cual es previamente limpiado con acetona y pesado en una micro balanza analítica Mettler de capacidad de medición de 1 µg. a 62 gr.) se coloca en la cámara cilíndrica de acero inoxidable AISI 304 y se somete a 0,03 mbarn por dos períodos de 5 minutos cada uno (se vuelve a presión atmosférica entre períodos).

Se retira el porta fuente de la cámara, se limpia con papel absorbente y se lleva a pesar en la balanza analítica.

Luego se efectúa la inspección visual en el estereoscopio y se toma las respectivas imágenes.

Figura 5. Sistema mecánico para alto vacío (Ramal 2).

3.3 Ensayo de impacto : Clasificación 5

Se coloca el martillo (pieza de bronce de 38 mm Ø y 524 mm de altura con punta de acero AISI 420 templado, con 25.4 mm Ø y 12.5 mm de longitud libre. El puntero tiene una dureza 50 HRC; peso total 5,1 kg) a un metro de altura, medida entre el tope de la fuente ubicada sobre el yunque y base del martillo (base compuesta de 2 piezas rectangulares de acero al carbono de 290mm x 220mm x 85 mm, de 70 kg y apoyada en otra base de 380mm x 280mm x 35mm, de 30 kg).

La posición de la fuente es tal, que el impacto ocurre en la zona más vulnerable de la cápsula.

Se deja caer el martillo sobre la cápsula del porta fuente, se retira y limpia para su inspección en el estereoscopio.

Se pesa y somete a prueba de estanqueidad a alta presión.

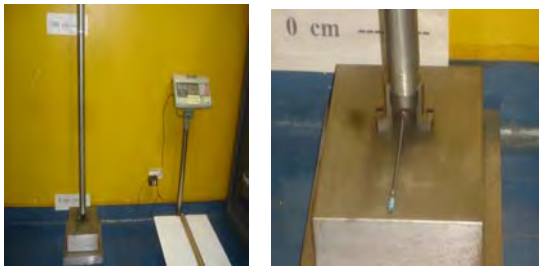


Figura 6. Sistema para ensayo de impacto y martillo sobre la cápsula del porta fuente.

3.4 Ensayo de Punzado: Clasificación 5

Se posiciona el martillo cilíndrico (pieza de bronce de 38 mm Ø y 33 mm de altura con punta de acero fijo AISI 420, templado, con 3 mm Ø y 6 mm de altura. El puntero tiene una dureza 50 HRC; peso total 316.7 gr) a 1 m de altura.

La base es la misma utilizada en el ensayo de impacto así como el tubo de acero inoxidable AISI 304 de 39.5 mm $Ø_i$ y 1270 mm de altura.

Se deja caer el martillo de tal modo que la punta impacte sobre la fuente soldada. Se retira y limpia para su inspección en el estereoscopio luego se pesa y somete a la prueba de estanqueidad a alta presión.

Figura 7. Martillo de impacto para el punzado e impacto sobre la cápsula.

4 Ensayos aplicados según norma ISO 9978/92

Se realiza en ensayo de presión externa empleando agua bi-destilada y el ramal 1 del sistema mecánico para ensayos de vacío y alta presión.

Figura 8. Manómetro de salida de gas de helio y Ramal 1 para ensayo de presión externa.

El sistema está compuesto por un cilindro de gas de Helio con reguladores de presión, manómetro digitales (0 a 3500 kPa), sistemas de presurización con válvulas Detroit, cámara cilíndrica de acero inoxidable AISI 304 de 10.5 mm de $Ø_i$ y 10.5 mm de longitud.

Las cápsulas y porta fuentes sometidos a las pruebas de temperatura, estanqueidad, impacto y punzado son limpiadas con acetona, secadas con papel o corriente de aire y pesadas en una microbalanza.

Se coloca el portafuente en la cámara cilíndrica de acero y se añade 15 ml de agua bidestilada.

Se sella la cámara y se somete a una presión de 120 PSI por 2 períodos de 5 minutos.

Se despresuriza el sistema, se retira el portafuente, se seca y se vuelve a pesar en la microbalanza. La ganancia de masa debe ser menor de 50 µg. Se toma las vistas en el estereoscopio.

Figura 9. Manipulación y pesado del porta fuente después del ensayo.

5 Resultados y Discusión

Los resultados de la inspección visual de la soldadura, unión porta fuente-cápsula se representa en la Figura 10.

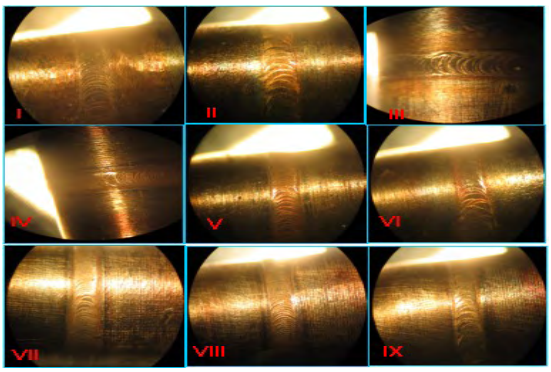


Figura 10. Porta fuentes soldados en el recinto de producción de portafuentes de Ir-192.

Se observa que no existe ningún tipo falla en la unión soldada ya sea de rajaduras o grietas. La inspección visual después de los ensayos de alta y baja temperatura se representa en la Figura 11.

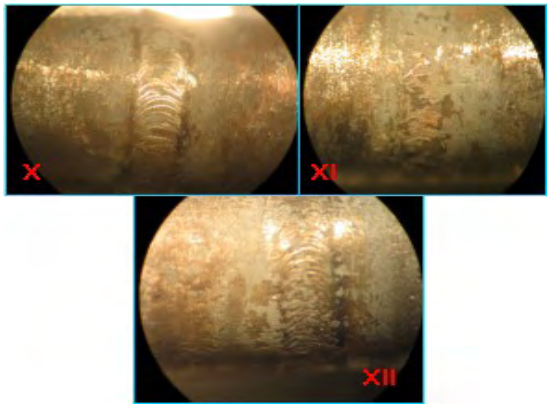


Figura 11. Unión soldada portafuenmte-cápsula después de ensayos de temperatura.

Los ensayos de estanqueidad después del ensayo de temperatura, impacto y punzado demuestran que existen ganancias de peso en promedio alrededor de 20 µgr.

Tabla 2. Tabla de resultados de los ensayos de estanqueidad.

PORTA-FUENTE	ESTANQUEIDAD (mgr) DESPUES DE ENSAYO DE		
	TEMPERAT.	PUNZADO	IMPACTO
1	0.02	0.01	0.05
2	0.02	0.00	0.02
3	0.03	0.02	0.02

Los resultados del ensayo de impacto en la unión soldada (zona de impacto y zona posterior) son representados en la Figura 12.

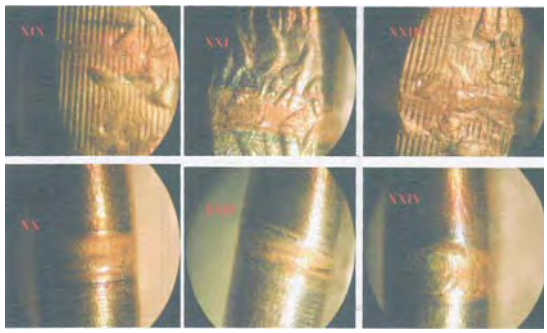


Figura 12. Ensayo de Impacto en la soldadura de los portafuentes

Los resultados del ensayo de punzado en la unión soldada (zona de impacto y zona posterior) se representa en la Figura 13.

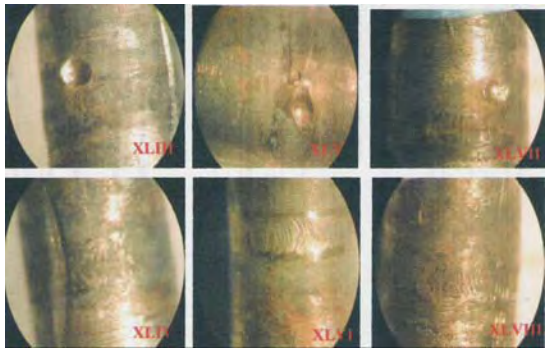


Figura 13. Ensayo de Punzado en la soldadura de los porta fuentes.

Los resultados del ensayo de punzado después de la de impacto en la unión soldada (zona de impacto y zona posterior) se representa en la Figura 14.

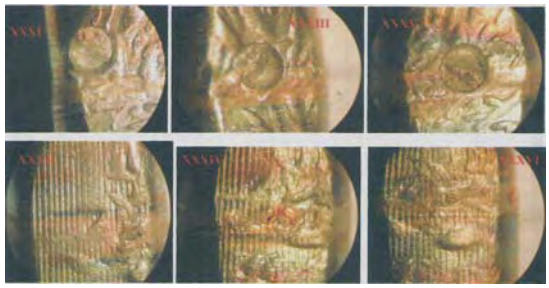


Figura 14. Ensayo de Impacto y punzado en la soldadura de los portafuentes.

6 Conclusiones

- Los ensayos se han realizado en frío; es decir, sin carga de material radiactivo. Luego de la inspección visual (Figura 10) se concluye que las soldaduras de las fuentes realizada por soldadura TIG (por fusión, sin material de aporte) para los portafuentes IPEN I, IPEN II e IPEN III con código IR-1,

IR-2 e IR-3 no presentan ningún tipo de rotura o rajadura.

- Los ensayos de temperatura demuestran que las fuentes soldadas para Iridio-192 soportan el cambio brusco de temperatura de 800°C a 20°C y de -40°C a 20°C. En todas las pruebas se observa que las fuentes no presentan rotura, quebradura o rajadura a nivel del área de soldadura. Esto se corrobora visualmente (Figura 11), así como también en los ensayos de estanqueidad en vacío y presión externa-alta presión (Tabla 2).

- Durante el ensayo de impacto se ha demostrado que las fuentes han superado la carga de 5.1 kg desde una altura de 1 metro (según norma ISO 2919) no observándose ningún tipo de rajadura o rotura (Figura 12), comprobándose este resultado en los ensayos de estanqueidad y de presión externa (Tabla 2) al no haber incremento de peso por efecto de ingreso de agua luego de estos ensayos (si hubiese algún tipo de rajadura este sería mayor a 1 mg). El aumento de peso no es mayor a 50 μgr (según norma ISO 9978).

- El ensayo de punzado demuestra que las fuentes sometidas a una carga de 310 gr con terminal en punta rígida y desde un metro de altura posterior al ensayo de impacto al que fueron sometidas previamente no perforan la soldadura (Figura 13), ni sufren ningún tipo de rotura o rajadura. Estos resultados se han comprobado posteriormente con los ensayos de estanqueidad y presión externa (Tabla 2).

- Se ha demostrado que las fuentes soldadas para Iridio-192 de los tipos IPEN I, IPEN II e IPEN III han soportado todos los ensayos destructivos aplicados: temperatura, punzado, impacto y estanqueidad (baja y alta presión: -31.2 in Hg y 120 psi respectivamente).

Por lo tanto, según los resultados obtenidos en todas los ensayos realizados, las cápsulas selladas empleadas en la PPR, de los portafuentes IPEN I, IPEN II e IPEN III con clasificación 63515, para uso con Iridio -192, cumplen las normas ISO 2919 e ISO 9978, demostrándose que la Planta se encuentra en condiciones de producir estos componentes.

La clasificación 63515 para nuestros porta fuentes es obtenido de la Tabla 2. Classification of sealed source performance (5 digits) de la norma ISO 2919:1999(E) p. 5.

7 Referencias

[1] NORMA IRAM 3671: 1992.CNA 6665. Seguridad Radiológica. Fuentes Radiactivas Selladas. Prescripciones Generales. Buenos Aires: Argentina; 1992.

[2] NORMA IRAM 3673: 1993.CNA 6665. Seguridad Radiológica. Fuentes Radiactivas Selladas. Requisitos y Métodos de Ensayo de Pérdidas. Buenos Aires: Argentina; 1993.

[3] NORMA IRAM 3640: 1994. ISO 2910: 1980. CNA 6665. Seguridad Radiológica. Fuentes Radiactivas Selladas. Clasificación. Buenos Aires: Argentina; 1994.

[4] DRAFT TECHNICAL REPORT 4826. (ISO 9978) Institute of Nuclear Research. Poland, 1975.

[5] ISO 2919. Radiation protection-Sealed radioactive sources-General requirements and classification. 2nd edition 1999-02-15.

[6] ISO 3999 (2000) – Radiation Protection apparatus for Industrial gamma Radiography in Transition to the 3rd Millennium. Camile Laduron & et al. MDS Nordion Industrial Radiography. Canadá. 2000

[7] NORMA Oficial Mexicana NOM – 002-NUCL-2004. Pruebas de fuga y hermeticidad de fuentes selladas. México; 2004.

[8] Condori J. Programa de garantía de calidad para la producción de fuentes selladas de Iridio-192. En: Instituto Peruano de Energía Nuclear. Reporte Interno. Lima: Perú; 1999.

V. Aplicaciones en Medicina y Biología

Contaminación por orina radiactiva en gammagrafías óseas

Patricia Gutiérrez [a], Enrique Franco [b], Arlene García [a], Guillermo Salvatierra [a], Rosanna Morales [a], Roque Cano [a]

[a] Centro de Medicina Nuclear. Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN), Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú – Instituto Nacional de Enfermedades Neoplásicas (INEN), Av. Angámos Este 2520 - Surquillo Lima-Perú
[b] Residente del Instituto Nacional de Enfermedades Neoplásicas (INEN), Av. Angámos Este 2520 - Surquillo Lima, Perú

Resumen

El objetivo del estudio fue determinar zonas posibles de contaminación por orina radiactiva en gammagrafías óseas, teniendo en cuenta que el radiofármaco se elimina por esa vía, además de fijarse a estructuras óseas. Se revisó 2169 gammagrafías óseas realizadas en el período comprendido entre Enero y Diciembre del 2005. Se inyectó por vía endovenosa 740 MBq de Metilendifosfonato (AMD) Tc99m, con ingesta de líquidos durante la espera de dos a tres horas y sin retener orina. Después de dicho tiempo se adquirió las imágenes según protocolo en una cámara gamma GE y equipo SPECT Siemens. Se concluye que la zona de mayor contaminación por orina radiactiva fue el entorno al meato urinario y que se deben tener en cuenta como zonas de posible contaminación las partes blandas alrededor de la pelvis, para evitar errores en la interpretación en el estudio gammagráfico.

PALABRAS CLAVE: Contaminación, orina, Tc99m.

Abstract

The main objective was to determine possible contamination zones due to radioactive urine in bone scans, since this radiopharmaceutical is eliminated through this route. 2169 scans performed from January to December 2005 were evaluated. Studies were done injecting 740 MBq of Tc 99m methilendiphosphonate, taking liquids in a two to three hour period, without retaining urine. After this interval, images were acquired using a predetermined protocol, using a GE gamma camera and SPECT Siemens equipment. The zone with more frequent contamination was the urinary meatus. Soft tissues surrounding pelvic structures should be interpreted as possible contaminated with urine, in order to avoid errors in the bone scan report

1 Introducción

La gammagrafía ósea es uno de los procedimientos más comunes en la práctica médica en un servicio de Medicina Nuclear. La principal indicación de la gammagrafía ósea continúa siendo la búsqueda de metástasis óseas. Una de sus características mas importantes es la alta sensibilidad para la detección de metástasis osteoblásticas, con relación a la radiología convencional ya que esta última requiere de 30 a 50% de pérdida de calcio para ser positiva.

La gammagrafia ósea no requiere más de un 5% de pérdida de calcio, lo cual permite un adelanto en la detección de metástasis en un promedio de 4 a 6 meses con relación a la radiología, con un rango de 2 a 12 meses [1].

Esta característica permite que la gammagrafia ósea, sea hasta un 95% más sensible que la radiología convencional para este tipo de lesiones. La gammagrafia ósea permite además la detección de metástasis en paciente con cáncer de origen desconocido, en los que este estudio puede permitir que se localice el mejor sitio para realizar una

biopsia. También se puede determinar las zonas más comprometidas para el caso de una eventual radioterapia y, por último, se puede definir las áreas donde potencialmente podrían ocurrir fracturas patológicas, especialmente en el cuello femoral o la columna vertebral.

Entre los diferentes tipos de cáncer, aquellos que presentan con mayor frecuencia metástasis en estructuras óseas en personas adultas son el cáncer de próstata y el de mama, seguidos a continuación por el cáncer de pulmón, riñón y de tiroides.

El predominio de la localización de las metástasis óseas es en el esqueleto axial (>85%) y con menor frecuencia en extremidades.

Existen tres tipos de moléculas que pueden marcarse con tecnecio 99m para localizar estructuras óseas: los fosfatos condensados (pirofosfato y polifosfato), imidodifosfonatos y difosfonatos, siendo estos últimos los de aplicación mas extendida en la actualidad en patología osteoarticular [1].

La ventaja de los difosfonatos consiste en que no son susceptibles de hidrólisis enzimática in vivo por pirofosfatasas, por tener excreción renal (10% a las 3 horas, en comparación con el 68 al 84% de los polifosfatos) y unirse de forma casi despreciable a los hematíes circulantes, en comparación con los pirofosfatos.

La captación de estos agentes por el tejido óseo tiene lugar fundamentalmente debido a quimio-absorción, en menor parte por unión al colágeno inmaduro de la matriz orgánica y en muy pequeña proporción por unión a otras proteínas de esa matriz, tales como enzimas y receptores enzimáticos [2].

Como ya se ha mencionado la excreción de este radiotrazador es por vía renal, existiendo una gran probabilidad de contaminación de zonas cercanas al lugar de eliminación de la orina [3]. Es por ello que la contaminación por orina radiactiva, es una ocurrencia diaria en cualquier Departamento de Medicina Nuclear. La contaminación es una ocurrencia indeseada para el Tecnólogo Nuclear ya que implica la limpieza así como las interrupciones en su trabajo, además de verificar que no existan otras áreas posiblemente contaminadas. Por ello es importante reconocer los patrones de contaminación urinaria, para evitar anormalidades falso-positivas [2]. En este trabajo se presenta una evaluación de las zonas posibles de contaminación por orina radiactiva en gammagrafías óseas, teniendo en cuenta que el radiofármaco se elimina por esa vía.

2 Material y Métodos

Se hizo una revisión de 2169 gammagrafías óseas realizadas de enero a diciembre del 2005, en el Centro de Medicina Nuclear IPEN-INEN. A los pacientes se les realizó el estudio de gammagrafía ósea según protocolo, iniciándolo con la inyección intravenosa de 740 MBq de Metilendifosfonato (AMD) marcado con Tc99m, con posterior ingesta de líquidos durante la espera de dos a tres horas y sin retener la orina.

Después de dicho tiempo se adquirió las imágenes del esqueleto óseo en anterior y posterior en algunas de las dos cámaras disponibles: cámara gamma GE y equipo SPECT Siemens, con imágenes planares, de cuerpo entero.

3 Resultados

De las 2169 estudios revisados se encontró 154 casos en los que había contaminación por orina radioactiva en la gammagrafía ósea. De estos casos la edad promedio fue de 58.03 años (rango: 7 meses a 90 años). La distribución según sexo fue de 90 pacientes varones y 64 mujeres. El diagnostico mas frecuente fue el de cáncer de mama (61 casos), seguido del cáncer de próstata (53 casos) y luego cáncer de pulmón (11 casos) (ver tabla no. 1).

Tabla 1. Contaminación por orina en gammagrafías óseas. Tipos de neoplasias estudiadas.

Diagnóstico	*Número de Pacientes*
Cáncer de mama	61
Cáncer de próstata	53
Cáncer de pulmón	11
Cáncer de Cuello Uterino	3
Renal	5
Leucemia	3
Otras neoplasias	15

La contaminación se encontró en la zona corporal en 122 casos y fuera de ella, en 34, distribuidos de la siguiente manera: meato urinario, en 110 casos, sonda foley, 18 casos; partes blandas alrededor de la pelvis y muslo, 5 casos cada uno; tórax, 2 casos. Además se encontró contaminación en lugares inusuales como bolsas escrotales**,** el uso de preservativos como colector de orina y pañales (ver tabla 2).

Tabla 2. Motivos y zonas de contaminación.

Zona de Contaminación	*Número*
Meato urinario	110
Sonda foley	18
Partes Blandas pélvicas	5
Muslo	5
Tórax	2
Preservativo	6
Bolsas escrotales	7
Pañal	3

Figura 1. Contaminación en el meato urinario en una paciente mujer.

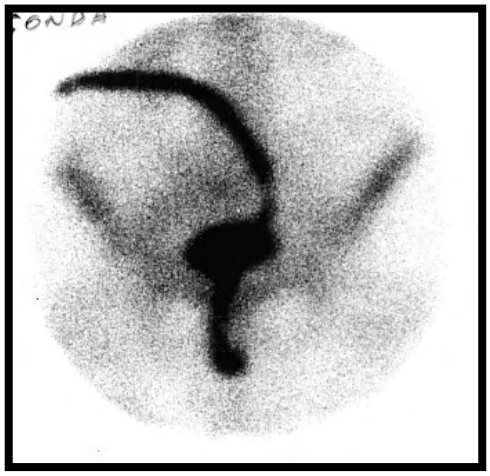


Figura 2. Contaminación por presencia de orina en sonda vesical

Figura 3. Contaminación por pañal.

4 Discusión

Existen diversas causas que condicionan contaminación debidas a que la vía de eliminación renal es parte de la fisiología del radiofármaco en las gammagrafías óseas. Estas han sido descritas en algunos trabajos de la literatura [1-2]. Este hecho debe tenerse en cuenta para poder realizar una evaluación más adecuada del estudio y evitar falsos positivos [3-5]. Por ello es importante identificar las zonas de contaminación y no confundirlas con anormalidades [3]. En algunos casos hará falta eliminar la zona de contaminación, de ser posible o citar al paciente para un control posterior, a las 24 horas, para realizar imágenes adicionales que permitan evaluar sin interferencias las estructuras óseas. Siendo la contaminación un suceso frecuente en los servicios de Medicina Nuclear, sería conveniente clasificarlos de acuerdo al tipo de radiofármaco utilizado.

5 Conclusiones

7.1% de las gammagrafías óseas presentaron áreas de contaminación por orina radiactiva.

La zona más frecuente de contaminación con orina radioactiva fue el entorno del meato urinario.

Se debe tener en cuenta como zonas de posible contaminación las partes blandas alrededor de la pelvis así como imágenes inusuales, para evitar errores en la interpretación de la gammagrafía ósea.

6 Referencias

[1] Weiner GM, Jenicke L, Muller V, Bohuslavizki K. Artifacts and non-osseous uptake in bone scintigraphy. Imaging reports of 20 cases. Radiol Oncol 2001;35(3): 185-191.

[2] Muller V, Steinhagen J, de Wit M, Jenicke L, Bohuslavizki KH. Bone scintigraphy in clinical routine. Radiol Oncol 2001;35: 21-30.

[3] Darcy L Kasner; and Michael E. Spieth, MD. The Day of Contamination. J Nucl Med Technol 2003; 31:21-24.

[4] Adams KJ, Shuler SE, Witherspoon LR, Neely HR. A retrospective analysis of renal abnormalities detected on bone scans. Clin Nucl Med. 1980; 5:1-7.

[5] Kaye J, Hayward M. Soft tissue uptake on 99m Tc methylene diphosphonate bone scan imaging: Pictorial review. Australasian Radiology 2002; 46: 13-21

Evaluación y estudio de estabilidad del MAATEC*

Ingrid Petzoldt ipetzoldt@ipen.gob.pe, Anita Robles, Manuel Otero, José Caballero, Guilmer Agurto, Roberto Koga, María Benites, Mario Morote

[a] Planta de Producción de Radioisótopos, Instituto Peruano de Energía Nuclear –IPEN Lima 41, Perú

Resumen

Se realizó una evaluación para la formulación desarrollada del agente para radiodiagnóstico Macroagregado de Albúmina Humana (ARD), liofilizado MAATEC*(MAA), para ser marcado con Tc-99m de acuerdo a las normas vigentes exigidas por la USP y el Manual de Control de Calidad de Radioisótopos y Radiofármacos (MCCRR). Asimismo, se realizó el estudio de estabilidad, tanto del agente para radiodiagnóstico, como del radiofármaco ^{99m}Tc-MAA, complementándolo con pruebas clínicas.

La parte experimental consistió en preparar 6 lotes experimentales de acuerdo al procedimiento desarrollado [1] y según las normas de las Buenas Prácticas de Manufactura (BPM). Los mismos que fueron almacenados entre 2 a 8 ºC. Los parámetros de evaluación fueron: % de humedad, tamaño y cantidad de partículas, concentración de proteínas, esterilidad y endotoxinas bacterianas. Posteriormente, cada vial, conteniendo el MAA liofilizado fue marcado con ^{99m}Tc formándose el complejo ^{99m}Tc-MAA, al que se evaluó el pH, la pureza radioquímica (PRQ) por método cromatográfico, las impurezas radioquímicas (IRQ) por sedimentación y distribución biológica (DB) en ratones sanos. Para el estudio de estabilidad a tiempo real, fueron seleccionados 3 lotes pilotos, que tenían un tiempo de post producción de 2 a 3 años, se evaluó la estabilidad post producción y post marcación. Además, se han realizado estudios pre-clínicos en voluntarios sanos.

Los resultados obtenidos en los 6 lotes experimentales, para el MAATEC* (MAA) fueron los siguientes: Humedad 2,80 ± 0,73 %; tamaño de partículas entre 10 y 90 µm: 94,92 ± 2,48 %; cantidad de partículas: 702 777 ± 61 910 partículas por vial; concentración de proteína: 0,72 ± 0,08 mg de MAA/mL; estéril y libre de pirógenos. Como radiofármaco, el complejo ^{99m}Tc-MAA: PRQ> 97%; IRQ: 6,59 ± 0,60%; pH: 7 ± 0,5; DB > 90% en pulmón. La estabilidad post-producción del MAATEC es mayor de 2 años y la estabilidad post-marcación del ^{99m}Tc-MAA es hasta 6 horas a temperatura menores a 30° C. Los estudios pre-clínicos mostraron buen comportamiento en la obtención de imágenes de perfusión pulmonar y del sistema venoso profundo de las extremidades inferiores.

Conclusión, el MAATEC* es un producto estable que al ser marcado con Tc 99m, cumple con los estándares nacionales e internacionales exigidos para los radiofármacos. El complejo marcado, ^{99m}Tc-MAA, es apto para ser utilizado especialmente en estudios de perfusión pulmonar, con fines de diagnóstico.

1 Introducción

La evaluación técnica del MAATEC* se sustenta en el trabajo "Formulación y evaluación de un kit liofilizado de macroagregado de albúmina, marcado con ^{99m}Tc para centellografía pulmonar" (I. Petzoldt et al. 2003) [1], en el cual se obtiene un ARD conformado por MAA, el cual es lavado (proceso de eliminación de las partículas pequeñas, fuera de los rangos aceptados) y liofilizado, el mismo que marcado con ^{99m}Tc forma el complejo ^{99m}Tc-MAA que es utilizado en centellografía pulmonar para detección de Trombo Embolismo Pulmonar (TEP) y otras aplicaciones.

Para cumplir con las normas estipuladas por las autoridades de salud, que exigen pruebas que garanticen la inocuidad y efectividad del producto, se evaluaron 6 lotes experimentales por un período mayor a 24 meses, en diversos parámetros como: humedad, tamaño y la cantidad de partículas, concentración de proteínas, esterilidad y endotoxinas bacterianas. Asimismo, se evaluó el complejo marcado ^{99m}Tc-MAA en: pH, PRQ, IRQ, DB, estabilidad post-producción y post-marcación. La evaluación técnica del MAATEC* tuvo como objetivo garantizar que este Agente para Radiodiagnóstico cumpla con las características de diseño,

identidad, pureza, concentración, inocuidad y estabilidad requeridos para su uso.

2 Experimental

Pruebas en el MAATEC (MAA)

2.1.1 Humedad: El porcentaje de humedad es determinado por el método de pérdida de peso con estufa de vacío a 70 ºC.

2.1.2 Tamaño y número de partículas: Se efectúa en un microscopio óptico con un ocular micrométrico y una cámara de Neubauer.

2.1.3 La determinación de proteína: Los productos liofilizados se reconstituyen con 2 mL de cloruro de sodio al 0,9 % y se determina la proteína por espectrofotometría visible [2] [6].

2.1.4 Esterilidad y endotoxinas bacterianas: Se reconstituye con 1 mL de suero fisiológico estéril, se hace un pool con todos los viales seleccionados y se inocula directamente a los medios de cultivo. Se incuban a 32,5 °C ± 2,5 ºC y 22 °C ± 2,5 ºC y se realizan las lecturas diarias hasta los 14 días para verificar la presencia o ausencia de crecimiento de microorganismos.

El ensayo de endotoxinas bacterianas sigue el procedimiento descrito en la USP vigente, la cual describe la técnica "in vitro" denominada Limulus Amebocyte Lysate "LAL".

Pruebas en el complejo marcado ^{99m}Tc-MAA

2.2.1 pH: Evaluación colorimétrica con papel pH se compara la banda de color obtenida en la tira indicadora con la escala patrón.

2.2.2 Marcación: Para la preparación del complejo ^{99m}Tc-MAA, se reconstituye el MAA con un volumen máximo de 2 mL de solución de pertecnetato de sodio ^{99m}Tc ($Na^{99m}TcO4$), con la actividad requerida (actividad máxima 50 mCi). Se agita suavemente el contenido del vial, se deja reaccionar por 30 minutos a temperatura ambiente.

2.2.3 Determinación de la pureza radioquímica (PRQ) del ^{99m}Tc – MAA: Se utilizó cromatografía ascendente en papel (CP) según [2] y se midió la radiactividad en un contador de centelleo gamma. El parámetro que permite identificar la pureza e impurezas radioquímicas, es la relación de frente (Rf). No menos del 90 % de la radiactividad total debe estar localizada en el punto de aplicación o siembra (Rf 0,0).

2.2.4 Impurezas radioquímicas solubles y dispersas del ^{99m} Tc- MAA: Se determinó por medición de la radiactividad neta en el sobrenadante sobre la radiactividad total en la muestra. El sobrenadante contiene las impurezas radioquímicas solubles y dispersas, estas se separan por centrifugación de las partículas agregadas.

2.2.5 Distribución biológica: Se efectúa en ratones cepa CFW sanos, con un rango de peso entre 20 a 40 g cada ensayo se realiza con tres ratones para un tiempo prefijado de sacrificio de 10 minutos post-inyección. El volumen de inyección es de 0,05 a 0,1 mL del radiofármaco. Transcurrido el tiempo prefijado post-inyección, se sacrifican y se extrae la sangre y luego los órganos de interés. Se realiza la medición radiactiva de los tubos que contienen los órganos en un contador gamma con detector de NaI (Tl) tipo pozo, empleando la misma geometría de contaje. Se determina el porcentaje de radiactividad en cada órgano, para cada animal. La metodología basada en [2].

2.3 Estudio de estabilidad

Comprende la evaluación post-producción y post-marcación en tiempo real.

2.3.1 Estabilidad post-producción: El parámetro físico-químico crítico es la PRQ, que permite evaluar la estabilidad química de dicha molécula en tiempo real. La evaluación se realizó por un período de 2 a 3 años a tres lotes experimentales (011133, 003014 y 004024) y almacenados en refrigeración entre 2 a 8 ºC.

El MAATEC se marcó con ^{99m}Tc y se determinó la pureza radioquímica del ^{99m}Tc-MAA. Se realizó la estadística de los datos de PRQ y se elaboraron gráficos de porcentaje de PRQ versus tiempo de cada lote en estudio, para realizar la evaluación técnica del comportamiento de cada lote.

A cada degradación se le aplicó una transformación por regresión lineal para obtener la pendiente y el punto de

intersección. Para determinar el tiempo de expiración del MAATEC se interpoló un valor de PRQ de corte (en esta evaluación equivale al 97 %) en la curva de regresión lineal de menor valor absoluto y finalmente se determinó la fecha de vencimiento o expiración.

2.3.2 Estabilidad post-marcación:

Se aplicó a los tres lotes experimentales de MAATEC 011133, 003014 y 004024. El objetivo fue determinar el tiempo de estabilidad del complejo ^{99m}Tc-MAA, a temperatura de ambiente no mayor a 30 ° C y a una humedad relativa menor al 85 %. Se evaluó la pureza radioquímica (PRQ) por ser un parámetro decisivo en la estabilidad química del complejo. Los tiempos que se evaluaron fueron desde los 15 minutos hasta las 6 horas post-marcación.

3 Resultados y Discusión

3.1 Producto MAATEC (MAA)*

La humedad del liofilizado 2,80 ± 0,73 %, se encuentra en el rango adecuado (< 10%). El tamaño de partículas entre 10 y 90 µm: 94,92 ± 2,48 % y cantidad de partículas: 702 777 ± 61 910 partículas por vial, se encuentran dentro de los limites (tamaño de partículas: de 10 a 90 µm ≥ al 90 % y > 150: ninguna; y cantidad: de 500 000 a 900 000 partículas por vial). La concentración de proteínas: 0,72 ± 0,08 mg de MAA / mL en rango correcto (Especificación: ≤ 1 mg MAA / mL.) . Estéril y libre de pirógenos < 25,0 UE / mL (Especificación: < 87,5 UE / mL)

3.2 Complejo ^{99m}Tc- MAA

3.2.1 pH: Todos los lotes experimentales del radiofármaco presentan un pH de 7,0 ± 0,5 que se encuentra en el rango adecuado (especificación: entre 3,8 y 8,0).

3.2.2 Pureza radioquímica: La determinación en todos los lotes experimentales (promedio PRQ > 97%) resulta en valores muy superiores al 90%, que es el establecido como mínimo al ^{99m}Tc-MAA en el punto de aplicación, de acuerdo a lo especificado en la USP vigente.

3.2.3 Impurezas radioquímicas solubles: En la tabla 1 se observan los porcentajes de impurezas radioquímicas menores al 10 %. A los 30 minutos, se observa una disminución significativa del porcentaje de impurezas radioquímicas de 8,05 % a 6,59 %.

Tabla 1. Impurezas radioquímicas solubles y dispersas del radiofármaco ^{99m}Tc-MAA(30 minutos post-marcación).

Lote	*Impurezas Radioquímicas (%)*	*X ± σn-1*
011133	6,89	6,59 ± 0,60
003014	5,71	
004024	7,19	
009025	6,04	
009035	7,11	
010045	6,57	
Especificación USP vigente: ≤ 10 %		

En el gráfico 1, se observa que las impurezas radioquímicas del radiofármaco ^{99m}Tc-MAA, en los primeros 15 minutos son menores al 10%, las curvas de estabilidad muestran una tendencia decreciente y se mantiene estable con el tiempo.

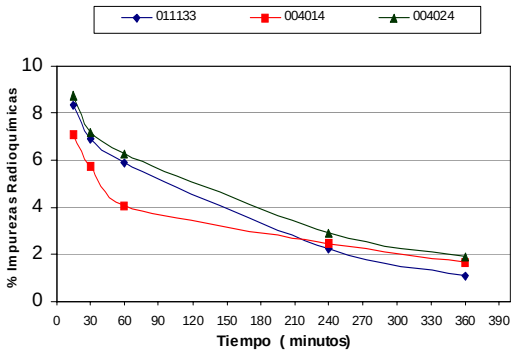


Gráfico 1. Estabilidad del ^{99m}Tc-MAA post-marcación, impurezas radioquímicas

3.2.4 Distribución biológica: La distribución biológica del radiofármaco ^{99m}Tc-MAA en ratones sanos (tabla 2), indica una buena fijación del radiofármaco en el órgano crítico (pulmones), el resultado promedio de los 6 lotes producidos es mayor al 90% de la radiactividad administrada. Otro órgano de interés es el hígado, donde el porcentaje de radiactividad es menor al 2 % en promedio.

Asimismo, en el resto de órganos evaluados, se tiene un valor inferior al 5% de la radiactividad administrada. Todos los valores obtenidos en la evaluación de distribución biológica de todos los lotes experimentales de radiofármacos, cumplen con las especificaciones establecidas en la USP vigente.

Tabla 2. Distribución biológica del radiofármaco ^{99m}Tc- MAA (10 minutos post-inyección).

	Órgano	
Lote	**hígado**	**pulmón**
011133	0,98 ± 0,66	92,00 ± 4,73
003014	0,66 ± 0,06	96,46 ± 0,30
004024	0,71± 0,04	95,45 ± 1,05
009025	0,71 ± 0,14	95,03 ± 0,97
009035	0,71 ± 0,21	94,75± 1,19
010045	1,28 ± 0,15	93,19 ± 0,79
$X \pm \sigma_{n-1}$	0,84 ± 0,24	94,48 ± 1,61

Especificación % Radiactividad USP vigente: Pulmones ≥ 80 % , Hígado ≤ 5 %

3.2.5 Estabilidad post-producción: En el gráfico 2 se observan 3 curvas de regresión lineal, con tendencia similar decreciente y con pendiente negativa. Basándonos en la tendencia de las curvas de regresión que proyectan una estabilidad mayor de 2 años, interpolamos un valor de pureza radioquímica de corte del 97% sobre la curva de regresión lineal de pendiente con menor valor absoluto; de tal manera, que a los 570 días el MAATEC mantiene una pureza radioquímica superior al 90 % exigido por la USP vigente, conservando sus características organolépticas, físicas, radioquímicas y biológicas, dentro de las especificaciones técnicas establecidas (ver tabla 3).

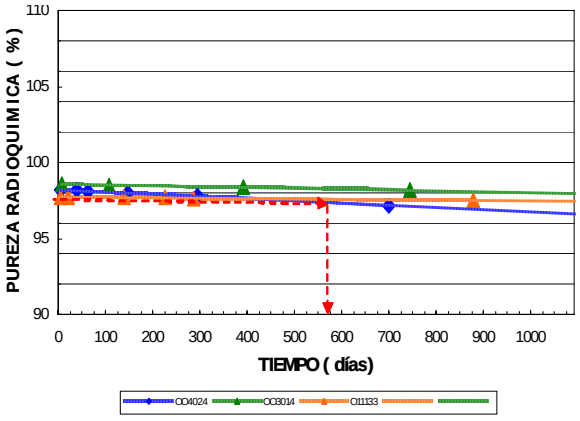


Gráfico 2. Estabilidad post-producción del MAATEC(pureza radioquímica Vs tiempo)

3.2.6 Estabilidad post–marcación: El MACROPULMON al ser marcado con Tc-99m alcanza una pureza radioquímica mayor al 97% en los primeros 15 minutos y se mantiene estable hasta las seis horas post-marcación.

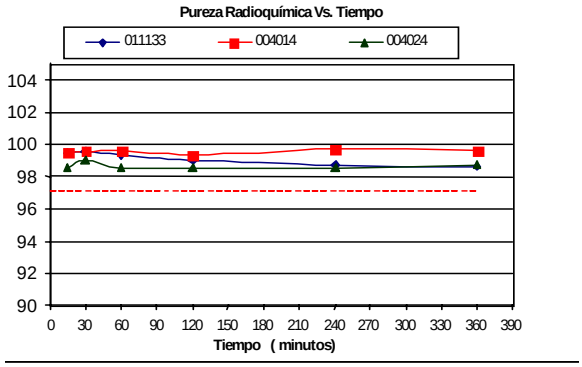


Gráfico 3. Estabilidad del 99mTc-MAA post-marcación, pureza radioquímica Vs. Tiempo

3.3 Pruebas clínicas

El producto ha sido evaluado pre-clínicamente en humanos. Los estudios mostraron buen comportamiento en la obtención de imágenes de perfusión pulmonar y del sistema venoso profundo de las extremidades inferiores, como se observa en los informes adjuntos.

Inf. 01 - MACROPULMÓN Lote:003014
Fecha: 9 y 13 julio, 2004.
Comentario médico: Los estudios que se realizaron con el liofilizado de macroagregados han permitido una adecuada visualización del sistema venoso profundo (figura 1) y pulmones, con una buena resolución.

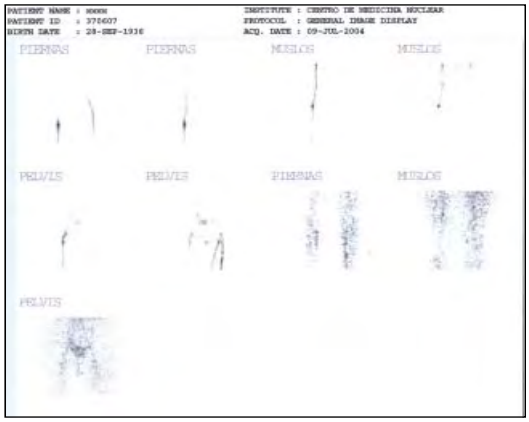


Figura 1. Visualización del sistema venoso profundo.

Inf. 2 - MACROPULMÓN Lote: 004024
Fecha: 13 junio, 2005.
Comentario médico: Se administró estando el paciente, en posición decúbito dorsal, vía EV, macroagregados de Albúmina marcados con ^{99m}Tc. Posteriormente, se adquirieron vistas estáticas en diferentes incidencias de la representación de la perfusión pulmonar. El

comportamiento del macroagregado de albúmina marcado con ^{99m}Tc fue adecuado, no evidenciando tecnecio libre en las imágenes (figura 2).

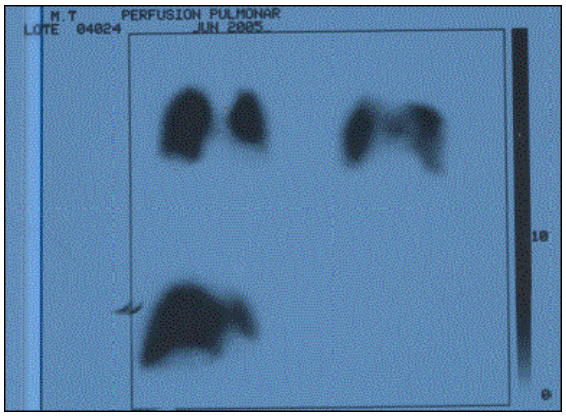


Figura 2. Perfusión pulmonar usando ^{99m}Tc-MAA.

4 Conclusiones

El producto MAATEC, desarrollado en los laboratorios de la Planta de Producción de Radioisótopos, al ser marcado con Tecnecio 99m alcanza una pureza radioquímica mayor al 97% en los primeros 15 minutos y se mantiene estable hasta seis horas post-marcación. Asimismo, sus impurezas radioquímicas son menores al 10% a los 15 minutos y tienden a disminuir y mantenerse estable con el tiempo.

De acuerdo a los estudios realizados, el MAATEC desarrollado, mantiene sus propiedades físicas, químicas y biológicas por un período mayor a 2 años almacenado entre 2 a 8 ºC.

Prudencialmente, hemos asignado al MAATEC un tiempo de expiración de 18 meses a partir de la fecha de producción, almacenado entre 2 a 8 ºC.

Concluimos que el periodo de utilización del radiofármaco ^{99m}Tc-MAA es de 6 horas a partir del momento de la marcación, a temperatura no superiores de 30 ºC.

5 Agradecimientos

Agradecemos a los médicos nucleares: Dr. Nelson Alvarado Ruiz, Dra. Rossana Morales y Dr. Carlos Cruz Hurtado por complementar nuestro trabajo con las pruebas pre-clínicas, lo cual permitió evaluar la eficacia de este ARD.

6 Referencias

[1] Petzoldt I, *et al.* "Formulación y evaluación de un kit liofilizado de macroagregado de albúmina, marcado con ^{99m}Tc, para centellografía pulmonar". En: IPEN. Informe Científico Tecnológico 2003; Lima: Perú; 2004. p. 59-61.

[2] Monografía General, Albúmina Agregada marcada con Tc-99m, Inyección. USP vigente.

[3] Planta de Producción de Radioisótopos. Manual de Control de Calidad de Radioisótopos y Radiofármacos (MCCRR).

[4] Koga R, Morote M. Optimización de la técnica de concentración de proteína en el macroagregado de albúmina (MAA) En: IPEN. Informe Científico Tecnológico 1998-2001; Lima: Perú; 2001. p. 306-308.

Tabla 3. Estabilidad del MAATEC.

