

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

EFECTO DE LA  
CONCENTRACION DEL  
ACIDO FORMICO SOBRE  
EL DOSIMETRO DE FRICKE

TESIS DOCTORAL  
PRESENTADA POR

ROBERTO JAIME CACERES

COMO ACTO PREVIO DE SU  
INVESTIDURA ACADEMICA PARA OBTENER EL TITULO DE  
DOCTOR EN QUIMICA INDUSTRIAL

SAN SALVADOR, EL SALVADOR, CENTRO AMERICA

Octubre 1965.

62/1.58  
C1180  
1965  
R.C.C.O.O.  
y-1

068500

UES BIBLIOTECA CENTRAL



INVENTARIO: 10123114

U N I V E R S I D A D   D E   E L   S A L V A D O R .

R E C T O R :

Dr. Fabio Castillo Figueroa

S E C R E T A R I O   G E N E R A L :

Dr. Mario Flores Macall

F A C U L T A D   D E   C I E N C I A S   Q U I M I C A S

D E C A N O :

Dr. Víctor Alejandro Berdugo

S E C R E T A R I A :

Dra. Leticia Calles de Romero H.

---

---

JURADOS EXAMINADORES:

PRIMER EXAMEN GENERAL PRIVADO DE DOCTORAMIENTO

Lic. Oscar O. Cuéllar

Dr. Carlos Elorriaga Recalde

Dr. Mario A. Santos

SEGUNDO EXAMEN GENERAL PRIVADO DE DOCTORAMIENTO

Ing. Roberto Abrego

Ing. Pedro Salvador Mendoza

Ing. Enrique Sol Meza

T E S I S

Dr. Mario A. Santos

Dr. Royston H. Filby

Dr. Julio César Ruiz

D E D I C A T O R I A

A la memoria de mi querido e inolvidable hermano :

Br. Carlos Ernesto Cáceres

A mi Abuela:

Doña Olivia Cáceres v. de Salguero

Con todo amor y agradecimiento

A mis hijos:

Joaquin Roberto,

Mauricio Antonio y

Erwin Ernesto

Con paternal cariño.

I N D I C E

	PAG.
RESUMEN . . . . .	1
AGRADECIMIENTO. . . . .	2
INTRODUCCION. . . . .	3
NATURALEZA DE LOS DOSIMETROS QUIMICOS . . .	5
DOSIMETRO DE FRICKE: DEFINICIONES . . . . .	13
MATERIALES Y METODOS. . . . .	18
DATOS EXPERIMENTALES. . . . .	22
CALCULOS. . . . .	24
DISCUSION DE LOS RESULTADOS . . . . .	29
GRAFICAS. . . . .	32, 33 y 34
SUMARIO . . . . .	35
BIBLIOGRAFIA. . . . .	36

- R E S U M E N -

El presente trabajo de Tesis tiene por objeto investigar el efecto de la concentración del ácido fórmico sobre el Dosímetro de Fricke, utilizando para ello Rayos Gamma procedentes de una fuente de cobalto - 60.-

En la parte experimental se utilizó el Dosímetro de Fricke preparado con  $H_2SO_4$  0.8N,  $FeSO_4$   $10^{-3}M$  y  $NaCl$   $10^{-3}M$  impurificado con ácido fórmico a distintas concentraciones.-

Las soluciones así preparadas se colocaron en celdas especiales y se sometieron a la radiación por períodos de tiempo convenientes.- Inmediatamente después de irradiar las celdas se determinó la densidad óptica de las distintas soluciones por medio de un espectrofotómetro en la región del ultravioleta.-

A partir de las medidas de densidad óptica se encontró el valor de G a cada concentración de ácido fórmico y se estableció una relación entre ambas cantidades por medio de una ecuación que explica la desviación del valor de G, del aceptado como standard.-

La ecuación en mención es:

$$\text{Log } G = 3.05 \times 10^{-2} \log [\underline{HCOOH}] + \log 22.8$$

Tomando en cuenta la escasa divulgación en nuestro medio de datos sobre Dosimetría se incluye una reseña histórica del desarrollo de la Química de Radiación, así como información acerca de los dosímetros más usados.-

A G R A D E C I M I E N T O

Quiero expresar mis agradecimientos a los organizadores de la Exposición " ATOMOS EN ACCION " quienes me brindaron la oportunidad de desarrollar este trabajo en sus instalaciones.- Agradezco tambien al Doctor Mario Antonio Santos por sus sugerencias al respecto.-

De manera especial va mi agradecimiento a los Doctores Royston H. Filby y Fausto Muñoz Ribadeneira por su valiosa cooperación.-

## I N T R O D U C C I O N

Puede decirse que el estudio de los efectos de la-- Radiación en agua y soluciones acuosas tuvo su origen cuando se descubrió que las sales de radio provocaban descomposición en el agua.-

En los albores de la Química de Radiación, no se medía cuantitativamente la acción de partículas alfa, rayos-beta y gamma, pues los investigadores se concretaban a observar resultados cualitativos.-

Con el descubrimiento de los rayos X se hizo un notable avance si bien tuvo que esperarse un cuarto de siglo para utilizar el tubo de rayos X en Química.-

Como es bien sabido, en sus comienzos, la aplicación de rayos X ocasionó muchos accidentes debido en parte a que no se contaba con un método adecuado para medir las dosis a que se exponían las personas que recibían tratamientos a base de rayos X, ó simplemente trabajaban con ellos.

Alrededor de 1925, Fricke y sus colaboradores estudiando la influencia de la radiación sobre las proteínas, demostraron que éstas eran destruidas al irradiarlas en solución acuosa.- Estudiando la hemoglobina, una proteína de peso molecular 68000 y con 4 iones ferrosos en su molécula, descubrieron que por irradiación, esta proteína era transformada a meta-hemoglobina, la cual tiene iones férricos; la acción altamente selectiva de la radiación por los iones de hierro sugirió la idea de emplear el sistema  $FeSO_4$



como un dosímetro químico.- Aunque éste dosímetro fue desarrollado en 1930, su creciente uso en Química de Radiación pone en evidencia su utilidad.-

Para expresar cuantitativamente las dosis, se empleó durante casi 50 años el valor de  $\frac{N}{M}$  que representa el número de moléculas que reaccionan por cada par de iones, y luego por un cuarto de siglo se empleó el Roentgen.- Actualmente se utiliza el valor de G que se define como el número de moléculas ó iones que reaccionan por cada 100 voltios electrónicos de energía absorbida.-

En 1953 se estableció para G el valor de 15.6 para los rayos gamma del  $Co^{60}$ .-

Debido a variaciones en las facilidades de irradiación, se utilizan diferentes clases de dosímetros entre los que puede citarse: dosímetros químicos, dosímetros de vidrio, cámaras de ionización, dosímetros de estado sólido, etc.-

Generalmente el tipo de radiación varía desde radiación electro magnética hasta fragmentos de fisión cargados, y con energías que varían de centésimas de "voltio electrónico " a millones de " voltios electrónicos ".- En la consideración de sistemas puramente biológicos el rango de energía es menos amplio pero de todas maneras puede entenderse cuan grande es la necesidad del desarrollo de la dosimetría en las Ciencias Nucleares.-

- NATURALEZA DE LOS DOSÍMETROS QUÍMICOS -

Un dosímetro químico es un sistema en el cual es posible relacionar los cambios químicos que ocurren en el sistema con la energía absorbida de la radiación.-

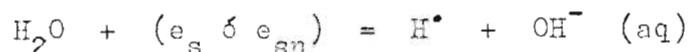
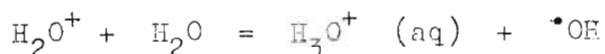
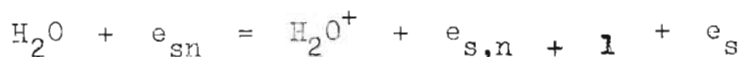
Un dosímetro químico debe reunir las siguientes características (1) .-

- 1) Que sea un sistema químico estable
- 2) Que los cambios químicos inducidos por la radiación sean insensitivos a cambios moderados en las condiciones del ambiente.-
- 3) Que sea insensitivo a pequeños cambios en composición química.-
- 4) Que sea útil en un amplio rango de radiación.-
- 5) Que sea fácil de preparar.-
- 6) Que los cambios de radiación inducidos sean fáciles de determinar.-

Con el objeto de medir la dosis recibida por una muestra expuesta a la radiación, el dosímetro se coloca junto con la muestra; para obtener resultados reproducibles es conveniente que el dosímetro y la muestra tengan el mismo o -- aproximadamente el mismo poder de detención para la radiación que se usa. Además, se aconseja que el dosímetro y la muestra sean de una geometría parecida para eliminar, en cuanto sea posible, los efectos geométricos (2).-

Aunque hay diferentes tipos de dosímetros, los más difundidos consisten de soluciones acuosas diluídas que contienen iones que pueden ser oxidados o reducidos.-





donde:

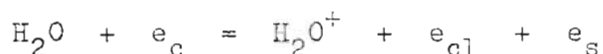
$e_c$  = electrón de retroceso

$e_{cn}$  = electrón de retroceso despues de la enésima ionización.

