

**ESTUDIO Y DESARROLLO DE NUEVOS
DOSIMETROS PARA NEUTRONES TERMICOS**

T E S I S QUE PRESENTA EL

M en C FERNANDO UREÑA NUÑEZ

PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS

MEXICO, D. F. NOVIEMBRE DE 1998

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Agradecimientos:

Al Dr. Juan Azorín Nieto por el tiempo dedicado a la dirección de este trabajo de tesis.

Al personal operativo del reactor nuclear TRIGA MARK III, por su valiosa cooperación en las irradiaciones de las muestras.

Al Dr. Rafael López Castañares por su apoyo solidario.

Y en especial, al Dr. Salvador Galindo Urribari por su asesoramiento e interés en la realización de este trabajo.

INDICE

INTRODUCCION	1
CAPITULO I. CONCEPTOS DE DOSIMETRIA	
I.1 Definición	7
I.2 Interacción de la radiación con la materia	8
I.3 Dosimetría de las radiaciones	11
I.4 Dosimetría por radicales libres	15
I.5 Radicales libres en aminoácidos	19
CAPITULO II. RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA	
II.1 Principio básico	23
II.2 Detección de la resonancia	26
II.3 Estructura hiperfina	28
II.4 Partes de un espectrómetro de RPE	33
CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
III.1 Síntesis del hidrobórato de alanina	38
III.2 Análisis fisicoquímico	39
- Titulación potenciométrica	39
- Cromatografía de placa fina	40
- Difracción de rayos-X	41
- Resonancia magnética nuclear (RMN)	41
- Resonancia paramagnética electrónica (RPE)	42

- Preparación de muestras	43
- Irradiación de muestras	43
III.3 Determinación de las propiedades dosimétricas del hidroborato de alanina	44
CAPITULO IV. RESULTADOS	
IV.1 Síntesis del hidroborato de alanina	53
IV.2 Análisis fisicoquímicos	58
IV.3 Propiedades dosimétricas	69
CAPITULO V. DISCUSION DE RESULTADOS	
V.1 Síntesis	82
V.2 Análisis fisicoquímicos	84
V.3 Propiedades dosimétricas	86
CONCLUSIONES	90
BIBLIOGRAFIA	94

INTRODUCCION

Dada la importancia de contar con un sistema o método confiable para la detección de las radiaciones ionizantes, se han venido desarrollando investigaciones con numerosas sustancias que puedan ser de utilidad para propósitos dosimétricos, (Morita *et al.*, 1989 ; Nakajima *et al.*, 1990, 1993 ; Debuyst *et al.*, 1993 ; Desrosiers *et al.*, 1993 ; Trivedi y Greenstok, 1993), principalmente en la dosimetría de los campos de radiación de alta intensidad.

El hecho de que se pueda suponer que los efectos producidos por las radiaciones en sistemas biológicos son más parecidos a las reacciones inducidas en sustancias orgánicas que en compuestos inorgánicos, ha producido que, recientemente las investigaciones se hayan enfocado al estudio de las primeras.

Uno de los efectos más importantes de la interacción de la radiación con sistemas biológicos o moléculas orgánicas es la producción de radicales libres, los cuales pueden ser medidos y cuantificados por diferentes técnicas como la lioluminiscencia (LL) y la resonancia paramagnética electrónica (RPE), (Azorín, 1997a).

De los diferentes compuestos orgánicos, los aminoácidos han recibido una especial atención, (Henriksen, 1966 ; Crippa *et al.*, 1974 ; Murata *et al.*, 1993 ; Ureña-Núñez *et al.*, 1995) a tal grado que la D-L-alanina es ampliamente

utilizada para propósitos de dosimetría, principalmente con electrones y radiación electromagnética (Rayos-X y γ).

Las propiedades dosimétricas del sistema alanina-RPE, el cual se basa en la evaluación cuantitativa de los radicales libres producidos en cristales de alanina por electrones acelerados y radiación gamma, se encuentran bien establecidas, (Regulla y Deffner, 1982, 1985).