Análisis	Especificaciones	Lote Piloto	Tiempo post-producción (meses)				
			Inicial	6	12	18	24
1. MAATEC							
1.1 Características organolépticas	Polvo liofilizado de color blanco	011133	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme
		003014	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme
		004024	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme
1.2 Partículas extrañas	Ausencia de partículas extrañas	011133	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme
		003014	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme
		004024	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme
1.3 Tamaño de partículas	10 a 90 µm ≥ 90%	011133	97,39%	--	--	--	95,91%
	> 150 µm Ninguna		0%	--	--	--	0%
	10 a 90 µm ≥ 90%	003014	90,62%	--	--	--	95,51%
	> 150 µm Ninguna		0%	--	--	--	0%
	10 a 90 µm ≥ 90%	004024	96,69%	--	--	--	90,91%
	> 150 µm Ninguna		0%	--	--	--	0%
1.4 Número de partículas/vial	500 000 a 900 000	011133	770 000	--	--	--	820 000
		003014	640 000	--	--	--	600 000
		004024	620 000	--	--	--	640 000
1.5 Humedad	< 10 %	011133	1,93%	--	--	--	1,89%
		003014	2,69%	--	--	--	3,64%
		004024	2,04%	--	--	--	2,57%
1.6 Esterilidad	Estéril	011133	Conforme	--	--	--	Conforme
		003014	Conforme	--	--	--	Conforme
		004024	Conforme	--	--	--	Conforme
1.7 Endotoxinas Bacterianas	< 87,5 UE/mL	011133	< 25 UE/mL	--	--	--	< 25 UE/mL
		003014	< 25 UE/mL	--	--	--	< 25 UE/mL
		004024	< 25 UE/mL	--	--	--	< 25 UE/mL
2. ^{99m}Tc-MAA							
2.1 Características Organolépticas	Suspensión acuosa de color blanco	011133	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme
		003014	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme
		004024	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme
2.2 Partículas extrañas	Ausencia de partículas extrañas	011133	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme
		003014	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme
		004024	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme
2.3 pH marcación	3,8 a 8,0	011133	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
		003014	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
		004024	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
2.4 Pureza radioquímica	≥ 90%	011133	96,84%	99,73%	95,83%	--	98,85%
		003014	98,98%	--	98,25%	--	99,62%
		004024	98,49%	97,32%	--	--	98.35%
2.5 Impurezas radioquímicas	≤ 10%	011133	5,85%	--	--	--	6,89%
		003014	4,89%	--	--	--	5,71%
		004024	6,76%	--	--	--	7,19%
2.6 Distribución biológica (% radiactividad, 10 m)	Pulmones: ≥ 80%	011133	92,00%	--	--	--	98,16%
	Hígado : ≤ 5%		0,98%	--	--	--	0,35%
	Pulmones: ≥ 80%	003014	96,46%	--	--	--	96,62%
	Hígado : ≤ 5%		0,66%	--	--	--	0,68%
	Pulmones: ≥ 80%	004024	95,45%	--	--	--	97,08%
	Hígado : ≤ 5%		0,71%	--	--	--	0,58%

Obtención de Lutecio 177 mediante la irradiación de Lutecio enriquecido y Lutecio natural

Jorge Herrera [a] jherrera@ipen.gob.pe, Jesús Miranda [a], Arturo Portilla [a], Maria Benites [a], Manuel Castro [a], Rolando Arrieta [b]

[a] Instituto Peruano de Energía Nuclear. Subdirección de Operación de la Planta de Producción. Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

[b] Instituto Peruano de Energía Nuclear. Subdirección de Operación de Reactores Nucleares. Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

Resumen

Se presentan los resultados preliminares de la obtención de Lutecio-177 (en dos lotes) a partir de la irradiación de blancos de lutecio enriquecido y natural. También se ha comparado las características radiactivas del radioisótopo obtenido a partir de la irradiación de los blancos, con la finalidad de verificar sus cualidades para la marcación de algunas moléculas usadas en radioterapia. Para esta investigación, se irradiaron blancos de lutecio en el reactor RP-10 del Centro Nuclear RACSO por dos períodos de 6 horas cada uno y con una semana de diferencia entre los mismos. La actividad específica obtenida para el blanco enriquecido fue 527,34 y 946,25 mCi de Lu 177/mg de $LuCl_3$ y para el blanco natural fue de 40,66 y 72,94 mCi de Lu 177/mg de $LuCl_3$. Los resultados indican que la actividad específica obtenida a partir de lutecio enriquecido es aproximadamente 13 veces mayor que el obtenido mediante el lutecio natural y la pureza radionucleídica como Lutecio-177 tiene valores superiores a 99,9 %. Estos resultados lo hacen muy útil para la marcación de agentes radioterapéuticos que requieran actividades específicas bajas. Las condiciones y tiempo de irradiación fueron los mismos para ambos blancos irradiados.

1 Introducción

El objetivo del presente trabajo es la obtención de Lutecio-177 a partir de un blanco enriquecido y un blanco natural con la finalidad de comparar sus características radiactivas, así como determinar si el producto obtenido tiene actividad específica para ser usado en la marcación de moléculas con fines radioterapéuticos.

El Lu-177 es un radioisótopo que por sus propiedades nucleares es atractivo para su empleo en radioterapia. Se obtiene por irradiación con neutrones, a partir de Lutecio-175 y Lutecio-176 ó Yterbio 176[1]. Las reacciones nucleares son:

$$^{175}Lu\ (2n,\gamma)\ ^{177}Lu$$

$$^{176}Lu\ (n,\gamma)\ ^{177}Lu$$

$$^{176}Yb\ (n,\gamma)\ ^{177}Lu$$

El Lu-177 posee una moderada energía beta, 0,497 MeV, la detectable energía gamma, 0,208 KeV y su tiempo de vida media es de 6,734 días, siendo un agente ideal para este propósito [2].

La probabilidad de absorber un neutrón, es mayor que absorber dos por el mismo núcleo, por lo que se espera que la reacción con Lutecio 176 ó con Yterbio 176 sea más viable para la obtención de Lutecio 177.

El Lutecio natural está constituido por los núclidos Lu-175 y Lu-176, siendo la abundancia isotópica de 97,41 % y 2,59 % respectivamente. El enriquecido que se utilizó para la presente investigación tenía 39,65% en Lu-176.

La abundancia isotópica de Lutecio-176 en ambos tipo de blancos es determinante para la obtención de diferentes valores de actividad específica de Lutecio-177 [4].

2 Parte Experimental

2.1 Material y Equipamiento

- Cartucho de aluminio para irradiación.
- Cápsulas de cuarzo de 3 mL de capacidad.

- Viales de vidrio de 10 mL de capacidad con tapón y precintos.
- Goteros de plástico de 5 mL de capacidad.
- Cinta indicadora de pH Universal.
- Trióxido de Lutecio natural Jhonson Matthey Co. Disuelto en ácido clorhídrico 1 N y re-cristalizado como $LuCl_3$.
- Trióxido de Lutecio enriquecido en Lutecio-176 al 39,65%, Isoflex USA disuelto en ácido clorhídrico 1 N y re-cristalizado como $LuCl_3$.
- Facilidad de irradiación en un reactor nuclear con flujos de irradiación de $8{,}40x10^{13}$ y $9{,}65x10^{13}$ (n/cm^2 x s) y flujos experimentales con valores por determinar.
- Calibrador de dosis Capintec CRC 15R.
- Cadena de espectrometría gamma multicanal con detector de GeHP.

2.2 Procedimiento

Se irradiaron 2 Lotes en diferentes fechas, cada uno compuesto por un blanco enriquecido y un blanco natural.

2.2.1 Preparación del blanco de irradiación:

En ampollas de cuarzo por separado se confinaron cantidades menores a 1 mg del blanco a irradiar.

Las ampollas de cuarzo se empacaron en cápsulas de aluminio las cuales fueron selladas herméticamente.

La forma química de los blancos irradiados fue tricloruro de Lutecio $LuCl_3$.

2.2.2 Irradiación:

Los blancos se irradiaron en el reactor nuclear RP-10 de Centro Nuclear RACSO, durante dos períodos de 6 horas cada uno, con un intervalo de una semana entre los mismos.

2.3 Tratamiento químico

Los blancos irradiados se solubilizaron por separado en solución de HCl 1 N. Las soluciones se envasaron en viales de vidrio por separado los que fueron debidamente sellados y precintados. Se determinó el pH para cada solución.

2.4 Calibración

Se calibró la actividad radiactiva de cada solución contenida en los viales, en un calibrador de dosis.

2.5 Determinación de Pureza Radionucleídica

La pureza radionucleídica se determinó en un equipo de cadena de Espectrometría Gamma Multicanal asociado a un detector de GeHP.

3 Resultados y Discusiones

Se obtuvo Lutecio-177 a partir de dos blancos irradiados en las mismas condiciones, con actividades específicas diferenciadas notablemente. Los datos y resultados se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Datos y resultado de la irradiación de dos lotes de Lu Cl_3 para obtener Lu-177.

	Lote 1		*Lote 2*	
	Lutecio enriquec	Lutecio natural	Lutecio enrique	Lutecio natural
Flujo de irradiación (n/cm^2 x s)	$8{,}40x10^{13}$ (1er período)		Experimental * (1er período)	
	$9{,}65x10^{13}$ (2do período)		Experimental * (2do período)	
Actividad (mCi)	172,28	13,02	140,04	10,03
Actividad especifica (mCi Lu 177/mg $LuCl_3$)	537,24	40,66	946,25	72,94
PRN (%)	99,9	99,9	99,9	99,9
pH de solucion	1	1	1	1
mg de $LuCl_3$ irradiado	0,519	0,516	0,2387	0,2218
Relación $Lu_{enriquecido}$ / $Lu_{natural}$	13,20		12,97	

* Flujo de neutrones no determinado por ser nueva la caja de irradiación en el núcleo del reactor RP-10.

Los valores de las actividades específicas obtenidas para los blancos irradiados se justifican por el tipo de reacción nuclear y por la abundancia isotópica de Lutecio 176 en ambos blancos.

En el espectro gamma se determinó el fotopico característico de Lutecio-177 (Figura 1). No se encontró presencia de otros radioisótopos como impurezas en el producto activado, esto se determinó por controles de pureza radinucleídica en los blancos irradiados.

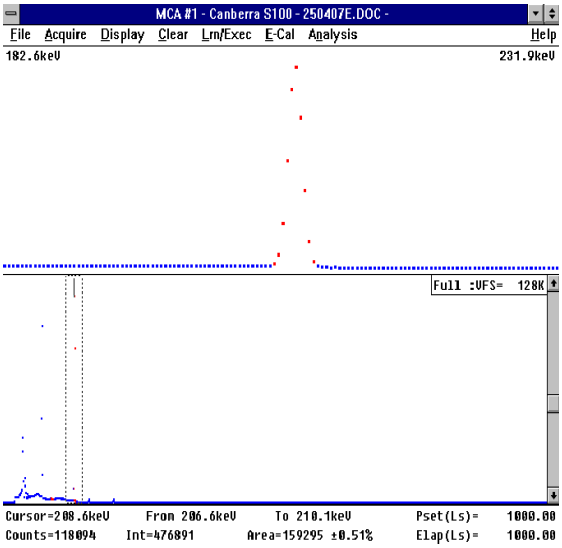


Figura 1. Pico característico del espectro gamma de Lutecio 177, obtenido a partir de un blanco enriquecido.

4 Conclusiones

La actividad específica obtenida a partir de Lutecio enriquecido es aproximadamente 13 veces mayor que la obtenida a partir de Lutecio natural.

La actividad específica del Lutecio-177 obtenido a partir de blanco enriquecido es adecuada para la obtención de agentes marcados con actividades específicas bajas, utilizadas en radioterapia [3]; tales como, EDTMP-Lu-177 y marcroagregados de Hidróxido de ^{177}Lutecio para artropatías, entre otros.

La pureza radionucleídica como Lutecio-177 presentó valores superiores a 99,9 % que lo hacen ideal para ser empleados en la obtención de agentes radioterapéuticos.

En el lote No. 2 se puede determinar que la activación a Lutécio-177 en la nueva caja experimental del nucleo del reactor es mayor que la activación obtenida en la caja donde se irradió el Lote No.1.

5 Agradecimientos

Los autores manifiestan su agradecimiento al Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) que a través del proyecto ARCAL LII, coordinado por la M.Sc. Anita Robles, proporcionó el blanco de trióxido de Lutecio enriquecido para iniciar el presente trabajo.

6 Referencias

[1] International Atomic Energy Agency. Manual for reactor produced radioisotopes. IAEA-TECDOC-1340. Vienna: Austria; 2003. p. 121-128.

[2] Mirzadeh S, Knapp F. Reactor production of Lutetium 177-an attractive radioisotope for cancer therapy. J. Nucl. Med. 1996; 37(5): 167.

[3] Rutty Sola GA, Bottazzini DL, Argüelles MG, Furnari JC, Vera Ruiz H. Lutetium-177EDTMP for Bone Pallation Preparation an Biodistribution. [Short communication]. Eur. J. Nucl. Med. 1998; 25:8 OS 386.

[4] Herrera J, Miranda J, Portilla A, Castro M, Benites M. Obtención Lutecio 177 de bajas actividades especificas en el reactor nuclear RP-10. En imprenta.

Identificación molecular de microorganismos acidófilos en un tanque industrial de biooxidación de arsenopirita para la recuperación de oro

Milagros Quintana [a,b,c], Martha Ly [b], Ysabel Montoya [a], José Bauer [b], José Espinoza [a,c], Marco Espinoza [a]

[a] Departamento de Biología, Instituto Peruano de Energía Nuclear. Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

[b] Departamento de Microbiología, Universidad Peruana Cayetano Heredia. Av. Honorio Delgado 430, Urb. Ingeniería, S.M.P. Lima, Perú

[c] Unidad de Biotecnología Molecular, Laboratorios de Investigación y Desarrollo de Ciencia y Tecnología (LID). Universidad Peruana Cayetano Heredia. Av. Honorio Delgado 430, Urb. Ingeniería, S.M.P. Lima, Perú

Resumen

En el presente trabajo, mediante amplificación por PCR del gen 16S rRNA bacteriano, se ha logrado identificar a los principales microorganismos quimiolitótrofos, acidófilos y biooxidantes de hierro y sulfuros que participan en la biooxidación de arsenopirita en un tanque industrial de la mina Tamboraque (Huarochirí, Lima) así como en el drenaje ácido de la misma mina. Los microorganismos reconocidos en el tanque industrial de biooxidación fueron: *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum sp.,* bacteria similar a *Acidithiobacillus caldus* y una *Archaeobacteria* (posiblemente *Ferroplasma*) mientras que en el cultivo de drenaje ácido de la mina se encontraron: *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum sp* y bacteria similar a *Acidithiobacillus caldus*.

Abstract

Working with amplification by polymerase chain reaction (PCR) of bacterial 16S rRNA gene, it has been possible to identify the main acidophilic chemolithoautotrophic iron and sulfur oxidizing microorganisms that participate in the biooxidation of arsenopyrite in industrial tank of the Tamboraque mine as well as in the acid drainage of the same mine. The microorganisms recognized in the biooxidation industrial tank were: *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum sp*., *Acidithiobacillus caldus*-like organism and one *Archaebacteria* (possibly *Ferroplasma*-like organism) whereas in the culture of acid mine drainage they were: *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum sp* and *Acidithiobacillus caldus*-like organism.

1 Introducción

El uso de microorganismos biolixiviantes/biooxidantes para recuperar metales de interés a partir de minerales de baja ley y concentrados de minerales se ha incrementado porque mejora la eficiencia del proceso y el impacto ambiental es menor (Rawlings, 2002; Olson y col, 2003). *Acidithiobacillus ferrooxidans, A. thiooxidans, A. caldus,* y *Leptospirillum ferrooxidans* son las bacterias quimiolitotróficas más importantes usadas en procesos de biooxidación (Rawlings, 2005; Rawlings y col, 1999 (I); Mishra y col., 2005; Devasia & Natarajan, 2004) y se encuentran en forma nativa en los depósitos de minerales en todo el mundo. Estos organismos tienden a adaptarse a los depósitos en los que ellos se encuentran y por tanto tienen mejor disposición para una extracción más eficiente del metal de su depósito (Morin, 1995). Sorprendentemente, hay pocos estudios relacionados con la composición de las poblaciones microbianas que participan en las operaciones comerciales de biooxidación de mineral (Okibe y col, 2003).

La identificación de los microorganismos en los tanques de biooxidación nos ayudaría al establecimiento de procesos más rápidos y eficientes de tratamiento de los minerales así como la posibilidad de identificar genes de respuesta a condiciones extremas como altas temperaturas, concentración de metales, arsénico, valores bajos de pH, etc.

2 Materiales y Métodos

2.1 Muestras biológicas. Cepa de *Acidithiobacillus ferrooxidans* ATCC 19859 obtenida de American Type Culture Collection (ATCC), cepa de *Leptospirillum ferrooxidans* DSM 2705^T (ex Markosyan $L15^T$ 1972) proveniente del German National Resource Centre for Biological Material (DSMZ), cepa de *Escherichia coli* DH5α, que es una cepa ampliamente usada para procesos de transformación bacteriana, cultivo de biorreactor (microorganismos provenientes de los tanques de biooxidación de arsenopirita de la mina de Tamboraque) y cultivo de drenaje ácido de la mina Tamboraque en medio 9K y mantenido en actividad con controles de temperatura, pH, oxígeno disuelto y recambio de sales nutrientes. El medio 9K se obtuvo por disolución de 3.00g de sulfato de amonio, 0.05g de fosfato de potasio dibásico, 0.5.g de sulfato de magnesio, 0.1g de cloruro de potasio, 0.012g de nitrato de calcio en 900 ml de agua ácida pH 2 (esterilización en autoclave a 121°C x 15 min). Para completar el medio, se añade 100ml de solución de sulfato ferroso 1M ajustada a pH 1.8 con ácido sulfúrico (esterilización por filtración con membrana Millipore de nitrocelulosa de 45mm de diámetro, poro 0.2 μm).

2.2 Extracción de ADN de muestras biológicas. Los microorganismos fueron colectados por centrifugación a 4000 rpm a temperatura ambiente durante 30 minutos, para remover el ión férrico precipitado fueron lavados 3 veces con ácido sulfúrico 10mM y luego fueron resuspendidos en buffer TE (Tris 10mM, EDTA 1mM, pH 8). Se agregó a la suspensión proteinasa K (0.5 mg/ml) y lisozima 1 (mg/ml) y se dejó en incubación a 37°C por 1 hora. Luego, se adicionó NaCl (0.5 M) y SDS (1%) homogenizándose por inversión varias veces. Se añadió cloroformo (1:1 (v/v)), se mezcló por inversión y se centrifugó a 6000 rpm durante 5 minutos. A la fase acuosa colectada se agregó isopropanol (2:1 (v/v)), y se centrifugó a 13000 rpm por 20 minutos. El ADN obtenido fue resuspendido en 100ul de agua milliQ. La concentración de ADN se realizó por comparación con la intensidad de la banda mayor del marcador λ/HindIII de concentración conocida (50ng/ul) en un gel de agarosa al 1%.

2.3 Diseño de Primers. Los primers específicos para la identificación de *Leptospirillum sp.* por amplificación por PCR fueron diseñados basándose en las secuencias del gen 16S rRNA de *Leptospirillum ferrooxidans, Leptospirillum ferriphilum, Leptospirillum sp.* y *Acidithiobacillus* reportadas en la base de datos GenBank. Se hicieron alineamientos múltiples que permitieran identificar las regiones conservadas de 16S rRNA entre las especies del género *Leptospirillum* pero diferentes para el resto de acidobacterias (Figura 1) Los primers fueron diseñados a partir de las regiones conservadas con la ayuda de los programas OLIGOTM versión 4.0, OLIGO calculator y MACAW 5.0. Se comprobó la especificidad de los oligonucleótidos mediante el uso del programa BLAST (Altschul y col. 1997), con el fin de encontrar posibles secuencias homólogas con otros organismos. El primer forward fue pLepf 5´CGTGAAAGGGGAGCAATCCC3´ y el primer reverse pLepr 5´GGTTGGGGCACCGACTTCGG 3´.

2.4 Amplificación por PCR del gen 16S rRNA. Para amplificar el gen 16s rRNA de eubacterias se usaron el primer forward p27f 5´AGAGTTTGATCMTGGCTCAG 3´ (M = A o C) y el primer reverse p1387r 5´GGGCGGWGTGTACAAAGGC 3´ donde W= C o T. (Lane, 1991; Rawlings y col, 1999; Coram & Rawlings, 2002). Para Archaeobacterias se empleó el primer forward p20f 5´ TCC GGT TGA TCC YGC CRG 3´ (Y = T o C y R =A o G) (Orphan y col., 2000) y el reverse p1392Gr 5´ GAC GGG CGG TGT GTR C 3´ donde R = A o G (Lane, 1991). Para una reacción de 50µl se empleó 100 ng de ADN genómico, buffer de reacción PCR 1X, 2.5mM de $MgCl_2$, 10 pmoles de cada primer, 200µM de cada dNTP (dATP, dCTP, dGTP y dTTP), 2% de DMSO (v/v) y 1 unidad de TaqPol. Las condiciones de PCR, (Don y col, 1991) fueron: Denaturación a 95°C por 5 minutos seguido por 20 ciclos de amplificación a 95°C por 30 segundos, 57°C (62ºC para Archaeas) por 30 segundos (decreciendo 1°C cada dos ciclos) y 72°C por 90 segundos y luego 15 ciclos de amplificación de 95°C por 30 segundos, 47°C (52ºC para *Archaeobacteria*) por 30 segundos y 72°C por 90 segundos seguidos por 10 minutos de

incubación a 72°C y un paso final de enfriamiento a 4°C. Para la amplificación del gen 16s rRNA de *Leptospirillum sp* las condiciones de PCR fueron: Desnaturalización a 95°C por 5 minutos seguido por 30 ciclos de amplificación a 95°C por 30 segundos, 58°C por 30 segundos y 72°C por 90 segundos, luego 10 minutos de incubación a 72°C y enfriamiento a 4°C.

Los productos de amplificación se visualizaron por electroforesis en gel de agarosa al 1 % en buffer TBE 0.5X. La electroforesis fue realizada en una cámara de electroforesis horizontal (Modelo H5, GIBCO BRL) a 45 V por 45 minutos en presencia de un marcador estándar de peso molecular (λ/Hind III) de concentración conocida. Los geles fueron teñidos con bromuro de etidio (0.5 mg/ml.) durante 3 minutos y visualizados en un transiluminador de luz UV (UVP, Modelo TM-20 San Gabriel USA.). Los resultados fueron fotografiados con una cámara digital Kodak Digital Science ID.

2.5 Clonación de los productos de amplificación. Los productos de amplificación del gen 16S rRNA del cultivo del biorreactor y el subcultivo de DAM con primers universales (p27f y p1387r) fueron purificados y ligados en el vector plasmídico pGEM-T (PROMEGA) en una proporción inserto:vector de 6:1. Para la transformación se usó la cepa de *E.coli* DH5α con una eficiencia de transformación de 1.3×10^6. Se seleccionaron al azar 50 colonias blancas (colonias que tienen el plásmido recombinante con el inserto) que crecieron sobre las placas LB/Ampicilina de ambas muestras: placa "cultivo del biorreactor" y placa "subcultivo DAM".

2.6 PCR para el análisis de las colonias recombinantes. Para identificar a las colonias recombinantes que contienen el inserto 16S rRNA se amplificó por PCR utilizando los primers M13 F (5'-CGC CAG GGT TTT CCC AGT CAC GAC- 3') y M13R (5'-TTT CAC ACA GGA AAC AGC TAT GAC- 3') que flanquean el sitio de clonación del plásmido pGEM-T según las recomendaciones del fabricante (PROMEGA, 2005). Para obtener el ADN de cada colonia seleccionada se tomó 20 µl de cultivo y se diluyó en 100 µl de solución estéril de EDTA 10 mM. Se agregó 100 µl de solución de lisis (NaOH 0.05M y SDS 0.25%) y se dejó en incubación por 5 minutos a 70°C. Para las reacciones de PCR de 20µl se utilizaron 5 µl de cada muestra, 5 pmoles de cada primer, buffer de PCR 1X, 2.5mM de $MgCl_2$, 200 µM de cada dNTP y 1U de Taq polimerasa.

Las condiciones fueron: desnaturalización a 94°C por 3 minutos, seguido de 30 ciclos de amplificación de 94°C por 30 segundos, 55°C por 45 segundos y 72°C por 30 segundos, incubación por 10 minutos a 72°C y un paso final de enfriamiento a 4°C. Los productos de amplificación se visualizaron por electroforesis en gel de agarosa al 1% en presencia de un marcador estándar de peso molecular conocido. Un control de autoligamiento (reacción de ligación sin el inserto) del vector fue incluido en el experimento. Las bacterias de las colonias recombinantes que contenían el inserto fueron criopreservadas con glicerol al 15% y colocadas a -70°C.

2.7 Identificación de microorganismos con primers específicos. Para la identificación de microorganismos del género *Acidithiobacillus* presentes en el cultivo del biorreactor y el drenaje ácido de la mina se amplificó por PCR el inserto de cada recombinante, empleando los primers para 16S rRNA de eubacterias (p27f y p1387r) y un primer reverse específico para cada una de las especies de este género comúnmente presentes en este tipo de muestras. Para *Acidithiobacillus ferrooxidans* se utilizó el primer TF539r 5′ CAG ACC TAA CGT ACC GCC 3′; para *Acidithiobacillus thiooxidans* el primer ATT223r 5′ AGA CGT AGG CTC CTC TTC 3′ y para *Acidithiobacillus caldus* el primer THC642r 5′ CAT ACT CCA GTC AGC CCG T 3′ respectivamente. Cada reacción de 50 µl consistió de 10 pmoles de cada primer respectivamente, buffer PCR 1X, 2.5 mM de $MgCl_2$, 200 uM de cada dNTP, 1U de Taq polimerasa y 1 µl de cada inserto amplificado. Las condiciones de amplificación fueron las descritas para el PCR de eubacterias (Don y col., 1991).

3 Resultados

3.1 Cultivo de los microorganismos. Para aumentar la población bacteriana se hicieron subcultivos a partir del cultivo del drenaje ácido del tanque del proceso a escala de laboratorio de la mina Tamboraque. Cuando el medio a ese pH cambia de coloración de verde claro (Fe^{+2}) a naranja rojizo (Fe^{+3}) es debido a la oxidación del ión ferroso a ión férrico por el metabolismo energético de las bacterias y por tanto es el indicador de crecimiento bacteriano (Colmer y col, 1950; Hoffmann, 1981; Bond y col, 2000; Rawlings, 2002). Las cepas de *Acidithiobacillus ferrooxidans* ATCC 19859 y *Leptospirillum ferrooxidans* DSM 2705^T se adaptaron bien a las condiciones de cultivo en el laboratorio, creciendo en 5 días aproximadamente en medio 9K con agitación (200 rpm), a temperatura ambiente. Respecto al cultivo mixto del biorreactor, no se realizaron subcultivos.

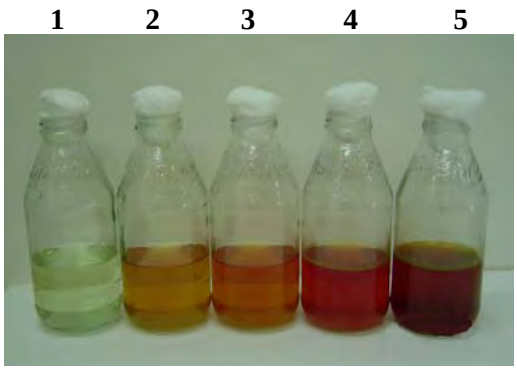


Figura 1. Cultivo de microorganismos biooxidantes de fierro. **1.** Control **2.** Cultivo de 2 días **3.** Cultivo de 3 días. **4**. Cultivo de 4 días **5** Cultivo de 6 días.

3.2 Amplificación por PCR del gen 16S rRNA. Las condiciones óptimas para la amplificación del gen 16S rRNA de los microorganismos presentes en los subcultivos de DAM de Tamboraque y del cultivo del biorreactor con cada par de primers (p27f y p1387r; pArch20f y 1392Gr; pLepf y pLepr) fueron establecidas. El producto de amplificación visualizado en el gel de agarosa al 1% fue de aproximadamente 1.5 Kpb en conformidad con el tamaño del gen del 16S rRNA bacteriano. Todas las fotos de geles de electroforesis son mostradas en negativo para un mejor contraste de las bandas.

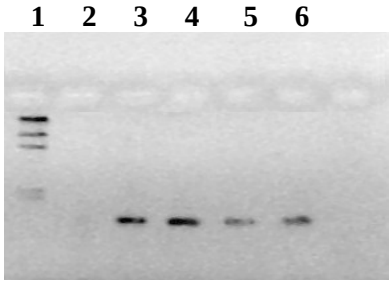


Figura 2. Electroforesis en gel de agarosa 1% de amplificados del 16S rRNA de microorganismos biooxidantes. Buffer TBE 0.5X , 40V, 40min. **1.** Marcador λ/HindIII(50 ng/ul) **2** control negativo de reacción (sin muestra), **3**. subcultivo de DAM Tamboraque, **4**. cultivo de biorreactor, **5.** *L. ferrooxidans* DSM 2705^T (control positivo), **6.** *A. ferrooxidans* ATCC 19859 (control positivo).

En las reacciones de PCR empleando los primers específicos para *Leptospirillum* diseñados previamente (Figura 6) hubo producto de amplificación tanto en el subcultivo DAM como en cultivo del biorreactor lo que evidencia la presencia de este género en las muestras.
Para probar la especificidad de los primers se uso como control negativo el ADN genómico de *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

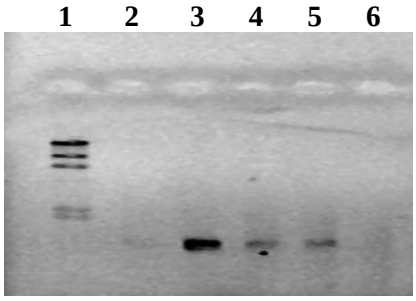


Figura 3. Electroforesis en gel de agarosa 1% de amplificados del 16S rRNA con primers pLepf y pLepr. Buffer TBE 0.5X , 40V, 50min. **1**. Marcador λ/HindIII (50 ng/ul), **2.** *A. ferrooxidans* ATCC 19859 (control negativo), **3.** *L. ferrooxidans* DSM 2705^T (control positivo), **4.** cultivo de biorreactor, **5.** cultivo de DAM Tamboraque, **6**. control negativo de reacción (sin muestra)

En el caso de las reacciones con primers para identificación de *Archaeobacteria* hubo producto solo en la muestra del cultivo del biorreactor. Los ADN genómicos de *A. ferrooxidans* y *L. ferrooxidans* fueron empleados como controles negativos.

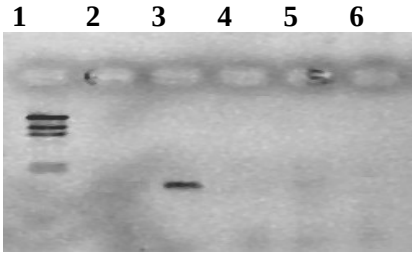


Figura 4. Electroforesis en gel de agarosa 1% de amplificados del 16S rRNA con primers pArch20f y 1392Gr. Buffer TBE 0.5X , 40V, 45min. **1**. Marcador λ/HindIII (50 ng/ul), **2.** control negativo de reacción (sin muestra), **3.** cultivo de biorreactor, **4** cultivo de DAM Tamboraque, **5.** *A. ferrooxidans* ATCC 19859 (control negativo), **6**. *L. ferrooxidans* DSM 2705^{T} (control negativo).

3.3 Selección de Recombinantes. Según el reconocimiento de colonias por amplificación del inserto con los primers M13F y M13R, en la placa "cultivo del biorreactor" de 50 colonias blancas analizadas, solo 11 tenían el plásmido con el inserto (recombinantes) y en el caso de la placa "subcultivo DAM" solamente 7 colonias lo tenían.

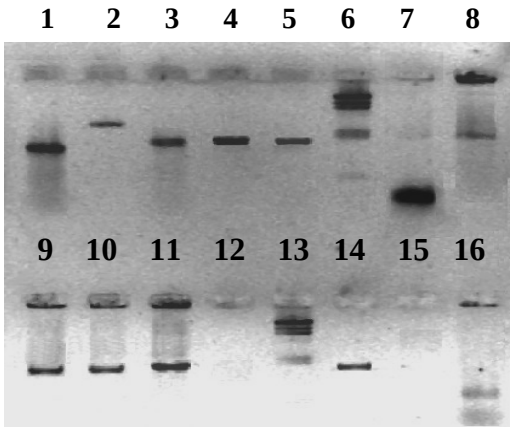


Figura 5. Electroforesis en gel de agarosa 1% de los amplificados de los recombinantes con primers M13F y M13R. Buffer TBE 0.5X , 40V, 45min.**1**.Amplificado 16S rRNA de cultivo biorreactor (sin ligar en pGEM-T), **2**. pGEM.T, **3,4 y 5.** Recombinantes de biorreactor, **6 y 13**. Marcador λ/HindIII (50 ng/ul), **7.** Plásmido autoligado (control de fondo ligación), **8**. Recombinante de *A. ferrooxidans* ATCC 19859, **9,10 y 11.**Recombinantes de DAM Tamboraque, **12**.-, **14**. Recombinante de *L. ferrooxidans* DSM 2705^{T} **15**. control negativo de reacción (sin muestra), **16.** control positivo de ligación.

*3.4 Identificación de Acidithiobacillus por PCR con primers específicos***.** Los productos de amplificación de los plásmidos con inserto fueron seleccionados para verificar por PCR que el inserto fuera un amplificado 16S rRNA bacteriano e identificar a que género pertenece. Para ello, se hicieron reacciones de PCR usando como ADN molde todos los amplificados seleccionados y los primers universales 27f, 1387r y un primer reverse específico para cada especie de *Acidithiobacillus: A. ferrooxidans* (TF539r), *A.. thiooxidans* (ATT223r) *y A. caldus* (THC642r) respectivamente. Los productos obtenidos a partir de los amplificados ensayados con el primer TF539r fueron dos bandas una de aprox. 1500 pb (tamaño correspondiente al gen 16S rRNA) y otra de 550 pb. aproximadamente (correspondiente al fragmento amplificado por 27f y Tf539) en 2 recombinantes del DAM y en 3 del biorreactor. Con el primer ATT223 en todas las reacciones se visualizó solo la banda de aproximadamente 1500 pb. y no la banda de aproximadamente 250 pb esperada si el amplificado correspondía al 16S rRNA de *A. thiooxidans.* En el caso de las reacciones con el primer THC642, se observaron dos bandas de aproximadamente 1500pb y 500pb en uno de los recombinantes del DAM y dos en los recombinantes del biorreactor. Conociendo la presencia de *Leptospirillum* en las muestras, los productos seleccionados se amplificaron usando los primers LepF y LepR Hubo un producto de amplificación de aproximadamente 1500 pb. en dos reacciones tanto en los recombinantes de DAM como en los del biorreactor.

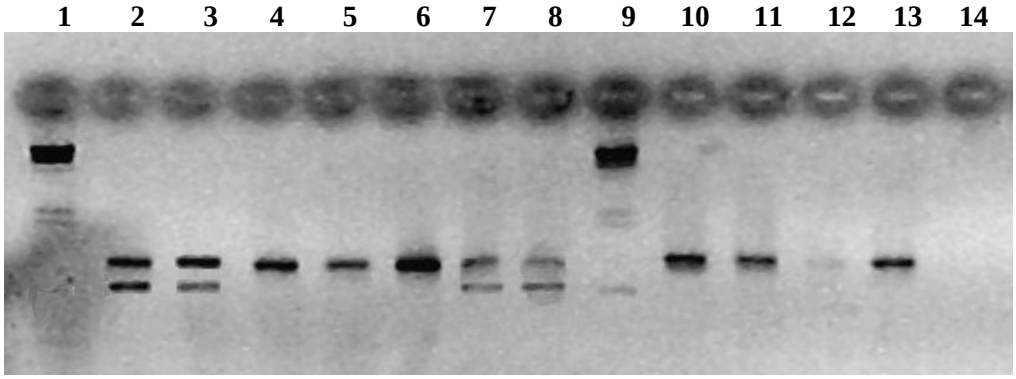


Figura 6. Electroforesis en gel de agarosa 1% de amplificados de los recombinantes con primers específicos. Buffer TBE 0.5X, 40V, 45min. **1y 9**. Marcador λ/HindIII (50 ng/μl), **2**.De DAM con TF539, **3**. De biorreactor con TF539, **4**. De DAM con ATT223, **5**. De biorreactor con ATT223 **6.** Amplificado 16S rRNA de biorreactor (sin ligar a pGEM-T), **7**. De DAM con THC642, **8**. De biorreactor con THC642, **10**. De DAM con LepF y LepR, **11**. De biorreactor con LepF y LepR, **12** . Amplificado 16S rRNA de DAM (sin ligar a pGEM-T) con Arch20f y 1392Gr. **13**. Amplificado 16S rRNA de biorreactor (sin ligar a pGEM-T) con Arch20f y 1392Gr **14**. Control negativo de reacción (sin muestra).

4 Discusión

A pesar del rol beneficioso que cumplen los microorganismos en la recuperación de metales desde concentrados minerales, se han realizado relativamente pocos estudios en la composición de poblaciones bacterianas en operaciones comerciales de biolixiviación de minerales (Norris y col, 2000). Esto se debe a la escasa cantidad de métodos apropiados y exactos para analizar las poblaciones de bacterias (en algunos casos *extremófilas*) que actúan en ambientes ácidos, de temperaturas elevadas y ricos en metales.

En los últimos años el uso de las técnicas de biología molecular (librerías genómicas construidas a partir de ADN extraído, análisis del ADN ribosómico amplificado, hibridización *in situ* por fluorescencia (FISH), etc.) ha ayudado en la identificación de estos microorganismos (Goebel & Stackebrandt**,** 1994; Rawlings y col, 1999; Foucher y col, 2003; Okibe y col, 2003), ya que estas técnicas tienen el potencial de analizar la diversidad microbiana cuando las técnicas de cultivo puro son limitadas (Giovannoni y col., 1990; Amann y col, 1991,1995; Spring y col., 1992). Sin embargo, estás técnicas también tienen algunos posibles inconvenientes como la difícil extracción de ADN que puede conllevar a datos no cuantitativos y limitaciones para detectar algunos microorganismos en conjunto, sobretodo los que se encuentran en menor cantidad. Otro inconveniente es que, finalmente, los microorganismos indígenas no pueden ser aislados.

En el presente trabajo, se realizó la identificación de los microorganismos acidófilos que participan en la biooxidación de fierro o sulfuros en un tanque industrial de biooxidación de arsenopirita para la recuperación de oro siendo *Acidithiobacillus ferrooxidans* el que se encuentra en mayor proporción seguido de *Leptospirillum sp.* y la bacteria similar a *Acidithiobacillus caldus.* La arqueobacteria comúnmente presente en tanques de biooxidación a temperatura entre 36- 40°C es *Ferroplasma* (Rawlings, 2005) por lo que es posible que sea ésta la que esté presente en el cultivo del biorreactor; sin embargo, se necesita hacer más análisis al respecto. En un trabajo preliminar se hizo un reconocimiento microbiológico que nos dio un panorama general en la observación microscópica tanto en el microscopio óptico como en el microscopio electrónico de barrido. Se distinguieron microorganismos con forma bacilar (varas largas o cortas) similar a la morfología de las bacterias del género *Acidithiobacillus* (Tuovinen & Kelly, 1972; Duquesne y col, 2003) y también microorganismos de forma espiral o curva como las bacterias del género *Leptospirillum* (Markosyan, 1972; Goebel & Stackebrandt, 1994 (I); Johnson, 2001; Coram & Rawlings, 2002). Además, estos microorganismos al ser coloreados con el método Gram (Bartholomew & Finkelstein, 1958) fueron distinguidos como bacterias Gram negativas, lo que respalda nuestro primer

reconocimiento de la presencia de *Acidithiobacillus* y *Leptospirillum* en las muestras dado que son los principales y mas importantes géneros bacterianos Gram negativos en procesos de biooxidación industrial (Foucher y col, 2003; Coram & Rawlings, 2002; Goebel & Stackebrandt, 1994 (I); Hallberg & Lindström, 1994).

La técnica FISH está siendo ensayada no sólo para una identificación más completa que respalde nuestros resultados, sino también, para la cuantificación de poblaciones microbianas, lo que nos permitiría hacer las correlaciones entre los componentes de la comunidad, las relaciones espaciales de los diferentes miembros y determinar *in situ* la función que cada una de las poblaciones puede tener.

5 Conclusiones

- La identificación de microorganismos por amplificación por PCR del gen 16S rRNA es posible sin el aislamiento de tales microorganismos aun cuando tenga algunas limitaciones. Así, la extracción de ADN en cantidad y calidad suficiente a partir de cultivos mixtos es un proceso crítico para determinar la presencia de los microorganismos en la muestra.
- Los microorganismos reconocidos en el cultivo de drenaje ácido de la mina Tamboraque fueron: *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum sp.* y bacterias similares a *Acidithiobacillus caldus* mientras que en el cultivo del biorreactor fueron: *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum sp.,* bacterias similares a *Acidithiobacillus caldus* y *Archaeobacteria* (posiblemente *Ferroplasma*).
- La técnica de amplificación por PCR del gen 16S rRNA nos permite solo la identificación de los microorganismos mas no su cuantificación por lo que la estandarización de la técnica de hibridización *in situ* por fluorescencia y su aplicación nos permitirá no solo una identificación más completa (y respaldar o ampliar nuestros resultados) sino también la cuantificación de los microorganismos, lo que nos permitiría hacer la dinámica de las poblaciones en procesos industriales de biooxidación.

6 Referencias bibliográficas

[1] Altschul SF, Madden TL, Schäffer AA, Zhang J, Zhang Z, Miller W, Lipman DJ. Gapped BLAST and PSI-BLAST: a new generation of protein database search programs. Nucleic Acids Res. 1997; 25:3389-3402.

[2] Amann RI, Springer N, Ludwig W, Schleifer KH, Peterson N. Identification *in situ* and phylogeny of uncultured bacterial endosymbionts. Nature. 1991; 351: 161-164.

[3] Amann R, Ludwing W, Schleifer KH. Phylogenetic identification and in situ detection of individual microbial cells without cultivation. Microbiological Reviews. 1995; 59(1): 143-169.

[4] Bartholomew JW, Finkelstein H. Relationship of cell wall staining to gram differentiation. J. Bacteriology. 1958; 75: 77-84

[5] Bond P, Smeriga S, Banfield J. Phylogeny of microorganisms populating a thick, subaerial, predominantly lithotrophic biofilm at an extreme acid mine drainage site. Applied and Environmental Microbiology. 2000; 66(9): 3842-3849.

[6] Colmer A, Temple K, Hinkle M. An iron-oxidizing bacterium from the acid drainage of some bituminous coal mines. J. Bacteriol. 1950; 59(3): 317–328.

[7] Coram NJ, Rawlings DE. Molecular relationship between two groups of the genus *Leptospirillum* and the finding that *Leptospirillum ferriphilum* sp. nov. dominates South African commercial biooxidation tanks that operate a 40°C. Applied and Environmental Microbiology. 2002; 60(2): 838-845

[8] Devasia P, Natarajan KA. Bacterial Leaching: Biotechnology in the Mining Industry. Resonance. 2004 Agosto; **8:** 27-34

[9] Don RH, Cox PT, Wainwright BJ, Baker K, Mattick JS. Touchdown PCR to circumvent spurious priming during gene amplification. Nucleic Acids Research. 1991; 19: 4008-4008

[10] Duquesne K, Lebrun S, Casiot C, Bruneel O, Personné JC, Leblanc M, Elbaz-Poulichet F, Morin G, Bonnefoy V.

Immobilization of Arsenite and Ferric Iron by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and Its Relevance to Acid Mine Drainage. Appl Environ Microbiol. 2003; 69(10): 6165-6173.

[11] Foucher S, Battaglia-Brunet F, d'Hugues P, Clarens M, Godon JJ, Morin D. Evolution of the bacterial population during the batch bioleaching of a cobaltiferous pyrite in a suspended-solid bubble column and comparison with a mechanically agitated reactor. Hydrometallurgy. 2003; 71: 5-12.

[12] Giovannoni SJ, Britschgi TB, Moyer CL, Field KG. Genetic diversity in Sargasso Sea bacterioplankton. Nature. 1990; 345:60-63.

[13] Goebel BM, Stackebrandt E. Cultural and phylogenetic analysis of mixed microbial populations found in natural and commercial bioleaching environments. *A*ppl Environ Microbiol.1994 ; 60: 1614-1621. (I)

[14]Goebel BM, Stackebrandt E. The biotechnological importance of molecular biodiversity studies for metal bioleaching. FEMS Symp. 1994; 75: 259–273.

[15] Hallberg KB, Lindström EB. Characterization of *Thiobacillus caldus* sp. nov., a moderately thermophilic acidophile. Microbiology. 1994; 140: 3451-3456.

[16]Hoffmann MR. Kinetics of the removal of iron pyrite from coal by microbial catalysis. Applied and Environmental Microbiology. 1981; 42: 259-271.

[17]Johnson D. Genus II Leptospirillum Hippe 2000 (ex Markosyan 1972, 26). En G. garrity (ed.) Bergey s manual of systematic bacteriology **I**: 453-457. 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag; 2001.

[18] Lane DJ. 16S/23S rRNA sequencing. En E. Stackebrand y M.Goodfellow(ed), Nucleic Acid Techniques in Bacterial Systematics. New York: Wiley; 1991. p. 115-175.

[19] Markosyan GE. A new iron-oxidizing bacterium *Leptospirillum ferrooxidans* nov. gen. nov. sp. Biol J Armenia. 1972; 25: 26-29 (in Russian).