$e_s$  = electrón secundario

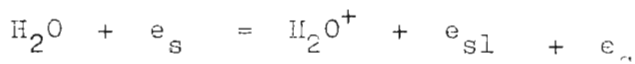
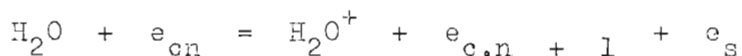
$e_{sn}$  = electrón secundario despues de la enésima ionización.-

La reacción:



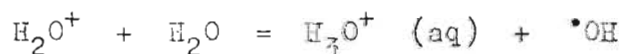
representa el proceso primario de ionización el cual, como muestra la reacción, es iniciado por un electrón de retroceso ( $e_c$ ).-

Los electrones secundarios ( $e_s$ ) y el electrón degradado ( $e_{cl}$ ) continuan el proceso de ionización representado por las ecuaciones:



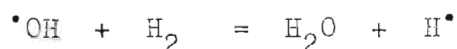
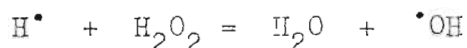
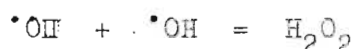
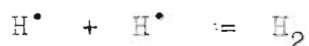
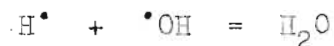
Estos procesos de ionización requieren alrededor de  $10^{-16}$  a  $10^{-18}$  segundos, dependiendo este tiempo de la velocidad de las partículas ionizantes.-

La reacción:



requiere alrededor de  $10^{-11}$  segundos.-

Además de las reacciones anteriores pueden ocurrir las siguientes reacciones de recombinación:



Además el peróxido de hidrógeno puede transformarse en agua e hidrógeno.-

De lo expuesto anteriormente se desprende que la formación de hidrógeno y oxígeno, podría servir como medida de la radiación o sea como un dosímetro (1) .-

Como se dijo con anterioridad si hay un soluto disuelto, existe la posibilidad de que el soluto reaccione con los radicales libres formados por la radiólisis pudiéndose utilizar tal transformación para la medida de dosis.-

#### Tipos de Dosímetros.-

En las siguientes tablas se da detalles y datos acerca de los dosímetros químicos más difundidos:

TABLA 1 = SUMARIO DE LOS DOSIMETROS QUÍMICOS

<u>S I S T E M A</u>	<u>RANGO DE DOSIS APLICABLE</u> Ergs g <sup>-1</sup> .	<u>EFEECTO DE LA</u> <u>RADIACION.-</u>	<u>C O M E N T A R I O S</u>
Fe <sup>+2</sup> - Fe <sup>+3</sup> (Ferroso-Férrico)	10 <sup>5</sup> - 4 x 10 <sup>6</sup>	Fe <sup>+2</sup> → Fe <sup>+3</sup>	Generalmente se considera como Standard. Limitado por la desaparición del oxígeno. no.- (3)
Fe <sup>+2</sup> - Cu <sup>+2</sup> (Ferroso-Cúprico)	10 <sup>6</sup> - 10 <sup>8</sup>	Fe <sup>+2</sup> → Fe <sup>+3</sup>	Esencialmente el mismo que el anterior. Menor valor de G. Límite mayor por la desaparición del oxígeno.- (4)
Ce <sup>+4</sup> - Ce <sup>+3</sup> (Cérico-Ceroso)	10 <sup>7</sup> - 10 <sup>9</sup>	Ce <sup>+4</sup> → Ce <sup>+3</sup>	Bueno en su rango si la exposición a la luz es mínima.- (5)
Óxido Nítrico	10 <sup>9</sup> - 2 x 10 <sup>11</sup>	N <sub>2</sub> O O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	Util para dosis muy altas. Depende algo de la temperatura y de la velocidad de la dosis.- (6)
Colorante Hidrocarbónico halogenado.	10 <sup>5</sup> - 10 <sup>8</sup>	Formación del HCl y colorante indicador	Sensitivo a impurezas y a efectos superficiales.- (7)
Azul de Metileno	10 <sup>5</sup> - 6 x 10 <sup>6</sup>	Oxidación del Colorante.-	Reacción muy sensitiva al oxígeno disuelto y a las impurezas.- (8)
Colorante Celofán	10 <sup>7</sup> - 10 <sup>9</sup>	Cambio de Color.-	Reproducibilidad pobre.- Pérdida gradual de intensidad a temperaturas mayores de 60°C.- (9)
Películas de Colorante Cloruro polivinilo.	5 x 10 <sup>7</sup> - 10 <sup>9</sup>	Cambio de Color.-	Reproducibilidad pobre.- (10)
Poliacetil Metacrilato	10 <sup>8</sup> - 10 <sup>10</sup>	Formación de Color.-	Efectos de Decoloración.- (11)

<u>S I S T E M A</u>	<u>RANGO DE DOSIS APLICABLE en <math>\text{sr} \cdot \text{g}^{-1}</math></u>	<u>EFFECTO DE LA RADIACION.-</u>	<u>C O M E N T A R I O S</u>
Melanina	$10^4 - 10^8$	Formación de color.	Incremento en absorción de la luz a longitudes de onda pequeñas.- (11)
Polistireno	$10^8 - 2 \times 10^{10}$	Formación de color.	El color desaparece rápido.- (12)
Polistireno	$0 - 10^6$	Polimerización.	Muy sensitivo a impurezas.- (13)
Acrilonitrilo	$0 - 10^6$	Polimerización.	Muy sensitivo a impurezas.- (14)
Benceno	$10^5 - 2 \times 10^7$	Formación de Fenol.	Reacciones laterales que lo complican.- (15)
Antropodé Hftaleato	$3 \times 10^7 - 2 \times 10^{10}$	Degradación de luminiscencia.	Muy bueno para dosimetría de rutina.- (16)

TABLA 2 - VALOR DE G Y TIPO DE RADIACION MEDIBLE  
PARA ALGUNOS DOSIMETROS.- (17)

<u>S. I. S. T. E. M. A</u>	<u>DOSIMETROS QUIMICOS REACTIVOS QUE LO FORMAN.-</u>	<u>VALOR DE "G"</u>	<u>TIPO DE RADIA CION MEDIBLE.</u>	<u>A. N. A. L. I. S. I. S</u>
Fricke	Soln. FeSO <sub>4</sub> mm, NaClmm; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.8N <sup>4</sup>	15.6	B, X	Espectrofotometría a - 3020 A
Fricke + portador	Idem Fe 59	15.6	B, X	Extracción selectiva y Tiocianato.
Cu - FeSO <sub>4</sub>	Soln. FeSO <sub>4</sub> mm, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.8N; CuSO <sub>4</sub> 0.01M, H <sub>2</sub> O	0.66	X	Espectrofotometría a - 3020 A
Sulfato Cérico	Soln. 4mMCl (HSO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.8N, H <sub>2</sub> O tri- destilada.	2.5	B, X	Valoración con FeSO <sub>4</sub>
Acido Oxálico	c adecuada	4.9	X, n	Bencidina Cúprica Es - pectrofotometría a 2490 A o con KMnO <sub>4</sub>
Iódaro	IK (almidón)	No lineal	X, X	Fotocolorímetro.
KI - Portador	KI + I <sup>131</sup>	15.6	X, B, X	Separación de I <sub>2</sub> con - CS <sub>2</sub> .-
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + H <sub>2</sub> O	Soln. acuosa saturada de C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	---	X, B, X	Colorimétrico.
Azul de Metileno	1 g/lto. de colorante en agua tridestilada.	No lineal	X, X, B	Colorimétrico.