Con la finalidad de extender la aplicación de los dosímetros de alanina a otros campos de radiaciones, adicionalmente se han realizado algunas investigaciones con radiaciones de alta transferencia lineal de energía (high-LET), como son los neutrones rápidos, los protones y varias partículas cargadas, (Hansen *et al.*, 1987 ; Katsumura *et al.*, 1985a, 1985b, 1986 ; Simmons, 1987). Sin embargo, existen pocos estudios sobre la irradiación de la alanina con neutrones térmicos, esto puede ser debido al hecho de que, cuando se irradian cristales de D-L-alanina con neutrones térmicos, la energía promedio (0.025 eV) de los neutrones, no es suficiente para romper el enlace carbon-nitrógeno de la molécula, y como resultado se producen muy pocos radicales libres. Consecuentemente, es difícil medir la producción de radicales libres en muestras irradiadas, debido a que las señales-RPE obtenidas son muy débiles, (Galindo y Ureña-Núñez, 1993).

Por otra parte, la cantidad de energía depositada en un material por los neutrones térmicos depende de las secciones eficaces de captura de los núcleos presentes en ese material, (Morgan *et al.*, 1985). Las secciones eficaces de captura (para neutrones térmicos), de los átomos constituyentes de la molécula

Las partículas α (1.47 MeV), los átomos de retroceso de ${}^7\text{Li}$ (0.84MeV) y los rayos γ (0.48 MeV) de la reacción nuclear, pueden interaccionar con las moléculas de la alanina y producir una mayor cantidad de radicales libres.

Sin embargo, cuando se tiene una simple mezcla de compuestos, se presenta el problema de que no todas las partículas α , ni los átomos de retroceso son utilizados en la producción de radicales libres, esto se debe a que el alcance de los mismos en materia sólida es muy corto, por lo que no llegan a interaccionar con las moléculas de alanina. Adicionalmente se corre el riesgo de no tener una buena homogeneidad en las mezclas, aumentando la problemática. Por esta razón, se pensó en obtener un compuesto de alanina-boro, en el cual las partículas α y átomos de retroceso, fueran generados en el núcleo de boro de la propia molécula. De esta manera se reducen las distancias entre los núcleos de boro y las moléculas de alanina, y se evita la posibilidad de no tener una buena homogeneidad.

En este trabajo se sintetizó el compuesto hidrobórato de alanina, mediante la reacción química de la D-L-alanina y el ácido bórico, para ser utilizado como medidor de fluencias de neutrones térmicos, y cuya principal aplicación sería en el campo de la radioterapia con neutrones térmicos.

Debido a la falta de información sobre las condiciones de reacción entre ambos reactantes, la síntesis del compuesto se llevó a cabo en tres diferentes medios de reacción: alcalino, neutro y ácido.

Se utilizaron diferentes técnicas de análisis para la caracterización fisicoquímica de los productos obtenidos en los tres medios de reacción. Los

resultados indicaron que un medio alcalino favorece la formación del hidroborato de alanina.

Para que un compuesto pueda ser utilizado en el campo de la dosimetría, debe reunir ciertas características. En este trabajo se llevó a cabo una cuidadosa investigación para determinar las propiedades dosimétricas del hidroborato de alanina y de las muestras obtenidas de las reacciones en medio neutro y ácido. Los parámetros que se estudiaron fueron : Linealidad de la señal-RPE como función de la fluencia de neutrones térmicos ; intensidad de la señal-RPE como función de la potencia de las microondas ; desvanecimiento de la señal-RPE ; reproducibilidad ; homogeneidad ; respuesta a cero dosis ; límite de detección y estabilidad.

Los resultados obtenidos revelan que el hidroborato de alanina y los productos de reacción en los medios neutro y alcalino, reúnen las características necesarias para ser utilizados como medidores de fluencias de neutrones térmicos, Ureña-Núñez *et al.*, 1998 a,b).

Esta tesis se encuentra dividida en cinco capítulos :

En el primero de ellos se presentan las características más importantes que un compuesto debe cumplir para poder ser considerado de utilidad en el campo de la dosimetría. En el capítulo dos , se mencionan los aspectos básicos de la Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) así como las ventajas que ofrece esta técnica con fines dosimétricos. El capítulo tres trata del desarrollo experimental del presente trabajo, detallándose como se llevó a cabo la síntesis del hidroborato de alanina, la caracterización fisicoquímica del compuesto, y la determinación de sus propiedades dosimétricas. En el capítulo cuatro se

presentan los resultados obtenidos, relacionándolos con cada aspecto señalado en el desarrollo experimental, y en el capítulo cinco se hace una discusión de los mismos. Al final de la tesis se mencionan las conclusiones del trabajo, resaltando la importancia de contar con un nuevo sistema que permita determinar fluencias de neutrones térmicos de una manera confiable y segura.