[20] Mishra D, Kim DJ, Anh JG, Lee JC. Bacterial Leaching of Metals from Sulfide Minerals and Industrial Wastes. KIGAM Bulletin. 2005; 9(1): 48-57.

[21] Morin D. Bioextraction and biodeterioration of metals. Gaylade, C. C. y Videla, H.A. (eds.) Oxford: Cambridge university Press, 1995.

[22] Norris PR, Burton NP, Foulis NAM. Acidophiles in bioreactor mineral processing. Extremophiles. 2000; 4: 71-76.

[23] Okibe N, Gericke M, Hallberg K, Johnson B. Enumeration and Characterization of Acidophilic Microorganisms Isolated from a Pilot Plant Stirred-Tank Bioleaching Operation. Appl. Environ. Microbiol. 2003; 69(4) :1936-1943.

[24] Olson GJ, Brierley JA, Brierley CL. Bioleaching review part B: Progress in bioleaching: applications of the microbial processes by the mineral industries. Appl Microbiol Biotechnol. 2003; 63: 249-257.

[25] Orphan VJ, Taylor LT, Hafenbradl D, DeLong EF. Culture-dependent and culture-independent characterization of microbial assemblages associated with high-temperature petroleum reservoirs. Appl. Environ. Microbiol. 2000; 66: 700-711.

[26] PROMEGA. pGEM®-T and pGEM®-T Easy Vector Systems Technical Manual. Instructions for use of products A1360, A1380, A3600 and A3610. Ed. Titus, D. PROMEGA CORPORATION, USA; 2005.

[27] Rawlings DE. Characteristics and adaptability of iron- and sulfur-oxidizing microorganisms used for the recovery of metals from minerals and their concentrates. Microbial Cell Factories. 2005; 4: 13.

[28] Rawlings DE.Heavy metal mining using microbes. Ann Rev Microbiol. 2002;56:65-91.

[29] Rawlings DE, Tributsch H, Hansford GS. Reasons why *Leptospirillum*-like species rather than *Thiobacillus ferrooxidans* are the dominant iron-oxidizing bacteria in many commercial processes for the biooxidation of pirite and related ores. Microbiology. 1999; 145: 5-13.

[30] Rawlings DE, Coram NJ, *et al.* *Thiobacillus caldus* and *Leptospirillum ferrooxidans* are widely distributed in continuous flow biooxidation tanks used to treat a variety of metal containing ores and concentrates. E*n:* Amils R, Ballester A. ed. Biohydrometallurgy and the environment toward the mining of the 21st century 9A. Amsterdam: Elsevier; (I) 1999. p. 777-786.

[31] Spring S, Amann R, Ludwig W, Schleifer KH, Peterson N. Phylogenetic diversity and identification of nonculturable magnetotactic bacteria. Syst. Appl. Microbiol. 1992; 15: 116-122.

[32] Tuovinen OH, Kelly DP. Recommendation that the names *Ferrobacillus ferrooxidans* Leathen and Braley and *Ferrobacillus sulfooxidans* recognized as synonyms of *Thiobacillus ferrooxidans* Temple and Colmer. *Int. J. Syst.Bactetiol. 1972;* **22:** 170-172.

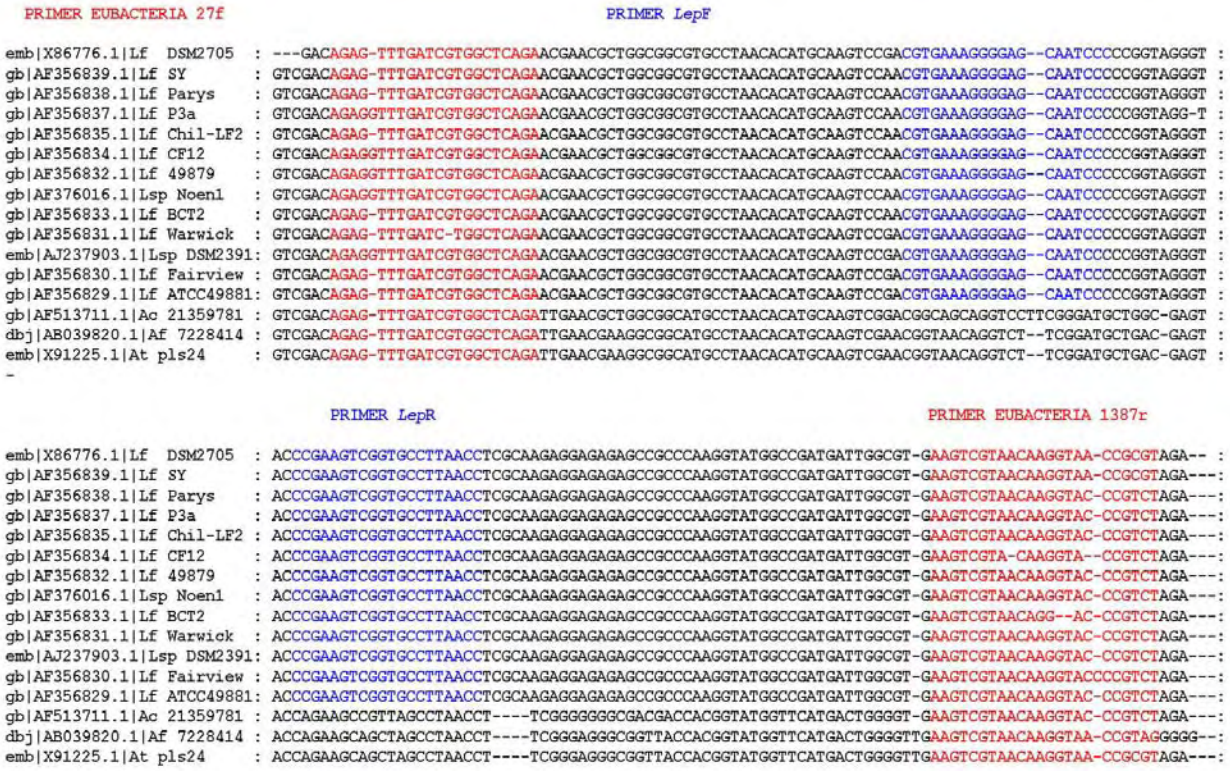


Figura 7. Alineamiento múltiple de secuencias del 16s rRNA de *Acidithiobacillus* y *Leptospirillum.*

Estudio antimicrobiano de películas de quitosano-alcohol polivinílico dopadas con TiO_2

Kety León [a] ketyleonp@yahoo.com , Julieta Cabrera [a,b], Julio Santiago [a,c] jsantiago@ipen.gob.pe

[a] Dirección de Investigación y Desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú
[b] Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima, Perú
[c] Facultad de Química e Ing. Química, Universidad nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú

Resumen

Se ha preparado películas de alcohol polivinílico (PVA), quitosano-PVA y quitosano-PVA dopadas con TiO_2 y evaluado sus propiedades antimicrobianas frente a cepas bacterianas de *S. aureus*, *E. coli* y *P. aeruginosa*. Se encontró que estas películas no tienen actividad frente a estos microorganismos, pero si actúan como una barrera eficaz. Por estas propiedades tienen una potencial aplicación como películas protectoras de piel de quemados y como material para envasado de alimentos.

Abstract

Films of Poly(vinyl alcohol), PVA, chitosan-PVA and chitosan-PVA doped with TiO_2 have been prepared and their antimicrobial properties against *S. aureus*, *E. coli* and *P. aeruginosa* have been evaluated. These films do not have activity to those microorganisms, but they are an effective barrier. These properties make them attractive materials for wound-healing and food packaging applications.

1 Introducción

El alto número de pacientes que sufren de lesiones a la piel como quemaduras, úlceras de uta o diabetes, o cicatrices post-operatorias, ha promovido el desarrollo de películas absorbentes o hidrogeles de origen natural, sintético o mezcla de ambos que puedan ser aplicadas no solamente para proteger dichas lesiones sino también para acelerar la cicatrización [1].

Los hidrogeles son materiales poliméricos entrecruzados en forma de red tridimensional de origen natural o sintético, que tienen la capacidad de absorber una gran cantidad de agua formando materiales blandos y elásticos [2]. En la preparación de hidrogeles para quemaduras se utilizan diferentes polímeros de origen natural o sintético.

El quitosano es un polisacárido compuesto de dos subunidades, D-glucosamina y N-acetil-D-glucosamina, unidos por un enlace glucosídico de β-(1,4). Este polisacárido tiene muchas aplicaciones por sus propiedades de biocompatibilidad, biodegradación, actividad antimicrobiana y no toxicidad [3]. El carácter antimicrobiano del quitosano se debe principalmente a su grupo amino cargado positivamente, el cual interacciona con la membrana celular de la bacteria cargada negativamente provocando el deterioro de las proteínas y de otros componentes de los microorganismos [4]. Por dichas propiedades ha sido muy estudiado en la formación de películas para el tratamiento de heridas.

El alcohol polivinílico (PVA) 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. Se le utiliza en la preparación de materiales plásticos, en la industria textil y en la industria farmacéutica. En esta última se emplea como excipiente, como adhesivo, como formador de películas y como matriz [5]. Este polímero forma fácilmente hidrogeles por métodos físicos [6] y es muy utilizado en la preparación de biomateriales [7]. También se ha preparado hidrogeles combinando quitosano con PVA por métodos químicos o físicos, obteniéndose hidrogeles con buen grado de hinchamiento. Aquellos hidrogeles obtenidos por radiación gamma son los más estables y más adecuados para aplicaciones biomédicas pues no presenta trazas de agentes de entrecruzamiento [8-10].

De otro lado, la mezcla de polímeros con cargas inorgánicas es una estrategia utilizada

para obtener materiales híbridos con mejores propiedades que los polímeros precursores. En el caso del PVA, se ha preparado materiales compuestos combinándolo con $Cu(OH)_2$ intercalado con óxido de grafito [11] con Fe_2O_3 [12] Ag_2S [13] y óxido de litio y manganeso [14]. De otro lado, también se ha mezclado TiO_2 en suspensión con PVA con la intención de obtener, después de calcinación, nanopartículas de TiO_2 recubiertas de una capa de carbón [15,16].

En este trabajo se evalúa la susceptibilidad frente a *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* (ambas bacterias gram negativas) y *Staphylococcus aureus* (bacteria gram positiva) de las películas de PVA, quitosano-PVA y quitosano-PVA dopadas con TiO_2. Igualmente se evalúa la permeabilidad de estas películas frente a estos microorganismos, que son los principales agentes causales de infecciones en heridas provocadas por quemaduras o trauma. La inclusión del TiO_2 en las películas de quitosano-PVA se debe a su inocuidad, ambientalmente limpio, fotoestable y de bajo coste, capaz de producir la mineralización completa de la inmensa mayoría de los contaminantes orgánicos, incluso PCBs y dioxinas, en condiciones ambientales de temperatura y presión, permitiendo también la eliminación de elementos inorgánicos, como los cianuros [17].

$$TiO_2 \xrightarrow{h\nu} TiO_2\,(h^+_{vb} + e^-_{eb})$$

$$O_2 + e^-_{eb} \rightarrow O_2^{\cdot -}$$

$$O_2^{\cdot -} + e^-_{eb} + 2H^+ \rightarrow H_2O_2$$

$$O_2^{\cdot -} + H_2O_2 \rightarrow {}^{\bullet}OH + OH^- + O_2$$

$$e^-_{eb} + H_2O_2 \rightarrow {}^{\bullet}OH + OH^-$$

$$h^+_{vb} + OH^- \rightarrow {}^{\bullet}OH$$

$$h^+_{vb} + H_2O \rightarrow H^+ + {}^{\bullet}OH$$

$$2h^+_{vb} + 2H_2O \rightarrow 2H^+ + H_2O_2$$

Esquema 1. Serie de reacciones fotocatalíticas que se realizan sobre la superficie de TiO_2 en presencia de luz ultravioleta.

Esto se realiza mediante reacciones fotocatalíticas, en las que se generan radicales hidroxilo que atacan y degradan rápidamente la materia orgánica. Por la misma razón también presentan actividad antimicrobiana [18]. Las reacciones involucradas en estos procesos se muestran en el esquema 1.

Otra razón por la que decidimos incluir nanopartículas de TiO_2 en las películas de quitosano-PVA es para darle mayor resistencia al esfuerzo, pues hemos observado recientemente que el módulo de Young de películas de PVA dopadas con TiO_2 se incrementó en función de la concentración del semiconductor [19].

2 Parte Experimental

2.1 Materiales

El quitosano utilizado en este estudio proviene de Fluka (viscosidad >400mPa.s, 1% en ácidos acético al 1%), mientras que el ácido acético glacial, agar EMB, agar Pseudomonas P, agar Baird Parker, agar Casoy, caldo Casoy y agar Muller Hinton, provienen de Merck. El Dióxido de titanio (P25) proviene de Degusa. Las cepas bacterianas: *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Escherichia coli* ATCC 25922 y *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 fueron adquiridas en el Instituto Nacional de Salud, Lima, Perú.

2.2 Preparación del hidrogel quitosano-PVA

El quitosano fue disuelto en ácido acético al 1%. El PVA al 10 % fue disuelto en agua destilada a 80ºC. Se mezclaron volúmenes iguales de las soluciones de quitosano y PVA. Se dispersaron en placas Petri y se secaron a temperatura ambiente.

2.3. Preparación del hidrogel quitosano-PVA-TiO_2

Se preparó una suspensión de TiO_2 en PVA, las que fueron estabilizadas por tratamiento con ultrasonido, y se mezcló con una solución de quitosano en AcOH al 1% en ácido acético. Luego, se dispersaron en placas Petri y se secaron a temperatura ambiente.

2.4 Preparación del inóculo

La preparación del inóculo se realizó tomando una cantidad de colonias de la cepa bacteriana pura y sembrando sobre un tubo

conteniendo agar Casoy en plano inclinado. Se incubó a 37ºC por 18 horas. Trascurrido este tiempo se cosechó en un recipiente con caldo Casoy y se ajustó a una turbidez equivalente a 0,5 de MacFarland.

2.5 Susceptibilidad antimicrobiana

a) En placa

Se realizó por el método de difusión en agar de Bauer-Kirby siguiendo las recomendaciones del Comité Nacional de Control de Normas de Laboratorio Clínico (NCCLS) [20]. Se incubó las placas con agar Muller Hinton a 37ºC antes de su uso, se aplicó el inóculo en la placa con la ayuda de una torunda estéril, cubriendo totalmente la superficie de la placa sin dejar una zona libre. Se dejó secar de 3 a 5 minutos antes de depositar las películas cortadas en discos de 8mm de diámetro. Se incubó a 37ºC por 18-24 h. La presencia de halos alrededor de las películas nos indicará que los microorganismos son susceptibles a dicho material. Dependiendo del tamaño del mismo se podrá hacer una evaluación cualitativa.

b) En tubo

Se realizó mediante el método de siembra en caldo [20]. En tubos conteniendo caldo Casoy fueron depositadas las películas preparadas en base a PVA, PVA-quitosano y PVA-quitosano-TiO_2 en concentraciones de óxido de titanio de 1, 5, 10, 50 y 100 ppm. Se inocularon la serie de tubos con cultivo bacteriano, salvo al control negativo. Se incubó a 37ºC por 18-24 horas. La presencia de turbidez en los tubos nos indicará que no hay actividad antimicrobiana frente a las películas.

2.6 Permeabilidad microbiana

Se contaron con tres medios de cultivo diferenciales, agar EMB para *E. coli*, agar Baird Parker para *S. aureus* y agar Pseudomonas P para *P. aeruginosa*. Sobre la superficie de los respectivos agares se depositaron las películas de PVA, PVA-quitosano y PVA-quitosano-TiO_2 previamente embebidas en agua estéril para evitar que las películas se arruguen. Se inoculó el cultivo sobre las películas. Se incubó a 37ºC. Los chequeos periódicos se realizaron durante 5 días.

3 Resultados y Discusión

3.1 Caracterización de las películas de quitosano-quitosano-PVA-TiO_2

Estas películas fueron caracterizadas por FT-IR, Figura 1. Los espectros de películas de quitosano-PVA dopadas con TiO_2 no muestran ninguna diferencia con respecto a las películas sin dopaje. Algo similar ya se había observado en el caso de las películas de PVA dopadas con TiO_2 [19]. Esto sugiere que las nanopartículas de TiO_2 se encuentran simplemente dispersadas en la matriz polimérica sin interacción entre los diferentes grupos funcionales de los polímeros. Las partículas del semiconductor estarían interactuando con las zonas hidrofóbicas del PVA, de la misma manera como se explica la solubilidad del hidróxido de cobre(II) en PVA a pH>6 [21]. En cambio, cuando se prepara las nanopartículas de TiO_2 *in situ* se ha obtenido evidencias de enlace covalente entre los átomos de Ti, de la superficie de las nanopartículas, con los oxígenos del PVA [22].

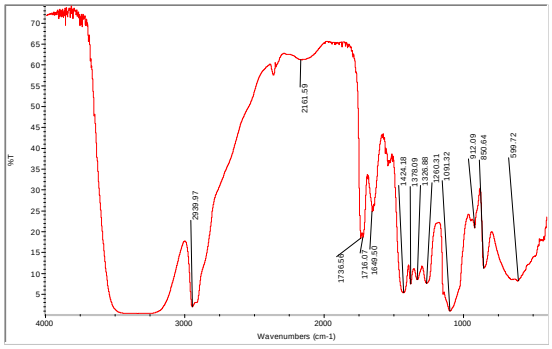


Figura 1. Espectro IR de la película de quitosano-PVA dopada con 1ppm de TiO_2.

3.2 Actividad antimicrobiana

Las películas probadas corresponden a:
A: película de alcohol polivinílico
F: quitosano-PVA
G: quitosano-PVA 1 ppm TiO_2
H: quitosano-PVA 5 ppm TiO_2

En placa

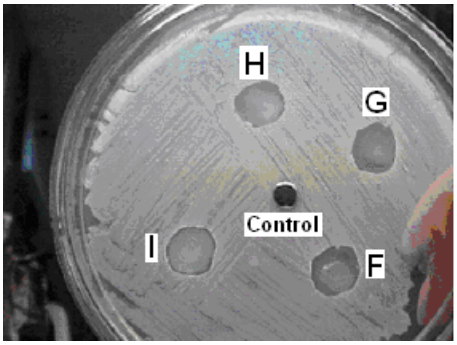
El crecimiento de *S. aureus* en el agar Baird Parker se observó como colonias negras con halo blanquecino. *E. coli* desarrolló colonias negras con brillo metálico en el agar EMB, mientras que *P. aeruginosa* mostró colonias translúcidas con pigmentación verde.

Todas las películas utilizadas en este estudio,

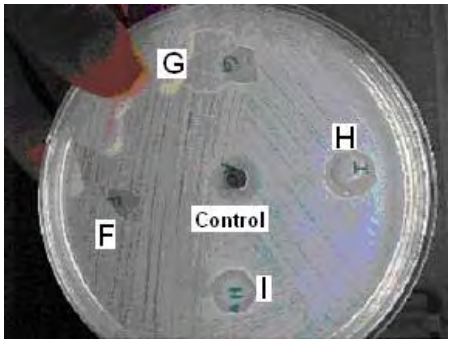
aparentemente solo presentan actividad en el área de la película propiamente dicha, ya que se observa que en esa zona no hay crecimiento (zona transparente), o hay crecimiento de colonias aisladas, lo que no se observa en las películas de PVA donde el área de la película presenta crecimiento para las 3 cepas bacterianas. En ningún caso se observa un halo alrededor de la película, figura 2.

Se realizaron controles para ver que la técnica funciona colocando en los medios de cultivo antibióticos específicos para cada cepa, observándose que los tamaños de los halos están dentro del intervalo recomendado por la NCCLS De igual modo se probó un desinfectante y se obtuvieron halos.

a)



b)



c)

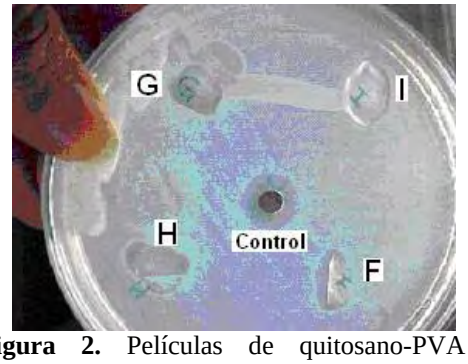
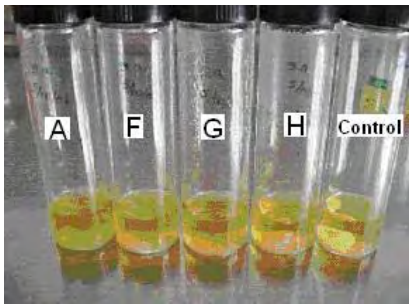


Figura 2. Películas de quitosano-PVA y quitosano-PVA-TiO_2 enfrentadas a: a) *S. aureus*, b) *E. coli* y c) *P. aeruginosa*.

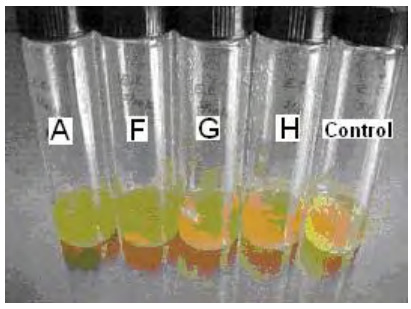
En tubo

Luego de la incubación, se observó presencia de turbidez en todos los tubos, lo que nos indica que las películas no inhiben el crecimiento de los microorganismos, figura 3. En los tubos que presentan una turbidez tenue se tomó una muestra y se sembró sobre agar Casoy para hacer un cultivo observando crecimiento microbiano.

a)



b)



c)

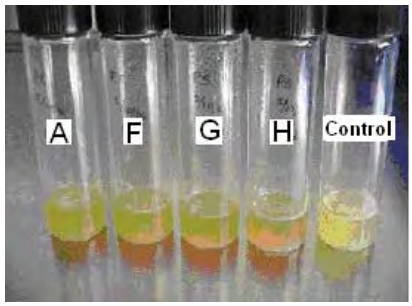


Figura 3. Películas en tubos conteniendo caldos con: a) *S. aureus*, b) *E. coli* y c) *P. aeruginosa*.

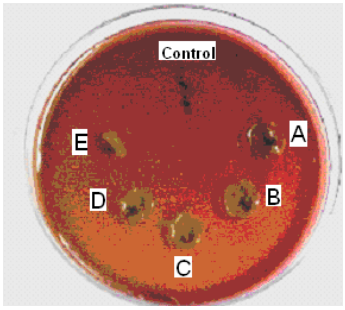
3.3 Permeabilidad microbiana

tit películas estudiadas fueron: A: quitosano-PVA; B: PVA; C: quitosano-PVA-10ppmTiO_2; D: quitosano-PVA-50ppmTiO_2 y E: quitosano-PVA-100ppmTiO_2. La evaluación de las películas se realizó durante 5 días. Al quinto día se procedió a sacar las películas y se observó que la zona por debajo

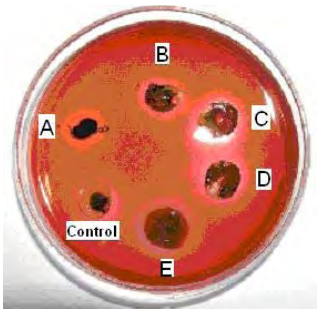
de las mismas estaba limpia, no había crecimiento de colonias características ni de ninguna otra. Sin embargo, sí hubo crecimiento de las bacterias utilizadas sobre la película. Incluso, en el caso de la cepa de *P. aeruginosa*, la bacteria es capaz de continuar su metabolismo normal produciendo una sustancia verde clara que sí llega a atravesar la película, Figura 4. Esto contrasta con lo reportado en la literatura para el caso de una membrana de PVA en la que se observó que no hubo crecimiento sobre las películas sembradas [18].

Estos resultados indican que tit películas de quitosano-PVA y aquellas dopadas tit TiO_2 no poseen propiedades antimicrobianas pero si logran impedir el paso de tit titanio estudiadas.

a)



b)



c)

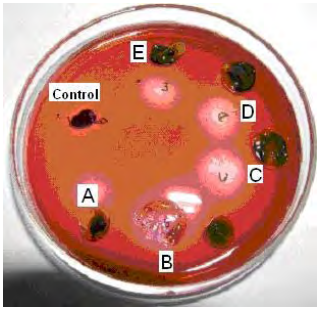


Figura 4. Cepas de *E. coli* sembrado sobre Películas en agar EMB: a) Tiempo 0 días, b) Placas después de 5 días de incubación, y c) Películas removidas.

La presencia de PVA en tit películas ti confiere a estas una buena impermeabilidad frente al titânio [23], la cual puede ser incrementada por la presencia de óxido de titânio [24].

4 Conclusiones

Las películas preparadas en base a quitosano-PVA-TiO_2 incubadas en condiciones normales no presentan propiedades antibacterianas, sin embargo inhiben el crecimiento de los microorganismos evaluados en las zonas de contacto y son impermeables a los mismos. Por estas características, estas películas pueden utilizarse como protector de heridas y otras lesiones a la piel, para evitar su infección. La presencia de PVA y TiO_2 hacen que se espere de este material una buena impermeabilidad contra el oxígeno y pueda ser potencialmente utilizado como material de empaque de alimentos.

5 Referencias

[1] Yang Z, Liang G, Ma M, Abbah A, Lu W, Xu B. D-Glucosamine-based supramolecular hydrogels to improve wound healing. Chem. Commun. 2007; 843-845.

[2] Hüther A, Xu X, Maurer G, .Swelling of *N*-isopropyl acrylamide hydrogels in aqueous solutions of sodium chloride. Fluid Phase Equilibria 240 (2006) 186-196.

[3] Pastor A, Higuera I. Quitina y quitosano: obtención caracterización y aplicaciones. Fondo Editorial de la PUCP, Lima, 2004.

[4] Jia Z, Shen D, Xu, W. Synthesis and antibacterial activities of quaternary ammonium salt of chitosan. Carbohydr. Res. 2001; 333: 1-6.

[5] Lim L, Wan L. The effect of plasticizers on the properties of polyvinyl alcohol films. Drug dev. ind. pharm. 1994; 20: 1007-1020.

[6] Hassan C, Peppas N. Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freeze/thawing

methods. Advances in Polymer Science, pp. 37-65, Springer, Berlin, 153 (2004).

[7] Bourke L, Al-Khalili M, Briggs T, Michniak B, Kohn J, Poole-Warren LA. Photo-Crosslinked Poly(vinyl Alcohol) Hydrogel Growth Factor Release Vehicle for Wound Healing Applications. AAPS Pharm. Sci. 2003; 5: 1-11.

[8] Carhuapoma W, Santiago J. Preparación de hidrogeles de quitosano-PVA por radiación gamma. Rev. Soc. Quím. Perú. 2005; 71: 185-192.

[9] Carhuapoma W, Santiago J. Caracterización de hidrogeles de quitosano-alcohol polivinílico obtenidos por radiación gamma. Rev. Iberoamer. Polím. 2005; 6: 333-346.

[10] Rodas A, Ohnuki T, Mathor M, Lugao A. Irradiated PVAl membrane swelled with chitosan solution as dermal equivalent. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B: Beam Inter. Mater. Atoms. 2005; 236: 536-539.

[11] Matsuo Y, Hatase K, Sugie Y. Preparation and characterization of Poly(vinyl alcohol)-and $Cu(OH)_2$-Poly(vinyl alcohol)-intercalated graphite oxides. Chem. Mater. 1998; 10: 2266-2269.

[12] Novakova A, Smirnov E, Gendler T. Magnetic anisotropy in Fe_3O_4—PVA nanocomposites as a result of Fe_3O_4-nanoparticles chains formation. J. Magn. Magn. Mater. 2006; 300: e354-e358.

[13] Qian X, Yin J, Huang J, Yang Y, Guo X, Zhu Z. The preparation and characterization of PVA/Ag_2S nanocomposite. Mater. Chem. Phys; 2001; 68: 95-97.

[14] Lu CH, Saha S. Low Temperature Synthesis of Nano-Sized Lithium Manganese Oxide Powder by the Sol-Gel Process Using PVA. J. Sol-Gel Sc. Techn. 2001; 20: 27-34.

[15] Inagaki M, Hirose Y, Matsunaga T, Tsumura T, Toyoda M. Carbon coating of anatase-type TiO_2 through their precipitation in PVA aqueous solution. Carbon. 2003; 41: 2619-2624.

[16] Yu J, Ho W, Zhang L., Preparation of highly photocatalytic active nano-sized TiO_2 particles via ultrasonic irradiation. Chem. Commun. 2001: 1942-43.

[17] Calza P. Pelizzetti E. Photocatalytic transformation of organic compounds in the presence of inorganic ions. Pure Appl. Chem. 2001; 73: 1839-48.

[18] Maness P, Smolinski S, Blake D, Huang Z, Wolfrum E, Jacoby W. Bactericidal activity of photocatalytic TiO_2 reaction: toward an understanding of its killing mechanism. Appl. Environm. Microb. 1999: 4094-98.

[19] Cabrera J, Paredes C, Urday E, Santiago J. Preparación y caracterización de películas de alcohol polivinílico conteniendo nanopartículas de TiO_2. Rev. Iberoamer. Polím., en evaluación.

[20] NCCLS. Performance standards of antimicrobial susceptibility testing. 2002; document N° NCCLS M100-S12.

[21] Yokoi H, Kawata S, Iwaizumi M. Interaction modes between heavy metal ions and water-soluble polymers. 1. Spectroscopic and magnetic reexamination of the aqueous solutions of cupric ions and poly(vinyl alcohol), J. Am. Chem. Soc. 1986; 108: 3358-61.

[22] Chen X. Preparation and property of TiO_2 nanoparticle dispersed polyvinyl alcohol composite materials. J. Mater. Sci. Lett. 2002; 21: 1637-39.

[23] Jang J, Lee D. Oxygen barrier properties of biaxially oriented polypropylene/polyvinyl alcohol blend films. Polym. 2004; 45: 1599-1607.

[24] Osman M, Rupp J, Suter U. Gas permeation properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites. J. Mater. Chem. 2005; 15: 1298-1304.

Preparación y caracterización de películas de alcohol polivinílico embebidas con extracto de sangre de grado

Kety León [a] ketyleonp@yahoo.com, Julio Santiago [a,b] jsantiago@ipen.gob.pe

[a] Dirección de Investigación y Desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Lima 41, Perú
[b] Facultad de Química e Ing. Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima 1, Perú

Resumen

Se han preparado películas de quitosano-alcohol polivinílico conteniendo extractos hidroalcóholico, alcóholico y acuoso de sangre de grado (*Croton lechleri*), y se evaluaron sus propiedades antimicrobianas frente a cepas bacterianas de *S. aureus, E. coli* y *P. aeruginosa*. Se encontró que estas películas, al igual que el látex, tienen actividad sólo frente a *S. aureus*. Estas películas tienen potencial aplicación en el tratamiento de heridas.

Abstract

Chitosan-polyvinyl(alcohol) films containing dragon's blood (*Croton lechleri*) hydro alcoholic, alcoholic and aqueous extract have been prepared and their antimicrobial properties against *S. aureus*, *E. coli* and *P. aeruginosa* have been evaluated. These films as well as the latex exhibit activity against *S. aureus* only and have potential application as wound healing material.

1 Introducción

El tratamiento de las heridas difíciles de cicatrización (quemaduras graves, úlceras o áreas sujetas a mucha tensión), son de mucha importancia clínica. Para su tratamiento se han desarrollado diferentes materiales en forma de esponjas o películas, que contienen medicamentos, nutrientes y biomoléculas con diferentes grados de éxito [1-3]. Estos materiales deben poseer propiedades similares a la piel normal: no poseer toxinas, proporcionar un ambiente que prevenga la resequedad de la herida, reducir la penetración de bacterias, evitar pérdidas de calor, agua, proteínas y glóbulos rojos además de promover una rápida cicatrización. Con esta finalidad se han empleado piel de cadáver (homoinjertos), piel porcina (xenoinjerto) y membrana amniótica humana, desarrollados específicamente para uso en heridas de quemaduras.

Los recubrimientos con hidrogeles (materiales poliméricos entrecruzados en forma de red tridimensional) están considerados entre los más avanzados en el tratamiento de heridas de difícil cicatrización [4]. Ayudan a mantener la zona afectada con una adecuada humedad, facilitan el debridamiento autolítico y actúan como una barrera eficaz para evitar que las bacterias ambientales infecten la herida [5]. Los hidrogeles tienen la capacidad de absorber una gran cantidad de agua y cualquier sustancia disuelta en ella. De esta manera es posible introducir en los hidrogeles componentes activos que tengan reconocida actividad biológica para acelerar la cicatrización de las heridas.

Entre los polímeros más utilizados para la preparación de hidrogeles para el tratamiento de quemaduras tenemos el quitosano [6] y el alcohol polivinílico (PVA) [7] debido a su biocompatibilidad, biodegradabilidad y no toxicidad. El quitosano es un polisacárido, que se obtiene por deacetilación de la quitina (obtenida a partir de los desechos de crustáceos) y está compuesto de dos subunidades, D-glucosamina y N-acetil-D-glucosamina, unidas por un enlace glucosídico β-(1,4). Posee carácter antimicrobiano debido principalmente a la presencia de grupos amino, cargados positivamente, que interaccionan con la membrana celular de la bacteria, cargada negativamente, provocando el deterioro de las proteínas y de otros componentes de la membrana de los microorganismos. Por su parte, el alcohol polivinílico es un polímero sintético, obtenido por hidrólisis ácida o básica

del acetato de polivinilo, muy utilizado en la preparación de películas por sus propiedades elásticas, mecánicas y permeabilidad.

La formación de hidrogeles a partir de quitosano y PVA puede realizarse por métodos físicos o químicos. Los agentes químicos utilizados para el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas son principalmente el glutaraldehído [8] y la genipita [9], un compuesto natural. Entre los métodos físicos se puede mencionar el de enfriamiento-calentamiento [10] y el que utiliza la radiación gamma [11]. De todos ellos, el que mejor se presta para la obtención de películas para aplicaciones biomédicas es el método de entrecruzamiento por radiación gamma, tanto por la estabilidad mecánica, grado de hinchamiento y por la ausencia de residuos tóxicos [12]. También se han preparado hidrogeles entrecruzando primero el PVA con radiación gamma y luego introduciendo una solución de quitosano [13].

Para incrementar las propiedades biológicas de las películas de quitosano-PVA se han introducido diferentes aditivos como hormonas de crecimiento [14] y fibroblastos [15]. También se ha utilizado extractos de plantas, principalmente del Aloe vera [16].

El látex de la sangre de grado (*Croton lechleri*) es muy utilizado en la medicina tradicional para el tratamiento de ulceras estomacales, gastritis crónicas, cirrosis al hígado y como cicatrizante de heridas internas y externas. El estudio fitoquímico del látex muestra que está constituido de alcaloides (taspina), lignanos, derivados de la catequina (epicatequina, gallocatequina y epigallocatequina), polifenoles, proantocianidinas, etc. A la taspina se le atribuyen las cualidades cicatrizantes, antiinflamatorias y citotóxicas en células tumorales. El proceso de cicatrización es coadyuvado por las proantocianidinas (efecto antioxidante) y los lignanos. Asimismo, el efecto antimicrobiano de los polifenoles coadyuva al efecto cicatrizante general de la resina, provocando la precipitación de las proteínas de las células, formándose una costra que cubre la herida. Adicionalmente, el contenido de la proantocianidina oligomérica SP-303 presenta actividad antiviral [17].

La sangre de grado presenta actividad antimicrobiana frente a grampositivos, como: *S. aureus ATCC 6538 y S. epidermidis ATCC 12228;* y a gramnegativos: *Pseudomonas y Klebsiela FDA 602* [18]. Igualmente, se ha encontrado que la sangre de grado inhibe el crecimiento de *Helicobacter pylori* en concentraciones elevadas [19].

En este trabajo introducimos en el hidrogel de quitosano-PVA un extracto hidroalcohólico de sangre de grado y evaluamos *in vitro* las propiedades antimicrobianas de las películas obtenidas.

2 Parte Experimental

2.1 Materiales

El quitosano proviene de Fluka (viscosidad >400mPa.s, 1% en ácido acético al 1%), mientras que el ácido acético glacial, agar EMB, agar Pseudomonas P, agar Baird Parker, agar Casoy, caldo Casoy y agar Muller Hinton, provienen de Merck. Las cepas bacterianas: *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Escherichia coli* ATCC 25922 y *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 fueron adquiridas en el Instituto Nacional de Salud, Lima, Perú. El látex de sangre de grado (*Croton* lechleri) fue obtenido en la ciudad de Tingo María, Perú.

En la preparación de las soluciones hidroalcóholicas se utilizó etanol de 70° destilado previamente.

2.2 Preparación de las películas de quitosano-PVA

Se prepararon soluciones de quitosano al 1% en ácido acético 0,1M y de PVA al 10 % en agua destilada a 80ºC. Se mezclaron estas soluciones en una proporción de 4:6 (quitosano/PVA), se dispensaron 20 mL de esta solución en placas Petri (125mm de diámetro) y se empacaron en bolsas de polietileno para ser irradiadas a 15 kGy. Luego, las películas fueron enjuagadas con agua destilada y secadas a temperatura ambiente durante cuatro días.

2.3 Preparación de las películas de quitosano-PVA conteniendo sangre de grado

Se pesó 0,1g de sangre de grado en polvo, obtenido por secado a 40°C del látex de sangre

de grado (*Croton lechleri*), y se disolvió en 10 mL de solución hidroalcohólica al 10% (alcohol de 70º en agua bidestilada). Se cortó la película de quitosano-PVA en cuadrados de 3 x 5 cm de lado y se introdujo en las soluciones de sangre de grado por espacio de 20 minutos. Finalmente, estas películas fueron secadas a temperatura ambiente.

2.4 Prueba de Actividad antimicrobiana

Se realizó por el método de difusión en agar de Bauer-Kirby siguiendo las recomendaciones del Comité Nacional de Control de Normas de Laboratorio Clínico (NCCLS) [20]. Se incubaron las placas con agar Muller Hinton a 37ºC por 24h antes de su uso. El inóculo (preparado a una turbidez equivalente a 0,5 de la escala de MacFarland) fue aplicado sobre la placa con la ayuda de una torunda estéril, cubriendo totalmente la superficie de la placa sin dejar una zona libre. Se dejó secar de 3 a 5 minutos antes de depositar las películas embebidas cortadas en discos de 8mm de diámetro. Se colocaron los discos sobre el medio sembrado y se añadió por encima de las películas un poco de agua estéril, para evitar que se arruguen, y se incubaron a 37ºC por 24 horas.

2.5 Determinación de la concentración mínima inhibitoria

Las películas fueron embebidas en una solución hidroalcohólica de sangre de grado a diferentes concentraciones. Para ello se pesó 0,1g de sangre de grado en polvo y se disolvió en 10mL de solución hidroalcohólica. Se realizaron diluciones de tal modo que se cuenten con concentraciones de 0,05; 0,025 y 0,0125g/10mL. Las películas se embebieron con estas soluciones y se dejaron secar por espacio de 2 a 3 días. Luego, se cortaron discos y se procedió a realizar la prueba microbiológica por el método de disco difusión. Las placas fueron incubadas por 18 a 24 horas.

3 Resultados y Discusión

3.1 Preparación de las películas

Las películas obtenidas después de la irradiación con rayos gamma son transparentes con una tonalidad amarilla, lo que contrasta con las películas incoloras obtenidas sin irradiación. Este cambio no se observa cuando se obtienen películas de PVA por radiación gamma, lo que sugiere que el color proviene de alguna modificación parcial de la estructura del quitosano. Sin embargo, estos cambios no producen modificaciones observables en el espectro IR [11].

Estas películas fueron enjuagadas con agua destilada para eliminar los restos de polímero no entrecruzado y se secaron a temperatura ambiente. Las películas así obtenidas presentaron mayor resistencia mecánica con respecto a las películas no irradiadas, facilitando las manipulaciones de lavados y su embebido con las soluciones de sangre de grado.

3.2 Embebido de las películas con soluciones de sangre de grado

Las películas embebidas en solución hidroalcohólica de sangre de grado aumentaron considerablemente de tamaño, casi el doble en menos de cinco minutos, adquiriendo una tonalidad rojiza (Figura 1a). Al cabo de cinco minutos de inmersión, la solución comenzó a volverse turbia, observándose partículas blancas muy finas. La presencia de estas partículas provoca que la absorbancia de la solución de sangre de grado resultante se incremente con el tiempo en lugar de disminuir, figura 2. Después de la inmersión y secado a temperatura ambiente, la textura del hidrogel fue lisa y brillante.

a) b)

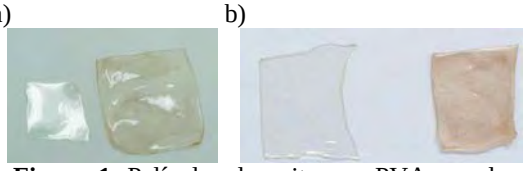
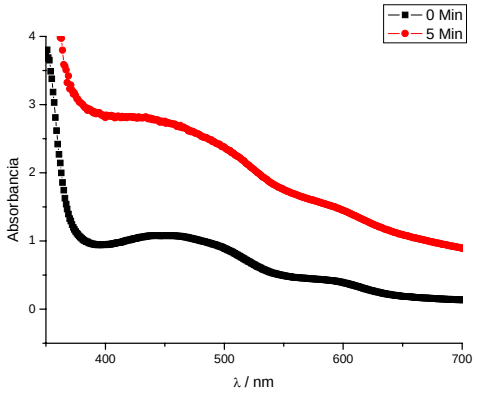


Figura 1. Películas de quitosano-PVA secadas a temperatura ambiente, antes y luego de haberlas embebido por 5 minutos en: a) solución hidroalcohólica, y b) en alcohol de 70°.

Las películas PVA-quitosano también fueron embebidas en alcohol de 70º. En este caso, las películas tomaron una coloración marrón blanquecina pero no se observó aumento de tamaño. La absorbancia de la solución alcohólica de sangre de grado resultante disminuye con el tiempo durante 5 minutos. Después de este lapso la absorbancia ya no

disminuye más (Figura 2b), indicando que la película utilizada ya se saturó. Luego del secado a temperatura ambiente, la película mostró una textura acartonada y sin brillo, figura 1b.

a)



b)

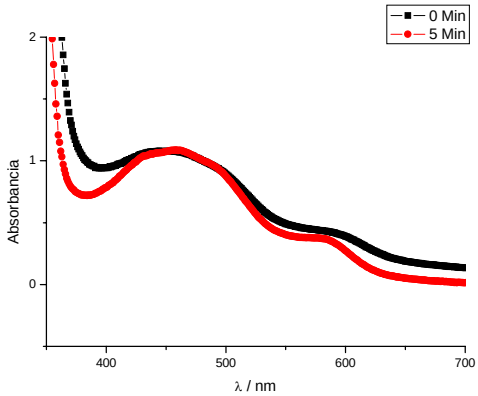


Figura 2. Espectro visible de las soluciones de sangre de grado en: a) solución hidroalcohólica, y b) en alcohol de 70°, luego de 5 minutos de inmersión de las películas de quitosano-PVA.

3.3 Actividad antimicrobiana

Se evaluó la actividad antimicrobiana de 7 muestras por el método de disco difusión:

1 : película irradiada a 15 kGy sin embeber
2 : película sin irradiar y sin embeber
3 : película irradiada y embebida en solución hidroalcohólica
4 : película irradiada y embebida en solución alcohólica de 70º
5 : película irradiada y lavado a 40ºC por 20 minutos
6 : látex de sangre de grado
7 : Solución de desinfectante tego al 2%

Luego de la incubación, se observó actividad antimicrobiana del látex de la sangre de grado para la cepa de *S. aureus*. Se observa un halo grande con difusión de sus componentes en el medio de cultivo, figura 3a. En el caso de *E. coli*, figura 3b, y *P. aeruginosa*, se observa la difusión de los componentes pero no se observa halo de inhibición.

a) b)

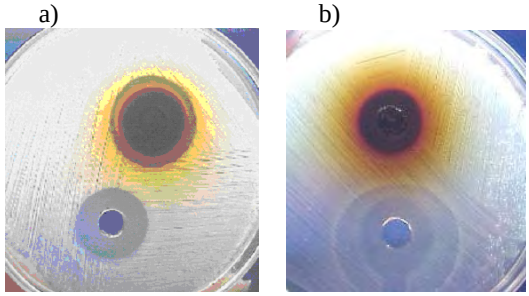


Figura 3. Sangre de Grado líquida frente a: a) *S. aureus* y b) *E. coli*. Se utilizó una solución de tego al 0,2% como control positivo.

La película embebida en la solución hidroalcohólica mostró un halo de inhibición bien marcado frente a *S. aureus*, figura 4a. En cambio, la que fue embebida en solución alcohólica presentó un halo mucho más pequeño, figura 4b. El caso de la película embebida en solución acuosa de sangre de grado, el halo observado no está bien marcado. Se observó crecimiento de colonias sobre los bordes. Se utilizó un disco de oxacilina como control positivo y una película sin embeber como control negativo. La primera mostró un halo bien marcado mientras que la segunda no mostró ninguna actividad.