<u>S. I. S. T. E. M. A</u>	<u>DOSIMETROS QUIMICOS REACTIVOS QUE LO FOR MAN.</u>	<u>VALOR DE "G"</u>	<u>TIPO DE RADIA CION MEDIBLE-</u>	<u>A N A L I S I S</u>
Amarillo de Metil lo.	$5 \times 10^{-5}$ colorante en $\text{HCCl}_3$ ó $\text{CCl}_4$	8-21	X	Espectrofotometría 6150 ó 4400 Å.
Colorante-Cloro- fermo.	$\text{HCCl}_3$ + 0.2% resorci- nol ó bromocresol.	Variable	X, $\gamma$	Comparación.
Gel Ioduro de Al- midón.	KI - Almidón 1% $\text{H}_2\text{O}$	Variable	X, $\gamma$	Gel, Colorimétrica- mente.
Gel Tricloro Etil- eno.	+ Bromocresol + 1% $\text{H}_2\text{O}$ Tricloroetileno.	135	X	Espectrofotométrica- mente.
Colorantes Celofán	Du Pont 300 US Celofán	—	B, $\gamma$	Espectrofotometría 6550 Å.

NOTA:

Aunque en realidad hay más de 40 métodos de dosimetría química, solamente 6 u 8 han sido los-  
más empleados, utilizándose los demás en situaciones especiales.-- (18)

Dosímetro de Fricke.-

Antes de entrar en detalles acerca del Dosímetro de Fricke es preciso dar algunas definiciones y poner la dosimetría en un plano cuantitativo.-

Cuando se habla de dosis debe entenderse la energía absorbida y no el flujo de energía que pasa por la muestra.-

La dosis absorbida puede expresarse en voltios electrónicos por litro, en Rad, en Rep y en Roentgen, habiendo una equivalencia entre ellos a través de la unidad de energía llamado ergio.-

El valor de  $G$  como se expuso anteriormente, representa el número de moléculas o iones que reaccionan por cada 100  $\text{ve}$  de energía absorbida:

$$G = \frac{\Delta n}{\Delta E} \times 100 \quad (1)$$

donde:  $\Delta n$  = número de moléculas o iones de determinada especie (ej.  $\text{Fe}^{++}$ ) que reaccionan por unidad de volumen.

$\Delta E$  = cantidad de energía en  $\text{ve}$  absorbida por unidad de volumen.

$\Delta n$  se obtiene por algún método químico adecuado y  $\Delta E$  por algún método físico (calorimétrico, ionización).- Con éstos datos, el valor de  $G$  puede calcularse a partir de la ecuación - (1).

Al conocerse el valor de  $G$ , la dosis en electrones está dada por:

$$\Delta E = \frac{\Delta n \times 100}{G} \quad (2)$$

La ecuación (2) es general y puede aplicarse a cualquier tipo de radiación, pero el valor de " $G$ " debe calcular

se para cada dosímetro en particular.-

La dosis expresada en voltios electrónicos o Rads actúa sobre el dosímetro de Fricke favoreciendo la transformación de  $Fe^{+2}$  a  $Fe^{+3}$ , que se determina por espectrofotometría.-

Por aplicación de las leyes de la fotoquímica se tiene que:

$$D. O. = \Delta C. K. d \quad (3)$$

donde:

D. O. = densidad óptica

K = coeficiente de extinción molar  $\frac{lto.}{mol}$

C = concentración de especies nuevas  $\frac{mol}{lto.}$

d = espesor de la celda, cm.

$$\Delta C = \frac{D. O.}{K. d} \quad (4)$$

Para los iones férricos el valor de K es  $2.227 \times 10^3$  a un máximo de absorción de 3020 Å y 25°C, así que:

$$\Delta C = \frac{D. O.}{2.227 \times 10^3} \quad (5) \text{ para celdas de 1cm. de espesor.}$$

Ya que hay  $6.02 \times 10^{23}$   $\Delta C$  iones férricos formados por litro de solución, se puede expresar la energía en voltios electrónicos por litro como se indica en la siguiente ecuación:

$$Eve./lto. = \frac{6.02 \times 10^{23} \Delta C \times 100}{G} \quad (6)$$

$$Eve./lto. = \frac{6.02 \times 10^{23} \times 100 \times 100}{2.227 \times 10^3 \times G} \quad (7)$$

El valor de G para el dosímetro de Fricke utilizando rayos X

del  $\text{Co}^{60}$ , ha sido determinado calorimétricamente dando un valor de 15.6 (19).- Sustituyendo en la ecuación (7) :

$$\text{Eve/lto.} = \frac{6.02 \times 10^{23} \times \text{D.O.} \times 100}{2.227 \times 10^3 \times 15.6} \quad (8)$$

$$\text{Eve/lto.} = 1.733 \times 10^{21} \times \text{D.O.} \quad (8a.)$$

La dosis en Rads puede calcularse de la siguiente manera:

$$1 \text{ Rad} = 100 \text{ ergs/g}$$

$$1 \text{ ve} = 1.602 \times 10^{-12} \text{ ergs}$$

Densidad del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.8N a  $25^\circ\text{C} = 1.024 \text{ g/cm}^3$

$$1 \text{ Rad} = 100 \frac{\text{erg}}{\text{g}} \times \frac{1 \text{ ev-erg}^{-1}}{1.602 \times 10^{-12}} \times 1.024 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times 10^3 \frac{\text{cm}^3}{\text{lto.}}$$

$$1 \text{ Rad} = 6.39 \times 10^{16} \text{ ve/lto.} \quad (9)$$

De la ecuación (8a.) se sabe que:

$$E = 1.733 \times 10^{21} \times \text{D.O.} \text{ ve/lto.}$$

Combinando esta expresión con (9).

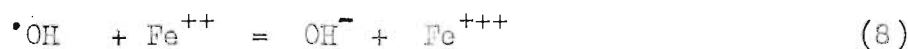
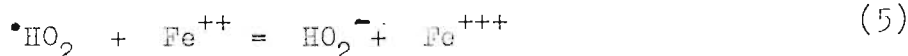
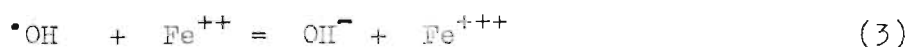
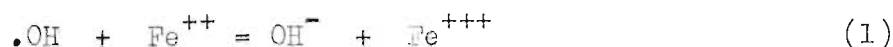
$$E = 1.733 \times 10^{21} \times \text{D.O.} \frac{\text{ve}}{\text{lto.}} \times \frac{1 \text{ rad}}{6.39 \times 10^{16} \text{ ve/lto.}}$$

$$E = 2.71 \times 10^4 \times \text{D.O.} \text{ rad} \quad (10)$$

Habiendo formulado la dosimetría de una manera cuantitativa, se describe ahora el dosímetro de Fricke. El dosímetro consiste de sulfato ferroso 0.001 M ( o sulfato ferroso amónico), ácido sulfúrico 0.8 N, y cloruro de sodio 0.001M saturado con aire.- El cloruro de sodio se agrega para contrarrestar los efectos de impurezas orgánicas.-

El sistema es independiente, dentro de amplios límites, de la concentración de iones ferrosos y oxígeno, de la velocidad de la dosis y de la temperatura.- (20)

Se cree que durante la irradiación ocurren las siguientes reacciones en la solución de sulfato ferroso:

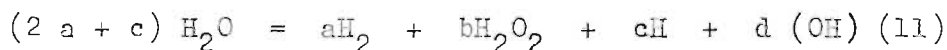


Nótese que cada átomo forma un radical hidro peróxido ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) y cada uno de éstos radicales oxida tres iones ferrosos: uno por la reacción (5) y dos por las reacciones (6), (7) y (8).-

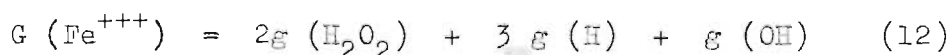
Suponiendo que la reacción:



es el resultado neto de la irradiación del agua pura y sabiendo que la ecuación general de radiólisis es (21):



en las que los coeficientes a, b y c, dependen del tipo de radiación, y son medidos por la adición de solutos capaces de reaccionar rápidamente con átomos de hidrógeno y radicales hidroxilo, se puede resumir el comportamiento del dosímetro de Fricke a partir de las ecuaciones 1-8 de la siguiente manera:



En esta ecuación  $g(H_2O_2)$ ,  $g(H)$  y  $g(OH)$  se refieren a la producción de las especies peróxido de hidrógeno, hidrógeno e hidroxilo, respectivamente, generadas por 100 ve de radiación absorbida.-

Para rayos  $\gamma$  de  $Co^{60}$  se tiene:

$$g(H) = 3.73$$

$$g(OH) = 2.85$$

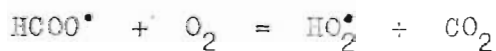
$$g(H_2O_2) = 0.78$$

La ecuación (12) se convierte así en:

$$\begin{aligned} G(Fe^{+++}) &= (2 \times 0.78) + (3 \times 3.73) + 2.85 \\ &= 1.56 + 11.19 + 2.85 = 15.6 \quad (13) \end{aligned}$$

#### Influencia del Acido Fórmico.-

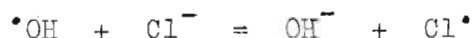
Como se expuso anteriormente la presencia de impurezas orgánicas puede dar lugar a resultados erróneos.- Una de las impurezas estudiadas es el ácido fórmico.- Se ha postulado en base a las siguientes reacciones, que un radical hidroxilo da origen a un grupo hidroperoxi:



El grupo  $HO_2^{\bullet}$ , como se mostró con anterioridad, reacciona para oxidar dos iones ferrosos produciendo otro radical hidroxilo, el cual reaccionaría nuevamente, causando una reacción en cadena.- El resultado neto sería un incremento en el valor de G.-

Precisamente para evitar tal situación Dewhurst propuso (22) el uso del ion cloruro, el cual también puede reaccionar con los radicales  $^{\bullet}OH$  compitiendo así con el ácido --

fórmico, mediante la siguiente reacción:



El efecto final sería la oxidación de solamente un radical ferroso:



### Materiales y Métodos.-

Para la ejecución del trabajo experimental se preparó las siguientes soluciones: :

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.8N

Fe SO<sub>4</sub> 0.001M

NaCl 0.001M

HCOOH en las siguientes concentraciones:

1.0336 x 10<sup>-2</sup>N,

1.1862 x 10<sup>-3</sup>N,

4.1189 x 10<sup>-4</sup>N y

3.6206 x 10<sup>-6</sup>N

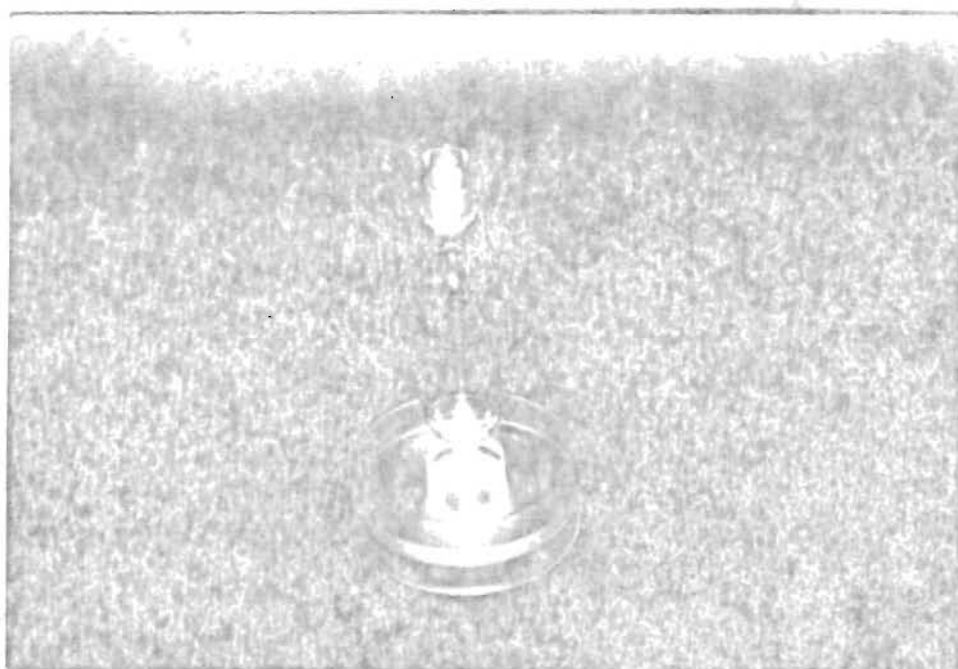
Todas las sustancias utilizadas fueron calidad reactivo y de la casa MERCK.- Se utilizó agua destilada como solvente.-

Como fuente de radiación se utilizó cobalto 60 depositado en el fondo de una piscina rodeada por agua.-

Para las medidas espectrofotométricas se utilizó un Espectrofotómetro Modelo Beckman D.U. equipado con celda de cuarzo especiales también marca Beckman, teniendo como fuente de luz una lámpara de vapor de mercurio directamente ajustada al espectrofotómetro.-

Método.-

La solución standard para el desímetro de Fricke se preparó de la manera convencional, haciendo una solución 0.8N en ácido sulfúrico,  $10^{-3}M$  en sulfato ferroso y  $10^{-3}M$  en cloruro de sodio.- La solución preparada se introdujo en celdas de vidrio Pyrex de aproximadamente  $10\text{ cm}^3$  de capacidad (fotografía #1) las cuales habían sido previamente lavadas y cuidadosamente secadas.-

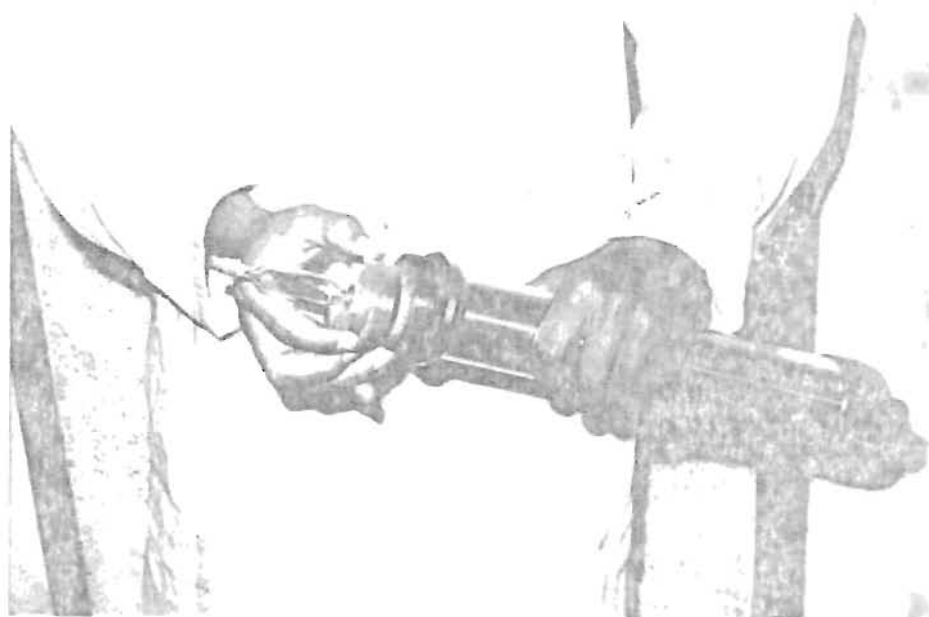


Fotografía 1  
Celdas para Irradiación.