El hecho de que las películas embebidas con soluciones hidroalcóholicas de sangre de grado presenten la mejor actividad frente a *S. aureus* puede relacionarse con la mejor solubilidad, en comparación con las soluciones acuosas y alcóholicas, del polvo obtenido a partir del látex de la sangre de grado. Esto es una evidencia adicional de que todos los componentes del látex presentan sinergia para exhibir las propiedades microbiológicas observadas.

La prueba para la determinación de la concentración mínima inhibitoria de las películas embebidas en solución hidroalcóholica de sangre de grado mostró que la mínima concentración para inhibir la cepa de *S. aureus* es 0,025g/10mL, figura 5.

a) b) c)

Figura 4. Películas embebidas en soluciones: a) hidroalcohólica, b) alcohólica, y c) acuosa, de sangre de grado frente a *S. aureus*.

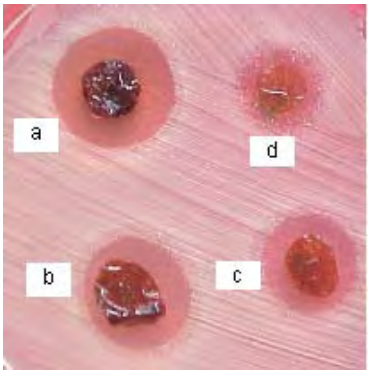


Figura 5. Películas de quitosano-PVA embebidas en soluciones hidroalcóholicas de sangre de grado en concentraciones de a) 0,1; b) 0,05; c) 0,025 y d) 0,0125g/10mL.

4 Conclusiones

El látex de sangre de grado (*Croton lechleri*) presenta actividad antimicrobiana frente a la cepa de *S. aureus*. Los hidrogeles preparados en base a Quitosano-PVA, entrecruzados con radiación gamma, y embebidos en solución hidroalcohólica y alcohólica presentan actividad antimicrobiana frente a la cepa de *S. aureus* y no a las cepas de *E. coli y P. aeruginosa*. Los mejores resultados se obtuvieron con los hidrogeles embebidos con la solución hidroalcohólica de sangre de grado, lo cual está relacionado con la mejor solubilidad de los componentes del látex en este sistema de solventes.

La concentración mínima inhibitoria frente a *S. aureus* es 0,025g/10mL.

5 Agradecimientos

Al Ing. Juan Ruiz, Universidad Nacional de la Amazonía Peruana por la extracción, caracterización y donación del látex de sangre de grado utilizado en este estudio. Igualmente al Third World Academy of Science (TWAS) por el financiamiento parcial de este proyecto de investigación.

6 Referencias

[1] Yao Ch, Yao P, Wu H, Zha Z. Acceleration of wound healing in traumatic ulcers by absorbable collagen sponge containing recombinant basic fibroblast growth factor. Biomed. Mater. 2006: 33-37.

[2] Reimer K, Vogt P, Broegmann B, Hauser J, Rossbach O, Kramer A, Rudolph P, Bosse B, Schreier H, Fleischer W. An Innovative Topical Drug Formulation for Wound Healing and Infection Treatment: In vitro and in vivo Investigations of a Povidone-Iodine Liposome Hydrogel. Dermatology. 2000; 201: 235-241.

[3] Kili S, Tümurkaan N, Nsaldi S, Günay C, Üstek Z, Yilmaz B. Comparison of the Effects of Some Wound Healing Materials on Full Thickness Skin Wounds in Rabbits. Turk. J. Vet. Anim. Sci. 2002; 26: 263-272.

[4] Kirker K, Luo Y, Nielson J, Shelby J, Prestwich G. Glycosaminoglycan hydrogel films as bio-interactive dressings for wound healing. Biomaterials. 2002; 23: 3661-3671.

[5] Hubbell J. Hydrogel systems for barriers and local drug delivery in the control of wound healing. J. Control. Release. 1996; 39: 305-313.

[6] Ishihara M, Nakanishi K, Ono K, Sato M, Kikuchi M, Saito Y, Yura H, Matsui T, Hattori H, Uenoyama M, Kurita A. Photocrosslinkable chitosan as a dressing for wound occlusion and accelerator in healing process. Biomaterials. 2002; 23: 833-840.

[7] Bohl Masters K, Leibovich S, Belem P, West J, Poole-Warren L. Effects of nitric oxide releasing poly(vinyl alcohol) hydrogel dressings on dermal wound healing in diabetic mice. Wound Repair Regeneration. 2002; 10: 286.

[8] Wang T, Turhan M, Gunasekaran S. Selected properties of pH-sensitive, biodegradable chitosan–poly(vinyl alcohol)

hydrogel. Polym Int. 2004; 53: 911–918.

[9] Khurma J, Rohindra D, Nand A. Synthesis and Properties of Hydrogels Based on Chitosan and Poly(Vinyl Alcohol) Crosslinked by Genipin. J. Macromol. Sci., A: Pure Appl. Chem. 2006; 43: 749-758.

[10] Cascone M, Maltinti S. Hydrogels based on chitosan and dextran as potential drug delivery systems. J. Mater. Sci. Mater. Med. 1999; 10: 301-307.

[11] Carhuapoma W, Santiago J. Preparación de hidrogeles de quitosano-PVA por radiación gamma. Rev. Soc. Quím. Perú. 2005; 71: 185-192.

[12] Carhuapoma W, Santiago J. Caracterización de hidrogeles de quitosano-alcohol polivinílico obtenidos por radiación gamma. Rev. Iberoamer. Polím. 2005; 6: 333-346.

[13] Rodas A, Ohnuki T, Mathor M, Lugao A. Irradiated PVAl membrane swelled with chitosan solution as dermal equivalent. Nuc. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2005; 236: 536-539.

[14] Alemdaroglu C, Degim Z, Celebi N, Zor F, Öztürk S, Erdogan D. An investigation on burn wound healing in rats with chitosan gel formulation containing epidermal growth factor. Burns. 2006; 32: 319–327.

[15] Koyano T, Minoura N, Nagura M, Kobayashi K. Attachment and growth of cultured fibroblast cells on PVA/chitosan-blended hydrogels. J. Biomed. Mater. Res. 1998; 39: 486 – 490.

[16] Ran K, Chang Y. Preparation and characterization by radiation of poly(vinyl alcohol) and poly(*N*-vinylpyrrolidone) hydrogels containing aloe vera. J. Appl Polym. Sci. 2003; 90: 1477-1485.

[17] Ubillús R, Jolad S, Bruening R, Kernan M, King S, Sesin D. SP-303, an antiviral oligomérica proanthocyanidin from the latex of Croton lechleri (sangre de drago). Phytomedicine. 1994; 1: 77-106.

[18] Zapata R. Actividad antimicrobiana *in vitro* de la droga comercializada como Sangre de Grado. [Tesis para optar el Título de Químico Farmacéutico]. Lima: Universidad Nacional Mayor de San Marcos; 1987.

[19] Tamariz J, Capcha R, Palomino E, Aguilar J. Actividad antibacteriana de la Sangre de Grado (*Croton lechleri*) frente al *Helicobacter pylori*. Rev. Med. Hered. 2003; 14: 81-88.

[20] Performance standards of antimicrobial susceptibility testing. 2002; document N° NCCLS M100-S12, 1975.

Procesamiento y caracterización del gel de *Aloe vera* para la elaboración de hidrogeles

Emma Castro [a] ecastro@ipen.gob.pe, Anita Robles [b] arobles@ipen.gob.pe

[a] Instituto Peruano de Energía Nuclear. Dirección General de Investigación y Desarrollo Tecnológico, Laboratorio de Irradiación de Productos Médicos. Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

[b] Instituto Peruano de Energía Nuclear. Planta de Producción de Radioisótopos. Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

Resumen

En el presente trabajo se describe el procesamiento y caracterización del gel de *aloe vera* para la elaboración de hidrogeles mediante radiación gamma, a partir de polímeros y productos naturales. El objetivo es caracterizar el gel de *aloe vera* de modo tal, que pueda ser utilizado en aplicaciones biomédicas. El procesamiento se llevó a cabo sumergiendo trozos de aloe en agua destilada para extraer compuestos fenólicos, determinándose mediante espectroscopia UV-VIS, un tiempo óptimo de remojo de 48 horas, al cual las características organolépticas del gel así como su pH eran adecuados. Se observó un aumento del pH luego de que el gel se almacenara a temperatura ambiente. El gel no procesado desarrolló una coloración rosada. Los resultados de las pruebas microbiológicas realizadas indican que la carga microbiana del gel es bastante elevada. El valor de rendimiento de gel no es muy elevado.

1 Introducción

En la actualidad, los productos derivados de la planta de *Aloe vera* L. son utilizados por las industrias cosmética, médico-farmacéutica y alimentaria, debido a las propiedades que le confieren sus diversos constituyentes, entre los que se incluyen, vitaminas, minerales, antioxidantes, amino ácidos, carbohidratos, polisacáridos, compuestos derivados de cromonas y antronas, entre otros. El uso medicinal de la planta de *Aloe vera*, data desde la antigüedad. Si bien sus propiedades se conocían empíricamente, su uso terapéutico era ampliamente reconocido. Desde hace miles de años, se ha usado el gel de la pulpa de las hojas del aloe para el tratamiento de heridas, infecciones en la piel y otras afecciones dermatológicas así como el exudado; conocido también con el nombre de acíbar; como laxante [1,2].

El *Aloe vera*, es una planta de hojas suculentas, alongadas, carnosas y ricas en agua, alcanza una altura de 30 a 50 cm. Las hojas, en la parte en que se unen al tallo, presentan una base ancha de aproximadamente 8-11 cm y poseen un borde espinoso y dentado. Es xerófila, pudiendo desarrollar en áreas de poca disponibilidad de agua [3].

De sus hojas, principalmente, se obtiene: un líquido exudado, denominado también acíbar, de color amarillo y sabor amargo que tiene propiedades purgativas debido a los compuestos fenólicos (derivados de cromonas y antronas) que lo constituyen; y un gel en cuya composición destacan carbohidratos, polisacáridos, minerales, amino ácidos y antioxidantes [4,5].

Numerosos estudios clínicos han confirmado que el gel de *Aloe vera* posee actividad biológica, presentando propiedades que: mejoran la cicatrización de las heridas, incluso en diabéticos; incrementan la producción de anticuerpos y la actividad antiinflamatoria y disminuyen el daño producido en dermatitis inducidas por radiación, entre otras, [6,7,8].

En el Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN), se ha venido trabajando con apósitos biológicos para implantes de piel de cerdo, para tratar de quemaduras. A través de ese trabajo, se observó, que las entidades de salud, tenían la necesidad de contar con materiales de cobertura para el tratamiento de heridas o afecciones de la piel, ya que en

su gran mayoría, éstos eran importados y de costo elevado.

Las propiedades del gel de *Aloe vera*, descritas anteriormente, lo hacen un candidato excepcional para ser incluido en las coberturas que puedan elaborarse, de modo que se incremente el potencial de estos materiales para su uso en medicina. Estas coberturas pueden ser, hidrogeles, obtenidos mediante el procesamiento de polímeros por radiación gamma [9].

Este trabajo constituye un estudio preliminar y forma parte de uno global que comprende la elaboración de hidrogeles mediante radiación gamma a partir de polímeros y productos naturales, para ser usados en el campo médico.

Como antecedentes previos a este trabajo, en el Laboratorio de Irradiación de Productos Médicos (LIPM), se han llevado a cabo estudios para la irradiación comercial de productos cosméticos en base a *Aloe vera*. En el 2004 se realizó una investigación (Lopez del Villar) [10], mediante el cual se obtuvieron plantas de Aloe vera, clasificadas taxonómicamente [11] como *Aloe vera* L, cuyos descendientes, se han cultivado en las áreas verdes del Centro Nuclear de Huarangal y han sido utilizados para realizar esta investigación.

El objetivo de este estudio es caracterizar el gel de Aloe vera mediante pruebas microbiológicas, físico-químicas y organolépticas. Igualmente, evaluar el rendimiento del gel así como determinar los parámetros óptimos de procesamiento que permitan obtener un gel lo más libre posible de compuestos fenólicos, que provocan una coloración rosada en el gel, no admitida en geles comerciales [12].

2 Metodología

Las muestras de *Aloe vera* L. correspondían a plantas de una edad aproximada de 4 años que se cultivan en las áreas verdes del Centro Nuclear de Huarangal.

A continuación se detallan las actividades, metodología, equipos y materiales empleados durante la ejecución del estudio.

2.1. Recolección y procesamiento de las hojas de aloe vera

De 02 plantas de Aloe vera, se recolectaron 04 hojas maduras de cada una. Las hojas se cortaron manualmente, desde la base de las plantas (Fotografías 1 y 2) y se trasladaron al LIPM, donde se lavaron para eliminar la suciedad, colocándose luego en una bandeja por 1 hora para la eliminación de parte del exudado (Fotografías 3, 4 y 5). Luego, fueron medidas, pesadas y rotuladas, cortándoseles los bordes, base y puntas. Las hojas recolectadas se dividieron en dos grupos: hojas enteras y trozos.

2.2 Extracción de compuestos fenólicos

Esta parte del trabajo consta de dos fases: la primera fase la selección de la presentación de aloe; es decir, trozos u hojas enteras, de la que se obtiene un gel, con el menor contenido de compuestos fenólicos (fotografías 6 y 7) se sumergieron por separado, en agua destilada, por períodos de tiempo que iban desde 7 hasta 96 horas, con recambios de agua entre sí. Se separaron muestras de agua entre recambios para monitorear los espectros UV-VIS del agua de remojo. En los Resultados sólo se consignan los espectros obtenidos a los tiempos correspondientes a 16, 55 y 75 horas, ya que a esos tiempos se pudieron observar resultados que permitieron seleccionar la presentación de aloe en trozos para continuar con el presente trabajo.

En la segunda fase, se trata de encontrar el tiempo óptimo de remojo del aloe en la presentación seleccionada, bajo la cual se realizará la recolección rutinaria del gel. Se trabajó sólo con trozos de aloe vera, los que se sumergieron en agua destilada en la proporción de 5 litros de agua destilada por 1,10 kg trozos de aloe, aproximadamente. Se realizaron recambios de agua a 7, 24, 48, 72 y 96 horas.

2.3 Espectroscopia UV-VV

Las pruebas se realizaron en el equipo Espectrofotómetro UV-VIS, marca HITACHI modelo U 2000, rango de longitud de onda de 200-900 nm. El blanco utilizado fue agua destilada. Los espectros UV-VV fueron analizados en forma secuencial y el tiempo óptimo de remojo de los trozos se determinó como el correspondiente al espectro en el que desaparecían los picos característicos del aloe.

2.4 Pruebas Organolépticas

Por el método visual se observó la apariencia, color, olor y fluidez de los trozos de Aloe vera tratados con tiempos de remojo de 24, 48 y 96 horas. Estas características se compararon con las del gel sin procesar.

2.5 Análisis Microbiológicos

Con el propósito de comparar la carga microbiana del gel de *Aloe vera*, sin procesar y procesado durante 48 horas; a dos muestras de gel sin procesar y a dos muestras de gel procesadas, se les realizó las pruebas de Recuento Total de Aerobios Mesófilos y de Hongos.

Los ensayos se realizaron según la US Pharmacopea [13]. Los equipos utilizados para estas pruebas 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% de Merck.

2.6 Medición del pH

Se midió el pH a 05 muestras de geles, obtenidos de trozos de aloe: sin procesar; procesado a 48 horas y almacenado durante 3 días a temperatura ambiente. Todas las muestras pertenecieron a un mismo lote de recolección y procesamiento. La temperatura de medición fue de 25° C. El equipo utilizado fue un potenciómetro Hanna Instruments, modelo pH 211 con electrodo de calomel, resolución de 0.01 y precisión de ±0.1%.

Rendimiento del gel de Aloe vera con respecto al peso y tamaño de la hoja

Esta prueba se realizó con el propósito de conocer la cantidad de gel que se obtiene de las hojas recolectadas de *Aloe vera.*

De 03 plantas diferentes de aloe, se recolectaron 03 hojas de cada una. Se lavaron y luego se midió su longitud y su ancho. Para medir la longitud, se retiraron las puntas y parte del extremo que unía a la hoja con la planta. A esa parte, que es la de mayor grosor y ancho la denominamos base. El valor consignado como ancho corresponde a la base. Luego se procedió a recolectar el gel, el que luego se pesó. El valor de rendimiento del gel se calculó de acuerdo a la formula:

Porcentaje de rendimiento del gel [%] = (Peso del gel obtenido de la hoja/ Peso de la hoja) x 100 [12]

3 Resultados y Discusión

En las fotografías 1, 2, 3, 4 y 5 se muestra la secuencia de recolección de las hojas de *Aloe vera.*

Fotografías: 1 Area verde del Centro Nuclear de Huarangal sembrada con plantas de *Aloe vera L.*; **2:** Recolección de Hojas.

Fotografías: 3 Lavado de Hojas; **4** Reposo de hojas para extraer acíbar; **5** Frasco con acíbar.

Fotografías: 6 Hojas enteras en remojo; **7:** Trozos en remojo; **8** Tubos con agua de tiempos diferentes de remojo.

Los gráficos 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7 donde se observan los espectros UV-VIS obtenidos de muestras de agua de remojo de las hojas y trozos de aloe a los tiempos de 16, 55 y 75 horas, así como también el espectro del agua destilada que se utilizó como Blanco corresponden a la primera fase del trabajo.

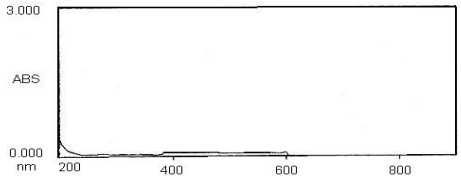
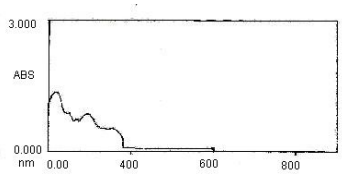
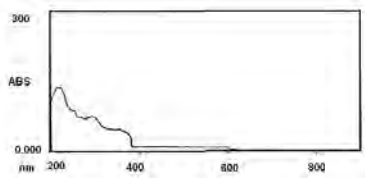


Gráfico 1. Espectro de Agua Destilada – Blanco.



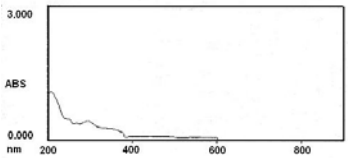
Nm	ABS
217.0	1.359
295.0	0.859
352.0	0.520

Gráfico 2. Espectro de Agua de remojo de hojas enteras de *Aloe vera* luego de 16 horas.



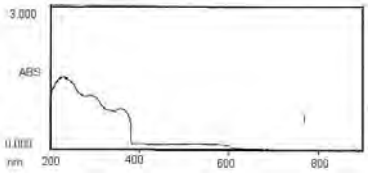
Nm	ABS
218.0	1..376
293.0	0.755
352.0	0.464

Gráfico 3. Espectro de Agua de remojo de hojas enteras de *Aloe vera* luego de 55 horas.



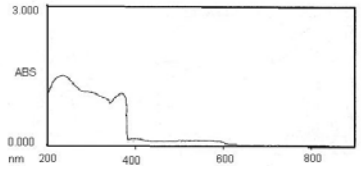
Nm	ABS
209.0	1.089
295.0	0.437

Gráfico 4. Espectro de Agua de remojo de hojas enteras de *Aloe vera* luego de 75 horas.



Nm	ABS
231.0	1.495
292.0	1.120
359.0	0.851

Gráfico 5. Espectro UV-VIS de Agua de remojo de *Aloe vera*, en trozos luego de 16 horas.



Nm	ABS
236.0	1.520
369.0	1.125

Gráfico 6. Espectro UV-VIS de Agua de remojo de *Aloe vera*, en trozos luego de 55 horas.

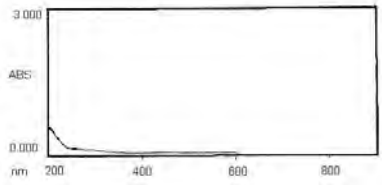
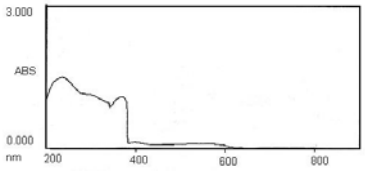


Gráfico 7. Espectro UV-VIS de Agua de remojo de *Aloe vera*, en trozos luego de 75 horas.

La secuencia de estos espectros muestra cómo se modifican o desaparecen los picos característicos del aloe. Se observó que en la presentación en trozos estos picos desaparecían a las 75 horas de remojo a diferencia de la presentación de hojas enteras. Se determinó entonces trabajar bajo la presentación en trozos, debido a que se extraen mejor los compuestos fenólicos.

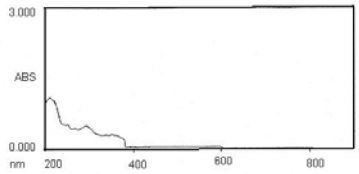
Los gráficos 8, 9 y 10 corresponden a los resultados de la segunda fase de la investigación, donde se trabajó con trozos de aloe sumergidos durante los tiempos de 7, 24, 48 horas de remojo, con recambios de agua entre sí.

Se obtuvieron los siguientes espectros UV-VIS:



nm	ABS
236.0	1503
367.0	1.089

Gráfico 8. Espectro UV-VIS de agua de remojo de *Aloe vera*, en trozos luego de 7 horas.



nm	ABS
236.0	0.589
367.0	0.268
211.0	1.102
294.0	0.489

Gráfico 9. Espectro UV-VIS de agua de remojo de *Aloe vera*, en trozos luego de horas 24 horas.

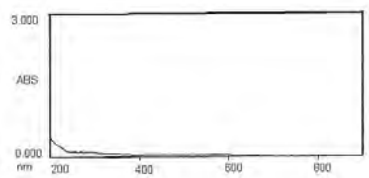


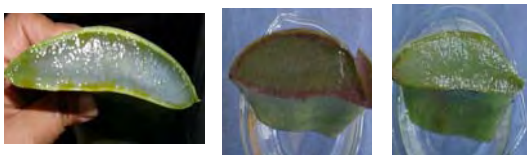
Gráfico 10. Espectro UV-VIS de agua de remojo de *Aloe vera*, en trozos luego de horas 48 horas.

La secuencia de estos espectros muestra que a las 48 horas de tiempo de remojo, los picos característicos del aloe, desaparecen.

Las longitudes de onda encontrados correspondientes a los picos característicos del Aloe vera, corresponden a los reportados por O'Brien Chantal [12].

En lo referente a las características físicas y organolépticas, las Fotografías 9, 10 y 11

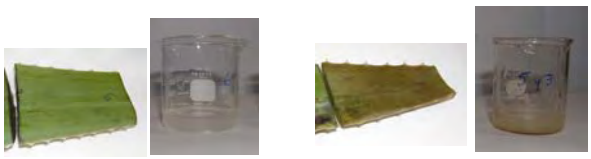
muestran cortes transversales de trozos de aloe sin procesar, procesados a 24 y procesados a 48 horas de tiempos de remojo.



Fotografías: 9 Trozo sin procesar, **10** Trozo con 24 horas de remojo; **11** Trozo con 48 horas de remojo.

En el trozo sin procesar, se observa claramente un halo amarillo, alrededor del borde de la hoja, conformado por el acíbar. En el trozo en remojo durante 24 horas se observa un halo rosado. El trozo en remojo durante 48 horas no presenta halo de color, lo que indica que con los lavados se han extraído compuestos fenólicos.

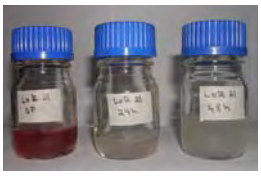
Las fotografías 12, 13, 14 y 15, muestran trozos de hoja remojados durante 48 y 96 horas así como el gel obtenido de ellas.



Fotografías: 12 y 13 Trozo remojado durante 48 horas; y gel respectivo, recolectado; **14 y 15:** Trozo remojado durante 96 horas y gel respectivo, recolectado.

Se observó que el trozo remojado durante 48 horas mantuvo su firmeza, carnosidad y color, verde vivo. El gel recolectado fue de color transparente y su olor, característico a sábila. El sabor presentó, un muy ligero amargor característico.
El trozo remojado durante 96 horas, se tornó blando y presentó manchas marrones indicando deterioro. El color del gel que se obtuvo fue beige-amarillento. El olor fue, muy penetrante y el sabor, de acidez y amargor pronunciados.

En lo que respecta a fluidez, ambos trozos presentaron una fluidez comparable con la del gel sin procesar.



Fotografía 16. Frascos con gel almacenado durante 15 días en refrigeración; obtenido de hojas recolectadas y procesadas a partir de un mismo lote: A la izquierda, sin procesar, en el centro, 24 horas de remojo y a la derecha, 48 horas de remojo.

A los 15 días de almacenamiento en refrigeración (Fotografía 15), se desarrolla un color rosado muy pronunciado en el gel no procesado, una muy tenue coloración en el gel de hojas remojadas durante 24 horas. El gel obtenido de hojas remojadas durante 48 horas mantiene su color inicial. Eso indica que se han extraído mejor los compuestos fenólicos a 48 horas de remojo, confirmando los resultados de los espectros UV-VIS. En la Tabla 1 se muestran los resultados de las pruebas microbiológicas.

Tabla 1. Resultados Promedio de Pruebas Microbiológicas realizadas al Gel de *Aloe vera* L. sin procesar y procesado a 48 horas.

Prueba [UFC/ml]	***Gel sin procesar***	***Gel procesado a 48 horas***
Recuento Total de Microorganismos Aerobios Mesófilos	82×10^4	10×10^5
Recuento Total de Hongos	25×10^4	10×10^4

Ambos valores de cargas microbianas, tanto de las muestras sin procesar como procesadas son bastante elevados, por lo que ser requerirá aplicar un método de descontaminación para que el gel pueda cumplir con las especificaciones de un producto comercial. Estas pruebas deben repetirse para confirmar la variación de carga. En la Tabla 2 se muestran los valores promedio de pH obtenidos.

Tabla 2. pH en gel de *Aloe vera.*

	pH a T± 25°C		
Muestra	**Gel sin procesar**	**Gel procesado a 48 horas**	**Gel procesado a 48 horas, 3 días a T° ambiente**
1	4.62	4.49	5.37
2	4.41	4.38	5.42
3	4.46	4.51	5.79
4	4.59	4.50	5.67
5	4.43	4.58	5.78
Promedio	4.50	4.49	5.61

Se observa que la diferencia de pH entre los geles sin procesar y procesados no es significativa. Sin embargo, se observa un aumento del pH cuando el gel es almacenado por 3 días a temperatura ambiente. De acuerdo a la bibliografía el aumento del pH es indicador de que la frescura del gel ha disminuido [12].

En las Fotografías 16, 17 y 18 se muestran el procedimiento para extraer el gel que permitirá calcular el rendimiento según el peso de la hoja.

Fotografías : 16 Medición de hojas; **17** Corte en trozos**, 18** Extracción del Gel.

En la Tabla 3 se presentan los valores obtenidos de rendimiento del gel.

Tabla 3 . Rendimiento del Gel de *Aloe vera* respecto al peso de la hoja.

Planta	***Ancho de Hoja [cm]***	***Largo de Hoja [cm]***	***Peso de hoja [g]***	***Peso de gel [g]***	***Rendimiento del Gel [%]***
	9.5	37.5	409.2	59.9	14.63
1	9.5	37	398	62.4	15.67
	9.5	35	386	53.1	13.75
	9.8	35	400	58.8	14.7
2	8	27.5	264	41.2	15.60
	10	38	425.3	63.3	14.88
	7.5	24.5	298	37.9	12.71
3	6.5	25.5	239	34.9	14.60
	8.5	33.5	358	52.9	14.77

El rendimiento promedio del gel fue de: 14.67 %. Se observó que el tamaño, grosor y firmeza de la parte de la hoja de la que se recolecta el gel, determinan el rendimiento de gel.

Para completar este estudio, se requiere continuar con las pruebas de caracterización del gel, que permitan determinar propiedades tales como: viscosidad, gravedad específica contenido de minerales, azúcares libres conductividad, insolubilidad entre otras, también se requiere disminuir la carga microbiana del gel aplicando un método de descontaminación que puede ser, la radiación gamma.

4 Conclusiones

- Para evitar que el gel se contamine con compuestos fenólicos durante su extracción, es más eficiente trabajar con trozos de hojas remojadas que con hojas enteras remojadas.

- El gel que se obtiene de trozos de *Aloe vera* remojados durante 48 horas no exhibe coloración rosada, luego de un almacenamiento en refrigeración de 15 días.

- Las características organolépticas del gel obtenido de hojas de remojo durante 48 horas son adecuadas.

- Se observa un claro deterioro de las características físicas y organolépticas de los trozos de *Aloe vera* remojados durante 96 horas, así como de su respectivo gel

- El pH del gel procesado a 48 horas es adecuado.

- La carga microbiana del gel de aloe vera procesado es muy alta con respecto a las especificaciones para su uso comercial ($<10^2$) [14], por lo que se justifica emplear un método de descontaminación, que bien puede ser la radiación gamma. Igualmente, se requiere conocer el tipo de microorganismos presentes en el gel procesado.

- La recolección y el remojo de trozos de *Aloe vera* en agua pueden aumentar la contaminación microbiana en el gel.

- Las hojas más firmes, suculentas, de mayor ancho y de mayor peso presentan un mayor rendimiento de gel

- El rendimiento de gel no es muy elevado con respecto a lo reportado en la bibliografía [12].

Para completar este estudio, se recomienda continuar con las pruebas de caracterización del gel, que permitan determinar propiedades tales como: viscosidad, gravedad específica contenido de minerales, azúcares libres conductividad, insolubilidad. Igualmente, se deben realizar pruebas para identificar compuestos fenólicos en el gel, así como identificar a los polisacáridos presentes.

Así, se dispondrá de técnicas que permitirán el monitoreo de las propiedades del gel cuando se le aplique algún método de preservación, descontaminación, o esterilización o cuando esté incluido en algún producto como por ejemplo un hidrogel.

5 Agradecimientos

Se agradece a la Bach. Nancy Pérez, Ing. Mónica Vivanco y Gustavo Donayre.

6 Referencias

[1] Medline Plus. [home page de Internet] Disponible en: www.nlm.nhi.gov

[2] Danhof Ivan, Internal uses of Aloe vera. North Texas Medical Associates. [home page de Internet] Disponible en: www.iasc.org

[3] Vega Antonio. El Aloe vera (aloe barbadensis miller) como componente de alimentos funcionales. Rev Chil Nutr. 2005; 32(3).

[4] WHO Monographs, 97/11795-Best-set/Interprint-6500, World Health Organization,1999

[5] Luta Gabriela *et al.* Aloe vera: Chemical composition and methods used to determine its presence in commercial products. Glycoscience and Nutrition. 2005; 6(4).

[6] Diallo, D. *et al*. Polysaccharides from the roots of Entada africana Guill. Et Perr., Mimosaceae, with complement fixing activity. Journal of Ethnopharmacology. 2001; 74: 159-171.

[7] Qiu, Z., *et al*. Modified Aloe barbadensis polysaccharide with immunoregulatory activity. Planta Medica. 1999; 66:152-156.

[8] Choi S, Chung MH. A review on the relationship between *Aloe vera* components and their biological effects. Seminars in integrative medicine. 2003; 53-62.

[9] International Atomic Energy Agency. Radiation synthesis and modification of polymers for biomedical applications. IAEA-TECDOC-1324, Vienna: Austria; 2002.

[10] Lopez del Villar V. Determinación de la capacidad inhibitoria del gel de *Aloe vera*, Linnaeus, 1753, esterilizado por radiación gamma. [Tesis para optar el título de Biólogo] Lima: Universidad Ricardo Palma; 2004.

[11] Certificado de Clasificación Taxonómica de planta de Aloe vera emitido por el Museo de Historia Natural, Universidad Mayor de San Marcos. Diciembre, 2001.

[12] O'Brien Chantal Physical and chemical characteristics of *Aloe* gels. [Tesis para optar el grado de Magister] Johannesburg: University of Johannesburg; 2005. p. 121, 122, 142, 145.

[13] US Pharmacopea 30 <61>, 2007.

[14] Certificate of Analysis and Material Safety Data Sheet - Aloe vera gel - batch: B030160/2 - May 2006 [home page de Internet] Disponible en: www.newdirections.com.au

VI. Seguridad Nuclear y Protección Radiológica

Caracterización de fuentes huérfanas radiactivas por espectrometría gamma

Walter Cruz wcruz@ipen.gob.pe, Genaro Rodríguez, Mario Mallaupoma, Alvaro Aguirre

Planta de Gestión de Residuos Radiactivos. Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN)
Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

Resumen

Las fuentes radiactivas selladas tienen un amplio uso en la industria. Deben tener un permanente control y estar registradas ante la Autoridad Nacional. Sin embargo, en algunas oportunidades se han identificado la presencia de fuentes selladas abandonadas sin conocerse al propietario. A estas fuentes se les denomina “fuentes huérfanas”. Desde luego, representan un alto riesgo potencial debido a que pueden desencadenar accidentes de funestas consecuencias dependiendo de su actividad y forma química. En el presente trabajo se describe el procedimiento y las acciones tomadas para caracterizar dos fuentes huérfanas radiactivas procedentes de una planta de fundición perteneciente a la Compañía de Aceros Arequipa. Se utilizó un sistema de espectrometría gamma utilizando un detector de NaI(Tl) 3” x 3” con un analizador Multicanal Nucleus PCA-II. El radioisótopo que se identificó fue cesio-137. Afortunadamente, las fuentes mantenían su integridad ya que de haberse dispersado hubiera generado una contaminación importante teniendo en cuenta la forma química del radioisótopo y su fácil dispersión.

Abstract

The radioactive seal sources have multiple applications on industry. On this hand, they always have to be under control and its use must be licensed by Regulatory body. Even though, abandoned radioactive sources, that are calling orphan sources, are periodically found which does that these kinds of sources, depending on its activity and chemical characteristic, represent a high potential hazard due to the mortal consequences that can have these events. The present work describes the procedure and the actions taken for the not destructive characterization of two orphan radioactive sources from the Compañia de Aceros Arequipa smelting plant. It was used a gamma spectroscopy system with a 3" x 3" NaI(Tl) detector and an Nucleus PCA-II multichannel analyzer with its associate electronics. The radioisotope identified was Caesium-137 and no contamination was found.

Palabras Claves : Fuentes huérfanas, fuente gamma, fuente puntual, espectrometría gamma, tasa de dosis, cesio-137

1 Introducción

Las fuentes radiactivas en el campo industrial, son empleadas en diversas aplicaciones, como medidores nucleares de espesor, humedad, gramaje, nivel, perforaciones de pozos, gammagrafía, etc.

Algunos medidores industriales forman parte de estructuras metálicas las cuales al final de su vida útil ya sea por su decaimiento radiactivo o por no ser considerado útil para los fines que fueron adquiridos, pasan a ser considerados como fuentes en desuso, a pesar que estos aún mantiene sus propiedades radiactivas.

Los gobiernos a través del Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) han acentuado el control de las fuentes conocidas a través de la elaboración de un inventario general con el fin de prever acciones terroristas que podrían tener un impacto grande en la población.

Algunas fuentes, en la mayoría de los casos no registrados, son abandonadas en forma irresponsable y podrían generar accidentes de funestas consecuencias debido a que esas fuentes no tienen control alguno. A este tipo de fuentes se les denomina “fuentes huérfanas”.

2 Metodología

2.1 Detección de fuentes huérfanas

En abril del 2006, el personal de Aceros Arequipa detecta por medio de un portal de detección presencia de material radiactivo. El equipo utilizado fue un equipo RAD/COM SYSTEM 4000. En la Fig.1 se puede observar un equipo de medición similar al utilizado en la empresa de chatarra.

Figura 1. Equipo de medición de radiación en empresa de chatarra.

La presencia de fuentes radiactivas fue comunicada por la empresa de chatarra a la Autoridad Nacional que luego de las evaluaciones correspondientes solicitó que las mencionadas fuentes radiactivas fueran enviadas a la planta de gestión de residuos radiactivos como fuentes no conocidas. En la Fig.2 se puede observar el estado en que se encontraron las fuentes huérfanas encontradas en la ciudad de Pisco.

Figura 2. Estado en que fueron encontradas las fuentes huérfanas.

Las fuentes huérfanas fueron traídas de la ciudad de Pisco y fueron colocadas en el almacén de la planta de gestión de residuos radiactivos, en el Centro nuclear RACSO, para su posterior caracterización.

2.2. Aspectos operacionales

Para realizar la caracterización de las "fuentes huérfanas" se utilizó la espectrometría gamma y para la estimación de su actividad se le consideró como una fuente puntual. Previamente se hizo un sweep test a fin de verificar que no existía liberación del radioisótopo. Durante toda la operación se tuvo en cuenta la aplicación de las normas de seguridad radiológica habiéndose realizado el seguimiento de las dosis acumuladas por el personal operador que estuvo dentro de los valores reglamentarios.

2.3. Materiales y Equipos utilizados

Detector de NaI (Tl) de 3 x 3".
PreAmplificador - Tennelec (TC 154).
Amplificador - Tennelec (TC 241).
Fuente de Poder - Tennelec (TB 3).
Suministro de Energía - Tennelec (TC 911).
Fuente de alto voltaje - Tennelec (TC 948).
Analizador Multicanal Nucleus PCA II
Blindajes de plomo.
Sistema de Computo con impresora
Detector de Radiación con sonda (Marca GRAETZ , Modelo X50 DE).
Dosímetros personales tipo película.
Pinza metálica.
Guantes descartable.
Mandiles de protección.

En la Fig.3 se puede observar el equipo de espectrometría gamma utilizado.

Figura 3. Sistema de espectrometría gamma.

Las mediciones con el sistema de espectrometría gamma se hicieron considerando una distancia de 25 cm entre la fuente y el detector. La fuente fue ubicada dentro de un blindaje para facilitar la identificación. El tiempo de contaje fue de 100 segundos.

Las mediciones de tasa de dosis fueron realizadas en contacto con las fuentes y a una distancia de 1 metro (fig.4).

Figura 4. Medición de tasa de dosis.

4 Resultados

Las mediciones de las tasas de dosis de las fuentes radiactivas fueron: en contacto de 100 μSv/h y a 1 metro de 0.055 μSv/h

Para calcular la actividad de las fuentes se utilizó la ecuación simplificada de fuente puntual para emisores gamma

$$A = \frac{X * d^2}{\Gamma}$$

Donde :
X = Tasa de dosis en mSv / h
A = Actividad de la fuente en GBq
Γ = Constante de Especifica Gamma en :
mSv-m^2/ h-GBq;
Para Cs-137 = 0,088
d = Distancia entre fuente y monitor en m.

Las actividades estimadas para las fuentes radiactivas de cesio-137 fueron de 0,63 y 0,57 Gbq respectivamente.

5 Conclusiones

La utilización del sistema de espectrometría gamma permitió identificar que el radioisótopo presente en las fuentes huérfanas fue el cesio-137 debido a la energía característica de los fotones que emitía.

Las actividades encontradas fueron de 0.63 GBq (17 mCi) y de 0,57 GBq (16 mCi) respectivamente.

La consideración de que las fuentes radiactivas fueran consideradas como fuentes puntuales simplificó los correspondientes cálculos realizados.

6 Referencias

[1] International Atomic Energy Agency, Security of radioactive sources. TECDOC-1355, Vienna: Austria; 2003.

[2] International Atomic Energy Agency. Draft revised Code of conduct on the safety and security of radioactive sources. Vienna, Austria; 2003.

[3] Truppa WA, Cateriano MA. El accionar regulatorio en el problema de las fuentes radiactivas procesadas como chatarra. ARA. Buenos Aires: Argentina; 2003.

[4] Ramirez R. Informe N° 090-06-CINS, Lima: Perú; 2006.

Radioactive surveillance in peruvian foods

José Osores [a] josores@ipen.gob.pe, Susana Gonzáles [b] sgonzales@ipen.gob.pe, Jorge Martínez [b] jmartinez@ipen.gob.pe, Edith López [b] elopez@ipen.gob.pe, Raúl Jara [b] rjara@ipen.gob.pe

[a] Dirección de Investigación y Desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Lima 41, Perú
[b] Dirección de Servicios, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Lima 41, Perú

Resumen

Se miden las concentraciones de radionucleidos en algunos alimentos peruanos. Los resultados de estos estudios pueden ser considerados como una primera etapa para calcular la línea base de los niveles de radiactividad en alimentos peruanos. La incorporación de Cs-137 en alimentos es muy baja y no se encontraron evidencias significativas de contaminación. Por lo tanto, los resultados muestran que entre 1990 y 2006, la exposición de los consumidores debido a radiactividad artificial a traves de la cadena alimenticia es menor que el límite peruano de dosis establecido para miembros del público (1,0 miliSievert) para todas las fuentes artificiales de radiación.

Abstract

The concentrations of radionuclides in some Peruvian foodstuffs have been measured. The results of this study can be considered as a first step towards calculating the baseline levels of radioactivity in foodstuffs from Peru. The overall intake of Cs-137 is quite low and no significant radionuclide contamination was found. Therefore the results shows that, between 1990 and 2006, consumers' exposure to artificially produced radioactivity via the food chain, is below the peruvian annual dose limit to members of the public of 1 mSv (millisievert) for all artificial sources of radiation.

1 Introduction

Physical pollution with radioactive residues of food continues to be a frequent problem for food safety, due to an increasing exposure of animals and plants to natural or artificial radiation sources. The natural radiation source can be telluric or cosmic, while the artificial radiations are usually the result of nuclear scientific experiments, atomic power stations and mine working. The decrease of radioactive exposure of humans through food can be achieved through proper management of food radioactivity and by introducing restrictions for consumption [1].

Radionuclides discharged into the environment can result in radiation exposure to man through a variety of possible ways. Each possible route that can lead to radiation exposure to man is termed an exposure pathway, and they can be classified in a variety of ways:

- According to the kind of human irradiation exposure: internal (ingestion), external (external irradiation from radioactive cloud)
- According to the number of transfer processes involved: single (inhalation), multistep (air-grass-cow-milk)
- According to the basic ecosystem involved: terrestrial, aquatic (fresh water), marine.

This classification is often used although pathways may cross between different types of ecosystems, as, for example, irrigation or washoff of soil to a river.

After a large-scale emission of radioactivity into the atmosphere in the case of a nuclear accident appropriate measures have to be taken in order to minimize the health risk of the population. Estimations of the contamination of human foods and animal feeds are of particular importance for this.

With respect to food radioactivity management, there are different criterions, principles and limits of action, depending on the radiation source (natural, artificial within accepted limits and artificial, duet o nuclear accidents).

The levels of radionuclides in foodstuffs have been extensively compiled by UNSCEAR [2,3]. In general, the radionuclides of major importance in the contamination of food

samples are: milk (^{131}I, ^{134}Cs, ^{137}Cs, ^{90}Sr), meat (^{134}Cs, 137Cs) and other foods (^{134}Cs, ^{137}Cs, ^{90}Sr).

The monitoring of man-made radioactivity, especially of long-lived fallout nuclides ^{90}Sr and ^{137}Cs, in various foods of Peruvian has been carried since 1960 due to the nuclear tests made by France in the Atollos of Mururoa and Fangataufa, they are located on the eastern edge of French Polynesia and are about equidistant from the west coast of the United States and Latin America and the east coast of Australia. There were 41 tests conducted in the atmosphere, 37 at Mururoa and four at Fangataufa between 1960 and 1974. As a consequence of the Chernobyl accident in 1986, maximum permitted caesium levels have been laid down, which are applicable to the imports and exports of agricultural products in Peru.

Foods intervention levels have been adopted by the National Authority of Peru in their Regulation of Radiological Security, with the following maximum permitted levels, applicable to the import and export of foods into Peru: 1,0 $kBq.kg^{-1}$ for ^{137}Cs, ^{134}Cs, ^{60}Co, ^{54}Mn and 0,1 $kBq.kg^{-1}$ for ^{90}Sr in milk, milk products, drinking water and other foodstuffs. The Nuclear Energy Peruvian Institute (Instituto Peruano de Energía Nuclear – IPEN) spends approximately 100 000 US$ a year to monitoring radiation in water, soil, plants and animals and offers the serv of radiometric analysis of foods to several companies. The purpose of the IPEN food-monitoring programme is to ensure that any radioactivity present in food does not compromise food safety and that authorised discharges of radioactivity do not result in unacceptable doses to the consumer via the diet.

2 Material and Methods

Further background information on the relative concentrations of radionuclides is gained from the sampling and analysis of foods, particularly milk, crops and fish. A total of 3191 samples of the nationwide food survey were sampled during the 1990-2006 (Table 1).

Table 1. Number of samples analyzed.