Las celdas se colocaron en tubos metálicos especiales, que podían contener 3 celdas con sus soportes de bakelita, cada uno, de tal manera que la celda de interés ocupa la posición media del tubo metálico.-

La siguiente fotografía (fotografía #2) muestra la manera de introducir la celda con su soporte dentro del tubo:





Fotografía # 2

Manera de introducir las celdas dentro del tubo metálico.-

Después de introducir la celda, se cerró el tubo que la contenía por medio de una tapadera de resaca bien ajustada con el objeto de impedir que el agua de la piscina que albergaba la fuente radiactiva, penetrara al interior del tubo.- Dispuesto lo anterior se llevó el tubo a la piscina y por medio de un alambre metálico, flexible, se colocó en el fondo utilizando para ello el compartimiento número 3 de la piscina tal como lo muestra la siguiente fotografía en la que puede verse una muestra en el momento de descender hasta el fondo de la piscina para verificar una irradiación por un tiempo determinado.- Se utilizó el compartimiento número 3 por ser ésta la posición más recomendable para obtener una dosis apropiada de radiación.-



Fotografía # 3

Disposición de los compartimentos para los tubos.

El tiempo de exposición a los rayos  $\gamma$  de la fuente de  $\text{Co}^{60}$ , se midió con un cronómetro iniciándose la operación tan pronto - el tubo llegaba al fondo, tomándose intervalos de 1 minuto para cada una de las 12 irradiaciones.- Después de cada irradiación - la celda se sacó del tubo y su contenido fue analizado utilizando para ello un espectrofotómetro Beckman D.U. y celdas de cuarzo de 1 cm de espesor haciéndose las medidas en la región del ultravioleta (3200 A) con una abertura de 0.4 mm.-

Después de tomar datos para el standard se preparó soluciones de la misma naturaleza que el Fricke pero utilizando además-

diferentes concentraciones de ácido fórmico.-

Las soluciones preparadas fueron cuatro, y las concentraciones de ácido fórmico las siguientes:

- 1)  $1.0336 \times 10^{-2}$  N;
- 2)  $1.1862 \times 10^{-3}$  N;
- 3)  $4.1189 \times 10^{-4}$  N;
- 4)  $3.6206 \times 10^{-6}$  N;

Para la irradiación de éstas soluciones se procedió, en cada caso, como con el standard y lo mismo se hizo con el análisis espectrofotométrico.-

Datos Experimentales.- Estadística de la Curva de Calibración.-

Los datos recabados experimentalmente fueron los de densidad óptica.- Primero para el standard y luego para cada una de las cuatro soluciones (1, 2, 3 y 4) medidas bajo iguales condiciones de irradiación y tiempo.-

En la Tabla No. 3 se dan los valores obtenidos:

T A B L A      No. 3

Tiempo (min )	D. O. Standard	D. O. Soln. #1	D. O. Soln. #2	D. O. Soln. #3	D. O. Soln. # 4.-
1	0.076	0.046	0.123	0.102	0.153
2	0.150	0.244	0.192	0.199	0.182
3	0.212	0.334	0.276	0.259	0.273
4	0.280	0.418	0.341	0.404	0.337
5	0.364	0.449	0.403	0.410	0.417
6	0.456	0.514	0.509	0.497	0.489
7	0.507	0.665	0.578	0.552	0.538
8	0.571	0.709	0.713	0.591	0.633
9	0.676	0.770	0.762	0.659	0.658
10	0.741	0.863	0.769	0.789	0.779
11	0.800	0.950	0.860	0.817	0.821
12	0.840	0.940	0.868	0.901	0.940

Se empleó el método de los cuadrados mínimos (23) para encontrar una ecuación y correlacionar los datos experimentales con los obtenidos mediante esa ecuación.-

En la Tabla No. 4 se dan los valores encontrados, para la solución patrón:

T A B L A    Nº: 4

$[Fe^{+++}]$	D. O.	(D. O.) $[Fe^{+++}]$	$[Fe^{+++}]^2 \times 10^{-2}$
34.121	0.076	2.59	11.62
67.35	0.150	10.10	45.40
95.19	0.212	20.20	90.80
125.72	0.280	35.00	157.60
163.00	0.364	59.40	266.00
204.74	0.456	93.20	429.00
227.64	0.507	115.20	515.00
256.38	0.571	146.70	654.00
303.52	0.676	203.90	922.00
332.71	0.741	246.50	1100.00
359.20	0.800	287.36	1290.00
377.16	0.840	317.50	1425.00
2546.73	5.673	1537.65	6906.42

La ecuación encontrada después de aplicar los cuadrados mínimos fue:

$$D. O. = 2.238 \times 10^{-3} [Fe^{+++}] + 1.416 \times 10^{-3}$$

La correlación entre los datos encontrados y los calculados es muy buena, habiéndose graficado los valores experimentales sin ninguna corrección ( gráfica No. 1) .-

Cálculos.-

Para cada una de las soluciones empleadas se calculó la dosis en voltio electrónico/lto, voltio electrónico/lto./hora, Rad/hora y micro-moles de  $Fe^{+++}$  producidos por medio de las siguientes ecuaciones:

$$E = 1.733 \times 10^{21} \times D.O. \frac{ve}{litro}$$

$$E = \frac{1.733 \times 10^{21} \times D.O. \times 60}{tiempo (min)} \text{ ve/litro/hora}$$

$$E = \frac{2.71 \times 10^4 \times D.O. \times 60}{tiempo (min)} \text{ rad/hora}$$

$$\mu M Fe^{+++} = 449 \times D.O.$$

Para calcular el valor de G para cada solución, se procedió de la siguiente manera:

$$G_s = \frac{6.02 \times 10^{23} \times (D.O.) \text{ soln} \times 100}{E (\text{Fricke})}$$

$$G_s = \frac{6.02 \times 10^{23} \times (Fe^{+++}) \text{ soln} \times 449 \times 100}{E (\text{Fricke})}$$

$$\text{pero } E (\text{Fricke}) = \frac{6.02 \times 10^{23} \times 449 \times (Fe^{+++}) \text{ Fricke} \times 100}{15.6}$$

$$\text{asi que } G_s = \frac{6.02 \times 10^{23} \times (Fe^{+++}) \text{ soln} \times 449 \times 100 \times 15.6}{6.02 \times 10^{23} \times (Fe^{+++}) \text{ Fricke} \times 449 \times 100}$$

$$G_s = \frac{(Fe^{+++}) \text{ soln.}}{(Fe^{+++}) \text{ Fricke}} \times 15.6$$

Resultados.-

En las tablas Nos. 5, 6, 7 y 8 se dan los valores de E en sus diferentes unidades, así como los valores de  $(Fe^{+++})$  y  $G_s$ ; para éste último valor se determinó además un promedio correspondiente a cada solución, llamándose a este valor  $\overline{G_s}$ :

T A B L A    No. 5    SOLUCION No. 1

Tiempo (min)	D.O.	Rad $h^{-1} \times 10^{-4}$	Ev/l/hx $10^{-21}$	ev/lx $10^{-21}$	$\mu_{MFe}^{+++}$	$G_s$
1	0.046	7.47960	4.78305	0.079718	20.65	9.4413
2	0.244	19.83720	12.68550	0.422850	109.55	25.3746
3	0.334	18.10280	11.57640	0.578820	149.96	24.5550
4	0.418	16.99170	10.86590	0.724390	187.68	23.2883
5	0.449	14.60150	9.33732	0.778110	201.60	19.5260
6	0.514	13.92940	8.90761	0.890760	230.78	17.3301
7	0.665	15.44700	9.87797	1.152430	298.58	20.4524
8	0.709	14.41040	9.21517	1.228690	318.34	19.3700
9	0.770	13.91130	8.89600	1.334400	345.73	17.7694
10	0.863	14.03230	8.97342	1.495570	387.48	18.1680
11	0.950	14.04270	8.98007	1.646330	426.55	18.5250
12	0.940	12.73700	8.14510	1.629020	422.06	17.4571

$$\overline{G_s} = 20.165045$$

U A B L A No. 6      SOLUTION No. 2

Tiempo (min)	D.O.	Rad $h^{-1} \times 10^{-4}$	ev/l/hr $10^{-21}$	ev/l $10^{-21}$	$\mu$ Me <sup>+++</sup>	$G_s$
1	0.123	19.9998	12.78948	0.213158	55.23	25.2516
2	0.192	15.6096	9.98205	0.532735	86.21	19.9684
3	0.276	14.9592	9.56615	0.478307	123.92	20.3083
4	0.341	13.8616	8.86425	0.590950	153.11	18.9986
5	0.403	13.1055	8.38074	0.693395	180.95	17.2544
6	0.509	13.7939	8.82096	0.882096	228.54	17.1619
7	0.578	13.4261	8.58576	1.00167	259.52	17.7769
8	0.713	14.4917	9.26719	1.235625	320.14	19.4796
9	0.762	13.7668	8.80363	1.320544	342.14	17.5849
10	0.769	12.99609	7.93609	1.33268	345.28	16.1893
11	0.860	12.7123	6.12934	1.490380	386.14	16.7700
12	0.868	11.7614	7.52122	1.504244	389.73	16.1199

$G_0 = 18.5719$

T A B L A      No. 1      SOLUCION No. 3

Tiempo (min )	D.O.	$I_{\text{ad}} \text{ h}^{-1} \times 10^{-4}$	$\text{ev/l/hx} 10^{-21}$	$\text{ev/l} \times 10^{-21}$	$\mu \text{ MFe}^{+++}$	$G_s$
1	0.102	16.5852	10.6059	0.176766	45.78	20.9310
2	0.199	16.1787	10.3460	0.344866	89.35	20.6957
3	0.259	14.0378	8.89692	0.448846	116.29	19.0579
4	0.404	16.4226	10.5019	0.700132	181.40	22.5090
5	0.410	13.3332	8.52636	0.710530	184.09	17.5538
6	0.497	13.4687	8.61301	0.861301	223.15	16.7571
7	0.552	12.8221	8.19956	0.956616	247.85	16.9775
8	0.591	12.0120	7.68151	1.024203	265.36	16.1464
9	0.659	11.9059	7.61364	1.142047	295.89	15.2078
10	0.789	12.8291	8.20399	1.367332	354.26	16.6104
11	0.817	12.0767	7.72287	1.415861	366.83	15.9313
12	0.901	12.2085	7.80716	1.561433	404.55	16.7328

$$\overline{G_s} = 17.92589$$



Tiempo (min )	D.O. Rad h <sup>-1</sup> x 10 <sup>-4</sup>	ev/l/hx 10 <sup>-21</sup>	ev/l/x 10 <sup>-21</sup>	$\mu_{MFe}^{+++}$	G <sub>s</sub>	
1	.153	24.8778	15.9089	0.265149	68.797	31.4057
2	.182	14.7966	9.46221	0.315407	81.72	18.9284
3	.273	14.7966	9.46217	0.473109	122.58	20.0887
4	.337	13.6990	8.76031	0.584021	151.31	18.7753
5	.417	13.5608	8.67193	0.722661	187.23	17.8532
6	.489	13.2519	8.47436	0.847436	219.56	16.4876
7	.538	12.4969	7.99160	0.932354	241.56	16.5466
8	.633	12.8657	8.22739	1.0996985	284.22	17.2939
9	.658	11.8879	7.60211	1.140316	295.44	15.1847
10	.799	12.9917	8.21442	1.369070	358.75	16.8209
11	.821	12.1360	7.76068	1.4242793	368.63	16.0095
12	.940	12.7370	8.14510	1.629020	422.06	17.4571

$$\overline{G_s} = 17.404172$$

## DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Es indudable que la popularidad del dosímetro de Fricke para la medida de dosis ha hecho que muchos investigadores se interesen por saber sus aplicaciones y limitaciones, y prueba de ello es la cantidad de literatura que existe al respecto.-

Este trabajo de tesis no podía ir más allá de ser una contribución al estudio del sistema ferroso.- férrico-quizá no con resultados óptimos dadas las limitaciones del medio experimental existentes en el pabellón de Atoms en Acción (carencia de agua tridestilada, falta de medidas de tiempo automático, fallas en el espectrofotómetro, ect.)

Como puede notarse en las tablas 5 a 8 el primer valor de  $G$  obtenido difiere notablemente del resto de los valores.- Esto es consecuencia de un valor también diferente de la densidad óptica.- Ya que las medidas se hicieron bajo las mismas condiciones, excepto el tiempo de irradiación (1 minuto para esta medida) puede suponerse que las medidas en ese tiempo no producen resultados reproducibles.-

La dependencia del valor de  $G$  con la concentración del ácido fórmico parece revelar una relación directa entre ambas variables.-

En la gráfica No. 2 ( $\overline{G_s}$  contra  $\log \text{HCOOH}$ ) se obtiene una línea recta que pasa por los 3 puntos de mayor concentración y luego, hay un cambio de pendiente obteniéndose desde entonces un valor de  $\overline{G_s}$  bastante constante, lo que hace suponer que el cloruro de sodio empleado es capaz

de inhibir la acción del ácido fórmico hasta una concentración de  $\text{HCOOH}$  aproximadamente igual a  $4.1 \times 10^{-4} \text{N}$ .-

La variación en el valor de  $G$  entre  $[\overline{\text{HCOOH}}] = 10^{-6} \text{N}$  y  $[\overline{\text{HCOOH}}] = 4.1 \times 10^{-4} \text{N}$  es de 3%. - En cambio la variación entre  $[\overline{\text{HCOOH}}] = 3.6 \times 10^{-6} \text{N}$  y  $[\overline{\text{HCOOH}}] = 1 \times 10^{-2}$  es de 15.8% .-

En la gráfica No. 3 se ha trazado  $\log \overline{Gs}$  contra  $\log [\overline{\text{HCOOH}}]$  y se observa una relación lineal entre ambas variables.-

Aunque el número de puntos experimentales no es del todo aceptable para asegurar la completa relación logarítmica, en el rango de concentraciones, estudiado, parece ser que la dependencia del valor de  $G$  con la concentración está dada por la ecuación:

$$\log G = A \log [\overline{\text{HCOOH}}] + \log B$$

o sea  $G = B [\overline{\text{HCOOH}}]^A$

donde  $A = 3.05 \times 10^{-2}$  y  $B = 22.8$

de modo que

$$\log G = 3.05 \times 10^{-2} \log [\overline{\text{HCOOH}}] + \log 22.8$$

A partir de esta ecuación se ha calculado valores de  $G$  para compararlos con los obtenidos experimentalmente.-

La siguiente tabla da los valores obtenidos:

<u>G observado</u>	<u>G calculado</u>
20.1650	20.00
18.5719	18.55
17.9258	17.90
17.4041	14.55