Samples	*1990-2006*
Vegetables	
Avena sativa Linnaeus, 1753	10
Bertholletia excelsa Humb & Bonpl	10
Coffea arabica Linnaeus, 1753	4
Origanum vulgare Linnaeus, 1753	3
Fish and Mollusca	
Merluccius gayi Guichenot, 1948	32
Scomber japonicus Houttuyn,1782	105
Trachurus murphyi Nichols, 1920	52
Dosidicus gigas Orbigny, 1835	17
Fish oil	11
Fish meal	1253
Milk Products	
Enriched cereal flour	1561
Whole evaporated milk	73
Water	
Drinking water	60

The analysis of foodstuffs was carried out on that part of the sampled material that is normally eaten; for example, the shells of shellfish and the pods of some of the legumes were discarded before analysis. Foodstuff samples were prepared in such a way so as to minimise losses of activity during the analytical stage.

The gamma radioactive concentration of human foods and animal feeds samples, were determined using scintillations NaI(Tl) detectors in the Laboratory of Radiometry at the Department of Environmental Control. The procedure has been described in detail by the IAEA Technical Report Series No. 295 [4].

The radioactive activity concentration is expressed in $Bq.kg^{-1}$ fresh weight (FW) or $Bq.kg^{-1}$ dry mass (DM) and expanded uncertainty at 95% confidence level (K=2). The results have been presented as the maximum concentration observed of each radionuclide at any time per year as well as the mean value.

3 Results and Discussion

Milk, water, fish products and crop samples were taken from locations throughout the Peru. The results are used to give an indication of background levels of radioactive contamination from naturally occurring and

man-made sources (nuclear weapon tests and radioactive fallout).

Preliminary studies made in Peru between 1990 and 1998 [5,6] demonstrated that the caesium concentrations in some foodstuffs are below limits of detection (2.1 $Bq.kg^{-1}$). Nevertheless, in this study the limits of detection are lower, allowing the determination of real levels of radioactivity in foodstuffs (Table 2).

Table 2. Efficiency and Lower Limit of Detection (LLD)

Detector	*Geometry*	*Efficiency (^{137}Cs)*	*LLD (Bq)*
NaI(Tl) #1	Marinelli beacker	3.46E-02	0.27
	Plastic bottle	3.00E-02	0.40
NaI(Tl) #2	Marinelli beacker	6.12E-02	0.21

Milk and milk products are important components of diet in many cities of Peru. Milk is one of the few foods produced over large areas and collected on a daily basis. Its composition is almost identical all over the country, and it is easy to collect a representative sample that can be analysed in liquid or dried form. In Peru, with the little resources, the Peruvian Government has initiated a program to bring food to feed the poor people (children between 0-13 years). The "Milk Glass Program" (Programa Vaso de Leche) provides food (milk and enriched cereal flour) grants to municipalities and local governments and it covers 3 million of people, receiving this food distribution and assistance [7].

In nearly all cases, the ^{137}Cs activity concentrations in milk, milk powder and enriched cereal flour were below maximum permitted levels applicable to the import and export of foods into Peru.

Contamination of fish may constitute a significant pathway for the uptake of radiocaesium by man. Ocean fish will not take up as much radiocaesium as fresh water fish because of the dilution through the depth of the ocean and the effective dilution associated with the high potassium content in the water. Knowledge and documentation of the levels of radioactive contamination in fish stocks important to Peruvian fisheries is of major importance to Peruvian consumers and fish export industry. The contents of radioactivity in the different organisms were generally under the minimum detectable concentration (MDC) and traces of ^{137}Cs were only found in fishmeal samples.

Table 3. Gamma Activity Concentrations in Milk ($Bq.l^{-1}$)

Year	*^{40}K*	*^{60}Co*	*^{134}Cs*	*^{137}Cs*
1990	97.70 ± 4.89	< 0.3	< 0.2	0.90 ± 0.05
1991	110.20 ± 5.51	< 0.3	< 0.2	0.70 ± 0.04
1992	107.30 ± 5.37	< 0.3	< 0.2	1.10 ± 0.06
1993	95.90 ± 4.80	< 0.3	< 0.2	0.90 ± 0.05
1994	87.90 ± 3.52	< 0.3	< 0.2	0.40 ± 0.02
1995	105.80 ± 5.29	< 0.3	< 0.2	0.80 ± 0.04
1996	108.90 ± 4.36	< 0.3	< 0.2	0.80 ± 0.03
1997	102.20 ± 5.11	< 0.3	< 0.2	0.80 ± 0.04
1998	104.50 ± 5.23	< 0.3	< 0.2	0.70 ± 0.04
1999	115.30 ± 4.61	< 0.3	< 0.2	0.90 ± 0.04
2000	114.30 ± 4.57	< 0.3	< 0.2	0.80 ± 0.03
2001	108.10 ± 4.32	< 0.3	< 0.2	0.90 ± 0.04
2002	95.60 ± 3.82	< 0.3	< 0.2	0.90 ± 0.04
2003	98.10 ± 4.91	< 0.3	< 0.2	1.10 ± 0.06
2004	115.00 ± 5.75	< 0.3	< 0.2	< 0.2
2005	105.70 ± 5.29	< 0.3	< 0.2	0.40 ± 0.02
2006	101.90 ± 5.10	< 0.3	< 0.2	< 0.2

Table 4. Gamma Activity Concentrations in Milk Powder ($Bq.L^{-1}$)

Year	*^{40}K*	*^{60}Co*	*^{134}Cs*	*^{137}Cs*
1998	84.1 ± 4.21	< 0.3	< 0.2	0.4 ± 0.02
1999	104.9 ± 5.25	< 0.3	< 0.2	0.6 ± 0.03
2000	97.6 ± 4.88	< 0.3	< 0.2	0.7 ± 0.04
2001	102.5 ± 5.13	< 0.3	< 0.2	0.9 ± 0.05
2002	88.9 ± 4.45	< 0.3	< 0.2	1.3 ± 0.07

Low concentrations of man-made radioactivity were found in fishmeal, which is used in feeds for poultry, pigs, ruminants, farmed fish and fur producing animals. It increases productivity and improves the efficiency with which feed is converted to animal produce (feed conversion). It is of special value in diets for young animals, for example in broiler starter diets, diets for early weaned pigs, and for farmed fish and fur producing animals. A theoretical study has established that any indirect onward transmission of radioactivity into human diet

as a result of this pathway is unlikely to be of radiological significance [8].

Samples were obtained from 4 export companies. They demonstrated that concentrations of radionuclides are indeed very low, most being less than the limits of detection, and the few that were positively determined were all less than 1 kBq kg^{-1}.

Table 5. Gamma Activity Concentrations in Peruvian Fishmeal ($Bq.kg^{-1}$)

Year	*^{40}K*	*^{60}Co*	*^{134}Cs*	*^{137}Cs*
1991	240 ± 12	< 0.3	< 0.2	0.4 ± 0.02
1992	256 ± 13	< 0.3	< 0.2	0.5 ± 0.01
1993	238 ± 12	< 0.3	< 0.2	0.3 ± 0.03
1994	245 ± 12	< 0.3	< 0.2	0.4 ± 0.04
1995	239 ± 12	< 0.3	< 0.2	0.4 ± 0.02
1996	257 ± 13	< 0.3	< 0.2	0.3 ± 0.01
1997	241 ± 12	< 0.3	< 0.2	0.3 ± 0.01
1998	258 ± 13	< 0.3	< 0.2	< 0.2
1999	229 ± 11	< 0.3	< 0.2	0.4 ± 0.01
2000	244 ± 12	< 0.3	< 0.2	< 0.2
2001	240 ± 12	< 0.3	< 0.2	< 0.2
2002	231 ± 12	< 0.3	< 0.2	0.3 ± 0.02
2003	269 ± 13	< 0.3	< 0.2	0.3 ± 0.03
2004	280 ± 14	< 0.3	< 0.2	0.3 ± 0.02
2005	237 ± 12	< 0.3	< 0.2	< 0.2
2006	245 ± 12	< 0.3	< 0.2	< 0.2

The method of presentation of the summarised results allows the data to be interpreted in terms of radioactive concentration for comparison with other countries.

Thus, in Europe, the median value of specific activity of ^{137}Cs in all kinds of foodstuff produced in Hungary is below 0.1Bq/kg fresh weight, based on regular countrywide survey. The committed effective dose due to ingestion for adults was estimated to be 0.6 microSv for ^{90}Sr and 0.3 microSv for ^{137}Cs in 2004 according to a conservative estimation [9].

Samavat, Seaward, Aghamiri and Reza-Nejad have determined concentrations of radionuclides in the diet (foodstuffs and drinking water) of adult inhabitants in the high-level natural radiation area of Iran. The estimated annual dietary intakes of ^{137}Cs were 130 Bq [10] and Nasreddine et al have studied the dietary exposure to radionucleides in Lebanon; traces of ^{137}Cs were only found in five food samples [11].

In Latin America, Tomicic et al have determined concentrations of ^{137}Cs in milk (0.25 – 1.20 $Bq.L^{-1}$) and milk powder (1.30 – 11.30 $Bq.L^{-1}$) in Chile, on the other hand, De Castro et al have determined ^{137}Cs concentrations in milk from 0.06 to 0.93 Bq/l but the differences of the average values in the farms were not statistically significant in Angra dos Reis, Brasil [12].

Finally, as appears in the Table 6, the concentrations of ^{137}Cs in peruvian fishmeal, are within the values for Latin America and are smaller to those of Europe.

Table 6. Gamma Activity Concentrations in Fishmeal samples by Country ($Bq.kg^{-1}$)

No.	*Country*	*Cs-137*	*K-40*
01	Peru	0.30	247
02	Chile	0.28	230
03	Equador	0.27	220
04	Iceland	0.44	410
05	Norway	1.20	480
06	Eire	1.70	390
07	Denmark	2.10	560
08	Shetland	1.00	400
09	Aberdeen	1.40	320
10	Grimsby	1.40	260

4 Conclusion

Cs-134 and I-131 were not detected in any of the food samples. Traces of ^{137}Cs, and normal values of ^{40}K, were only found in milk, milk powder and fishmeal, nevertheless the concentrations do not represent dosimetric risk for the Peruvian population.The primary purpose of the research was, to check levels of radioactivity in food. The results are used to demonstrate that the safety of people is not compromised and that doses, as a result of radioactive contamination of foods, are below the dose limit established by the Regulation of Radiological Security of Peru [13].

5 References

[1] Savu C. Poluarea mediului ºi prezenþa substanþelor toxice în alimente – Controlul calitãþii alimentelor. Bucureşti: Editura Semne; 1999.

[2] United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. Ionizing Radiation: Sources and Effects.

UNSCEAR. United Nations. New York, 1982.

[3] United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. Report on Chernobyl Nuclear Power Plant Accident. UNSCEAR. United Nations. New York.

[4] International Atomic Energy Agency. Measurement of Radionuclides in Food and the Environment. Technical Reports Series No. 295. Vienna: Austria; 1989. p. 10.

[5] Gonzales S, Osores JM, Jara R. Informe Radiologico Ambiental 1990-1993. Peruvian Institute of Nuclear Energy. Lima: Peru.

[6] Gonzales S, Osores JM, Martinez J, Lopez E, Jara R, Anaya A. Report of Environmental Radiological Monitoring 1994-1998. Peruvian Institute of Nuclear Energy. Lima: Peru.

[7] El Programa del Vaso de Leche en el Perú. [serial online] Available from: http://www.predes.org.pe/ayudatematica_pdf/programa_vaso_%20leche.pdf

[8] Institut de Protection et de Surete Nucleaire. Surveillance de la radioactivite en polynesie Francaise et autres pays et territoires. Annés 1993 et 1994. Departement de Protection de la Sante de L´home et Dosimetrie. France. 1995.

[9] Varga B, Tarjan S, Suth M, Sas B. Radionuclide monitoring strategy for food-chain in Hungary. J. Environ. Radioact. 2006; 86(1):1-11.

[10] Samavat H., Seaward MR. Aghamiri SM, Reza-Nejad F. Radionuclide concentrations in the diet of residents in a high level natural radiation area in Iran. Radiat Environ Biophys. 2006 Nov; 45(4): 301-6.

[11] Nasreddine L, Hwalla N, El Samad O, LeBlanc JC, Hamze M, Sibiril Y, Parent-Massin D. Dietary exposure to lead, cadmium, mercury and radionuclides of an adult urban population in Lebanon: a total diet study approach. Food Addit Contam. 2006 Jun; 23(6): 579-90.

[12] Tomicic I, Oyarce H., Piñones O, Landabur J. Environmental Radioactivity in Chile. Chilean Commission of Nuclear Energy. Santiago: Chile. 1993. 53 p.

[13] Ministry of Energy and Mines. Regulation of Radiological Security. Supreme Decree No. 009-97-EM. The Peruvian – Legal Norms. Lima, Peru. 1997: 149597-149607.

Desmontaje del cabezal con una fuente de cobalto-60 en un equipo de teleterapia Phillips RZ05

Mario Mallaupoma [a] mmallaupoma@ipen.gob.pe, José Paez [a], Luis Huatay [a], Edgar Valdivia [a], Walter Cruz [a], Alvaro Aguirre [a], Félix Uribe [b], José Vilca [b]

[a] Instituto Peruano de Energía Nuclear. Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú
[b] Empresa TECPRO

Resumen

Dentro de la medicina nuclear, las aplicaciones con teleterapia constituyen una práctica muy utilizada que genera muchos beneficios para la sociedad. Antiguamente, los equipos para teleterapia usaban fuentes de cesio-137; en la actualidad, se emplea fuentes de cobalto-60. Cuando están en uso estas fuentes presentan una actividad mayor a los 5000 Ci. Luego de cumplir su vida útil las fuentes radiactivas son cambiadas y retornan al país proveedor. Sin embargo, en caso de los modelos antiguos o equipos descontinuados no es posible cambiar las fuentes radiactivas. En esta situación los cabezales de los equipos de teleterapia pasan a contener una fuente en desuso que constituye un desecho radiactivo. En esta eventualidad, el problema constituye el retiro del cabezal que forma parte del equipo que contiene la fuente sellada en desuso, que sigue teniendo una alta actividad, muchas veces mayor a los 1000 Ci. Este nivel de actividad exige que el desmontaje del cabezal sea considerado una tarea altamente especializada. En este trabajo se presentan los resultados de una operación desarrollado por un equipo multidisciplinario para el retiro de un cabezal conteniendo una fuente radiactiva de cobalto-60 en un equipo de teleterapia perteneciente al Hospital Militar Central.

Palabras claves: Teleterapia, cobalto-60, desmontaje, protección radiológica

1 Introducción

El retiro de un cabezal de un equipo de teleterapia constituye una actividad de alto riesgo, debido a la actividad que aun presentan las fuentes en desuso, que pueden llegar a alcanzar niveles de actividad mayor a los 1000 Ci. Esta situación exige que se elabore un plan de trabajo que detalle cada actividad a realizar. El riesgo no sólo es del tipo radiológico sino también del tipo industrial ya que un equipo de teleterapia completo considerando todos sus componentes puede llegar a tener un peso mayor a las 5 toneladas. Asimismo, considerando las conexiones electromecánicas existentes exige la participación de especialistas en el área de mecánica, electromecánica, electrónica y de radioprotección. Es por ello que resultaba necesario constituir un equipo multidisciplinario que pudiera hacer frente a esta tarea de alto riesgo a fin de evitar accidentes.

2 Metodología

2.1 Características específicas del equipo de teleterapia

Fabricante: Phillips (Holanda)
Marca : 139 RZ05
Serie : 132-8205
Modelo : 9811510
Radioisótopo : Cobalto-60
Actividad original: TBq (3286 Ci)
Fecha de origen: Mayo 1982
Peso del cabezal: 3000 Kg
Volumen del cabezal (*): 0,35 m3
Período semidesintegración: 5.3 años
Tipo de Bulto: B
Tasa de exposición (mR/h):
Contacto: 1,5
A 1 m : 0,4
Dimensiones: Ancho : 70 cm
Altura : 68 cm
Largo : 135 cm

En la Figura 1 se visualiza el equipo Phillips RZ05.

Figura 1. Cabezal del equipo Phillips.

2.2 Aspectos operacionales

El trabajo desarrollado para el retiro del cabezal comprendió los siguientes aspectos técnicos:

a) Preparación de plan de trabajo
b) Elaboración de programa de actividades
c) Conformación de grupos de trabajo
d) Preparación de materiales y equipos
e) Implementación de programa de seguridad física y radiológica
f) Retiro de cabezal del equipo de teleterapia
g) Embalaje y aseguramiento de cabezal conteniendo la fuente radiactiva
h) Preparación de bulto radiactivo
i) Transporte de bultos, por vía terrestre
j) Colocación de bultos en almacén central de desechos radiactivos

El Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN) no cuenta con un personal licenciado para realizar este tipo de operaciones de alto riesgo por lo que se contó con la participación de personal licenciado de la empresa TECPRO.

En forma específica se desarrollaron las siguientes acciones para el retiro del cabezal de teleterapia:

- Se procedió a limitar las zonas controladas y supervisadas. Se dotó al personal operativo de los dosímetros e indumentaria adecuada.
- Se tomaron las primeras mediciones de tasas de dosis para analizar los niveles existentes e implementar un control de tiempos y rotación de personal aplicando el principio de optimización en la radioprotección. Luego, se dio la autorización para el inicio del trabajo electromecánico (Figura 2).

Figura 2. Verificación de niveles de tasa de dosis.

- Se verificó las herramientas e instrumentos a utilizarse durante el desmontaje y anclaje del cabezal, aplicando a la vez medidas de seguridad industrial (uso de cascos, gafas en casos necesarios, vestimenta adecuada, etc.).
- Se ingresó a la sala de la Unidad de Co-60 con todo el equipo y material necesario. El operador externo procedió a encender el equipo y la consola.
- Se realizó las pruebas iniciales para verificar el funcionamiento de los mecanismos de la Unidad de Co-60, observándose su buen funcionamiento. El movimiento rotacional del Gantry era óptimo.
- Se retiró el chasis externo del cabezal y del brazo del Gantry para poder tener accesos a los mecanismos de control (Figura3).

Figura 3. Retiro de chasis externo de cabezal y brazo de Gantry.

- Se retiró el chasis de la parte trasera del Gantry para poder observar su movimiento y los posibles problemas de torque que podrían producirse.
- Se fijó el cabezal en una posición para que pueda ser desmontado, también se fijó el contenedor y la gata hidráulica en posición para recibir el cabezal.
- Se procedió a desajustar los cuatro estóboles que fijan el cabezal al brazo del Gantry (Figura 4).

Figura 4. Operación de desajuste de estoboles

- Se desajustó paulatinamente los estóboles posicionando la gata hidráulica de tal forma que la posición del cabezal no tenga torsión con respecto al brazo del Gantry que rota por un sistema de piñones reductores por lo que no puede haber un desbalance al liberar el cabezal.
- Se retiró la cubierta de PVC del contrapeso para poder ver la posición y solidez del material.
- Se sacaron los 4 estóboles y se liberó el cabezal del brazo del Gantry.
- Se procedió a retirar todos los cableados que sujetan al cabezal (Figura 5).

Figura 5. Cabezal liberado del brazo del Gantry.

- Se procedió a llevar el cabezal mediante la gata hidráulica a un ambiente externo a la Sala de la Unidad de Co-60.
- Se procedió a fijar el cabezal en la base del contenedor, soldando unos filetes inmovilizando el cabezal para su traslado. El contenedor esta construido de material metálico con perfiles angulares, planchas y láminas de hierro al carbono (Figura 6).

Figura 6. Fijación de placas laterales para soldar el cabezal.

- Se procedió a poner la tapa del contenedor y soldarla de acuerdo al diseño prefijado (Figura 7).

Figura 7. Fijación de cabezal a base metálica.

- Se realizaron las mediciones correspondientes de tasa de dosis y se determinó el índice de transporte.
- Se cumplieron con todas las normas para el transporte de materiales radiactivos.

El personal que intervino en este proceso fue sometido a monitoraje por el oficial de Radioprotección para realizar la evaluación de protección radiológica. Con este procedimiento se dio por finalizado el desmontaje y embalaje del cabezal y se procedió a realizar el transporte del cabezal hacia la parte exterior (Figura 8).

Figura 8. Retiro del cabezal colocado en un contenedor para su transporte.

2.3 Consideraciones de seguridad radiológica

El programa de seguridad radiológica fue desarrollado y supervisado por personal del Instituto Peruano de Energía Nuclear. En todas las actividades desarrolladas se tuvo en cuenta los principios de optimización y límites de dosis.

Para ejecutar en forma satisfactoria los trabajos, sin poner en riesgo indebido al personal operador, se hicieron una serie de previsiones, las mismas que pueden resumirse en las siguientes actividades:

1. Ejecución de procedimientos administrativos.
2. Coordinación y seguimiento para apoyo logístico.
3. Preparación de sala de trabajo.
4. Elaboración de procedimientos técnicos de seguridad radiológica específicos en concordancia a la secuencia de operaciones de retiro del cabezal, del equipo de teleterapia.
5. Preparación de materiales y equipos.
6. Preparación de formatos de trabajo y documentación complementaria.
7. Procedimientos técnicos de seguridad radiológica en relación a material de embalaje y transporte de bulto radiactivo.
8. Transporte del contenedor desde la sede donde se encontraba el cabezal, distritos de Jesús María hasta el Centro Nuclear RACSO, cumpliendo con las indicaciones planteadas en la correspondiente autorización de transporte.

Con el fin de ordenar la información sobre las dosis recibidas por el personal operador, así como el público en general, se recopiló la información en formatos específicos. Se utilizó la correspondiente indumentaria de seguridad y equipos: dosímetros personales tipo película y tipo lapicero y monitor GRAETZ X 50 DE, Technical Associates.

El mayor valor de tasa de dosis encontrado en contacto con el cabezal fue de 30 µSv/h y a 1 m daba un valor similar al fondo natural.

3 Resultados

El retiro del cabezal conteniendo la fuente de cobalto-60, se realizó en forma exitosa. El plan de actividades previamente elaborado cumplió en forma estricta su cometido, poniendo énfasis en los aspectos de seguridad radiológica y de seguridad industrial.

Las dosis acumuladas del personal involucrado en la operación mostraron que los niveles de dosis estuvieron dentro de lo que establece la norma para personal ocupacionalmente expuesto.

4 Conclusiones

- La planificación y elaboración de un plan específico y detallado de actividades permite la operación segura en el retiro de una fuente de alta actividad.

- El retiro del cabezal de un equipo de teleterapia constituye un trabajo especializado que debe ser afrontado por un equipo técnico multidisciplinario.

- La ejecución de este trabajo altamente especializado permitió al personal del IPEN ganar la experiencia con vista a operaciones ulteriores.

5 Referencias

[1] International Atomic Energy Agency. International basic safety standards for protection against ionizing radiation and for the safety of radiation sources. Safety Standards Series No.115. Vienna: Austria; 1996.

[2] International Atomic Energy Agency. Management for the prevention of accidents from disused sealed radioactive sources. IAEA-TECDOC-1205. Vienna: Austria; 2001.

[3] Instituto Peruano de Energía Nuclear. Reglamento de Seguridad Radiológica. DS 009-97-SA. Lima: Perú; 1997.

Utilización de agentes portadores y agregados químicos para el tratamiento de desechos radiactivos líquidos

Mario Mallaupoma mmallaupoma@ipen.gob.pe

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

Resumen

Los desechos líquidos de baja actividad se producen por las diversas aplicaciones nucleares y sus características fisicoquímicas pueden variar considerablemente. La precipitación química es un método de tratamiento conveniente para los desechos líquidos que contienen alta salinidad así como de aquellos que contienen varios radioisótopos contaminantes. El contenido de masa equivalente a la actividad de los contaminantes es muy bajo, por lo que el procedimiento de precipitación convencional, no puede ser aplicado en muchos casos, debido a que no es posible exceder el valor de la constante del producto de solubilidad de los reactantes. En este caso, una opción disponible es utilizar portadores que son capaces de fijar radionucleidos de interés por adsorción. En el presente trabajo, se evalúa la incidencia de bentonita y silica gel en la influencia para obtener un mayor factor de descontaminación. Los resultados muestran que el factor de descontaminación fue hasta de 80 y que el mismo fue mayor a pH entre 8,5 y 10.

1 Introducción

Los isótopos estables del nucleido así como diversos agregados químicos o quelantes se agregan generalmente como portadores para hacer precipitar o coprecipitar a los radioisótopos de interés radiosanitario. La precipitación de ión no radiactivo de estos portadores junto con el radionucleido de interés radiosanitario se denomina co-precipitación. En este proceso se busca conseguir un mayor valor para el factor de descontaminación que está directamente relacionado con la separación del contaminante del fluido original. En este tipo de estudios resulta necesario no sólo caracterizar el desecho líquido a ser tratado, sino también analizar la incidencia de las actividades, masa de reactivos, pH y concentración de los contaminantes.

2 Metodología

Se prepararon soluciones conteniendo cesio-137 en una concentración promedio de 120 Bq/ml. Se hizo variar el intervalo del pH desde 6,5 hasta 10. Se agregaron cantidades variables de bentonita y silica gel en concentraciones variables de 0,5 a 3,0 g/l. Se procedió a agitar las muestras y se dejaron en reposo a fin de promover una decantación natural. Se separaron las fases formadas buscando no agitar la parte inferior a fin de evitar el arrastre de las partículas sedimentadas. Asimismo, se repitieron las pruebas agregando algunos reactivos químicos, como óxidos de aluminio y de hierro, que pudieran ayudar al arrastre o adsorción del contaminante de interés que en este caso era el cesio-137.

3 Resultados

Los agregados de óxido de aluminio y óxido de hierro no mostraron buenos resultados para actuar como coagulantes ni portadores del cesio-137.

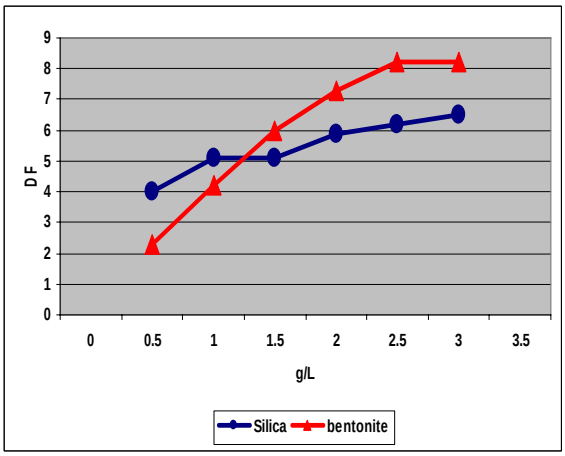


Figura 1. Variación del factor de descontaminación en función de la concentración de bentonita y sílica gel.

En la Figura 1 se puede visualizar los valores del factor de descontaminación que se obtuvieron trabajando con bentonita y con sílica gel a diferentes concentraciones y en un intervalo de pH de 8,5 a 10.

La bentonita mostró alguna capacidad de sorción a un Ph mayor a 8 pero no tuvo ninguna incidencia a un pH menor.

En el caso de la sílica gel se obtuvo un menor valor del factor de descontaminación con respecto a la bentonita.

4 Conclusiones

La utilización de bentonita resulta ser una buena opción para mejorar la adsorción del cesio-137 a un pH alcalino mayor a 8,5.

Las soluciones de óxidos de aluminio y de hierro que resultan ser bastante efectivos para arrastre de partículas en suspensión no resulta ser una buena opción para ayudar a la adsorción del cesio-137.

5 Referencias

[1] International Atomic Energy Agency. Chemical Treatment of Radioactive Wastes. Technical Report Series No. 89. Vienna: Austria, 1968.

[2] International Atomic Energy Agency. Treatment Technologies for Low and Intermediate Level Wastes. IAEA-TECDOC-928. Vienna: Austria; 1997.

[3] Kahraman A. Development of Carrier Usage for the Treatment of Radioactive Effluents. Istambul: Turkey; 1995.

[4] Clarke J, Cumberland R. The Treatment of Low Level Radioactive Effluent by a Ferric Hydroxide Precipitation. Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Berkshire; 1968.

Aspectos operacionales de seguridad radiológica para el transporte de una fuente de teleterapia Theratron 60 en desuso

Mario Mallaupoma [a] mmallaupoma@ipen.gob.pe, Genaro Rodríguez [a], Walter Cruz [a], Alvaro Aguirre [a], Félix Uribe [b]

[a] Instituto Peruano de Energía Nuclear. Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú
[b] Empresa TECPRO

Resumen

La gestión de desechos debe garantizar el mantenimiento de la seguridad de las fuentes sin riesgos de pérdida, robo o accidente, durante períodos de tiempo muy largos. Esto se hace más necesario, cuando las fuentes selladas en desuso presentan una alta actividad del orden de cientos o miles de curios, como es el caso de las fuentes en desuso resultantes de las prácticas de radioterapia. En este trabajo técnico se presentan las consideraciones de seguridad radiológica, desarrolladas para el acondicionamiento y transporte de una fuente de teleterapia Theratron 60 conteniendo una fuente de cobalto-60, con una actividad aproximada a los 900 Ci, que perteneció a la empresa Radiooncología.

Palabras claves : Teleterapia, Cabezal, Theratron 60, Fuente en desuso, Transporte de materiales radiactivos

1 Introducción

Dentro de la medicina, la práctica de teleterapia con fuentes de radiación se utiliza con fines terapéuticos. Estas presentan características bien definidas como grandes cantidades de material radiactivo. Muchas fuentes médicas están constituidas, principalmente, por el elemento radiactivo cobalto-60, que es un metal con un período de semidesintegración de cerca de cinco años. Cuando están en operación su actividad tiene valores mayores a 2500 Ci. y cuando dejan de ser útiles, pueden tener niveles de actividad cercanas a los 1000 Ci.

En el presente trabajo se presenta las acciones de seguridad radiológica desarrolladas para el acondicionamiento y transporte de una fuente de teleterapia Thetatron 60, que contenía una fuente de cobalto-60 y cuya actividad inicial era 2246 Ci y que al ser retirada como fuente en desuso, poseía una actividad aproximada de 950 Ci.

2 Metodología

Considerando los riesgos de manipular una fuente en desuso de alta actividad, se procedió a elaborar un plan de trabajo que tuviera en cuenta las características específicas del equipo de teleterapia a gestionar (Figura 1).

2.1 Características específicas del equipo de teleterapia

Marca : NPI-20WC-60Mk USA/92.5
Modelo : THERATRON 60
Serie : T – 1527
Actividad original (Dic 2001) : 83,10 TBq (2246 Ci)
Peso del cabezal : 2 800 kg
Volumen del cabezal (Aprox.) : 0,35 m3
Período semidesintegración Co-60 : 5.3 a
Tipo de Bulto : B

Figura 1. Equipo Theratron 60.

Teniendo en cuenta sus dimensiones y considerando el principio de reducción de volumen, se procedió a retirar los componentes mecánicos, con las correspondientes medidas de seguridad

radiológica, para permitir reducir el tamaño del bulto (Figura 2).

Figura 2. Cabezal luego de retirar partes mecánicas desarmables.

2.2. Consideraciones de seguridad radiológica

Considerando la alta actividad de la fuente contenida en el cabezal se elaboró e implementó un plan de trabajo que tuvo en cuenta los siguientes aspectos :

Las operaciones mecánicas debían ser desarrolladas por personal licenciado.

Todas las operaciones debían contar con la participación de un oficial de radioprotección que estuviera midiendo en forma permanente los niveles de tasa de dosis en las áreas de trabajo y en las diferentes operaciones que se realizaran con el cabezal (Figura 3).

En todas las etapas de realizó la verificación de las condiciones de seguridad radiológica a fin de minimizar riesgos en el personal y prevenir accidentes radiológicos.

Figura 3. Medición de tasa de dosis de cabezal de teleterapia.

Para el desarrollo de las actividades se contó con la documentación técnica y administrativa correspondiente, así como formatos específicos para el control y verificación de niveles de tasas de dosis.

El cabezal fue acondicionado en un recipiente metálico que poseía la resistencia mecánica para soportar su peso.

En la Figura 4 y Tabla 1 se puede visualizar los niveles de tasa de dosis que presentó el bulto sin acondicionar y luego, que fuera acondicionado en el recipiente metálico.

Figura 4. Puntos de medición de tasas de dosis.

Tabla 1. Niveles de tasas de dosis.

Puntos	***Tasa de dosis (µSv/h)***	
	Contacto	**A 1 metro**
1	1 000	700
2	20	Fondo natural
3	6	Fondo natural

2.3 Embalaje de bulto

El cabezal en desuso estuvo ubicado en un almacén en el Distrito de Chorrillos (Departamento de Lima). Se procedió a realizar la reducción de la zona desarmable del cabezal para que la misma pueda ser manipulada en mejores condiciones y ser ubicada luego en el contenedor metálico.

La reducción del cabezal, su manipulación, izaje y colocación del sobre el contenedor fue realizado considerando las normas vigentes de radioprotección, tanto para el caso de protección del personal operador como del público en general. Para la medición se utilizó un monitor de radiación con sonda X50 DE, marca Graetz, Serie 12449 (Figura 5).

Considerando los trabajos realizados con el cabezal de teleterapia resultó un bulto para el

transporte con Categoría II Amarilla. El índice de transporte fue 2.

Figura 5. Preparación e izaje de bulto radiactivo.

Preparación para el transporte del bulto

Se procedió a realizar el acondicionamiento del cabezal utilizando un contenedor metálico con suficiente resistencia mecánica para soportar un peso mayor a una tonelada (Figura 6).

Figura 6. Acondicionamiento para transporte del cabezal.

Se aseguraron las tapas y se fijó el cabezal a una base metálica utilizando soldadura autógena. Una vez cubierto el cabezal con otra tapa metálica se procedió a realizar el etiquetado del bulto (Figura 7).

Para su transporte se utilizó un camión Pluma de uso exclusivo con una tara mínima de 3,5 toneladas.

Figura 7. Bulto con etiquetado.

3 Resultados

El plan de actividades elaborado para una operación considerada como trabajo especial, por su alto riesgo, permitió cumplir con las normas de radioprotección, llevándose a cabo la operación sin mayores incidencias.

Los niveles de tasa de dosis en contacto con el bulto eran significativos; sin embargo, se tomaron las previsiones para reducir los tiempos de operación para reducir las dosis en el personal operador. Se tuvo en cuenta el principio de optimización.

El transporte del bulto desde su almacén hasta el Centro Nuclear RACSO fue realizado en forma normal sin contratiempos.

4 Conclusiones

En un trabajo considerado especial por el alto riesgo que involucra, resulta fundamental preparar un plan de actividades antes de proceder a realizar las operaciones correspondientes. De igual manera, resulta importante establecer un programa de monitoraje permanente para protección del personal operador.

5 Referencias

[1] International Atomic Energy Agency. International basic safety standards for protection against ionizing radiation and for the safety of radiation sources. Safety Standards Series No.115. Vienna: Austria; 1996.

[2] International Atomic Energy Agency. Regulation for the safe transport of radioactive material. ST-1 1996 Edition, Revised, Safety Standards Series No. TS-R-1. Vienna: Austria; 2000.

[3] International Atomic Energy Agency. Management for the prevention of accidents from disused sealed radioactive sources. IAEA-TECDOC-1205. Vienna: Austria; 2001.

Experiencias en la gestión de pararrayos radiactivos

Genaro Rodríguez grodriguez@ipen.gob.pe, Alvaro Aguirre, Walter Cruz, Mario Mallaupoma

Planta Gestión de Residuos Radiactivos, Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN)
Lima 41, Perú

Resumen

Se plantean diversas consideraciones sobre la intervención técnica para el acondicionamiento y almacenamiento de pararrayos radiactivos. En el Perú, se calcula que hay aproximadamente 1500 pararrayos radiactivos y 4500 laminillas metálicas de Americio-241 protegidas en aleaciones de plata de procedencia externa (Brasil, Francia) y nacional (Para Rayos SRL) y que se encuentran emplazados en todo el territorio nacional, en algunos casos, en lugares remotos; tales como, antenas de telefonía, centros mineros, educativos, cuarteles o estaciones de labores agrícolas, etc. El IPEN está llamado a conducir acciones que permitan cumplir efectivamente su rol de protección al público y medioambiente, contra emisores radiactivos, que si bien técnicamente son viables, superan la capacidad de control por parte de los usuarios por las características radiológicas del radioisótopo (más de 400 años de período de semidesintegración y alta toxicidad por emisión alfa).

Abstract

It is proposed several considerations of technical interventions for conditioning and storing of lightening rods. In Peru, there are approximately 1500 lightening rods and 4500 metallic sheets of Americium-241 protected with silver alloys, which have foreign origin (Brasil and France) or domestic (Para Rayos SRL) and most of them are located in remote places as mining camps, public schools, agricultural or telephonic stations. The IPEN is called to play a protection role of people and environment with regard to radioactive sources, whose management is technically possible but due to their radiological features, users can easily loose control of them (more than 400 years of half-life and high toxicity by alpha emission).

Palabras Claves : Fuentes Radiactivas en desuso, Pararrayos radiactivos de Americio-241

1 Introducción

Durante el año 2005 la Planta de Gestión de Residuos Radiactivos (PGRR) tuvo dos requerimientos de servicios de gestión de pararrayos radiactivos solicitados por Cia. Minera Yanacocha y Telefónica del Perú. En el primer caso, la recolección estuvo a cargo de la empresa PROSAT, encargada del desmontaje, transporte y entrega a la PGRR de 09 pararrayos; en el segundo caso, a cargo de la empresa MINCO con supervisión directa del personal de la PGRR.

La experiencia de gestión de los residuos, constituyó en una acción coordinada entre los usuarios poseedores de los dispositivos, las empresas de servicios y el Estado a través del IPEN como única entidad que centraliza a nivel nacional el acondicionamiento y almacenamiento de los residuos radiactivos.

2 Inventario de Pararrayos

El número aproximado de pararrayos radiactivos es de 1500 que representan unas 4500 laminillas metálicas. Este número varía por pararrayos en función al alcance que se requiera, los hay para 25, 60 y 100 metros.

2.1 Inventario gestionado

La experiencia de gestión esta documentada en [1]. A la empresa de telefonía se le asignan 09 pararrayos de diversas marcas, como: Thor, Indelec, Amerion 32, Indelec, BLP, que representan 36 laminillas de Am-241, con una actividad total de 0,32 GBq (8,6 mCi). En el segundo caso, a la empresa minera le corresponden 19 pararrayos de la marca Thor con 57 laminillas de Am-241, con una actividad total de 1,3 GB (36.48 mCi).

2.2 Localización de los pararrayos

Empresa telefónica: Estaciones de Lima (Suchi), Ayacucho (Sachapite), Huancavelica

(Yanaorcco, Acchi), Cerro de Pasco (Jaital), Huancayo (Concepción), La Libertad (Regache) y Cajamarca (Agopiti).

Empresa minera: Instalaciones de planta, laboratorios, talleres, grifos, canchas de almacén todas emplazadas en la Región de Cajamarca.

2.3 Características radiológicas

Actividades en GBq: 0,24, 0,040 y 0,072
Radioisótopo: Am-241
Período de semidesintegración: 432.2 años.
Energía alfa: 5,485 MeV al 80%
Energía gamma: 76 KeV
Forma física: metálica, aleación con plata.
Número de laminillas: 3-6/pararrayo

2.4 Equipos utilizados

Monitor de Radiación GRAETZ X 50 DE,
Monitor de contaminación: TA-TBM-3
Dosímetros de película y de lapicero
Indumentaria diversa: mandil, casco, guantes, zapatos de seguridad, mascarillas descartables.

3 Procedimientos operacionales

Para la acción física se establecieron las recomendaciones para el desmontaje: a) detección de la radiación, b) no tocar las fuentes, c) trabajar con guantes, d) evitar el desprendimiento y/o dispersión de las laminillas, e) medición de la tasa de exposición y contaminación superficial, f) colocación de rótulos y transporte, g) verificación de no contaminación del personal operativo.

Para el almacenamiento: a) verificación del listado de las fuentes en desuso, b) caracterización radiológica, c) verificación de existencia de laminillas de Am-241 y d) codificación de pararrayo radiactivo.

4 Resultados

La tasa de dosis en contacto varía desde 1,0 a 15,0 μSv/hora en contacto. Las laminillas se encuentran soldadas y enchapadas en placas de metal además del armazón de acero inoxidable que hace de cubierta.

Los pararrayos se encuentran almacenados en forma segura en la PGRR y se prepara una cámara especialmente diseñada y construida en módulo de acrílico para la separación de las laminillas y el acondicionamiento en cilindro metálico encofrado en cemento.

5 Análisis y perspectivas

La gestión de los pararrayos radiactivos se realiza tomando en cuenta principalmente la sustitución tecnológica por pararrayos electrónicos. Esta situación se viene realizando desde el año 1990. Adicionalmente, desde el año 2001 la legislación peruana no autoriza la fabricación, importación e instalación de pararrayos radiactivos.

El SINAER [2] menciona que para una actividad de 5,75 mCi, 0,21 GBq, es de 0,92 μSv/h de tasa de dosis en contacto. Agrupa el equipo como de bajo riesgo, indicando que el Am-241 es de toxicidad alta y establece como límites de exposición interno 5E04 Bq por inhalación y 2E02 por ingestión. A actividades altas, la tasa de dosis se eleva proporcionalmente.

Para los pararrayos radiactivos que contienen como radioisótopos el Radio-226 (con período de semidesintegración de 1600 años) la referencia de SENAER, indica que para 0,44 mCi la tasa de dosis a 1 metro es de 3,63 μSv/h, con un tiempo de permanencia de 11 días para superar el límite de dosis anual.

Si bien las actividades como las tasas de dosis son bajas, las energías por emisión alfa son altas. Aunque no exista mayor riesgo de irradiación, si hay riesgo de contaminación. Es importante considerar el principio de justificación en la protección radiológica al público, que no es sostenible ante el sustituto no radiactivo. Por esa razón en diversos países de la Región y de la Unión Europea se ha suspendido la comercialización de los pararrayos radiactivos y se están adoptando políticas para su recolección tanto por los usuarios como por el propio Estado.

6 Recomendaciones

- Presentar un Plan Nacional que contemple el servicio de desmontaje, transporte, acondicionamiento y disposición final de los pararrayos radiactivos.

- Dación de un dispositivo legal que induzca a los usuarios de pararrayos radiactivos,

proceder con el cambio y entrega de los pararrayos radiactivos.

- Proseguir con el servicio de acondicionamiento de desmontaje de las laminillas y disposición final de las fuentes radiactivas de Am-241, procedentes de los pararrayos radiactivos.

7 Referencias Bibliográficas

[1] Instituto Peruano de Energía Nuclear. Informe Técnico N° 03-04-2005 /PGR. Lima: Perú, 2005.

[2] CNEN. Sistema Nacional de Eventos Radiológicos (SINAER) Brasil; 2000.

Figura 1. Pararrayos de doble capa.

Figura 2. Pararrayo y contenedor de PVC.

Figura 3. Pararrayos con sus contenedores de transporte procedentes de Yanacocha.

Seguridad física en prácticas con fuentes radiactivas de alta actividad

Mario Mallaupoma mmallaupoma@ipen.gob.pe, José Paez, Walter Cruz, Alvaro Aguirre

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

Resumen

En el presente trabajo se exponen las consideraciones de seguridad física implementadas para el traslado de dos fuentes radiactivas de cobalto-60, en concordancia con las recomendaciones para prevenir acciones anómalas, que pudieran comprometer la seguridad de las fuentes radiactivas de alta actividad; así como, comprometer la seguridad del público y medio ambiente.

1 Introducción

El tema de la seguridad física de las fuentes radiactivas, se ha convertido en un problema que ha suscitado gran preocupación en la opinión pública tras los devastadores ataques terroristas ocurridos en otros países. Se incrementa el temor de que algunas fuentes radiactivas puedan convertirse en un instrumento terrorista, convirtiéndose en un dispositivo de dispersión radiológica. Este tipo de arma haría probable que el dispositivo disemine el material radiactivo sobre una pequeña zona, circunscribiendo la contaminación posiblemente a algunas manzanas de la ciudad. El número de víctimas afectadas por la radiación sería limitado y, probablemente, los autores del hecho resulten lesionados debido a la exposición directa a la radiación, resultante de la manipulación de la fuente.

La probabilidad que un dispositivo de dispersión radiológica caiga en manos de grupos terroristas provoca una gran incertidumbre, porque se considera que esta posibilidad sea alta. Los equipos de teleterapia, muchas veces contienen fuentes radiactivas de cobalto 60. Cada fuente tiene una radiactividad de aproximadamente uno o varios cientos de billones de becquerel.

Si bien no se han reportado antecedentes de hurto de fuentes radiactivas, hay varios casos de situaciones accidentales que generaron dispersión del material radiactivo contenido y que permite analizar la situación que se presentaría en casos que grupos terroristas atentaran contra fuentes radiactivas.

2 Metodología

2.1 Aspectos operacionales

A fin de realizar el traslado de dos fuentes de cobalto-60 desde el centro de la ciudad de Lima al Centro Nuclear RACSO, se desarrolló un plan de trabajo que consideró acciones de seguridad radiológica y de seguridad física.

2.2 "Safety" y "Security"

Hay confusión en cuanto a los términos utilizados en los aspectos de seguridad. En ocasiones, se confunde los alcances de la traducción de los términos en inglés y los conceptos asociados a "Safety" y "security". En el contexto de las fuentes de radiación, las dos palabras se utilizan para denominar una combinación de características de índole administrativa, técnica y de gestión con dos fines diferentes, que en ocasiones, pueden coincidir pero también diferir. El término seguridad ("safety") de las fuentes de radiación se refiere a las características que reducen la probabilidad de ocurrencia de accidentes con una fuente, como resultado del mismo, las personas pueden resultar lesionadas, así como a las que pueden mitigar las consecuencias de esos incidentes. La seguridad física ("security") de las fuentes de radiación, se refiere a las características que previenen la posesión no autorizada, y en consecuencia, a las actividades no permitidas con dicha fuente. La seguridad física se logra asegurando que no se ceda el control de la fuente ni que ésta se adquiera indebidamente.

2.3 Características de los bultos radiactivos

Se realizó el transporte de dos fuentes de cobalto-60 conteniendo una actividad total de 1500 curios aproximadamente. El peso total para el traslado alcanzó las 1,5 toneladas aproximadamente. Un bulto correspondía al cabezal del equipo Theraton 60, marca NPI-

20WC-60MK, USA; y el otro, al cabezal de un equipo Phillips (Holanda), Marca : 139 RZ05.

2.4 Consideraciones de seguridad física y seguridad Radiológica

Las consideraciones de seguridad radiológica tuvieron en cuenta los alcances reglamentarios indicados en la Norma IR.001.01 [1].

El transporte de las fuentes radiactivas usadas en telegammaterapia fueron realizadas con su blindaje original colocadas dentro de un contenedor metálico. El traslado se hizo en un vehículo de uso exclusivo. El bulto radiactivo se fijó en forma firme al contenedor para evitar su movimiento. Se colocaron las señales correspondientes de transporte. Se tomaron previsiones para casos de accidentes como de incendio y choque.

El nivel de radiación durante el transporte no excedió los 2 mSv/h en contacto con los bultos y el índice de transporte fue menor a 2. Se gestionó la autorización correspondiente de transporte ante la Autoridad Nacional.

Con relación a los aspectos de seguridad física, para el traslado de las fuentes de alta actividad no se indica ningún alcance. Por lo tanto, se tuvo que desarrollar diversas acciones tomando como referencia las recomendaciones del Organismo Internacional de Energía Atómica. Se gestionó el apoyo del Ejército Peruano para que la expedición fuera resguardada por una escolta militar (Figura 1). Para el viaje se seleccionó un trayecto con poca afluencia de público y poca congestión vehicular. Con ello se reducía la probabilidad de robo de las fuentes y se limitaba la posibilidad de ocurrencia de algún atentado.

Figura 1. Vehículo con vigilancia militar.

3 Resultados

El conjunto de acciones de seguridad radiológica y de seguridad física permitió que el traslado de los dos bultos conteniendo fuentes de cobalto-60 de teleterapia se pudiera realizar sin incidente alguno.

Los niveles de tasa de dosis de los bultos determinaron que fueran considerados como bultos tipo B, por lo que se gestionó una autorización de transporte de los bultos radiactivos ante la Autoridad Nacional.

4 Conclusiones

Las medidas de seguridad física han tomado mucha importancia, debido al impacto psicológico y ambiental que se produciría en caso de atentados terroristas contra las fuentes radiactivas, por lo que resulta fundamental tenerla en cuenta junto a las medidas de seguridad radiológica. El personal del Ejército que actuó como escolta de resguardo fue clarificado sobre las características de los materiales radiactivas a transportar.

A fin de reducir los riesgos de atentados resulta importante considerar las vías de transporte y las rutas a seguir como información reservada.

5 Referencias

[1] Instituto Peruano de Energía Nuclear. Requisitos de seguridad radiológica en teleterapia. Norma IR-001-01. Autoridad Nacional, Lima, Perú.

[2] International Atomic Energy Agency. International basic safety standards for protection against ionizing radiation and for the safety of radiation sources. Safety Standards Series No.115. Vienna: Austria; 1996.

[3] International Atomic Energy Agency. Regulation for the safe transport of radioactive material. ST-1 1996 Edition, Revised, Safety Standards Series No. TS-R-1. Vienna: Austria; 2000.

[4] IAEA Bulletin. Sep 2006; 48(1).

VII. Aspectos de Gestión

Aplicación del código de práctica del OIEA para la validación de la dosis de esterilización por radiación gamma en aloinjertos de hueso

Emma Castro ecastro@ipen.gob.pe

Instituto Peruano de Energía Nuclear. Dirección General de Investigación y Desarrollo Tecnológico, Laboratorio de Irradiación de Productos Médicos. Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

Resumen

En el Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN) se esterilizan aloinjertos de hueso para implantes, procesados en Bancos de Tejidos a dosis estándar de 25 kGy. Esta dosis ha sido validada mediante la norma ISO/TR 13409:1996, para los mismos fines de validación puede aplicarse el "Código de Práctica para la Esterilización por Radiación de Aloinjertos de Tejidos: Requerimientos para la Validación y Control de Rutina" elaborado por el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) y específico para tejidos biológicos. El uso de este documento permite disminuir la dosis de esterilización estándar aplicando lineamientos del aseguramiento de la calidad. El presente trabajo muestra los resultados para la validación de la dosis de radioesterilización en aloinjertos de hueso, aplicando el Código del OIEA. Se trabajaron 03 lotes de aloinjertos de hueso proporcionados por el Banco de Tejidos "Rosa Guerzoni Chambergo". Los valores promedios de cargas microbianas fueron de 3, 0.65 y 7 UFC/item, siendo las dosis sub-esterilizantes que se aplicaron a las muestras de hueso de 2, 1 y 2,7 kGy respectivamente. Las pruebas de esterilidad realizadas cumplieron con los requisitos establecidos por el Código, siendo los valores validados de las dosis de irradiación para cada lote de: 15,8; 13,6 y 17,0 kGy, respectivamente. Las irradiaciones se llevaron a cabo en un equipo Gammacell-220 con una actividad de 17 000 Ci. En conclusión, este trabajo permite disminuir la dosis de esterilización estándar de 25 kGy a las dosis indicadas, aplicando un sistema de aseguramiento de la calidad que comprende también a los procesos que se llevan a cabo en los bancos de tejidos previa irradiación. También sirve de modelo para ser aplicado en otros tejidos para injertos, de origen humano u animal, que se procesan actualmente en bancos de tejidos de Perú.

Abstract

Bone allografts processed at Peruvian tissue banks are gamma-ray sterilized at the Peruvian Institute of Nuclear Energy (IPEN) using the standard dose of 25 kGy. This dose, that has been validated through ISO/TR 13409:1996, can be reduced following quality assurance procedures and guidelines specified at the IAEA document "Code of Practice for the Radiation Sterilization of Tissue Allografts: Requirements for Validation and Routine Control". The purpose of this work is to validate the radiation sterilization dose delivered to bone allografts using the IAEA Code of Practice. Samples of 03 batches of bone allografts were provided by "Rosa Guerzoni Chambergo" tissue bank. Average values of bioburden present at the three batches were 3, 0.65 and 7 UFC/item, obtaining sub-sterilization doses of 2, 1 and 2,7 kGy respectively. Sterility tests performed fulfilled the requirements established by the Code, achieving validated dose values of 15.8; 13.6 and 17.0 kGy, for each tested batch. Irradiations were performed in the Gammacell-Excel, irradiation equipment with an activity of 17 000 Ci. Finally, this work allows to diminish 25 kGy as sterilizing dose to the stated above dose values, in a frame of a quality assurance system that also comprises the processes held at tissue banks previous irradiation. Besides, it also is a model to be applied for other biological tissues of human or animal origin that are currently processed at tissue banks of Peru.

1 Introducción

La práctica médica requiere de aloinjertos de hueso para tratar diversas condiciones médicas que involucran al sistema esquelético. Una de las etapas decisivas durante la producción de estos productos, es la esterilización.

Salvo que, todas las etapas de elaboración de los aloinjertos de hueso se realicen en ambientes estériles, no se requiere esterilizar al producto final. En caso contrario, se requiere de la aplicación de un agente esterilizante que además de eliminar los microorganismos presentes en el producto no dañe sus propiedades y sea seguro para su

uso. En la actualidad, el método de esterilización que se utiliza, por excelencia, es la radiación gamma proveniente de una fuente de Co-60.

La operación de banco de tejidos, es decir, la etapas que comprenden la selección del donante, la procuración, el procesamiento, distribución y aplicación médica, deben llevarse a cabo bajo un sistema riguroso de la calidad que permita la trazabilidad y validación de los procesos involucrados.

Las acciones de validación permiten establecer evidencia que proporciona un alto grado de aseguramiento, que un proceso específico o un producto cumplirá con las especificaciones y atributos de calidad previamente determinados.

Para que el proceso de radioesterilización cumpla con los requisitos que establece un sistema de la calidad, la dosis que se entrega para eliminar a los microorganismos debe ser validada.

Para validar la dosis de radioesterilización, se puede aplicar la norma ISO/TR 13409:1995 [1] ó el documento Código de Práctica del OIEA "Esterilización por Radiación de Aloinjertos, de Tejidos" [2] .

Este último documento que adopta los principios estipulados en la norma ISO 11137-1995 [3], se elaboró bajo el auspicio del OIEA durante la ejecución de su Programa Mundial "Banco de Tejidos y Radiación", en el que participó también el Perú [4]. Este documento responde a la necesidad de contar con una guía específica para la esterilización por radiación de aloinjertos de tejidos, dadas las características especiales y específicas de los tejidos para injertos, los que distinguen claramente de los productos estériles, de uso médico, que se producen industrialmente. Estas caracteres-ticas especificas están relacionadas con la uniformidad de la forma y tamaño de los tejidos; carga microbiana variable de donante a donante; necesidad de pruebas de tamizaje del donante para excluir el riesgo de posible contaminación microbiana al receptor del injerto y el pequeño número de unidades obtenido por lote de producción. Por otro lado, el Código de Práctica solo se puede aplicar si la esterilización por radiación es la etapa final de una secuencia de procedimientos cuidadosamente documenta-dos y detallados, que involucran a los procesos realizados en bancos de tejidos previa esterilización, como son: la selección del donante, procuración de los tejidos y el procesamiento.

El presente estudio tiene por objetivo validar la dosis de esterilización que se entrega a los aloinjertos de hueso, producidos en Bancos de Tejidos, aplicando el "Código de Práctica del OIEA para la Esterilización por Radiación de Aloinjertos, de Tejidos". Este trabajo, también tratará de disminuir la dosis de 25 kGy, que actualmente se entrega, así como evaluar la perfomance de los procesos que intervienen en la aplicación de la dosis esterilizante. Como antecedente previo a este trabajo, mediante la norma ISO/TR 13409:1995, se ha validado la dosis de 25 kGy con que actualmente se esterilizan los aloinjertos de hueso [5].

Esta investigación forma parte de un trabajo más completo que comprende la aplicación de normativas y del aseguramiento de la calidad en los procesos involucrados en la radioesterilizacion de aloinjertos de tejidos con el propósito de incrementar la calidad de los aloinjertos de tejidos producidos en el los Bancos de Tejidos. Igualmente, se prevé que contribuya a la normatividad nacional sobre el funcionamiento de banco de tejidos que esterilizan aloinjertos por radiación gamma.

2 Metodología

El Banco de Tejidos "Rosa Guerzoni Chambergo" del Instituto de Salud del Niño proporcionó 03 lotes de aloinjertos de hueso liofilizados. El tipo de injertos entregado fue chips esponjosos y chips cortico-esponjosos. El tejido óseo pertenecía a 03 donantes diferentes, con las siguientes características:

Donante 1: Sexo masculino, 31 años
Donante 2: Sexo masculino, 36 años
Donante 3: Sexo masculino, 27 años

Los lotes de trabajo se denominaron Lote 1, 2 y 3 y correspondieron a los Donantes 1, 2, y 3 respectivamente.

A todos los donantes se les realizó el tamizaje serológico que permitió la procuración de los tejidos. Estas pruebas incluyeron: Anticuerpos contra HIV 1,2; Anticuerpos contra la Hepatitis C, Antígenos de

superficie de Hepatitis B y VRDL. El tejido óseo se procuró de la cresta iliaca y columna vertebral obteniéndose chips de hueso esponjoso y córtico-esponjoso.

Todas las actividades previas a la irradiación se llevaron a cabo según los Estándares de Banco de Tejidos del OIEA [6].

El orden y denominación de las actividades que se llevaron a cabo para realizar la validación de la dosis en los tres lotes de aloinjertos de tejidos, se consignan a manera de etapas, tal como se estipula en el Código de Práctica del OIEA. Estas etapas, que fueron aplicadas a cada lote de aloinjertos por separado, fueron:

Etapa 1: Establecimiento de los tamaños de las muestras para las pruebas y determinación de la Porción del Item de la Muestra (SIP)

En esta parte del trabajo se determina el número de unidades que se utilizará para realizar las pruebas que se indican en las diferentes etapas de la investigación. La cantidad de muestras de trabajo depende del número de unidades obtenidas en el lote de producción. En la Tabla 1 se observa el número de unidades de aloinjertos obtenidos por cada lote de producción. Al requerir, trabajar con un Nivel de Aseguramiento de la Esterilidad (SAL, sterility assurance level) de 10^{-1}, se determinó trabajar con 10 unidades por lote para la determinación de la carga microbiana (Etapa 3) y 10 unidades por lote para el experimento de verificación de la dosis (Etapa 4).

Etapa 2: Obtención de muestras (unidades de producto)

A partir de cada lote de producción se selecciona aleatoriamente 20 unidades de producto, es decir de chips. Así, el trabajo completo se realizó con 60 unidades de aloinjertos de hueso.

Etapa 3: Determinación de la Carga Microbiana Promedio

En esta etapa se determina la Porción del Item de la Muestra (SIP, siglas por Sample Item Portion, en inglés), que depende del tipo y tamaño del aloinjerto y se determina la carga microbiana promedio del SIP seleccionado.

Siendo chips, el tipo de aloinjerto de hueso, de aproximadamente 1 cc, se trabajó con un SIP equivalente a 1, es decir, no se fraccionó la unidad de producto.

La determinación de la carga microbiana promedio, se realizó utilizando 10 unidades de producto, mediante la prueba de recuento total de microorganismos, usando la técnica de filtración, según la Norma ISO 11737-1 1995 [7]. Para ello se emplearon membranas de acetato de celulosa, de 47 mm de diámetro y 0,45μm de poro. Las muestras se incubaron a 30°C durante 72 horas. Los medios de cultivo utilizados fueron Agar Plate Count, Merck y Caldo Casoy, Merck. Se elaboraron registros de las pruebas realizadas

Etapa 4: Cálculo de la dosis de verificación

Para el cálculo de la dosis de verificación, denominada también sub-esterilizante, se asume una distribución estándar de resistencias de los microorganismos presentes en los aloinjertos de tejidos. El dato que se obtiene de los resultados de las pruebas de carga microbiana promedio, se utiliza para determinar la dosis de verificación, utilizando el Código de Práctica [8].

Luego se procedió a la irradiación de 10 unidades de aloinjertos por lote (número estipulado en la Etapa 1) a las dosis de verificación encontradas. Las irradiaciones se llevaron a cabo en un equipo Gammacell-Excel con fuentes de Co-60 y una actividad de 17 000 Ci al mes de enero del 2006. Las mediciones de las dosis se realizaron en el Espectrofotómetro Perkin Elmer Modelo, UV VIS, Lambda 2. Los dosímetros utilizados fueron Fricke como sistema de referencia y etanol clorobenceno como sistema rutinario. Las dosis de verificación se midieron en el equipo Oscilotitrator/TRIEM, utilizando, un dosímetro de etanol clorobenceno

Se elaboraron registros de las actividades realizadas

Etapa 5: Realización del experimento de verificación de la dosis.

Se realizaron las pruebas de esterilidad (de acuerdo a la Norma ISO 11737-2**:** 2000 [9]) a todas las muestras irradiadas a la dosis de verificación, incubándose las muestras durante 14 días a 28 °C. El medio de cultivo empleado fue Caldo Casoy, Merck.

Los equipos utilizados para realizar las pruebas microbiológicas de recuento total de microorganismos y de esterilidad 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 Enviar. Se elaboraron registros de las pruebas realizadas

Etapa 6: Selección de la Dosis de Validación

Los resultados obtenidos de las pruebas de esterilidad permitieron extrapolar el valor de la dosis de verificación a la dosis de validación para un SAL de 10^{-6}. Para ello, se consultó la Tabla 2b: "Radiation dose (kGy) required to achieve a SAL of 10^{-6} for different bioburdens having standard distribution of resistances (Dosis de radiación (kGy) requerida para lograr un SAL de 10^{-6} para diferentes cargas microbianas con una distribución estándar de resistencias)", ubicada en el Código de Práctica [10].

3 Resultados

En la Tabla 1 se muestra el número de unidades obtenidas por lote de producción y el tipo de aloinjertos entregados por el Banco de Tejidos. A partir de estos datos se obtuvieron los tamaños de las muestras para las pruebas de validación de la dosis así como para determinar el SIP.

Tabla 1. Etapa 1: Establecimiento de los tamaños de las muestras para las pruebas y el SIP.

Lote de Aloinjerto de Hueso	*Número de unidades en el lote de producción*	*Tipo de aloinjerto de hueso*	*SIP*
Lote 1	21	Chips esponjosos	1
Lote 2	26	Chips esponjosos	1
Lote 3	51	Chips cortico-esponjosos	1

En la Tabla 2 se muestra el número de muestras obtenidas a partir de los lotes de producción de aloinjertos.

Tabla 2. Etapa 2: Obtención de Muestras.

Lote de Aloinjerto de Hueso	*Número de unidades seleccionadas aleatoriamente para la validación de la dosis*
Lote 1	20 Chips esponjosos
Lote 2	20 Chips esponjosos
Lote 3	20 Chips córtico- esponjosos

Los resultados de la determinación de la carga microbiana promedio en los tres lotes en estudio, correspondientes a la Etapa 3, se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Etapa 3: Determinación de la Carga Microbiana Promedio de los Lotes 1, 2 y 3 de Aloinjertos de Hueso.

Nº de Aloinjerto	*SIP =1, n=10; i =1…10* x_i **[UFC/100m/item]**		
	Lote 1	Lote 2	Lote 3
1	5	0	4
2	0	1	6
3	2	0	8
4	2	0	10
5	3	0	7
6	2	1	12
7	5	2	4
8	4	0	6
9	4	1	8
10	3	1	5
Σx_i	30	6	70
$\Sigma x_i /n =$	3	0.6	7

Se observa que los resultados de los 10 recuentos efectuados indicaron los valores promedio de 3; 0,6; y 7 UFC/item para los lotes 1, 2 y 3 respectivamente. En el caso del Lote 2 se asumió el valor de 0,65 ubicado en la Tabla 2a del Código de Practica. En la Tabla 4 se presentan las dosis de verificación, obtenidas de acuerdo a las cargas microbianas promedio encontradas.

Tabla 4. Etapa 4: Cálculo de la Dosis de Verificación según carga microbiana promedio de los Lotes 1, 2 y 3.

Lote	*Carga Microbiana Promedio [UFC/100m/item]*	*Dosis de Verificación [kGy]*
1	3	2
2	0.65	1
3	7	2,7

La irradiación de 10 unidades por lote de aloinjertos de hueso, con las dosis de verificación encontradas, se llevó a cabo con dosímetros de etanol-clorobenceno ubicados en los sitios de dosis mínima. La lectura post-irradiacion de los dosímetros, indicó que los valores prácticos de las dosis entregadas estuvieron en el rango de $\pm$ 10%.

En la Tabla 5 se observan los resultados de las pruebas de esterilidad realizadas a las 10

muestras irradiadas por cada lote, a las dosis de verificación respectivas.

Tabla 5. Etapa 5: Realización del Experimento de Verificación de la Dosis - Pruebas de Esterilidad realizadas en los Lotes 1, 2 y 3 de Aloinjertos de Hueso.

Número de Lote	*Número de unidades por prueba*	*Resultado*
1	10	10 negativas
2	10	10 negativas
3	10	10 negativas

Los resultados de las 10 pruebas de esterilidad efectuadas en los aloinjertos de hueso tratados con la dosis de verificación arrojaron en todos los casos un resultado negativo.

En la Tabla 6 se muestran los valores seleccionados de las dosis validadas de los tres lotes estudiados

Tabla 6. Etapa 6: Selección de la Dosis de Validación en los Lotes 1,2 y 3 de Aloinjertos de Hueso.

Lote	*Dosis Validada [kGy]*
1	15.8
2	13.6
3	17.0

En resumen, los resultados obtenidos, que se muestran en las tablas anteriores nos indican que:

- En todos los casos el número de unidades del lote de producción fue < 100 items y que la carga microbiana promedio de los tres lotes estudiados fue < 1000 UFC/ item cumpliendo con los requisitos necesarios para poder aplicar el Código de practica del OIEA.
- El valor práctico de la dosis sub-esterilizante se encuentra en el rango especificado por la norma
- La prueba de validación de la dosis es pertinente en el caso de los tres lotes, ya que todos los resultados de las pruebas de esterilidad fueron negativos, cumpliendo con las especificaciones de la norma, que indica que solo se puede obtener un resultado positivo en 10 pruebas de esterilidad efectuadas .
- El valor de las dosis validadas para los tres lotes examinados, fue de 15.8, 13,6 y 17 kGy.
- Se elaboró la correspondiente documentación de la calidad para todas las actividades que se llevaron a cabo, durante las Etapas del trabajo.

4 Conclusiones

- Se ha validado la dosis de esterilización en 03 lotes de aloinjertos de hueso de acuerdo al Código de Práctica del OIEA, logrando valores de dosis, en todos los casos menores de 25 kGy.

- La aplicación del Código de Práctica del OIEA para validar la dosis en aloinjertos de tejidos permite disminuir el tiempo de irradiación de los aloinjertos de hueso optimizándose el proceso de irradiación de productos.

- La documentación de la calidad que se ha generado a través de este trabajo, permite una mejor trazabilidad del producto dando como resultado el incremento de la calidad del producto así como la calidad del servicio de irradiación entregado.

- Se han fortalecido las acciones que permitirán implementar un sistema de la calidad para la irradiación de aloinjertos de hueso y otros tejidos tanto de origen humano como animal.

- Este trabajo ha permitido adquirir experiencia en la validación de la dosis en tejidos para injertos y sirve de modelo para realizar trabajos similares.

Se recomienda completar la implementación del Código de Practica del OIEA para la esterilización por radiación de aloinjertos de hueso. Esto permitirá ofrecer un servicio de irradiación de calidad incrementada.

5 Agradecimientos

Se agradece al Ing. Marco Linares y al grupo de Irradiación por el apoyo brindado para las irradiaciones requeridas en este trabajo. A la Bióloga Kety León por el apoyo en las pruebas microbiológicas.

6 Referencias

[1] ISO-TR 13409:1996. Sterilization of health care products-Radiation

sterilization-Substantiation of 25 kGy as Sterilization Dose for Small or Infrequent Production Batches

[2] Code of practice for the Radiation Sterilization of Tissue Allografts: Requirements for Validation and Routine Control. Boston USA 2002.

[3] ISO 11137:1995 Sterilization of Health Care Products-Requirements for Validation and Routine Control – Radiation Sterilization.

[4] Programa de Banco de Tejidos y Radiación del OIEA [home page de Internet] Disponible en: www.iaea.org

[5] Castro E. Substanciación de la dosis de radioesterilización para aloinjertos de hueso. En: Instituto Peruano de Energía Nuclear. Informe Cientifico Tecnológico 2004; Lima: Perú; 2005. p. 155-158.

[6] International Standards on Tissue Banks. The IAEA Programme in Radiation and Tissue Banking, First Meeting of the IAEA Technical Advisory Committee. Boston: United States; 2002.

[7] ISO 11737-1 1995 Sterilization of Medical Devices – Microbiological Methods – Part 1: Estimation of Populations of Microorganisms on Products.

[8] International Atomic Energy Agency. IAEA Code of Practice for the Radiation Sterilization of Tissue Allografts: Requirements for Validation and Routine Control. Table 2a: Radiation dose required to achieve given SAL for different bioburden (cfu) having standard distribution of resistances. Boston, USA 2002. p. 31.

[9] ISO 11737-2: 2000 Sterilization of medical devices- microbiological methods- part 2: Tests of Sterility performed in the Validation of a Sterilization Process.

[10] Code of Practice for the Radiation Sterilization of Tissue Allografts: Requirements for Validation and Routine Control. Boston, USA 2002. p. 34.

Servicios de seguridad radiológica y aplicación del principio de optimización en las prácticas con radiaciones ionizantes

Mario Mallaupoma mmallaupoma@ipen.gob.pe
Instituto Peruano de Energía Nuclear. Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

Resumen

En el presente trabajo se muestra la evolución de una serie de servicios de seguridad radiológica que han permitido por un lado, mejorar las condiciones de seguridad de las instalaciones radiactivas, reduciendo las dosis individuales y colectivas, cumpliendo con la normativa existente y mejorando la cultura de seguridad; y por otro lado, ayudar a los usuarios de radiaciones ionizantes a la aplicación del principio de optimización.

1 Introducción

El uso de las radiaciones ionizantes exige el cumplimiento de normas nacionales y recomendaciones internacionales en cuanto al uso seguro de los mismos. Los criterios básicos en que se apoya la seguridad radiológica establecen que las prácticas que utilicen radiaciones ionizantes deben estar justificadas, que la protección radiológica debe estar optimizada, que deben respetarse los límites y restricciones de dosis establecidos y que el riesgo de accidentes -exposiciones potenciales- debe estar limitado. Teniendo en cuenta estos aspectos la Dirección de Servicios del Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN) ha desarrollado una serie de servicios que han ayudado a los usuarios de radiaciones ionizantes al cumplimiento de la normativa existente y a la aplicación del principio de la optimización que establece que las exposiciones debidas a una fuente determinada adscrita a una práctica, salvo en el caso de las exposiciones médicas terapéuticas, la protección y seguridad deberán optimizarse de forma que la magnitud de las dosis individuales, el número de personas expuestas y la probabilidad de sufrir exposiciones, se reduzcan al valor más bajo que pueda razonablemente alcanzarse, teniendo en cuenta los factores económicos y sociales, con la condición de que las dosis causadas en los individuos por la fuente se sometan a restricciones de dosis relacionadas con esa fuente [1].

2 Aspectos operacionales

Los servicios de seguridad radiológica tienen diferentes características en cuanto a sus alcances y objetivos aunque todas contribuyen al cumplimiento de la normativa sobre el uso seguro de las radiaciones ionizantes. Algunos de ellos contribuyen en forma más significativa con la aplicación del principio de optimización y reducción de las dosis individuales y colectivas. Entre ellos, se debe destacarse al servicio de control de calidad de equipos de rayos x debido a su amplia utilización en radiodiagnóstico y en donde podría incrementarse las dosis, en forma innecesaria e indebida, a sectores más sensibles de la población como es el caso de los niños y madres gestantes. Los servicios se brindan a diferentes sectores productivos aunque la reducción de dosis y la aplicación del principio de optimización se hacen más evidentes en las aplicaciones médicas e industriales.

2.1 Servicios de control de calidad en equipos de rayos X

Este servicio se empezó a brindar a partir del año 2002, luego de habilitar e implementar con el equipamiento adecuado el Laboratorio Secundario de Calibraciones Dosimétricas (LSCD). Este servicio tiene un gran impacto social, debido al amplio uso de los equipos de rayos x en radiodiagnóstico. Los servicios brindados han permitido identificar una serie de fallas siendo lo más importante que ha permitido corregirlas y mejorar las condiciones de operación. Los resultados han permitido observar que durante el año 2003 sólo el 3% de los equipos evaluados aprobaron la totalidad de las pruebas, mientras que en el año 2004 fue de 7,3 % [2]. Ello constituye porcentajes relativamente bajos pero que han logrado corregir sus fallas, en muchos casos, gracias a la prestación de este servicio. Ello también ha conllevado a reducción de las correspondientes dosis en

forma importante. En la Figura 1 puede observarse la evolución de este servicio en los últimos años.

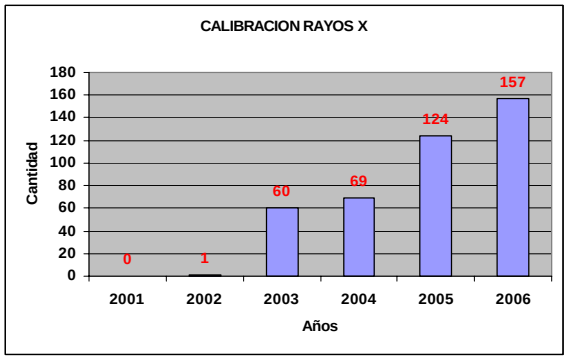


Figura 1. Evolución anual en el servicio de control de calidad en equipos de rayos X.

Los servicios brindados hasta el momento, siguen representando un bajo porcentaje con relación al inventario de equipo de equipos de rayos x en el país (estimado en más de 3000 equipos). Esta situación ha posibilitado que entidades privadas se formalicen para brindar el servicio y cubrir la demanda existente. En la actualidad, además del IPEN operan dos empresas privadas licenciadas (QC Dose y Seguratom). El IPEN ha cumplido con su función promotora de la tecnología nuclear.

2.2 Servicios de gestión de residuos radiactivos

Un aspecto medular en las aplicaciones de radiaciones ionizantes lo constituye el uso de fuentes selladas tanto en medicina como en la industria. Estas fuentes tienen múltiples aplicaciones en los sectores productivos sobre todo en el sector minero. El servicio permite gestionar en forma segura las fuentes selladas en desuso que han cumplido su vida útil y que son retirados de los procesos de producción. Esta actividad permite disminuir en forma significativa la probabilidad de ocurrencia de accidentes radiológicos como los ocurridos en otros países. En la Figura 2 se puede observar los diferentes tipos de fuentes selladas que han sido gestionadas en la planta de gestión de residuos radiactivos del Centro Nuclear RACSO.

2.3 Servicios de Análisis radiométricos

Dentro de este servicio se considera el análisis de prueba de fuga que permite verificar la hermeticidad de las fuentes selladas. De esta manera, se contribuye a identificar la posibilidad de riesgos de contaminación en el personal operador y público en general.

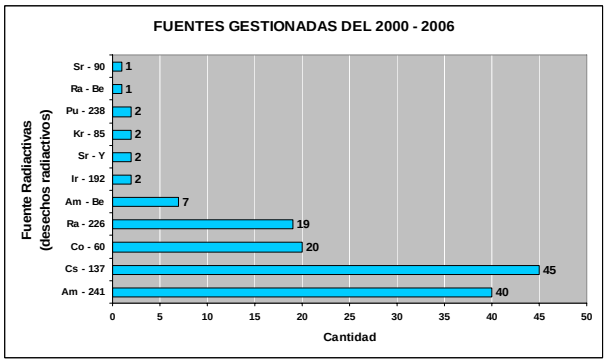


Figura 2. Fuentes selladas recolectadas y gestionadas en el Centro Nuclear RACSO.

Este tipo de servicios también se brinda a diferentes empresas importadoras y exportadoras que requieren comprobar que los productos a importar o a exportar no contienen radioisótopo alguno o que si existiera no se encuentren en concentraciones mayores a los valores regulados por las autoridades nacionales competentes. De esta manera se ayuda a las empresas nacionales a facilitar el cumplimiento de exigencias internacionales y promover la exportación de productos. En la Fig. 3 se puede observar la evolución de este tipo de servicio en los últimos años.

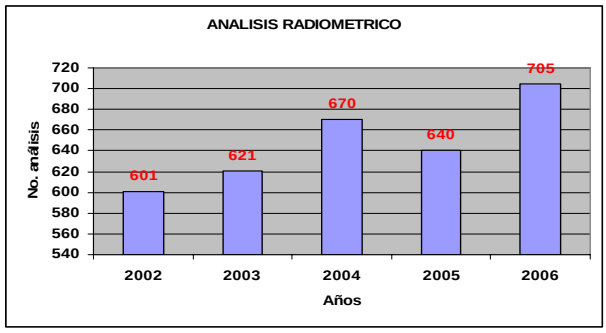


Figura 3. Evolución anual en el servicio de análisis radiométricos.

2.4 Calibración de monitores de radiación

En las diferentes prácticas con radiaciones ionizantes resulta imprescindible contar con un monitor de radiación que permita realizar las mediciones correspondientes y poder determinar niveles de tasas de dosis. Pero un monitor de radiación no nos ayudaría en nada si es que estuviera malogrado o presentara error en su operación. Es por ello que resulta muy importante hacer las calibraciones de

estos equipos para garantizar las mediciones y reconocer los niveles de riesgos al que pueda estar sometido el personal ocupacionalmente expuesto. Estas evaluaciones les permitirán adoptar medidas que conlleven a la optimización de las dosis. En la Figura 4 se puede observar la evolución de los servicios que se han brindado en los últimos años a los usuarios de radiaciones ionizantes de los sectores productivos.

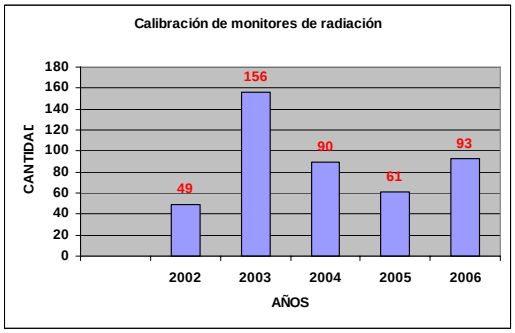


Figura 4. Evolución anual en el servicio de calibración de monitores de radiación.

3 Resultados

Los resultados de los diferentes servicios de seguridad radiológica muestran un crecimiento favorable en cuanto a atenciones como al número de entidades beneficiarias. La intensificación de estos servicios en los sectores productivos ha permitido coadyuvar a una mejor aplicación de los principios de seguridad radiológica pero sobre todo a reducir dosis tanto individuales y colectivas teniendo en cuenta el principio de optimización.

Varios servicios han permitido resolver problemas técnicos de seguridad radiológica a los usuarios de radiaciones ionizantes, siendo quizás el más evidente el servicio de control de calidad en equipos de rayos x.

El reforzamiento en la prestación de servicios permitió evidenciar el compromiso institucional y de su personal para atender los requerimientos de los diferentes departamentos y provincias del país.

4 Conclusiones

La prestación de servicios de seguridad radiológica ha permitido al IPEN coadyuvar a un mejor cumplimiento de la normativa existente sobre uso seguro de radiaciones ionizantes a nivel nacional así como a mejorar la cultura de seguridad.

El servicio de control de calidad en equipos de rayos x ha permitido identificar una serie de debilidades en la operación de estos equipos que generaban incrementos de dosis pero también en repeticiones de toma de placas radiográficas. El primer aspecto resulta contraproducente para los usuarios de esos servicios y en el segundo caso resulta contraproducente para el propietario del equipo.

En las diferentes prácticas la optimización tiene que llegar a un equilibrio teniendo en cuenta las necesidades de reducción de la dosis, las necesidades de mantenimiento de la producción y los costos que ello implica.

Resulta positivo aplicar el proceso de optimización a través de la gestión laboral. Puesto que la reducción de las dosis por medio de ese tipo de gestión suele realizarse con medidas que mejoran las condiciones de trabajo, y que hacen posible lograr a la vez los objetivos de aumentar la eficiencia y optimizar la protección radiológica.

5 Referencias

[1] Organismo Internacional de Energía Atómica. Optimización de la protección radiológica en el control de la exposición ocupacional. Colección de Informes de seguridad No.21. Viena: Austria; 2004.

[2] Benavente T, Defilippi L. Control de calidad de equipos de rayos x utilizados en el diagnóstico médico durante el año 2004. En: Instituto Peruano de Energía Nuclear. Informe Científico Tecnológico 2004; Lima: Perú; 2005. p. 181-182.

[3] International Atomic Energy Agency. International basic safety standards for protection against ionizing radiation and for the safety of radiation sources. Safety Standards Series No.115. Vienna: Austria;1996.

ANEXOS

A. Publicaciones en Revistas Internacionales Indexadas **280**

B. Publicaciones en Revistas Nacionales **280**

C. El IPEN como Editor de Publicaciones **281**

D. Presentación y Disertación de Trabajos en Congresos, Seminarios, Simposios, Talleres y Publicación en Actas **281**
- **D.1 Internacionales** **281**
- **D.2 Nacionales** **282**

E. Tesis **282**

F. Cursos, Seminarios, Talleres Organizados por el IPEN **283**
- **F.1 Cursos Regulares** **283**
- **F.2 Cursos de Postgrado** **292**
- **V Programa Maestría en Ciencias con Mención en Física Médica** **292**
- **VII Programa Maestría en Ciencias con Mención en Energía Nuclear** **292**
- **VIII Programa Maestría en Ciencias con Mención en Energía Nuclear** **293**
- **Segunda Especialización Profesional en Protección Radiológica** **293**

G. Conferencias Organizadas por el IPEN **293**
- **G.1 Conferencias Dictadas en el Centro Superior de Estudios Nucleares (CSEN): Jueves Científicos** **293**
- **G.2 Conferencias Dictadas en el Centro Nuclear RACSO: Miércoles Científicos** **295**
- **G.3 Eventos Organizados por el IPEN en sus Sedes Institucionales** **295**
- **G.4 Conferencias Organizados por el IPEN en otras Instituciones** **297**
- **G.5 Disertaciones del Personal en Conferencias y Charlas Organizados por otras Instituciones** **299**

H. Becarios **300**

I. Proyectos de Investigación con Financiamiento Nacional e Internacional (Concursados) **302**

J. Proyectos Financiados por el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) mediante el Acuerdo Regional para la Cooperación en América Latina (ARCAL): Nacionales y Regionales **302**
- **J.1 Proyectos Nacionales para el Bienio 2005-2006** **302**
- **J.2 Proyectos ARCAL para el Bienio 2005-2006** **303**

K. Misiones y Visitas de Expertos **304**

AÑO 2006

A. Publicaciones en Revistas Internacionales Indexadas

Taype CA, Castro JC, Accinelli RA, Herrera-Velit P, Shaw MA, Espinoza JR. **Association between SLC11A1 polymorphisms and susceptibility to different clinical forms of tuberculosis in the peruvian population.** Infection, Genetics and Evolution. 2006; 6(5): 361-367.

Solís JL, Rodríguez J, Estrada W. **Highly porous Tungsten-Oxide-Based films obtained by spray-gel for gas sensing applications.** Revista Mexicana de Física S. 2006; 52(2): 29-31.

Rojas J, Rojas Ch. **Procesos de coalescencia de dos nanopartículas de cobre: Simulación con el método de dinámica molecular.** Internet Electr. J. Nanocs. Moletron. 2006; 4(3): 805-814.

Osores F, Nolasco O, Verdonock K, Arevalo J, Ferrufino C, Agapito J, Huayanay L, Gotuzzo E, Maguiña C. **Clinical Evaluation of a 16S Ribosomal RNA Polymerase Chain Reaction Test for the Diagnosis of Lymph Node Tuberculosis.** Clinical Infectious Diseases. 2006; 43: 855-9.

Saavedra P, Sanchez J, Medina C, Cano R, Mendoza G, Morales R, et al. **Utilidad del rastreo con MIBI – Tc99m en la localización de glándulas paratiroides hiperfuncionantes.** Alasbimn Journal. 2006 january; 8(31).

Dellepiane F, Cánepa C, Salvatierra G, Morales R, Muñoz L, Saavedra P, Cano R. **Variantes anatómicas del esternón en gammagrafías óseas.** Alasbimn Journal. 2006 january; 8(31).

B. Publicaciones en Revistas Nacionales

Vásquez S, Bussalleu A, Llanos A. **La transmisión horizontal del virus de la hepatitis B (VHB) en comunidades de alta endemicidad.** Comunicaciones libres. Revista de Gastroenterología del Perú. 2006; 26: 420.

Gago J, López A, Rodríguez J, Acevedo M, Santiago J. **Compuestos polímero-madera obtenidos por radiación gamma.** Rev. Soc. Quím. Perú. 2006; 72: 129-139.

Ninán O, Chareyron R, Figueiredo O, Santiago J. **Derivados de bencimidazol cristales líquidos.** Rev. Soc. Quím Perú. 2006; 72: 178-186.

Solís J. **Lenguas y narices electrónicas como catadores de pisco.** Tecnología y Desarrollo. Enero 2006; 2(1): 7-9.

Rodríguez J. **Experiencias de aplicación de tecnologías de purificación de agua con energía solar en zonas rurales del Perú.** Tecnología y Desarrollo. Enero 2006; 2(1): 22-25.

Vargas J. **Tecnología de irradiación de alimentos para la exportación del espárrago.** Tecnología y Desarrollo. Enero 2006; 2(1): 30-32.

Rojas R. **El aporte nuclear a los estudios de hidrología.** Tecnología y Desarrollo. Mayo 2006; 2(2): 3-6.

Olivera P, Santiago J. **Técnicas analíticas avanzadas para descifrar los misterios de los restos arqueológicos.** Tecnología y Desarrollo. Mayo 2006; 2(2): 20-23.

Sebastian C, Mamani E. **Tecnologías emergentes para el uso del gas natural**. Tecnología y Desarrollo. Sep-Dic 2006; 2(3): 9-13.

Montoya Y, Olortegui A, Lezcano O, Balarezo R. **Investigaciones con mutaciones para mejorar la productividad y calidad del algodón peruano.** Tecnología y Desarrollo. Sep-Dic 2006; 2(3): 19-22.

Morales R. **Medicina nuclear: Beneficio de las radiaciones ionizantes.** Tecnología y Desarrollo. Sep-Dic 2006; 2(3): 31-35.

Rodríguez J. **Aportes para la descontaminación y provisión de agua.** Tecnología y Desarrollo. Sep-Dic 2006; 2(3): 36-38.

Medina G, E. **Capacitacion en minería, petróleo y energía.** Tecnología y Desarrollo. Sep-Dic 2006; 2(3): 39-40.

Cifuentes E. **Análisis computacional de imágenes en espermatozoides de alpaca.** Revista Electrónica – UNMSM. 18, Dic 2006: 51-53.

Cifuentes E. **Pérdidas en los IGBTs y diodos usados en inversores PWM sinusoidal para accionamientos eléctricos.** Revista Electrónica – UNMSM. Dic 2006; 18: 54-59.

C. El IPEN como Editor de Publicaciones

Eduardo Medina, Renán Ramírez (Eds.)
Protección Radiológica en Radiología Dental. Serie Publicaciones CSEN, Lima, Perú 2006. (ISSN 1814-6295)

Eduardo Medina, Renán Ramírez (Eds.)
Radiaciones Ionizantes, Seguridad Radiológica y Normativa. Serie Publicaciones CSEN, Lima, Perú 2006. (ISSN 1814-6295)

Antonio Prado, Anita Robles, José Solís, Juan Rodríguez (Eds.) **Informe Científico Tecnológico 2005.** Lima, Perú, 2006. (ISSN 1684-1662)

Eduardo Medina, Antonio Prado, Juan Rodríguez, Carlos Sebastián, Lilian Rivera, Ysabel Montoya, Carlos Linares (Eds.) **Revista Tecnología y Desarrollo.** Vol. 2 (1) Enero 2006. (ISSN 1817-9932)

Eduardo Medina, Antonio Prado, Juan Rodríguez, Carlos Sebastián, Lilian Rivera, Ysabel Montoy**a,** Carlos Linares (Eds.) **Revista Tecnología y Desarrollo.** Vol. 2 (2) Mayo 2006. (ISSN 1817-9932)

Eduardo Medina, Antonio Prado, Juan Rodríguez, Carlos Sebastián, Lilian Rivera, Ysabel Montoya, Carlos Linares (Eds.) **Revista Tecnología y Desarrollo.** Vol. 2 (3) Sep-Dic 2006. (ISSN 1817-9932)

Juan Rodríguez, Ed. **Memorias de la Conferencia Internacional Tecnologías Económicas para la Desinfección y Provisión de Agua en Zonas Rurales.** 13-14 Julio 2006; Lima: Perú.

D. Presentación y Disertación de Trabajos en Congresos, Seminarios, Simposios, Talleres y Publicación en Actas

D.1 Internacionales

Mercedes Delgado, Paula Olivera, Eduardo Montoya, Angel Bustamante
Ceramics from Villa El Salvador, a Late Formative Site from the Central Coast of Peru. 71st Annual Meeting, Society for American Archaeology. San Juan de Puerto Rico, abril 26-30 2006.

Agapito J, Baldeviano C, Accinelli R, Espinoza R. **Analysis of the mutations in KatG gene and inhA promoter region of Peruvian multidrug-resistant isolates of Mycobacterium tuberculosis.** En: Libro de Resúmenes de la American Thoracic Society (ATS). San Diego California, USA, 19-24 mayo 2006.

Justo Rojas
Rol del modelamiento computacional en el entendimiento de los materiales. Simposio Internacional Ciencia y Tecnología para todos en el siglo XXI. Pontificia Universidad Católica del Perú. Lima, Perú, 1-3 junio 2006.

José Solís
Narices y lenguas electrónicas. Simposio Internacional Ciencia y Tecnología para todos en el siglo XXI. Pontificia Universidad Católica del Perú. Lima, Perú, 1-3 junio 2006.