Como puede apreciarse, la ecuación propuesta se a-

justa al rango de concentraciones de ácido fórmico estudiados.-

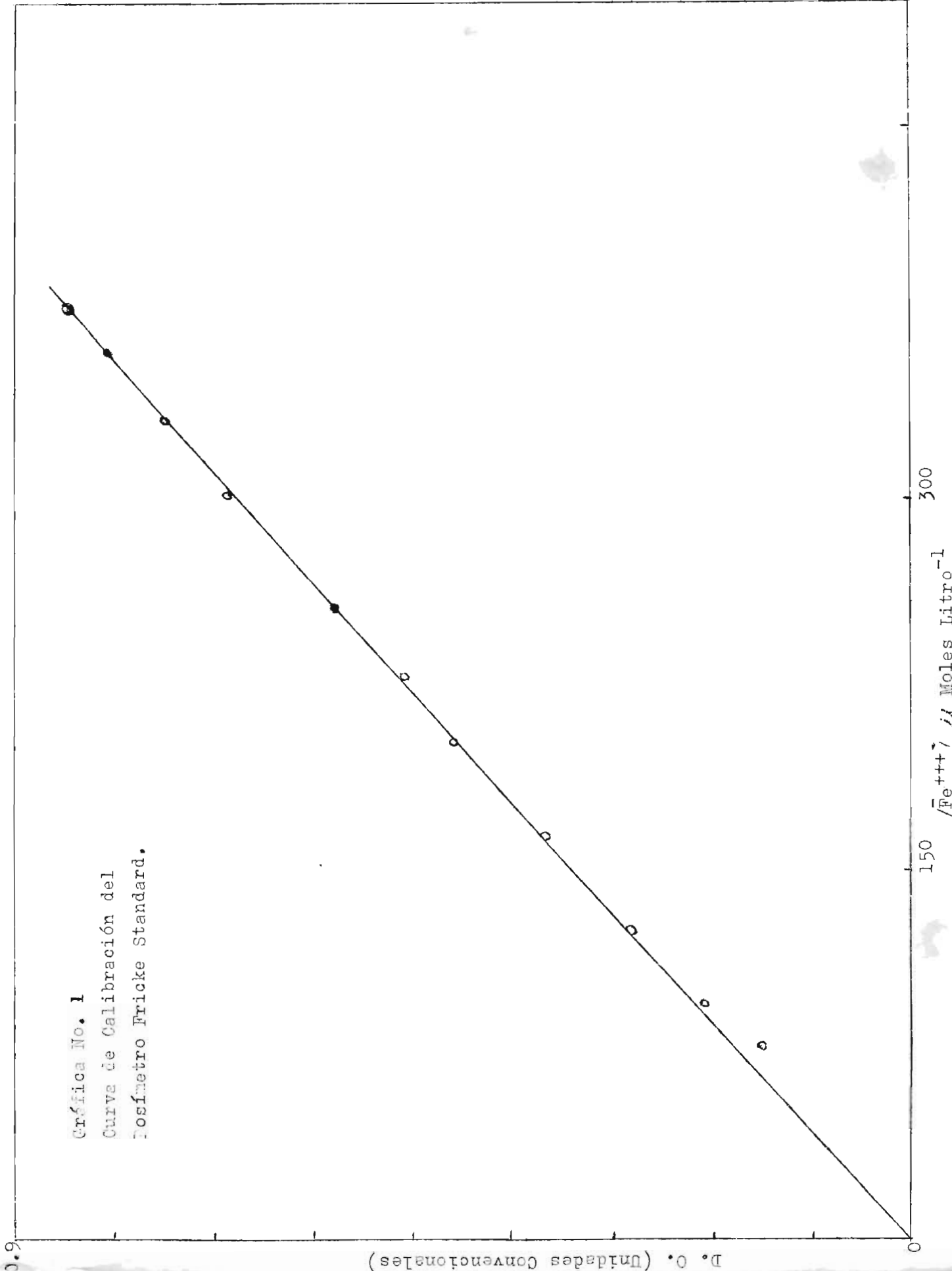
Para concentraciones que exceden los experimentales no podría predecirse el comportamiento acorde a la ecuación propuesta pues podrían presentarse complicaciones que dieran lugar a otros fenómenos que harían cambiar el valor de G de una manera diferente.-

Claramente puede verse con la ecuación desarrollada en la parte de cálculos que el valor de G depende de la relación entre la concentración del  $Fe^{+++}$  del Fricke y el encontrado para la solución en particular a cada tiempo de irradiación: podría, pues, predecirse las desviaciones controlando el valor de dicha relación.-

Sería interesante experimentar con el sistema de Fricke empleándolo sin cloruro de sodio y compararlo, para iguales concentraciones de ácido fórmico, con el sistema, conteniendo cloruro de sodio.-

Además, podría intentarse el uso de cloruro de sodio marcado para seguir la cinética del proceso.-

Gráfica No. 1  
Curva de Calibración del  
Dosímetro Fricke Standard.



Gráfica No.2

Se muestra que el NaCl empleado como estabilizador del sistema es capaz de inhibir la acción del Acido Fórmico hasta determinada concentración, señalada por el cambio de pendiente.-