Juan Rodríguez
Tecnología solar aplicada a la purificación del agua. Simposio Internacional Ciencia y Tecnología para todos en el siglo XXI. Pontificia Universidad Católica del Perú. Lima, Perú, 1-3 junio 2006.

Modesto Montoya
Hitos en la historia moderna del conocimiento científico y tecnológico. Simposio Internacional Ciencia y Tecnología para todos en el siglo XXI. Pontificia Universidad Católica del Perú. Lima, Perú, 1-3 junio 2006.

Modesto Montoya
Posibilidades para la energía solar, nuclear y eólica en el Perú. Seminario Internacional sobre Fuentes Alternativas de Energía. Lima, Perú, 24 agosto 2006.

María Morales
Protección radiológica y controles rutinarios de un actinímetro con fuentes de Cesio y Bario en un Centro de Medicina Nuclear. Primer Congreso Americano del IRPA 2006. XXIV Reunión Anual de la SMSR y XVII Congreso Anual de la SNM. Acapulco, México, 3-8 septiembre 2006.

Juan Rodríguez, José Solís, M. Gómez, Walter Estrada. **Surface morphology engineering of metal-oxide films by chemical spray pyrolysis. Trend on novel materials.** Santa Marta, Colombia, 16-20 october 2006.

Jorge Bravo, Paula Olivera
Supporting cooperation and training for nuclear analysts and archaeologists. Poster, General Conference displays 2006. International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, september 18-22 2006.

Justo Rojas, Carlos Bravo
Solidificación y coalescencia de nanopartículas metálicas: Estudio experimental y de modelación. III Congreso Internacional de Metalurgia de Transformación. Lima, Perú, 1-4 noviembre 2006.

Juan Agapito
Uso de marcadores moleculares para el mejoramiento genético en camélidos sudamericanos. I Feria Mundial de Camélidos Sudamericanos (I FEMCAS). Puno, Perú, 7-12 noviembre 2006.

Jorge Clido, M. Quintana, S. Ponce, José Solís, Juan Rodríguez, Walter Estrada. **Estudios de determinación y remoción de arsénico en aguas**

de la cuenca del Río Sama en Tacna. Taller Internacional de Distribución de Arsénico en Iberoamérica. Centro Atómico Constituyentes de la CNEA. Buenos Aires, Argentina, 27-30 noviembre 2006.

Juan Agapito
Technical Workshop to Define Breeding Strategies for South American Camelids (preparatory for Regional TC project). Lima, Perú, 2006.

D.2 Nacionales

Modesto Montoya
Aplicaciones nucleares para Fines Pacíficos en el Perú. Coloquio Internacional "Contribución de los Humboldtianos en los Países Andinos: Hacia una Red Interdisciplinaria. Auditorio de la Asamblea Nacional de Rectores. Lima, Perú, 8 marzo 2006.

Modesto Montoya
Técnicas nucleares e isotópicas para la evaluación de recursos hídricos. Foro CYTED IBEROEKA sobre Gestión de Recursos Hídricos y Tecnologías de Riego. Lima, Perú, 27 marzo 2006.

Marco Linares, Jorge Condori
Aspectos de protección radiológica en un irradiador autoblindado de productos en el CN RACSO. Congreso de Protección Radiológica. Lima, Perú, junio 2006

Modesto Montoya
Alternativas de solución a la problemática del agua en el valle de Ica con el uso de técnicas isotópicas. II Congreso Técnico del Espárrago. Centro Naval del Perú. Lima, Perú, 13 julio 2006.

Juan Rodríguez, Clido Jorge, Patricia Zúñiga, Dora Maurtua, Ruth Cristóbal, Javier Garate, Pedro Zanabria, José Solís, Walter Estrada
Tecnología solar aplicada a la purificación de agua. Conferencia Internacional Tecnologías Económicas para la Desinfección y Provisión de Agua en Zonas Rurales. Lima, Perú, 13-14 julio 2006

Justo Rojas, Chachi Rojas
Propiedades termofásicas de las nanopartículas de Cu_n. Encuentro Científico Internacional de Invierno ECI2006i. Lima, Perú, 9-12 agosto 2006.

Johnny Vargas
Aplicación de la tecnología de irradiación en plantas medicinales en el Perú. Encuentro Científico Internacional de Invierno ECI2006i. Lima, Perú, 9-12 agosto 2006.

Marco Linares
Estudio dosimétrico del equipo de irradiación tipo I de Co-60 modelo Gammacell 220. Encuentro Científico Internacional de Invierno ECI2006i. Lima, Perú, 9-12 agosto 2006.

Eduardo Cunya
Espectroscopía Láser en la Pontificia Universidad Católica del Perú. 3. Reunión Peruana de Óptica. Lima, Perú, 5-6 octubre 2006.

Modesto Montoya
Conocimiento: la guerra continua. I Feria Internacional de Tecnología de la Información, Telecomunicaciones, Software y Servicios. Universidad César Vallejo. Lima, Perú, 5 octubre 2006.

Modesto Montoya
Difusión de conocimientos de ciencia y tecnología en los países en desarrollo. II Simposio de Ciencias e Ingeniería. Universidad Peruana Unión. Lima, Perú, 30 octubre 2006.

Johnny Vargas
Tecnología de irradiación y agroexportación en frutas y hortalizas. VII Congreso Nacional de Estudiantes de Ingeniería Industrial. Universidad Nacional del Santa. Chimbote, Perú, 30 octubre – 03 noviembre 2006.

Justo Rojas, Chahi Rojas, Jeffery Sánchez
Fusión y coalescencia de las nanopartículas de cobre: Simulación con el método de dinámica molecular. IV Congreso Peruano de Ciencia y Tecnología de Materiales. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Lima, Perú, 12-15 noviembre 2006.

Carlos Bravo, Justo Rojas
Obtención y caracterización de nanoparticulas de plata mediante la técnica de rociado pirolítico. IV Congreso Peruano de Ciencia y Tecnología de Materiales. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Lima, Perú, 12-15 noviembre 2006.

Orlando Luya, Justo Rojas
Simulación del poder de frenado de los iones He2 y Li+ en el WO3 dopado con 10B. IV Congreso Peruano de Ciencia y Tecnología de Materiales. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Lima, Perú, 12-15 noviembre 2006.

Modesto Montoya
Aplicación de los usos pacíficos de la energía nuclear en el Perú. Taller Regional sobre Responsabilidad por Daños Nucleares. Ministerio de Relaciones Exteriores. Lima, Perú, 11 diciembre 2006.

E. Tesis

Morales Guzman-Barron, Rosanna E.
Linfoscintigrafia y cirugía radioguiada en neoplasias de cuello uterino y vulva. Tesis Ph.D. en Medicina. Universidad Peruana Cayetano Heredia. Escuela de Postgrado Victor Alzamora Castro. 2006, Lima, Perú. 101 p.

Vásquez A. Silvia.
El virus de la hepatitis B en comunidades endémicas peruanas. Tesis Ph.D. en Ciencias con mención en Bioquímica y Biología

Molecular. Universidad Peruana Cayetano Heredia. Escuela de Postgrado Victor Alzamora Castro. 2006, Lima, Perú. 106 p.

Mendoza Perez, Germán E.
Relación entre antígeno prostático específico, gammagrafía ósea e índice de Gleason en pacientes con cáncer de próstata Centro de Medicina Nuclear IPEN - INEN, Lima-Perú 1993-1995. Tesis M.Sc. en Medicina. Universidad Peruana Cayetano Heredia. Escuela de Postgrado Victor Alzamora Castro. 2006, Lima, Perú. 76 p.

Robles Ñique, Anita Elizabeth
Desarrollo de un kit liofilizado de Anti-CEA para ser marcado con Tecnecio-99m, obtenido por extracción con MEC, complementado con estudios de estabilidad. Tesis M.Sc. en Bioquímica. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Escuela de Post Grado. 2006, Lima, Perú. 83 p.

Gago Campusano, Javier Jorge
Diseño del mecanismo de movimiento para el difractometro de neutrones en el Reactor RP-10, Hurangal, Lima. Tesis Ing. Mecánico Electricista. Universidad Nacional de Ingeniería. Facultad de Ingeniería Mecánica. 2006, Lima, Perú. 122 p.

Aparicio Ordoñez, Claudia J.S.
Determinación experimental de la tasa de dosis de neutrones en los ambientes del Reactor de Investigación RP-0 utilizando detectores polímeros CR-39. Tesis Lic. en Física. Universidad Nacional Federico Villarreal. Facultad de Ciencias Naturales y Matemática. 2006, Lima, Perú. 52 p.

F. Cursos, Seminarios, Talleres Organizados por el IPEN

F.1 Cursos Regulares

Curso Internacional sobre Nanopartículas: Fabricación, Caracterización y Aplicaciones
Fecha : 3-5.01.2006
Profesores : F. Chandezon, M. Brust
Participantes : 33

Curso Internacional sobre Visualización de Tráfico Celular
Fecha : 3-5.01.2006
Profesor : T. Kirchhausen
Participantes : 33

Curso de Protección Radiológica en Radiología Dental
Fecha : 13-15.01.2006
Lugar : Dirección Regional de Salud - Tacna
Profesor : L. Defilippi
Participantes : 23

Curso de Protección Radiológica en Radiología Dental
Fecha : 14,21.01.2006
Profesores : J. Aguirre, E. Medina G.
Participantes : 09

Curso de Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico
Fecha : 16-21.01.2006
Profesores : L. Defilippi, E. Medina G.
Participantes : 20

Curso de Actualización sobre Seguridad Radiológica en Gammagrafía Industrial
Fecha : 24.01.2006
Profesor : E. Medina G.
Participantes : 04

Curso de Seguridad Radiológica en el Uso de Fuentes Abiertas
Fecha : 23-26.01.2006
Profesores : J. Aguirre, E. Medina G.
Participantes : 08

Curso de Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 23-26.01.2006
Profesores : M. Ticllacuri, E. Medina G.
Participantes : 18

Curso de Actualización Docente en Física Nuclear y Radiobiología
Fecha : 23-31.01.2006
Profesores : M. Vela, M. Ticllacuri, A. Gallardo, G. Rodriguez, E. Medina, J. Osores
Participantes : 13

Curso de Seguridad Radiológica en Medicina Nuclear
Fecha : 30.01-04.02.2006
Profesores : L. Defilippi, E. Medina G.
Participantes : 08

Curso de Seguridad Radiológica en Fluorescencia y Difracción de Rayos X
Fecha : 6-8.02.2006
Profesores : M. Munive, E. Medina G.
Participantes : 05

Curso de Protección Radiológica en Radiología Dental
Fecha : 4,11.02.2006
Profesores : L. Defilippi, R. Visurraga
Participantes : 08

Curso de Seguridad Radiológica en Radiografía y Gammagrafía Industrial
Fecha : 6-11.02.2006
Profesores : J. Condori, R. Visurraga
Participantes : 14

Curso de Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 11,12.02.2006
Lugar : Cusco (Urcos)
Profesores : E. Medina G.
Participantes : 25

Curso de Seguridad Radiológica en

Braquiterapia Intersticial con Iridio-192 en Tumores Cerebrales
Fecha : 13-16.02.2006
Lugar : Instituto Nacional de Ciencias Neurológicas
Profesores : C. Pupo, J. Selva, M. Ticllacuri
Participantes : 22

Curso de Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico
Fecha : 13-18.02.2006
Profesores : M. Munive, L. Defilippi, E. Medina G.
Participantes : 11

Curso de Protección Radiológica en el Mantenimiento de Equipos de Rayos X Médico
Fecha : 13-18.02.2006
Profesores : M. Munive, L. Defilippi, E. Medina G.
Participantes : 05

Curso de Actualización sobre Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densimetros)
Fecha : 18.02.2006
Profesor : E. Medina G.
Participantes : 04

Curso de Seguridad Radiológica en el Uso y Supervisión de Equipos de Rayos X para Control de Equipajes
Fecha : 20,22,24.02.2006
Profesores : J. Aguirre, E. Medina G.
Participantes : 23

Curso de Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 25-26.02.2006
Profesores : M. Munive, R. Visurraga
Participantes : 06

Curso de Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 27.02-02.03.2006
Profesores : M. Ticllacuri, R. Visurraga
Participantes : 22

Curso de Actualización sobre Protección Radiológica
Fecha : 2-3.03.2006
Profesores : T. Benavente, J. Miranda, A. Corahua, M. Munive
Participantes : 16

Curso de Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 4.03.2006
Lugar : Chimbote
Profesores : J. Condori
Participantes : 10

Curso de Protección Radiológica en Radiología Dental
Fecha : 4,11.03.2006
Profesores : L. Defilippi, E. Medina G.
Participantes : 06

Curso de Actualización sobre Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico
Fecha : 11.03.2006
Profesores : M. Munive
Participantes : 03

Curso de Ensayos no Destructivos (Básico)
Fecha : 6-10.03.2006
Profesor : R. Visurraga
Participantes : 09

Curso de Seguridad Radiológica en Radioterapia
Fecha : 6-18.03.2006
Profesores : J. Aguirre E. Medina G.
Participantes : 05

Curso de Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico
Fecha : 13-18.03.2006
Profesores : E. Rojas, E. Medina G.
Participantes : 32

Curso de Seguridad Radiológica en Perfilaje de Pozos Petroleros
Fecha : 14,15,16,18.03.2006
Profesores : M. Munive, E. Medina G.
Participantes : 03

Curso de Protección Radiológica para Personal de Laboratorio de la PPR
Fecha : 22,28.03.2006
Profesores : V. Corahua, M. Munive
Participantes : 08

Curso de Seguridad Radiológica en el Uso y Supervisión de Equipos de Rayos X para Control de Equipajes
Fecha : 18,25,28.03.2006
Lugar : Callao
Profesores : J. Aguirre E. Medina Gironzini
Participantes : 11

Curso de Inspección de soldadura modulo 1: metalurgia de la soldadura
Fecha : 27-31.03.2006
Profesor : V. Falconi, R. Visurraga
Participantes : 18

Curso de Seguridad Radiológica en Radiografía y Gammagrafía Industrial
Fecha : 27.03-1.04.2006
Profesores : J. Condori, R. Visurraga
Participantes : 07

Curso de Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 31.03,1.04.2006
Lugar : Ilo
Profesor : E. Medina G.
Participantes : 30

Curso de Seguridad Radiológica en el Uso y Mantenimiento de Equipos de Fluorescencia de Rayos X
Fecha : 31.03,1.04.2006
Lugar : Ilo
Profesor : E. Medina G.
Participantes : 30

Curso de Seguridad Radiológica en Fluorescencia de Rayos X
Fecha : 1,2.04.2006
Lugar : Pacasmayo - La Libertad
Profesor : M. Munive
Participantes : 11

Curso de Protección Radiológica en Radiología Dental
Fecha : 1,2.04.2006
Lugar : Juliaca - Puno
Profesor : L. Defilippi
Participantes : 15

Curso de Inspección Visual de Soldadura
Fecha : 3-7.04.2006
Profesores : H. Villacorta
Participantes : 11

Curso de Protección Radiológica en Radiología Dental
Fecha : 1,8.04.2006
Profesores : J. Aguirre, E. Medina G.
Participantes : 12

Curso de Seguridad Radiológica en el Uso y Supervisión de Equipos de Rayos X para Control de Equipajes
Fecha : 3,5,10.04.2006
Lugar : Callao
Profesores : J. Aguirre, E. Medina G.
Participantes : 15

Curso de Control de Calidad de Equipos de Rayos X Convencional y Dental
Fecha : 10-12.04.2006
Profesores : T. Benavente, L. Defilippi, E. Celedonio
Participantes : 06

Curso de Actualización sobre Seguridad Radiológica en Radioterapia
Fecha : 15.04.2006
Profesor : J. Aguirre
Participantes : 04

Curso de Seguridad en Fluorescencia y Difracción de Rayos X
Fecha : 17-19.04.2006
Profesores : M. Munive, E. Medina G.
Participantes : 08

Curso de Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico
Fecha : 17-22.04.2006
Profesores : E. Rojas, E. Medina G.
Participantes : 30

Curso de Seguridad Radiológica en Fluorescencia de Rayos X
Fecha : 21-22.04.2006
Lugar : Toquepala - Tacna
Profesor : M. Munive
Participantes : 20

Curso de Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros) y Fluorescencia de Rayos X
Fecha : 21-22.04.2006
Lugar : Toquepala - Tacna
Profesores : M. Munive
Participantes : 20

Curso de Actualización sobre Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 22.04.2006
Profesor : E. Medina G.
Participantes : 7

Curso de Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 24-27.04.2006
Profesores : J. Condori, E. Medina G.
Participantes : 20

Curso de Seguridad Radiológica en el Uso y Supervisión de Equipos de Rayos X para Control de Equipajes
Fecha : 24,26,28.04.2006
Profesores : E. Rojas, R. Visurraga
Participantes : 18

Curso de Inspección de Soldadura Modulo 2: Procesos de Soldadura y Simbolización
Fecha : 24-28.04.2006
Profesor : J. Quispe
Participantes : 13

Curso de Optimización de la Administración de Información Personal y Profesional
Fecha : 27-28.04.2006
Profesor : R. Ticona
Participantes : 16

Curso de Actualización sobre Seguridad Radiológica en Radioterapia
Fecha : 29.04.2006
Profesor : J. Aguirre
Participantes : 05

Curso de Seguridad Radiológica en Perfilaje de Pozos Petroleros
Fecha : 29-30.04.2006
Lugar : Iquitos
Profesor : C. Ampuero
Participantes : 09

Curso de Actualización sobre Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 6.05.2006
Lugar : Ancash
Profesores : J. Condori
Participantes : 09

Curso de Actualización sobre Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 7.05.2006
Lugar : Ancash
Profesor : J. Condori
Participantes : 01

Curso de Partículas Magnéticas
Fecha : 8-12.05.2006
Profesor : F. Calderón
Participantes : 26

Curso de Protección Radiológica en Radiología Dental
Fecha : 6,13.05.2006
Profesores : L. Defilippi, E. Medina G.
Participantes : 16

Curso de Actualización sobre Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico
Fecha : 13.05.2005
Profesor : L. Defilippi
Participantes : 01

Curso de Fundamentos de Radiaciones y Protección Radiológica
Fecha : 13.05.2006
Profesores : M. Ticllacuri
Participantes : 05

Curso de Actualización sobre Seguridad Radiológica en la Operación de Irradiadores Tipo I
Fecha : 16.05.2006
Profesor : J. Condori
Participantes : 02

Curso de Actualización sobre Seguridad Radiológica en el Uso de Trazadores y Fuentes Selladas
Fecha : 17.05.2006
Profesor : J. Condori
Participantes : 05

Curso de Seguridad Radiológica en Radioterapia
Fecha : 25.02 - 20.05.2006
Lugar : INEN
Profesores : G. Bernui, J. Aguirre, E. Medina G., B. Garcia, J. Mora, J. Olortegui
Participantes. : 24

Curso de Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico
Fecha : 15-20.05.2006
Profesores : E. Rojas, E. Medina G.
Participantes : 19

Curso de Seguridad Radiológica en Fluorescencia de Rayos X
Fecha : 20.05.2006
Lugar : Cajamarca
Profesor : M. Munive
Participantes : 04

Curso de Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 20.05.2006
Lugar : Yurimaguas - Tarapoto
Profesor : M. Ticllacuri
Participantes : 15

Curso de Seguridad Radiológica en el Uso y Supervisión de Equipos de Rayos X para Control de Equipajes
Fecha : 15,17,22.05.2006
Lugar : Callao
Profesores : J. Aguirre, E. Medina G.
Participantes : 15

Curso de Actualización sobre Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 23.05.2006
Profesor : E. Medina G.
Participantes : 1

Curso de Inspección de Soldadura Modulo 3: Defectología, Ensayos No Destructivos
Fecha : 22-26.05.2006
Profesores : H. Villacorta, R. Visurraga
Participantes : 16

Curso de Actualización sobre Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 27.05.2006
Lugar : Arequipa
Profesor : E. Medina G.
Participantes : 13

Curso de Seguridad Radiológica en Fluorescencia y Difracción de Rayos X
Fecha : 27-28.05.2006
Lugar : Arequipa
Profesor : J. Condori
Participantes : 07

Curso de Seguridad Radiológica en Fluorescencia de Rayos X
Fecha : 27,29.05.2006
Lugar : Rioja – San Martin
Profesor : M. Ticllacuri
Participantes : 05

Curso de Seguridad Radiológica en Fluorescencia de Rayos X
Fecha : 28,29.05.2006
Lugar : Rioja – San Martin
Profesor : M. Ticllacuri
Participantes : 06

Curso de Seguridad Radiológica en Radiografía y Gammagrafía Industrial
Fecha : 29.05-3.06.2006
Profesores : J. Condori, E. Medina G.
Participantes : 10

Curso de Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 5-8.06.2006
Profesores : M. Munive, E. Medina G.
Participantes : 22

Curso de Actualización sobre Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico
Fecha : 10.06.2006
Profesor : E. Rojas
Participantes : 02

Curso de Protección Radiológica en Radiología Dental
Fecha : 3,10.06.2006
Profesores : L. Defilippi, E. Medina G.
Participantes : 13

Curso de Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 10-11.06.2006
Lugar : Trujillo

Profesor : M. Ticllacuri
Participantes : 06

Curso de Radiografía Industrial (Nivel I)
Fecha : 5-16.06.2006
Profesores : H. Villacorta, R. Visurraga
Participantes : 10

Curso de Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico
Fecha : 12-17.06.2006
Profesores : E. Rojas, E. Medina G.
Participantes : 26

Curso de Seguridad Radiológica en el Uso y Supervisión de Equipos de Rayos X para Control de Equipajes
Fecha : 19-21.06.2006
Profesores : J. Aguirre, R. Visurraga
Participantes : 09

Curso de Inspección de Soldadura Modulo 4: Ensayos Destructivos, Calificación de Soldadores
Fecha : 19-23.06.2006
Profesor : F. Calderón
Participantes : 24

Curso Internacional: Técnicas Isotópicas en Hidrología
Fecha : 22-23.06.2006
Profesores : E. García, R. Rojas, J. Valencia, E. Mamani
Participantes : 29

Protección Radiológica en Radiología Dental
Fecha : 17,24.06.2006
Profesores : L. Defilippi, J. Aguirre, R. Visurraga
Participantes : 14

Curso de Seguridad Radiológica en Medicina Nuclear
Fecha : 19-24.06.2006
Profesores : L. Defilippi, M. Velásquez, R. Visurraga
Participantes : 05

Curso de Actualización sobre Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 24.06.2006
Profesor : M. Ticllacuri
Participantes : 02

Curso de Actualización sobre Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico
Fecha : 24.06.2006
Profesor : E. Rojas
Participantes : 12

Curso de Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico
Fecha : 23-25.06.2006
Lugar : Chimbote
Profesor : L. Defilippi
Participantes : 15

Curso de Protección Radiológica en Radiología Dental
Fecha : 23-25.06.2006
Lugar : Chimbote
Profesor : L. Defilippi
Participantes : 17

Curso de Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 23-25.06.2006
Lugar : Arequipa
Profesor : E. Medina G.
Participantes : 15

Curso de Seguridad Radiológica en Fluorescencia y Difracción de Rayos Xx
Fecha : 26-28.06.2006
Profesores : J. Condori, E. Medina G.
Participantes : 21

Curso de Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 30.06-1.07.2006
Lugar : Motupe - Lambayeque
Profesores : E. Medina G.
Participantes : 04

Curso de Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico
Fecha : 30.06-1.07.2006
Lugar : Huánuco
Profesor : M. Ticllacuri
Participantes : 12

Curso de Actualización sobre Seguridad Radiológica en Gammagrafía Industrial
Fecha : 1.07.2006
Profesor : J. Condori
Participantes : 03

Curso Teórico - Práctico: Análisis por Fluorescencia de Rayos X
Fecha : 4-7.07.2006
Profesor : P. Olivera
Participantes : 30

Curso Internacional: Uso del Modelo ENPEP en Planeamiento de Energía, Electricidad y Evaluación Ambiental
Fecha : 6-8.07.2006
Profesores : J. Avila, J. Olazabal, E. Rimari, H. García, J. Ruiz, G. Navarro, O. Anaya
Participantes : 31

Curso de Actualización sobre Seguridad Radiológica en Radioterapia
Fecha : 8.07.2006
Profesor : J. Aguirre
Participantes : 02

Curso de Protección Radiológica en Radiología Dental
Fecha : 8-9.07.2006
Lugar : Puno
Profesor : M. Ticllacuri
Participantes : 17

Curso de Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 8-9.07.2006

Lugar : Ancash
Profesor : J. Condori
Participantes : 02

Curso de Protección Radiológica en Radiología Dental
Fecha : 8,15.07.2006
Profesores : L. Defilippi, E. Medina G.
Participantes : 26

Curso de Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico
Fecha : 10-15.07.2006
Profesores : E. Rojas, L. Defilippi, E. Medina G.
Participantes : 29

Curso de Actualización sobre Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico
Fecha : 15.07.2006
Profesores : L. Defilippi
Participantes : 01

Curso de Radiografía Industrial (Nivel II)
Fecha : 4-16.07.2006
Profesores : H. Villacorta, R. Visurraga
Participantes : 08

Curso de Desalación Solar: Nuevas Tecnologías para Mejorar la Oferta y Calidad del Agua en Zonas Áridas
Fecha : 17-19.07.2006
Profesor : J. Blanco
Participantes : 38

Curso de Investigación, Redacción y Publicación Científica
Fecha : 17-21.07.2006
Profesor : R. Ishiyama
Participantes : 25

Curso de Actualización sobre Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 22.07.2006
Profesor : E. Medina G.
Participantes : 02

Curso de Inspección de Soldadura, Modulo 5: Códigos, Normas, Especificaciones, Inspección Uniones Soldadas, Estudio de Casos
Fecha : 17-21,24.07.2006
Profesores : F. Calderón
Participantes : 21

Curso de Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 31.07-3.08.2006
Profesores : M. Munive, E. Medina G.
Participantes : 24

Curso de Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico
Fecha : 4-5.08.2006
Lugar : Huancayo
Profesor : M. Munive
Participantes : 28

Curso de Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 5-6.08.2006
Lugar : La Libertad
Profesor : J. Condori
Participantes : 13

Curso Internacional: Programación en Bioinformática
Fecha : 7-11.08.2006
Lugar : UPCH
Profesores : J. Prilusky, M. Zimic
Participantes : 21

Curso Internacional: Transferencia Tecnológica. Valoración y Comercialización de Tecnología
Fecha : 8-11.08.2006
Profesores : C. Grau, J. Solleiro, E. Medellin
Participantes : 49

Taller sobre Comercialización de Tecnología
Fecha : 8-11.08.2006
Profesores : C. Grau, J. Solleiro, E. Medellin
Participantes : 22

Curso de Protección Radiológica en Radiología Dental
Fecha : 5,12.08.2006
Profesores : L. Defilippi, R. Visurraga
Participantes : 18

Curso de Actualización sobre Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico
Fecha : 12.08.2006
Profesor : M. Ticllacuri
Participantes : 03

Seminario sobre Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 12.08.2006
Lugar : Arequipa
Profesor : E. Medina G.
Participantes : 18

Curso de Seguridad Radiológica en Fluorescencia de Rayos X
Fecha : 14-16.08.2006
Profesores : M. Ticllacuri, E. Medina G.
Participantes : 10

Curso de Ultrasonido Nivel I
Fecha : 7-18.08.2006
Profesores : H. Villacorta, F. Calderon, R. Visurraga
Participantes : 32

Curso de Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico
Fecha : 14-19.08.2006
Profesores : L. Defilippi, M. Munive
Participantes : 31

Curso de Actualización sobre Seguridad Radiológica en Radioterapia
Fecha : 19.08.2006
Profesor : J. Aguirre
Participantes : 02

Curso de Actualización sobre Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 19.08.2006
Lugar : Pucallpa
Profesor : M. Ticllacuri
Participantes : 10

Curso de Actualización sobre Seguridad Radiológica en Gammagrafía Industrial
Fecha : 20.08.2006
Lugar : Arequipa
Profesor : R. Visurraga
Participantes : 07

Curso de Interpretación de Radiografías
Fecha : 21-25.08.2006
Profesores : R. Visurraga, F. Calderón
Participantes : 09

Curso de Seguridad Radiológica en Radiografía y Gammagrafía Industrial
Fecha : 21-26.08.2006
Profesores : J. Condori, E. Medina G.
Participantes : 12

Curso Semi-presencial de Inspección de Soldadura Modulo 1: Metalurgia de la Soldadura
Fecha : 26.08.2006
Profesor : V. Falconi
Participantes : 06

Curso de Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 26-27.08.2006
Lugar : Puerto Maldonado
Profesor : M. Ticllacuri
Participantes : 30

Curso de Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 25-28.08.2006
Profesores : M. Munive, E. Medina G.
Participantes : 10

Curso de Seguridad Radiológica en el Uso de Fuentes Abiertas
Fecha : 4-6.09.2006
Profesores : L. Defilippi, R. Visurraga
Participantes : 02

Curso de Protección Radiológica en Radiología Dental
Fecha : 2,9.09.2006
Profesores : L. Defilippi, R. Visurraga
Participantes : 14

Curso de Protección Radiológica en el Mantenimiento de Equipos de Rayos X de Uso Médico
Fecha : 8-12.09.2006
Profesores : L. Defilippi, M. Munive, E. Medina G.
Participantes : 05

Curso de Seguridad Radiológica en Fluorescencia y Difracción de Rayos X
Fecha : 11-13.09.2006
Profesores : J. Condori, E. Medina G.
Participantes : 12

Curso de Ultrasonido Nivel II
Fecha : 4-15.09.2006
Profesor : H. Villacorta
Participantes : 18

Curso de Actualización sobre Seguridad Radiológica en Radiografía y Gammagrafía Industrial
Fecha : 16.09.2006
Profesor : E. Medina G.
Participantes : 01

Curso de Actualización sobre Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico
Fecha : 16.09.2006
Profesor : M. Ticllacuri
Participantes : 07

Curso de Protección Radiológica en Radiología Dental
Fecha : 16,18.09.2006
Profesores : J. Aguirre, E. Medina G.
Participantes : 13

Curso de Protección Radiológica en la Operación de Euipos de Rayos X para Control de Bultos
Fecha : 20-21.09.2006
Lugar : Chucuito - Callao
Profesor : M. Ticllacuri
Participantes : 28

Curso de Seguridad Radiológica en el Uso y Supervisión de Equipos de Rayos X para Control de Equipajes
Fecha : 20-22.09.2006
Profesores : J. Aguirre, E. Medina G.
Participantes : 11

Curso de Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico
Fecha : 18-23.09.2006
Profesores : E. Rojas, R. Visurraga
Participantes : 31

Seminario sobre Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 23.09.2006
Lugar : Arequipa
Profesor : E. Medina G.
Participantes : 21

Curso de Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico
Fecha : 22-24.09.2006
Lugar : Piura
Profesor : M. Munive
Participantes : 26

Curso de Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 25-28.09.2006
Profesores : M. Ticllacuri, E. Medina G.
Participantes : 26

Curso de Seguridad Radiológica en Perfilaje de

Pozos Petroleros
Fecha : 29.09.2006
Lugar : Talara - Piura
Profesor : M. Ticllacuri
Participantes : 20

Curso de Actualización sobre Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 30.09.2006
Profesor : E. Medina G.
Participantes : 07

Curso de Protección Radiológica en Radiología Dental
Fecha : 30.09-1.10.2006
Lugar : Trujillo
Profesor : L. Defilippi
Participantes : 12

Curso de Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 30.09-1.10-2006
Lugar : Chanchamayo - Junín
Profesor : J. Condori
Participantes : 10

Curso Básico de Protección Radiológica y Emergencias Radiológicas
Fecha : 2.10.2006
Lugar : Centro Nuclear RACSO
Profesores : M. Munive, M. Vela, F. Ramos
Participantes : 15

Curso de Seguridad Radiológica en el Uso de Irradiadores
Fecha : 2-6.10.2006
Profesores : J. Condori, R. Visurraga
Participantes : 07

Curso de Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico
Fecha : 16,23,30.09-7.10.2006
Lugar : Hospital Almenara
Profesores : M. Munive, L. Defilippi
Participantes : 12

Curso de Seguridad Radiológica en Medicina Nuclear
Fecha : 2-7.10.2006
Profesores : M. Velásquez, L. Defilippi, R. Visurraga
Participantes : 04

Curso de Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 6-7.10.2006
Lugar : Arequipa
Profesor : J. Condori
Participantes : 22

Curso de Actualización sobre Seguridad Radiológica en Radiografía y Gammagrafía Industrial
Fecha : 7.10.2006
Profesor : R. Visurraga
Participantes : 11

Curso de Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 7-8.10.2006t
Lugar : Pisco
Profesor : M. Ticllacuri
Participantes : 24

Curso de Evaluación de Fallas en Soldadura Utilizando Mecánica de la Fractura
Fecha : 3,4,6,12,13.10.2006
Profesor : V. Falconi
Participantes : 14

Curso de Seguridad Radiológica en el Uso y Supervisión de Equipos de Rayos X para Control de Equipajes
Fecha : 11-13.10.2006
Profesores : M. Ticllacuri, R. Visurraga
Participantes : 03

Curso de Líquidos Penetrantes
Fecha : 10-14.10.2006
Profesor : R. Gonzáles
Participantes : 20

Curso de Seguridad y Protección Radiológica en Perfilaje de Pozos Petroleros
Fecha : 14,21.10.2006
Profesores : L. Defilippi, R. Visurraga
Participantes : 16

Curso de Seguridad Radiológica en Radiografía y Gammagrafía Industrial
Fecha : 16-21.10.2006
Profesores : J. Condori, R. Visurraga
Participantes : 12

Curso de Actualización sobre Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico
Fecha : 21.10.2006
Profesor : M. Munive
Participantes : 07

Curso de Actualización sobre Seguridad Radiológica en Radioterapia
Fecha : 21.10.2006
Profesor : B. García
Participantes : 03

Curso Inspección de Soldadura Módulo 2: Procesos de Soldadura y Simbolización
Fecha : 16,18,19,20,28.10.2006
Profesores : J. De Dios Quispe
Participantes : 06

Curso de Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico
Fecha : 23-27.10.2006
Profesores : M. Munive, L. Defilippi, E. Medina G.
Participantes : 26

Curso de Actualización sobre Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 28.10.2006
Profesor : E. Medina G.
Participantes : 06

Curso de Metalurgia, Tratamientos Térmicos,

Tecnología de Materiales para no Metalurgistas
Fecha : 23-30.10.2006
Profesor : R. Gonzáles
Participantes : 12

Curso de Actualización sobre Seguridad Radiológica en Radioterapia
Fecha : 2-3.11.2006
Profesor : E. Medina G.
Participantes : 05

Curso de Seguridad Radiológica en Fluorescencia y Difracción de Rayos X
Fecha : 10-11.11.2006
Profesores : J. Condori, E. Medina G.
Participantes : 05

Curso de Protección Radiológica en Radiología Dental
Fecha : 11-12.11.2006
Lugar : Junín
Profesor : L. Defilippi
Participantes : 33

Curso de Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 13-16.11.2006
Profesores : M. Ticllacuri, E. Medina G.
Participantes : 30

Curso de Auditorías en Sistemas de Servicios de Ensayos No Destructivos
Fecha : 15-17.11.2006
Profesor : V. Falconi
Participantes : 09

Curso de Seguridad Radiológica en el Uso de Fuentes Abiertas
Fecha : 16-17.11.2006
Profesores : M. Ticllacuri, E. Medina G.
Participantes : 05

Curso de Protección Radiológica en Eadiología Dental
Fecha : 11,18.11.2006
Profesores : M. Ticllacuri, E. Medina G.
Participantes : 39

Curso de Actualización sobre Seguridad Radiológica en el Uso de Irradiadores
Fecha : 18.11.2006
Profesor : J. Condori
Participantes : 06

Curso de Actualización sobre Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico
Fecha : 18.11.2006
Profesor : L. Defilippi
Participantes : 03

Curso de Seguridad Radiológica en Medicina Nuclear
Fecha : 20-24.11.2006
Profesores : L. Defilippi, E. Medina G.
Participantes : 04

Curso de Seguridad Radiológica en Perfilaje de Pozos Petroleros
Fecha : 24-25.11.2006
Lugar : Talara - Piura
Profesor : M. Ticllacuri
Participantes : 17

Curso de Seguridad Radiológica en Fluorescencia y Difracción de Rayos X
Fecha : 24-25.11.2006
Profesores : J. Condori, R. Visurraga
Participantes : 08

Curso de Actualización sobre Seguridad Radiológica en Radiografía y Gammagrafía Industrial
Fecha : 25.11.2006
Profesor : R. Visurraga
Participantes : 07

Curso de Protección Radiológica en el Mantenimiento de Equipos de Rayos X
Fecha : 24-26.11.2006
Lugar : Arequipa
Profesor : M. Munive
Participantes : 14

Curso de Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 25-26.11.2006
Lugar : Arequipa
Profesor : E. Medina G.
Participantes : 08

Curso de Seguridad Radiológica en Fluorescencia y Difracción de Rayos X
Fecha : 27-29.11.2006
Profesores : J. Condori, R. Visurraga
Participantes : 13

Curso de Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico
Fecha : 27.11-2.12.2006
Profesores : E. Rojas, E. Medina G.
Participantes : 39

Curso de Actualización sobre Seguridad Radiológica en Radioterapia
Fecha : 2.12.2006
Profesor : Y. Ayala
Participantes : 03

Curso de Actualización sobre Seguridad Radiológica en Medicina Nuclear
Fecha : 2.12.2006
Profesor : L. Defilippi
Participantes : 02

Curso de Actualización sobre Protección Radiológica en Radiodiagnóstico Médico
Fecha : 2.12.2006
Profesor : M. Ticllacuri
Participantes : 03

Curso de Actualización sobre Seguridad Radiológica en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 2.12.2006
Profesor : E. Medina G.
Participantes : 05

Segundo Encuentro Nacional de Ensayos No Destructivos
Fecha : 2.12.2006
Profesores : C. Sebastian, H. Villacorta, W. Goycochea, J. Díaz, R. León, F. Calderón, V. Encinas, F. Gutiérrez, A. Suárez, T. Mangold, H. Miranda, R. Condoleo, P. Brammert, J. Ruiz
Participantes : 91

Curso de Seguridad Radiológica en Fluorescencia y Difracción de Rayos X
Fecha : 9-12.2006
Lugar : Pisco
Profesor : J. Condori
Participantes : 06

XII Seminario sobre Tecnología Nuclear
Fecha : 13-14.12.2006
Expositores : R. Arrieta, J. Castro, I. Babiche, Anaya, P. Bedregal, Y. Ravello, M. Castro, G. Rodríguez
Participantes : 23

Curso de Actualización sobre Seguridad Radiológica en Radioterapia
Fecha : 16.12.2006
Profesor : B. García
Participantes : 05

Curso de Seguridad Radiológica en Perfilaje de Pozos Petroleros
Fecha : 16-17.12.2006
Lugar : Talara - Piura
Profesor : J. Condori
Participantes : 20

Curso de Seguridad Radiológica en Fluorescencia de Rayos X
Fecha : 16-17.12.2006
Lugar : Cerro de Pasco
Profesor : M. Munive
Participantes : 06

F.2 Cursos de Postgrado

V Programa Maestría en Ciencias con Mención en Física Médica

2do. Semestre

Protección Radiológica
Fecha : 12.10.2005 – 4.01.2006
Profesor : Jorge Condori
Participantes : 10

Física de Radioterapia
Fecha : 13.10.2005 – 23.03.2006
Profesor : César Picón
Participantes : 10

Física de Medicina Nuclear
Fecha : 18.10.2005 – 17.03.2006
Profesora : María Velásquez
Participantes : 9

Física de Radiodiagnóstico
Fecha : 10.10.2005 – 13.03.2006
Profesora : Giselle Bernui
Participantes : 9

3er. Semestre

Metodología de la Investigación
Fecha : 25.04 – 20.06.2006
Profesor : Raúl Ishiyama Cervantes
Participantes : 8

Física de Radioterapia I
Fecha : 24.04 – 2.10.2006
Profesor : César Picón
Participantes : 9

Simulación Computacional
Fecha : 26.04 - 1.09.2006
Profesor : Walter Flores Vega
Participantes : 7

VII Programa Maestría en Ciencias con Mención en Energía Nuclear

1er. Semestre

Física Nuclear y Dosimetría de Radiaciones
Fecha : 19.09.2005 - 20.02.2006
Profesor : Modesto Montoya
Participantes : 7

Matemáticas Aplicadas
Fecha : 6.09.2005 – 20.02.2006
Profesor : Agustín Zúñiga
Participantes : 8

Físico Química
Fecha : 15.09.2005 – 27.02.2006
Profesor : Walter Estrada
Participantes : 8

2do. Semestre

Instrumentación Nuclear
Fecha : 5.05.2006 -
Profesores : Agustín Zúñiga, Paula Olivera
Participantes : 7

Uso de las Radiaciones y Protección Radiológica
Fecha : 17.04 – 18.09.2006
Profesor : Modesto Montoya
Participantes : 7

Ciencia de los Materiales
Fecha : 2.05 – 27.11.2006
Profesores : Walter Estrada, Julio Santiago, Alcides López, José Solis, Justo Rojas, Juan Rodríguez, Iban Babiche, Marco Munive y Paula Olivera,
Participantes : 8

3er. Semestre

Aplicaciones Nucleares en la Industria y Medio Ambiente
Fecha : 4.12.2006 -
Profesor : Carlos Sebastián
Participantes : 8

Introducción a la Biología Molecular
Fecha : 4.11.2006 -
Profesores : Juan Agapito, Marco Espinoza, Isabel Montoya
Participantes : 8

Nanomateriales
Fecha : 13.11.2006 -
Profesor : Juan Rodríguez
Participantes : 8

VIII Programa Maestría en Ciencias con Mención en Energía Nuclear

1er. Semestre

Matemáticas Aplicadas
Fecha : 11.10.2006 -
Profesores : Ever Cifuentes, Justo Rojas
Participantes : 8

Físico Química
Fecha : 10.10.2006 -
Profesor : Julio Santiago
Participantes : 8

Física Nuclear y Dosimetría de Radiaciones
Fecha : 10.10.2006 -
Profesor : Modesto Montoya
Participantes : 8

Segunda Especialización Profesional en Protección Radiológica

Física
Fecha : 3-16.10.2006
Profesor : Heriberto Sánchez
Participantes : 8

Química
Fecha : 4-20.10.2006
Profesor : José Flores
Participantes : 8

Matemáticas
Fecha : 5-21.10.2006
Profesores : Leopoldo Paredes
Participantes : 8

Efectos Biológicos de la Radiación
Fecha : 30.10.2006 -
Profesor : José Osores
Participantes : 8

Física Nuclear
Fecha : 24.10.2006 -
Profesor : Heriberto Sánchez
Participantes : 7

Detección y Medida de la Radiación
Fecha : 8.11.2006 -
Profesor : Edgar Medina
Participantes : 8

Uso de las Radiaciones
Fecha : 25.10.2006 -
Profesores : Eduardo Medina G.
Participantes : 8

G. Conferencias Organizadas por el IPEN

G.1 Conferencias Dictadas en el Centro Superior de Estudios Nucleares (CSEN): Jueves Científicos

Fuentes de Financiamiento Internacional para Proyectos de Ciencia, Tecnología e Innovación
Fecha : 09.02.2006
Expositor : Oscar Acuña
Asistentes : 80

Analizador Genético AB3130
Fecha : 09.02.2006
Expositor : Jorge Ramírez
Asistentes : 80

Evaluación de la Contaminación Interna en Casos de Emergencia Radiológica
Fecha : 16.02.2006
Expositor : Bernardo Dantas
Asistentes : 25

Limpieza y Caracterización Fundamental de Materiales Arqueológicos de las Tumbas Reales de Sipán
Fecha : 23.02.2006
Expositor : Erich Saettone
Asistentes : 30

Sistema Integral de Calidad de la Planta de Producción de Radioisótopos
Fecha : 02.03.2006
Expositor : Mario Morote
Asistentes : 6

Energía y Nucleoelectricidad para un Desarrollo Sostenible
Fecha : 09.03.2006
Expositor : Juan Ávila
Asistentes : 14

Autorizaciones otorgadas por la OTAN
Fecha : 16.03.2006
Expositor : Carlos Ampuero
Asistentes : 22

Importancia de la Radiobiología en Radioterapia
Fecha : 30.03.2006
Expositor : Bertha García
Asistentes : 15

Calentamiento Global de Recursos Hídricos
Fecha : 06.04.2006

Expositor : Rubén Rojas
Asistentes : 44

Transferencia de Tecnología en Instituciones de Ciencia y Tecnología
Fecha : 20.04.2006
Expositor : José Carlos Álvarez
Asistentes : 19

Formación del Físico Medico. Experiencia Internacional
Fecha : 27.04.2006
Expositor : Maria Cristina Plaza
Asistentes : 30

Cultura de Seguridad
Fecha : 04.05.2006
Expositor : Rodolfo Touzet
Asistentes : 8

Ciencia y Tecnología para la Competitividad de las Empresas
Fecha : 11.05.2006
Expositores : Ysabel Montoya, Marco Espinoza, Carlos Sebastián
Asistentes : 56

Radiación Ultravioleta. Riesgos y Situación en el País
Fecha : 18.05.2006
Expositor : Ana Contreras
Asistentes : 12

El ciclotrón: La Experiencia en Chile
Fecha : 25.05.2006
Expositor : Mario Ávila
Asistentes : 28

Importancia del Análisis Estadístico Multivariado en Arqueometria
Fecha : 01.06.2006
Expositor : Alfredo Bellido
Asistentes : 18

El IPEN y el Medioambiente
Fecha : 08.06.2006
Expositor : Susana Gonzáles
Asistentes : 15

Prevention and Remediation of Acid Mine Drainage Pollution: A Review of Available Options
Fecha : 15.06.2006
Expositor : David B. Jonson
Asistentes : 15

Computadores Cuánticos: Presente y Futuro
Fecha : 06.07.2006
Expositor : Francois Lamarche
Asistentes : 20

Optimización de Equipos de Control de Calidad Mediante la Automatización
Fecha : 13.07.2006
Expositor : José Pardo Rodas
Asistentes : 8

Vigilancia Radiológica Ambiental en el Perú
Fecha : 20.07.2006
Expositor : José Osores Rebaza
Asistentes : 13

Preparación y CC del Radiofármaco Anti CD-20 Marcado con Yodo-131 para Tratamiento de Linfomas
Fecha : 03.08.2006
Expositor : Roberto Koga Fukuhara
Asistentes : 9

Mecanismos de Apoyo a la Transferencia Tecnológica
Fecha : 10.08.2006
Expositor : Carolina Grau
Asistentes : 17

Formación en Gestión Tecnológica
Fecha : 17.08.2006
Expositor : Alfredo Pezo
Asistentes : 20

El Potencial Internacional del Reactor Nuclear de Huarangal
Fecha : 24.08.2006
Expositor : Modesto Montoya
Asistentes : 21

Desarrollo de una Red Regional de Telemedicina Nuclear
Fecha : 31.08.2006
Expositor : Maria Velásquez
Asistentes : 19

Estudio del Sistema Ternatio Fe-Nb-O
Fecha : 07.09.2006
Expositor : Eusebio Torres
Asistentes : 25

Presentación del Informe Científico y Tecnológico 2005
Fecha : 14.09.2006
Expositores : Roque Benavides, Luis Izquierdo, Fabiola León, Luis Maezono
Asistentes : 70

Biohidrometalurgia: Avances Relevantes y Perspectivas para el Futuro
Fecha : 21.09.2006
Expositor : Martha Ly
Asistentes : 18

El experto Cualificado en Protección Radiológica
Fecha : 28.09.2006
Expositor : Roberto Bedogni
Asistentes : 25

Mejoramiento de la Calidad en Radioterapia
Fecha : 05.10.2006
Expositor : Cesar Picón
Asistentes : 11

Desarrollo y Aplicaciones de la Biotecnología en el Perú
Fecha : 12.10.2006
Expositor : Manuel Mendoza
Asistentes : 18

Internet 2: Nueva Plataforma Tecnológica para

la Investigación y Desarrollo
Fecha : 19.10.2006
Expositor : Rolando Ticona Clemente
Asistentes : 20

Los Rayos X: Usos y Riesgos
Fecha : 26.10.2006
Expositor : Mario Mallaupoma
Asistentes : 19

Implementación de un Sistema Postal de Control de Calidad en Radiocirugía
Fecha : 02.11.2006
Expositor : Sandra Guzmán
Asistentes : 10

Tecnología para Mejorar la Resistencia al Desgaste del Acero
Fecha : 09.11.2006
Expositor : Rubén Ruiz
Asistentes : 14

Viabilidad Miocárdica con Radioisótopos
Fecha : 16.11.2006
Expositor : Gladys Delgado Puente de la Vega
Asistentes : 8

Aplicaciones de la Industria Petroquímica como Modelo de Desarrollo Competitivo para el Perú Usando el Gas Natural
Fecha : 23.11.2006
Expositor : Jaime Quipusco
Asistentes : 15

Cintimamografía y su Utilidad en el Diagnóstico de Cáncer de Mama
Fecha : 30.11.2006
Expositor : Juan Márquez
Asistentes : 7

G.2 Conferencias Dictadas en el Centro Nuclear RACSO: Miércoles Científicos

Estudio de la Corrosión de Vainas de Elementos Combustibles del RP-10
Fecha : 18.01.2006
Expositor : León Benites

Hacia el Mejoramiento de la Producción del Algodón Usando Estrategias Moleculares y Nucleares
Fecha : 1.02.2006
Expositora : Ysabel Montoya

Dosimetría Interna desde el Punto de Vista Ocupacional: Avances
Fecha : 15.02.2006
Expositor : Bernardo Dantas (IRD-Brasil)

Armonización Regulatoria y Desarrollo de Programas de Gestión de Calidad para el Transporte Seguro de Materiales Radiactivos
Fecha : 1.03.2006
Expositor : Mario Mallaupoma

Avances en la Implementación de PGNAA con Fuente de Neutrones Portable
Fecha : 15.03.2006
Expositor : Marco Munive

Colaboración IPEN-CEA en Difracción de Neutrones
Fecha : 29.03.2006
Expositor : Oscar Baltuano

Identificación Molecular de Microorganismos Biooxidantes
Fecha : 17.04.2006
Expositora : Milagros Quintana

Aclimatación a la Altura-Test de Tolerancia
Fecha : 26.04.2006
Expositora : María Rivera

Preparación y Caracterización del Material Compuesto Alcohol Polivinílico $Ti0_2$
Fecha : 10.05.2006
Expositora : Julieta Cabrera

Estudios de Sitios Arqueológicos con Estructuras Geométricas en Acre - Brasil Utilizando Técnicas Nucleares
Fecha : 24.05.2006
Expositor : Alfredo Bellido (Brasil)

Obtención de un Compuesto Madera Polímero Mediante Irradiación Gammas
Fecha : 7.06.2006
Expositor : Javier Gago

Datación por Carbono-14
Fecha : 21.06.2006
Expositor : Julio Santiago

Estudios Moleculares de Resistencia Bacteriana a Metales Pesados
Fecha : 5.07.04.2006
Expositor : Juan Carlos

Genotificación Molecular de Alpacas Usando Marcadores de ADN
Fecha : 19.07.2006
Expositor : Juan Agapito

Fluorescencia de Rayos X en Arqueometría
Fecha : 20.09.2006
Expositora : Paula Olivera

G.3 Eventos Organizados por el IPEN en sus Sedes Institucionales

Conversatorio sobre Nanomateriales
Fecha : 06.01.2006
Expositores : Mathias Brust, Frederick Chandezon
Participantes : 49
Lugar : Auditorio del CSEN

Braquiterapia con Ir-192 en tumores Cerebrales
Fecha : 07.02.2006
Expositores : Julio Selva, Carlos Pupo
Participantes : 32
Lugar : Auditorio del CSEN

Aseguramiento de la Calidad en Instalaciones Médicas
Fecha : 04.04.2006
Expositora : Lila Carrizales
Participantes : 18
Lugar : Auditorio del CSEN

¿Cómo Enfrentar al Cáncer, la Enfermedad más Mortífera que el Sida?
Fecha : 12.05.2006
Expositor : Massoud Samiei, Rolando Camacho
Participantes : 11
Lugar : Auditorio del CSEN

Día Mundial de las Telecomunicaciones e Internet: Cruzando el Atlántico con Internet de Banda Ancha (Videoconferencia)
Fecha : 17.05.2006
Participantes : 18
Lugar : Auditorio del CSEN

Estrategias de Mejoramiento Genético de Camélidos
Fecha : 02.06.2006
Expositor : José F. García
Participantes : 16
Lugar : Auditorio del CSEN

Taller Internacional: Nuevas Tecnologías para la Descontaminación y Provisión de Agua en Zonas Rurales
Fecha : 13-1407.2006
Expositores : Julián Blanco, Miguel Blesa, Juan Rodríguez, Bárbara León, Julio Balarezo, Carlos Bendezu
Participantes : 76
Lugar : Auditorio del CSEN

Propuesta de Mecanismo de Transferencia Tecnológica desde el Punto de Vista Industrial
Fecha : 07.08.2006
Expositor : Eduardo Farah
Participantes : 38
Lugar : Auditorio del CSEN

Valoración del Conocimiento en el Perú y Propiedad Intelectual
Fecha : 07.08.2006
Expositor : Santiago Roca
Participantes : 38
Lugar : Auditorio del CSEN

Mecanismo de Transferencia Tecnológica
Fecha : 07.08.2006
Expositor : Luis Solleiro
Participantes : 38
Lugar : Auditorio del CSEN

Demanda Tecnológica en el Sector Instrumentación y Automatización
Fecha : 07.08.2006
Expositor : Aurelio Arbildo
Participantes : 38
Lugar : Auditorio del CSEN

Valoración Tecnológica
Fecha : 07.08.2006
Expositor : Luis Solleiro
Participantes : 38
Lugar : Auditorio del CSEN

Empaquetamiento y Comercialización de Tecnologías
Fecha : 07.08.2006
Expositor : Enrique Medellín
Participantes : 38
Lugar : Auditorio del CSEN

Armonización Regulatoria y Desarrollo de Programas de Gestión de Calidad para el Transporte Seguro de Materiales Radiactivos
Fecha : 06.10.2006
Expositor : Mario Mallaupoma
Participantes : 60
Lugar : Auditorio del CSEN

Determinación de Niveles Orientativos para Radiología Convencional e Intervensionista
Fecha : 06.10.2006
Expositor : Tony Benavente
Participantes : 60
Lugar : Auditorio del CSEN

Armonización de Procedimientos de Dosimetría Interna
Fecha : 06.10.2006
Expositora : Susana Gonzáles
Participantes : 60
Lugar : Auditorio del CSEN

Preparación, Control de Calidad y Validación de Radiofármacos Basados en Anticuerpos Monoclonales (Proyecto Modelo)
Fecha : 06.10.2006
Expositor : Anita Robles Ñique
Participantes : 60
Lugar : Auditorio del CSEN

Sostenibilidad de Sistemas de Calidad en Laboratorios que Usan Técnicas Analíticas Nucleares Complementarias
Fecha : 06.10.2006
Expositor : Blanca Torres Chamorro
Participantes : 60
Lugar : Auditorio del CSEN

Mejoramiento de Laboratorios de Instrumentación Nuclear
Fecha : 06.10.2006
Expositor : Oscar Baltuano Elías
Participantes : 60
Lugar : Auditorio del CSEN

Mejoramiento de la Calidad en Radioterapia (Proyecto Modelo)
Fecha : 06.10.2006
Expositor : Cesar Picón Chávez
Participantes : 60
Lugar : Auditorio del CSEN

Desarrollo de una Red Regional de Telemedicina
Fecha : 06.10.2006
Expositor : María Velásquez
Participantes : 60
Lugar : Auditorio del CSEN

Implementación de una Red de Control y Aseguramiento de la Calidad para Diagnóstico Molecular de Enfermedades Producidas por Insectos
Fecha : 06.10.2006
Expositor : Omar Cáceres
Participantes : 60
Lugar : Auditorio del CSEN

Diagnóstico Precoz de la Infección por Helicobater Pilory a través del Uso de Técnicas Nucleares
Fecha : 06.10.2006
Expositor : Germán Mendoza
Participantes : 60
Lugar : Auditorio del CSEN

Transferencia de Tecnología de Trazadores y Sistemas de Control Nucleónico a Sectores Industriales de Interés Económico
Fecha : 06.10.2006
Expositor : Carlos Sebastián
Participantes : 60
Lugar : Auditorio del CSEN

Mejoramiento de un Laboratorio de Patrones Dosimétricos Secundarios
Fecha : 06.10.2006
Expositor : Tony Benavente
Participantes : 60
Lugar : Auditorio del CSEN

Uso de Técnica de Análisis Neutrónico Prompt Gamma para Estimación de Grados de Cobre
Fecha : 06.10.2006
Expositor : Walter Estrada López
Participantes : 60
Lugar : Auditorio del CSEN

Tecnología de Radiotrazadores Aplicada a La Conservación del Medio Ambiente en el Sector Minero Metalúrgico
Fecha : 06.10.2006
Expositor : Jorge Condori Ccari
Participantes : 60
Lugar : Auditorio del CSEN

Automatización y Control de Calidad de la Producción de Radioisótopos
Fecha : 06.10.2006
Expositor : Manuel Castro Vicente
Participantes : 60
Lugar : Auditorio del CSEN

Uso de Técnicas Nucleares para Mejorar Métodos Productivos y Reproductivos en Alpacas
Fecha : 06.10.2006
Expositor : Juan Agapito Panta
Participantes : 60
Lugar : Auditorio del CSEN

Uso de Técnicas Nucleares para Mejorar la Producción de Algodón
Fecha : 06.10.2006
Expositor : Arturo Olortegui
Participantes : 60
Lugar : Auditorio del CSEN

Aplicación de Técnicas Nucleares para el Análisis, Conservación y Datación de Materiales Arqueológicos
Fecha : 06.10.2006
Expositor : Walter Estrada
Participantes : 60
Lugar : Auditorio del CSEN

Bioremediación de Minas Abandonadas
Fecha : 06.10.2006
Expositor : Marco Espinoza
Participantes : 60
Lugar : Auditorio del CSEN

Experiencias en Reactores de Investigación
Fecha : 13.10.2006
Expositores : William Yelon, Jaime Fernández Baca
Participantes : 33
Lugar : Auditorio del CSEN

Situación Presente y Potencialidades del Reactor RP-10 del Centro Nuclear de Huarangal
Fecha : 13.10.2006
Expositores : Marco Munive, Oscar Baltuano
Participantes : 33
Lugar : Auditorio del CSEN

Técnicas Actuales de Exploración de Uranio a Nivel Mundial
Fecha : 13.11.2006
Expositor : Rodney Ogilvie
Participantes : 28
Lugar : Auditorio del CSEN

Econofísica, un Ejemplo de Interdisciplinariedad
Fecha : 27.11.2006
Expositor : Carlos Quimbay
Participantes : 5
Lugar : Auditorio del CSEN

Sistemas de Gestión de Calidad
Fecha : 12.12.2006
Expositor : Luis Kanashiro
Participantes : 8
Lugar : Auditorio del CSEN

G.4 Conferencias Organizadas por el IPEN en otras Instituciones

Enfoque para Determinar el Nivel Necesario de Preparación ante Emergencias Radiológicas
Fecha : 02.01.2006
Expositor : Renan Ramírez
Participantes : 60
Lugar : Colegio de Ingenieros del Perú

Análisis de la Biodiversidad Genética del Algodón Peruano
Fecha : 03.01.2006
Expositor : Arturo Olortegui
Participantes : 70
Lugar : Colegio Médico del Perú

Implementación de la Técnica de Análisis por

Activación Neutrónica por Gammas Inmediatos (PGNAA)
Fecha : 04.01.2006
Expositor : Marco Munive
Participantes : 70
Lugar : Gran Teatro de la Universidad Nacional de Ingeniería

Evaluación Radiológica en el Centro Nuclear RACSO 2000-2004
Fecha : 04.01.2006
Expositor : Jorge Martínez
Participantes : 60
Lugar : Escuela Superior de Guerra Aérea de la FAP

Factor de Descontaminación en la Precipitación Química del Cesio-137
Fecha : 04.01.2006
Expositor : L. Guiop
Participantes : 50
Lugar : Escuela Superior de Guerra Aérea de la FAP

Evaluación Radiosanitaria del Personal Ocupacionalmente Expuesto del IPEN
Fecha : 04.01.2006
Expositor : Cesar Vizcardo
Participantes : 70
Lugar : Colegio Médico del Perú

Marcación del Anticuerpo Monoclonal IOR-CEA1 con I-131 para el Diagnóstico Precoz de Enfermedades Neoplásicas Relacionadas con el Adenocarcinoma Embrionario
Fecha : 04.01.2006
Expositor : Roberto Koga
Participantes : 70
Lugar : Colegio Médico del Perú

Producción de Anticuerpos Monoclonales, Péptidos y otras Biomoléculas Marcadas con Radioisótopos
Fecha : 04.01.2006
Expositor : Anita Robles
Participantes : 70
Lugar : Colegio Médico del Perú

Desarrollo de un Kit Liofilizado de Anti-EGF/R3 para ser Marcado con Tc-99m Obtenido por Extracción, para Uso Potencial en Inmunogammagrafía
Fecha : 04.01.2006
Expositor : Guilmer Agurto
Participantes : 70
Lugar : Colegio Médico del Perú

Servicios de Técnicas Analíticas Nucleares y Convencionales para el Sector Minero
Fecha : 17.05.2006
Expositor : Blanca Torres

Capacitación y Entrenamiento en Protección Radiológica
Fecha : 06.05.2006
Expositor : Eduardo Medina
Participantes : 40
Lugar : Colegio de Ingenieros del Perú

Accidentes Radiológicos
Fecha : 07.05.2006
Expositor : Tony Benavente
Participantes : 40
Lugar : Colegio de Ingenieros del Perú

Accidentes Radiológicos
Fecha : 07.05.2006
Expositor : Renan Ramírez
Participantes : 40
Lugar : Colegio de Ingenieros del Perú

Medicina Nuclear en Patología Oncológica. Terapia Paliativa del dolor con Samario 153-EDTMP
Fecha : 25.05.2006
Expositor : Rosanna Morales
Participantes : 30
Lugar : Sullana, Piura

Avances en el Tratamiento con Iodo Radiactivo-131
Fecha : 25.05.2006
Expositor : Rosanna Morales
Participantes : 30
Lugar : Sullana, Piura

Test de Aliento con C-14
Fecha : 26.05.2006
Expositor : Rosanna Morales
Participantes : 30
Lugar : Sullana, Piura

Fusión de Imágenes PET/ CT . Estudios Cardiovasculares
Fecha : 26.05.2006
Expositor : Rosanna Morales
Participantes : 30
Lugar : Sullana, Piura

Transvase de aguas Mantaro - Chillón Mediante Galerías Filtrantes
Fecha : 19.06.2006
Expositor : Rubén Rojas
Participantes : 140
Lugar : Auditorio PETROPERU

Nuevas Tecnologías para la Potabilización de Agua en Zonas Rurales
Fecha : 19.06.2006
Expositor : Juan Rodríguez
Participantes : 140
Lugar : Auditorio PETROPERU

Soluciones Tecnológicas para Mejorar la oferta de Agua para Lima e Ica
Fecha : 19-21.06.2006
Expositores : Carlos Sebastián, Jorge Condori
Lugar : Auditorio PETROPERU

Experiencias en Aplicaciones de Trazadores Artificiales y Ambientales para Mejorar la Oferta del Agua en el Perú
Fecha : 21.06.2006
Expositores : Carlos Sebastián, Jacinto Valencia
Participantes : 100
Lugar : Hotel Las Dunas, Ica

Conferencia sobre Protección Radiológica en Medicina Nuclear
Fecha : 24-28.07.2006
Expositor : Alvaro Aguirre
Lugar : Hospital Almenara, ESSALUD

Charla de Seguridad Radiológica en Medidores Nucleares
Fecha : 19.08.2006
Expositor : Eduardo Medina
Participantes : 19
Lugar : Southern Perú en Ilo

Principios Básicos de END
Fecha : 19.08.2006
Expositor : Regulo Visurraga
Participantes : 35
Lugar : UNSA, Arequipa

Charla Sobre Seguridad en el Uso de Medidores Nucleares (Densímetros)
Fecha : 02.09.2006
Expositor : Miguel Ticllacuri
Participantes : 8
Lugar : Cervecería Backus – Arequipa

Charla Demostración Práctica sobre Gammagrafía
Fecha : 09.09.2006
Expositor : Regulo Visurraga
Participantes : 8
Lugar : SENATI

G.5 Disertaciones del Personal en Conferencias y Charlas Organizadas por otras Instituciones

Ciencia, Investigación y Desarrollo
Fecha : 11.03.2006
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Facultad de Psicología de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Tecnología para el Perú: Importancia del Software en la Economía y la Sociedad
Fecha : 18.04.2006
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Hotel Country Club

Propuesta para Optimizar los Recursos que Brinda el Estado a los Institutos de Ciencia y Tecnología
Fecha : 28.04.2006
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Facultad de Ciencias, Universidad Peruana Cayetano Heredia

La importancia de evaluar parámetros radiológicos en el Sector Energía y Minas
Fecha : 18.05.2006
Expositora : Susana Gonzales
Lugar : Ministerio de Energía y Minas

Enseñanza de la Ciencia para Niños
Fecha : 24.06.2006
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Auditorio del Colegio Antonio Raimondi

Situación y Perspectiva de la Energía Nuclear en el Perú
Fecha : 21.07.2006
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Universidad Nacional del Santa (Ancash)

Ciencia y Tecnología para la Competitividad
Fecha : 26.07.2006
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Auditorio de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería

Aplicaciones de la Energía Nuclear
Fecha : 04.08.2006
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Auditorio Principal de la Universidad Nacional de Educación La Cantuta

Los Residuos Radiactivos, Situación y Perspectivas en el Perú
Fecha : 9.08.2006
Expositor : Genaro Rodríguez
Lugar : Instituto de Capacitacion Profesional

La Diáspora Científica de Peruanos y su Contribución al Desarrollo del País
Fecha : 28.08.2006
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Pontificia Universidad Católica del Perú

Ciencia y Competitividad Nacional
Fecha : 05.10.2006
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Universidad Nacional de Trujillo

I Feria Científica, Tecnológica y Empresarial - UNI 2006. Lima, Perú, 9-11 noviembre 2006.
Expositores : Carlos Sebastián, Gerardo Maghella, José Maguiña

Ciencia y Tecnología en el Perú: Retos y Posibilidades
Fecha : 11.03.2006
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Auditorio de la Universidad César Vallejo

Universidad, Investigación y Desarrollo
Fecha : 13.05.2006
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Universidad Inca Garcilaso de la Vega

Investigación, Certificación, Calidad, Logística.
III Cumbre de la Producción 2006: Asociatividad e Innovación
Fecha : 05.07.2006
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Sociedad Nacional de Industrias

Ciencia, Tecnología e Innovación en el Desarrollo Nacional

Fecha : 14.12.2006
Expositor : Modesto Montoya
Lugar : Auditorio del Instituto Nacional de Salud

H. Becarios

Julio Santiago
Programa de Capacitación en el Centro de Datación por Radiocarbono de la Universidad Claude Bernadrd
Sede : Lyon, Francia
Fecha : 09.01.2006 - 09.04.2006

Jorge Condori
Visita Científica Proyecto PER /2/015
Sede : Viena, Austria
Fecha : 16-27.01.2006

Edith López
Programa de Capacitacion en el Campo de Técnicas de Medición y Cálculo de Dosis
Sede : Buenos Aires, Argentina
Fecha : 1.03.2006 - 1.04.2006

Mario Mallaupoma
Reunión Final de Coordinadores del Proyecto ARCAL RLA/9/042 Armonización Regulatoria y Desarrollo del Programa Gestión de Calidad para el Transporte Seguro de Materiales Radiactivos
Sede : México DF, México
Fecha : 13-17.03.2006

Juan Agapito Panta
Capacitación en el Dpto. de Apoyo, Producción y Salud Animal de la Univ. Estadual Paulista UNSP (PER/5/027)
Sede : Sao Paulo, Brasil
Fecha : 15.03.2006 – 14.05.2006

Rosa Herrera V. (UPCH)
Taller Regional para la Elaboración de un Plan de Control de la Fasciolasis en la Región de América Latina con Componentes Nacionales
Sede : Mendoza, Argentina
Fecha : 27.02.2006 – 03.03.2006

Modesto Montoya
Reunión Panamericana Referida al Fortalecimiento de la Implementación de Instrumentos Internacionales en las Américas para el Aumento de la Seguridad Radiológica y Nuclear
Sede : Quito, Ecuador
Fecha : 03-04.04.2006

José Osores
Taller Regional sobre Dosimetría Biológica y la Implementación de la Norma ISO 19238
Sede : Buenos Aires, Argentina
Fecha : 17-21.04.2006

Ignacio Benavent T. (Univ. de Piura)
Taller sobre Gestión Integrada de Acuíferos Costeros
Sede : La Habana, Cuba
Fecha : 24-28.04.2006

Conrado Seminario
Reunión de Formulación de un Proyecto sobre Gestión de Conocimiento en Radioquímica y Radiofarmacia
Sede : Viena, Austria
Fecha : 16-19.05.2006

Carlos Sebastián
Reunión sobre Elaboración del Proyecto RLA/2005/037 "Aplicación de la Tecnología Nuclear para Procesos Industriales"
Sede : Sao Paulo, Brasil
Fecha : 29.05-02.06.2006

Julio Santiago
Reunión para la Formulación del Proyecto Técnicas Nucleares para la Elaboración de Base de Datos para la Presentación de la Herencia Cultural
Sede : Viena, Austria
Fecha : 29.05-1.06.2006

César Vizcardo
Taller sobre la Elaboración de un Plan Andino para Preparativos y Respuesta a Emergencias por Productos Peligrosos y Materiales Radiactivos
Sede : Quito, Ecuador
Fecha : 6-8.06.2006

Blanca Torres
Taller Regional para el Mejoramiento de Laboratorios de Ambiente y Salud
Sede : Lima, Perú
Fecha : 12-16.06.2006

Patricia Bedregal.
Taller Regional para el Mejoramiento de Laboratorios de Ambiente y Salud
Sede : Lima, Perú
Fecha : 12-16.06.2006

Gisely Hijar Guerra (INS)
Taller sobre Radionuclidos y Técnicas Moleculares Aplicadas al Monitoreo de la Malaria en la Región Andina
Sede : Bogota, Colombia
Fecha : 26.06.2006 – 7.07.2006

Carlos Aquino
Curso Regional de Capacitación sobre Garantía de Calidad en el Diagnóstico por Imágenes
Sede . México DF., México
Fecha : 19-24.06.2006

Oscar Baltuano
Reunión de Coordinación del Proyecto Mejoramiento de Laboratorios de Instrumentación Nuclear
Sede : Buenos Aires, Argentina
Fecha : 3-7.07.2006

Alcides López
Estadía de Capacitación en Microscopía Electrónica en la Fundación Nacional de Ciencias de Chile

Sede : Santiago de Chile, Chile
Fecha : 9-23.07.2006

Rosanna Morales
Taller Regional de Capacitación sobre Usos clínicos de la Red de Telemedicina Nuclear
Sede : Santiago de Chile, Chile
Fecha : 24-28.07.2006

Gisely Hijar (INS)
Taller sobre Radionuclidos y Técnicas Moleculares Aplicadas al Monitoreo de la Malaria en la Región Andina
Sede : Bogotá, Colombia
Taller : 06.08.2006 (28 días)

Susana Gonzáles
Reunión Final de Coordinadores ARCAL RLA/9/049
Sede : México DF., México
Fecha : 28.08-1.09.2006

Gustavo Sarria (INEN)
Reunión Final de Coordinadores de los Proyectos ARCAL RLA/6/046 y RLA/6/049
Sede : Sao Paulo, Brasil
Fecha : 28.08-1.09.2006

César Picón (C. RAD. LIMA)
Reunión Final de Coordinadores de los Proyectos ARCAL RLA/6/046 y RLA/6/049
Sede : Sao Paulo, Brasil
Fecha : 28.08-1.09.2006

Omar Cáceres
Curso Regional en Gestión de la Calidad y Auditoria Aplicada a la Biología Molecular
Sede : Ciudad de Panamá, Panamá
Fecha : 28.08-1.09.2006

Eduardo Medina
I Congreso Panamericano IRPA
Sede : México DF., México
Fecha : 3-8.09.2006

Julio Santiago
Reunión de Coordinación del Programa Coordinado de Investigación sobre Aplicaciones de las Técnicas Analíticas Nucleares para Investigar la Autenticidad de Objetos de Arte
Sede : Viena, Austria
Fecha : 18-22.09.2006

Guido Arroyo
Taller sobre Exploración, Prospección y Explotación del Uranio
Sede : Mendoza, Argentina
Fecha : 02-06.10.2006

Patricia Bedregal
VII Simposio Latinoamericano de Química Analítica Ambiental y Sanitaria
Sede : Medellín, Colombia
Fecha : 4-10.10.2006

Elsa Pacheco
XI Congreso Latinoamericano de Auditoria Interna (CLAI)
Sede : Buenos Aires, Argentina
Fecha : 16-18.10.2006

Jaime Pajuelo (UNMSM)
Evento Escuelas de Nutrición del Fondo del Premio Nobel de la Paz OIEA
Sede : Ciudad Guatemala, Guatemala
Fecha : 16-20.10.2006

Eduardo Cunya
Capacitación sobre Implementación de un Sistema de Espectrometría Laser para el Análisis de Materiales Arqueológicos y Obras de Arte
Sede : Zaragoza, España
Fecha : 16.10 - 16.12.2006

Milagros Quintana
Capacitación para Evaluar el Impacto Ambiental de las Minas Abandonadas Usando Técnicas Nucleares y Físico Químicas
Sede : Gales, Gran Bretaña
Fecha : 23.10 - 22.12.2006

Martha Ly (CI. Golder Associates Perú S.A.)
Visita Científica al Laboratorio de Microbiología Molecular de la Universidad de Bangor
Sede : Gales, Gran Bretaña
Fecha : 23.10 – 03.11.2006

Luz Gómez (UNALM)
Taller sobre Gerencia de Proyectos Basada en Resultados para el Ciclo de Cooperación Técnica 2007-2008
Sede : La Habana, Cuba
Fecha : 13-17.11.2006

Armando Hung (UPCH)
Taller sobre Gerencia de Proyectos Basada en Resultados para el Ciclo de Cooperación Técnica 2007- 2008
Sede : La Habana, Cuba
Fecha : 13-17.11.2006

Ignacio Benavent (Univ. de Piura)
Taller sobre Gerencia de Proyectos Basada en Resultados para el Ciclo de Cooperación Técnica 2007- 2008
Sede : La Habana, Cuba
Fecha : 13-17.11.2006

Pablo Arias
Curso Regional de Capacitación en Automatización de Sistemas de Adquisición de Datos y la Aplicación de Interfases
Sede : La Habana, Cuba
Fecha : 20.11 – 8.12.2006

Oscar Baltuano
Curso Regional de Capacitación en Automatización de Sistemas de Adquisición de Datos y la Aplicación de Interfases
Sede : La Habana, Cuba
Fecha : 20.11 – 8.12.2006

Juan Rodríguez
Taller de Distribución de Arsénico en Iberoamérica y Participación en Actividades de

Investigación en el Laboratorio del Dpto. de Química Inorgánica, Analítica y Química-Física de la Univ. de Buenos Aires
Sede : Buenos Aires, Argentina
Fecha : 27.11 - 22.12.2006

Eleazar Aliaga
Desarrollo de Radiofármacos Terapéuticos Basados en Lutecio-177
Sede : Viena, Austria
Fecha : 4-8.12.2006

Edgar Condori (INS)
Curso Regional de Capacitación sobre Buenas Prácticas de Laboratorio Aplicadas a Laboratorios de Biología Molecular
Sede : Lima, Perú
Fecha : 4-15.12.2006

María Minaya (INS)
Curso Regional de Capacitación sobre Buenas Prácticas de Laboratorio Aplicadas a Laboratorios de Biología Molecular
Sede : Lima, Perú
Fecha : 4-15.12.2006

Rafael Tapia (INS)
Curso Regional de Capacitación sobre Buenas Prácticas de Laboratorio Aplicadas a Laboratorios de Biología Molecular
Sede : Lima, Perú
Fecha : 4-15.12.2006

Soledad Romero (INS)
Curso Regional de Capacitación sobre Buenas Prácticas de Laboratorio Aplicadas a Laboratorios de Biología Molecular
Sede : Lima, Perú
Fecha : 4-15.12.2006

Paquita Garcia (INS)
Curso Regional de Capacitación sobre Buenas Prácticas de Laboratorio Aplicadas a Laboratorios de Biología Molecular
Sede : Lima, Perú
Fecha : 4-15.12.2006

Anita Robles
Curso Regional de Capacitación sobre Buenas Prácticas de Laboratorio Aplicadas a Laboratorios de Biología Molecular
Sede : Lima, Perú
Fecha : 4-15.12.2006

Roberto Koga
Curso Regional de Capacitación sobre Buenas Prácticas de Laboratorio Aplicadas a Laboratorios de Biología Molecular
Sede : Lima, Perú
Fecha : 4-15.12.2006

Miguel Ticllacuri.
Reunión de Expertos Superiores de América Latina: Intercambio de Experiencias de la Aplicación del Código de Conducta sobre la Seguridad Tecnológica y Física de las Fuentes Radiactivas y Armonización de los Procedimientos de Importación y Exportación de Fuentes Radiactivas
Sede : México DF., México
Fecha : 13-15.12.2006

I. Proyectos de Investigación con Financiamiento Nacional e Internacional (Concursados)

Desarrollo y evaluación de un sistema portatil para la desinfección agua en zonas rurales
Fuente : CONCYTEC
Coordinador : Juan Rodríguez
Presupuesto : S/. 140 000

Leishmanicidal effects of Croton Lechleri extract desorbed from a biopolymer
Fuente : TWAS (Third World Academic of Science)
Coordinador : Julio Santiago
Presupuesto : US $ 7 000

Análisis de la biodiversidad genética del algodón peruano *(Gossypium sp)* usando marcadores moleculares
Fuente : CONCYTEC
Coordinador : Ysabel Montoya
Presupuesto : S/ 35 000

Descripción de la estructura cromosómica de los camélidos sudamericanos
Fuente : CONCYTEC
Coordinador : Marco Espinoza.
Presupuesto : S/. 35 000

Diseño y construcción de un sistema automatizado de caracterización del espesor de la fibra de alpaca
Fuente : CONCYTEC
Coordinador : Juan Rodríguez
Presupuesto : S/. 35 000

Diseño y construcción de un envase por rotomoldeado para la desinfección solar de agua
Fuente : CONCYTEC
Coordinador : Alcides López
Presupuesto : S/. 35 000

J. Proyectos Financiados por el Organismo Internacional de Energía Atómica mediante el Acuerdo Regional para la Cooperación en América Latina (ARCAL): Nacionales y Regionales

J.1 Proyectos Nacionales para el Bienio 2005-2006

PER/0/021 **Desarrollo de Recursos Humanos y Apoyo a la Tecnología Nuclear**
Coordinador : Modesto Montoya

PER/1/013 **Mejoramiento de un Laboratorio**

de Patrones Dosimétricos Secundarios
Coordinador : Tony Benavente

PER/1/014 **Uso de Técnica de Análisis Neutrónico Prompt Gamma para Estimación de Grados de Cobre**
Coordinador : Walter Estrada

PER/2/015 **Tecnología de Radiotrazadores Aplicada a la Conservación del Medio Ambiente en el Sector Minero Metalúrgico**
Coordinador : Jorge Condori

PER/4/022 **Automatización y Control de Calidad de la Producción de Radioisótopos**
Coordinador : Manuel Castro

PER/5/027 **Uso de Técnicas Nucleares para Mejorar Métodos Productivos y Reproductivos en Alpacas**
Coordinador : José Espinoza
Monto : US$ 300 000

PER/5/028 **Uso de Técnicas Nucleares para Mejorar la Producción de Algodón**
Coordinador : Ysabel Montoya
Monto : US $ 300 000

PER/8/011 **Técnicas Nucleares en Minería e Industria**
Coordinador : Carlos Sebastián

PER/8/013 **Aplicación de Técnicas Nucleares para el Análisis, Conservación y Datación de Materiales Arqueológicos**
Coordinador : Walter Estrada

PER/8/014 **Bioremediación de Minas Abandonadas**
Coordinador : Marco Espinoza
Monto : US$ 100 000

J.2 Proyectos ARCAL para el Bienio 2005 -2006

RLA/2/010 **LII Preparación, Control de Calidad y Validación de Radiofármacos Basados en Anticuerpos Monoclonales (Proyecto Modelo)**
Coordinador : Anita Robles

RLA/2/011 **LXXVI Sostenibilidad de Sistemas de Calidad en Laboratorios que usan Técnicas Analíticas Nucleares Complementarias**
Coordinador : Blanca Torres

RLA/4/017 **LIII Control de Calidad en la Reparación y Mantenimiento de la Instrumentación Utilizada en Medicina Nuclear**
Coordinador : Edgar Valdivia

RLA/4/018 **Gestión del Combustible Gastado de Reactores de Investigación**
Coordinador : Ivan Llamas

RLA/4/019 **LXXXI Mejoramiento de Laboratorios de Instrumentación Nuclear**
Coordinador : Oscar Baltuano

RLA/0/020 **Fortalecimiento de la Infraestructura Institucional del Sector Nuclear Mediante la Planificacion Estratégica**
Coordinador : Alberto Montano

RLA/6/041 **Maestría en Física Médica**
Coordinador : Modesto Montoya

RLA/6/042 **LIV Diagnóstico Precoz de la Infección por Helicobacter pylori Mediante la Utilización de Técnicas Nucleares**
Coordinador : Germán Mendoza

RLA/6/043 **LV Aseguramiento y Control de Calidad en Estudios de Mamografía (LV)**
Coordinador : Luis Difilippi

RLA/6/044 **LVI Aplicaciones de la Biología Molecular al Diagnóstico de Enfermedades Infecciosas**
Coordinador : Silvia Vásquez

RLA/6/046 **LVIII Mejoramiento de la Calidad en Radioterapia (Proyecto Modelo)**
Coordinador : César Picón

RLA/6/048 **LXXIII Desarrollo de una Red Regional de Telemedicina**
Coordinador : María Velásquez

RLA/6/049 **LXXIV Mejoramiento del Tratamiento Radiante de Cáncer de Cuello Uterino**
Coordinador : Gustavo Sarria

RLA/6/050 **Implementación de una Red de Control y Aseguramiento de la Calidad para Diagnóstico Molecular de Enfermedades Producidas por Insectos**
Coordinador : César Naquira

RLA/6/054 **LIV Diagnóstico Precoz de la Infección por Helicobater pilory a través del Uso de Técnicas Nucleares**
Coordinador : Germán Mendoza

RLA/6/055 **Uso de Técnicas Moleculares y Radioisotópicas para Fortalecer los Programas de Evaluación y Control de la Malaria**
Coordinador : Yeni Herrera

RLA/7/010 **LX Aplicaciones de Biomonitores y Técnicas Nucleares Relacionadas Aplicadas a Estudios de Contaminación Atmosférica**
Coordinador : Elena Hurtado

RLA/8/028 **LXII Transferencia de Tecnología de Trazadores y Sistemas de Control Nucleónico a Sectores Industriales de Interés Económico**
Coordinador : Carlos Sebastián

RLA/8/030 **XLIII Harmonización y Optimización de Procedimientos de la Gestión y Procedimientos Operacionales en las Plantas de Irradiación Industriales**
Coordinador : Carlos del Valle

RLA/8/031 **Gestión Sostenible de Aguas**

Subterráneas
Coordinador : Jacinto Valencia

RLA/8/039 **Manejo Sostenible del Acuífero Binacional Zarumilla**
Coordinador : Jaime Otiniano

RLA/9/042 **LXV Harmonización Regulatoria y Desarrollo de Programas de Gestión de Calidad para el Transporte Seguro de Materiales Radiactivos**
Coordinador : Mario Mallaupoma

RLA/9/045 **LXVII Fortalecimiento y Armonización de las Capacidades Nacionales para dar Respuesta a Emergencias Radiológicas**
Coordinador : Renán Ramírez

RLA/9/048 **LXXV Determinación de Niveles Orientativos para Radiología Convencional e Intervencionista**
Coordinador : Tony Benavente

RLA/9/049 **LXXVIII Harmonización de Procedimientos de Dosimetría Interna**
Coordinador : Susana Gonzáles

K. Misiones y Visitas de Expertos

Tomas Kirchaussen (USA)
Uso de técnicas moleculares
Fecha : 2-6.01.2006

Mathias Brust (USA)
Producción de nanopartículas
Fecha : 2-6.01.2006

Frederick Chandenzon (USA)
Producción de nanopartículas
Fecha : 2-6/01/2006

Bernardo Dantes (Brasil)
Armonización de procedimientos de dosimetría interna
Fecha : 12-18.02.2006

Kyle Wright (USA)
Mejora de los sistemas de protección física de las instalaciones que contienen fuentes radiactivas relevantes
Fecha : 7-9.06.2006

Jeremy Jamison (USA)
Mejora de los sistemas de protección física de las instalaciones que contienen fuentes radiactivas relevantes
Fecha : 7-9.06.2006

Julián Blanco Gálvez (España)
Uso de técnicas nucleares para lo obtención de agua
Fecha : 17-21.07.2006

Edmundo Garcia Agudo (España)
Seminario Nacional sobre Agua
Fecha : 19-23.06.2006

Manuela Miranda (Brasil)

Uso de mutaciones inducidas
Fecha : 31-07 - 2-08.2006
Michael Strosinsky (USA)
Mejoramiento de los sistemas de protección física del IPEN
Fecha : 23-25.08.2006

Carolina Grau (España)
Transferencia tecnología en el campo nuclear
Fecha : 07-11.08.2006

Enrique Medellín (México)
Transferencia de tecnología en el campo nuclear
Fecha : 7-11.08.2006

José Luis Solleiro (México)
Transferencia de tecnología en el campo nuclear
Fecha : 7-11.08.2006

Juan Antonio Casas (OIEA)
Fortalecimiento de las relaciones de cooperacion entre el Perú y el OIEA
Fecha : 7-11.08.2006

Jaime Prilusky (Israel)
Aplicaciones de bioinformática en genómica
Fecha : 7-11.08.2006

Jaime Fernandez Baca (USA)
Evaluación del potencial del reactor RP-10
Fecha : 9-13.10.2006

William Yelon (USA)
Evaluación del potencial del reactor RP-10
Fecha : 9-13.10.2006

Ivonne Loco (OIEA)
Mutaciones genéticas en algodón
Fecha : 4-7.12.2006

Índice de Autores

A

Acevedo M. 107
Aguirre A. 245,253,259,262,265
Agurto G. 205
Anzano J. 39
Arrieta R. 144,157,211

B

Baltuano O. 10,57
Bauer J. 214
Bautista G. 10
Bedregal P. 3,20,50,54
Benites M. 192,205,211
Bonilla B. 39
Bravo C. 89
Bustamante A. 32

C

Caballero J. 205
Cabrera J. 101,223
Canaza D. 144
Cano R. 201
Castro E. 177,235,269
Castro J. 157
Castro M. 192,211
Cavero L. 162,192
Chareyron R. 111
Condori J. 167
Cruz W. 245,253,259,262,265
Cunya E. 39

D

Delgado M. 32

E

Espinoza J. 214
Espinoza M. 214
Estrada W. 63

F

Félix J. 144,259
Figuereido O. 111
Franco E. 201

G

Gago J. 10,107
Gallardo A. 125
Galli C. 117
García A. 201
Giol R. 144
Gómez M. 63
Gonzáles S. 248
Gutiérrez P. 201

H

Herrera J. 211
Huatay L. 192,253

J

Jara R. 248
Jiménez A. 84

K

Koga R. 205

L

Laceras R. 39
Larsson A. 71
León K. 223,229
Linares M. 177,181,184,188
López A. 24,77,89,107
López E. 248
Luya O. 94
Ly M. 214

M

Maghella G. 171
Maguiña J. 167,171,174
Mallaupoma M. 245,253,257,259, 262,265,275
Mamani E. 167,171,174
Martínez J. 248
Martínez R. 162
Medina M. 162
Mendoza P. 3,20,50,54
Miranda J. 162,192,211
Montoya E. 32
Montoya M. 42
Montoya Y. 214
Morales R. 201
Morote M. 205

Munive M. 6,10,14,57

N
Niklasson G. 71
Ninán O. 111,117

O
Olivera P. 32
Osores J. 248
Otero M. 192,205
Ovalle E. 144

P
Paez J. 253,265
Paredes C. 101
Petzoldt I. 205
Portilla A. 192,211

Q
Quintana M. 214

R
Ramos F. 144
Revilla A. 6,14,57,192
Robles A. 177,205,235
Rodríguez G. 245,259,262
Rodríguez J. 63,77,107
Rojas Ch. 44
Rojas E. 181
Rojas J. 42,44,89,94
Rojas R. 174,184

S
Salazar A. 144
Salvatierra G. 201
Santiago J. 24,101,107,111,117, 223,229
Sebastián C. 171,174
Solís J. 6,14,63,71,84

T
Tirado V. 77
Torres B. 3,20,50,54

U
Ubillús M. 3,20,50,54
Urcia A. 144
Urday E. 101
Uribe F. 253

V
Valdivia E. 253
Valencia J. 167
Vargas J. 181,184,188
Vela M. 144
Veramendi E. 144
Vilca J. 253
Vivanco M. 181,184,188

Z
Zapata L. 144
Zuñiga A. 129,139,149

Informe Científico Tecnológico 2006 por Antonio Prado, Anita Robles, José Solís, José Osores, Eds. se distribuye bajo una Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivar 4.0 Internacional.