$10^{-2}$

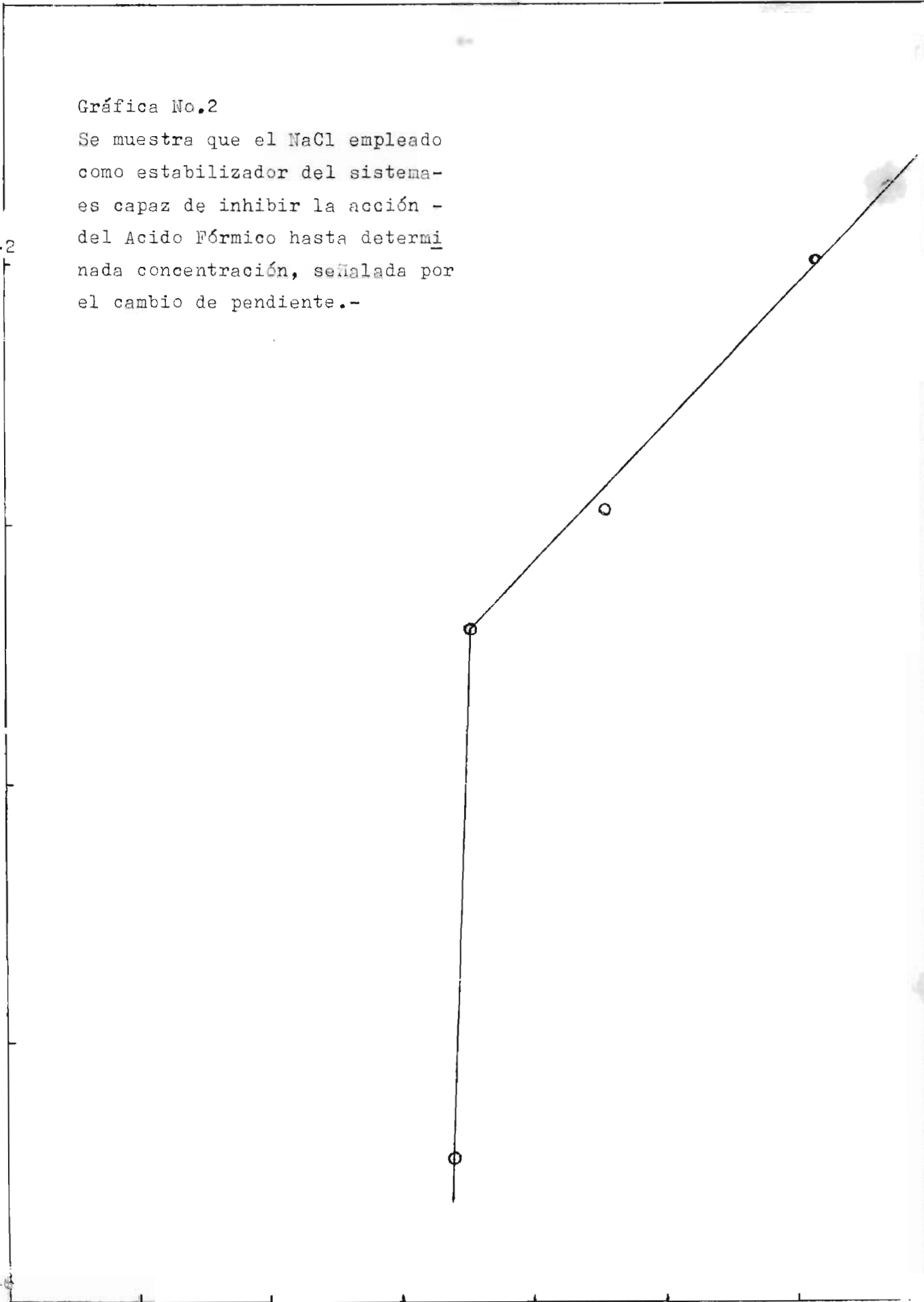
[HCOOH] Moles Litro<sup>-1</sup>

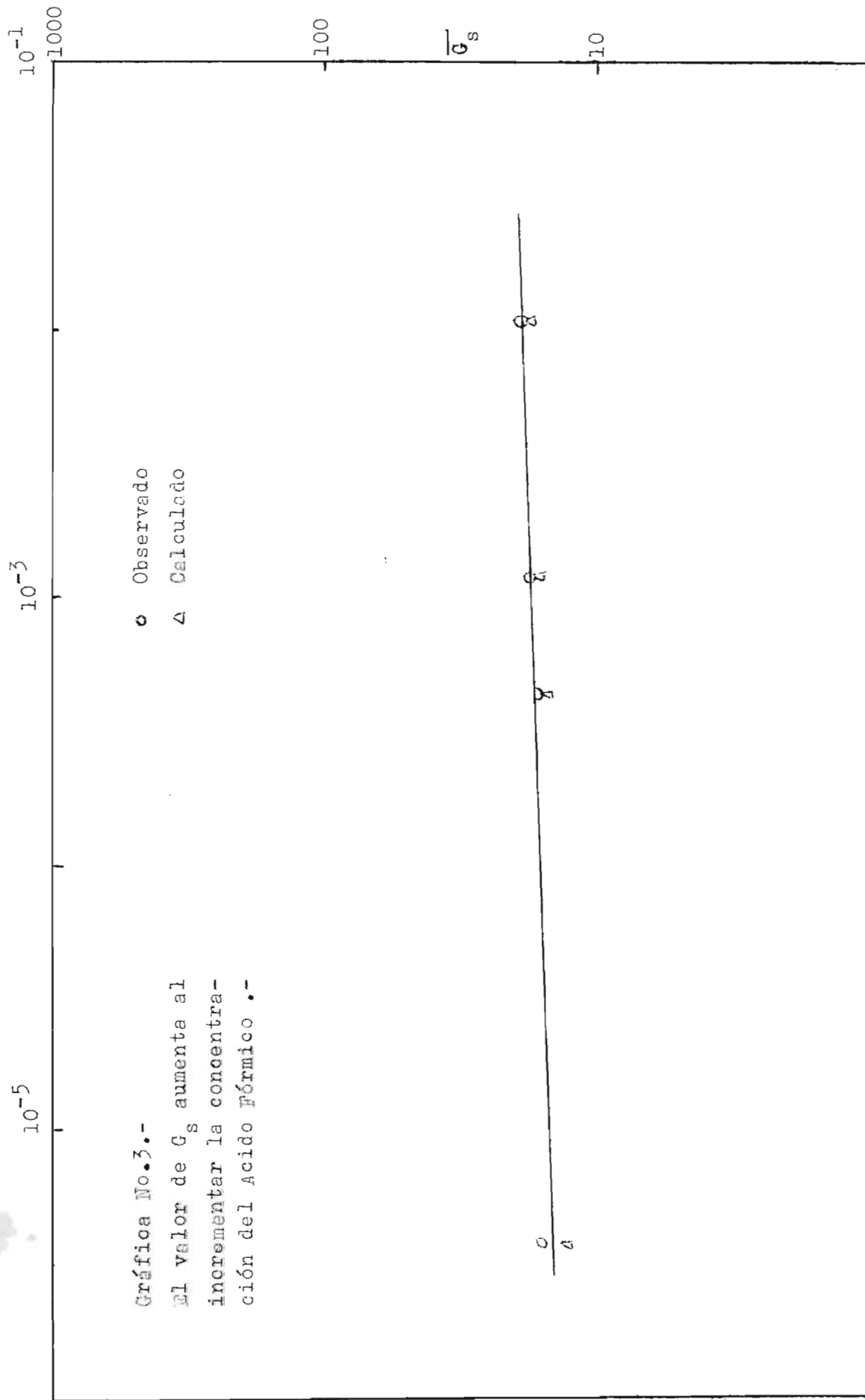
$10^{-4}$

15

20

20





Gráfica No.3.-  
 El valor de  $G_s$  aumenta al  
 incrementar la concentra-  
 ción del Acido Fórmico .-

$[HCOOH]$  Moles Litro<sup>-1</sup>

-- S U M A R I O --

Se ha estudiado el efecto de la concentración del ácido fórmico sobre el dosímetro de Fricke.-

Empleando soluciones de diferentes concentraciones de ácido fórmico, se encontró que el cloruro de sodio del sistema Fricke es capaz de inhibir la acción del ácido hasta una concentración de aproximadamente  $4 \times 10^{-3}$  M.-

Empleando coordenadas logarítmicas se encontró una relación entre el valor de G y la concentración del ácido fórmico que responde a la ecuación:

$\log G = 3.35 \times 10^{-2} \log [\text{HCOOH}] + \log 22.8$  en el rango de concentraciones estudiado.-



- B I B L I O G R A F I A -

- 1 . Wilburg, Arthur C. Some Chemical Methods of Radiation Dosimetry. Sin clasificar (1958)
- 2 . Weiss, Jerome, Chemical Dosimetry Using Ferrous and - Ceric Sulfate Solutions. Nucleonics 10, 28 (1952).-
- 3 . Weiss, J., Allea, A. O and Schwartz, H. A., Use of - Fricke Ferrous Sulfate Dosimetry for Gamma Ray Doses - in Range 4 to 40 Kilorcentgen, International Conf. on - Peaceful Uses of Atomic Energy, 14, 179 (1956).
- 4 . Hart, E. J. and Walsh, P. D., Molecular Product Dosi - meter for Ionizing Radiations, Radiation Research, 1, 342 (1954).
- 5 . Nicksick, S. and Wright, J., Effect of Light in Ceric - Cerous Dosimetry, Nucleonics, 13, 104, (1955).
- 6 . Dondes, S., A High Level Dosimetry for the Detection - of Beta and Gamma Radiations and Thermal Neutrons, - International Conf. on the Peaceful Uses of Atomic - Energy, 14, 176 (1956).
- 7 . Sigaloff, S. G., Fast Neutron Insensitive Chemical - Gamma Ray Dosimeter, Nucleonics, 14, (1956).
- 8 . Day, M. J. and Stein, G., The Action of Ionizing Radia - tions on Aqueous Solutions of Methylene Blue, Radiation, Research, 6, 666 (1957).
- 9 . Henleg, E. J., Gamma Ray Dosimetry with Cellophane - Dye Systems, Nucleonics, 12, 62 (1954).
10. Henley, E.J. and Miller, A., Gamma Ray Dosimetry with Polyvinyl Chloride Films, Nucleonics, 9, 62 (1951).
11. Fowler, J. and Day, M., High Dose Measurement by Optical Absorption, Nucleonics, 13, 52 (1955).
12. Birnbaum, M., Schulman, J. and Seren. L., Use of Melami - ne as an X-Radiation Detector, Rev. Sci. Instr., 26, 457 (1955).
13. Miller, N. and Wilkison, J., Actinometry of Ionizing - Radiations, Discussions of Faraday Soc., 12, 50 (1952).
14. Bernstein, I. A., y otros Autores, Chemical Systems Sen - sitive to Radiation, ATI - 158135.
15. Day, M. J. and Stein, G., Chemical Dosimeters - Sodium - Benzoate or Benzene, Nature, 164, 671 (1949).

16. Shulman, J. W., Etzel, H.W. and Allard, J.G., Applications of Luminescence Changes in Organic Solids to Dosimetry, J. Appl. Physics, 28, 795 (1957).
17. Muñoz Rivadeneira, Fausto J., Dosimetría Química de Radiaciones Nucleares.
18. Harmer, D. E., Chemical Dosimetry, Nucleonics 17, 10 (1959).
19. Fricke, H. and Morse, H., Am. J. Roentgenol. Radium Therapy 18, 439 (1927).
20. Hart, Edwing J., Development of the Radiation Chemistry of Aqueous Solutions, J. Chem. Ed. 36, 139 (1959).
21. Hart, Edwing J. Chemical Dosimetry. Sin clasificar
22. H. Dewhurst, Trans. Faraday Soc. 48, 905 (1952).
23. Gini, Corrado. Curso de Estadística, pgs. 465-468. - Segunda Edición, Editorial Labor S. A., Madrid 1953.-