CAPITULO I

CONCEPTOS DE DOSIMETRIA

1.1 Definición

La dosimetría de las radiaciones, o simplemente “dosimetría”, trata con la medición de la dosis absorbida o razón de dosis que resulta de la interacción de la radiación con la materia. De una manera más amplia se refiere a la determinación (por medición o cálculo) de la dosis absorbida, razón de dosis ó cualquier otra cantidad radiológica relevante como la exposición a la radiación, fluencia, kerma, dosis equivalente etc. La dosis absorbida, se define como la energía comunicada por la radiación ionizante a la materia por unidad de masa en un punto determinado. La unidad de dosis absorbida es el gray (Gy), que se refiere a la cantidad de radiación absorbida que disipa un julio de energía por kilogramo de material. La dosis absorbida se puede referir a cualquier tipo de radiación, (Navarrete y Cabrera, 1979 ; Connolly, 1983).

De manera general, un dosímetro se puede definir como cualquier dispositivo capaz de proporcionar una lectura (r) que es una medida de la dosis absorbida (D) depositada en su volumen sensible (V) por la radiación ionizante. Generalmente, r es proporcional a D , y cada elemento diferencial de volumen dV tiene la misma influencia sobre el valor de r , por lo que D es simplemente la dosis promedio en el volumen V , (Attix, 1985).

1.2 Interacción de la radiación con la materia

Las radiaciones se clasifican en ionizantes y no ionizantes. Entre las radiaciones ionizantes se encuentran los rayos-X, los rayos gamma, las partículas alfa, beta, y los protones, mientras que la luz visible, la luz infrarroja, las microondas forman parte de las radiaciones no ionizantes. Las radiaciones ionizantes a su vez se dividen en dos categorías: Radiaciones corpusculares, que poseen masa, y las radiaciones electromagnéticas como los rayos-X y gamma.

Las radiaciones ionizantes al interactuar con la materia le ceden toda o parte de su energía, provocando en ésta un cambio, cuya severidad depende tanto de la energía y naturaleza de las radiaciones, como de la materia misma.

Las partículas cargadas pierden su energía a través de interacciones electromagnéticas con los electrones de los átomos del medio absorbente, provocando en éste una ionización o una excitación. Si la energía transferida a un electrón es lo suficientemente grande, el electrón es expulsado del átomo causando una ionización, pero si la energía no es lo suficientemente grande para expulsar al electrón, solamente se produce una excitación, (Arya, 1976 ; Kaplan, 1977, Azorín, 1997b).

Las radiaciones electromagnéticas interactúan con la materia a través de diferentes mecanismos, de los cuales los tres más importantes son: el efecto fotoeléctrico, la dispersión Compton y la producción de pares.

En el efecto fotoeléctrico, toda la energía del fotón gamma ó -X incidente, es absorbida por uno de los átomos con los que interacciona y transferida a un electrón, principalmente de las capas k o l, el cual sale despedido de su órbita con una energía igual a la diferencia que resulta de la energía del fotón absorbido y la energía de amarre del electrón, (Millikan, 1965).

La dispersión Compton, ocurre cuando un fotón gamma ó -X interacciona con un átomo, y parte de su energía es transferida a un electrón de las órbitas externas, generalmente de la capa de valencia. El fotón se dispersa con una energía menor a la incidente, y el electrón sale despedido de su órbita, (Compton, 1923).

El fenómeno de la producción de pares, se presenta cuando la energía del fotón incidente es muy alta, al menos de $2m_e c^2 = 1.02 \text{ MeV}$, y al ser absorbido por la materia se transforma en masa produciendo dos partículas, un negatrón y un positrón, los cuales comparten la energía cinética disponible. Ambas partículas a su vez causan ionización y el positrón existe hasta que se aniquila con un electrón libre, formando ahora 2 rayos gamma con energías de 0.511 MeV cada uno, conocidos como radiación de aniquilación. Este proceso puede ser considerado hasta cierto punto el inverso de la producción de pares. (Anderson, 1965 ; Martin, 1972 ; Acosta, 1980).

Los neutrones son partículas sin carga que no causan ionización directa al interaccionar con la materia ; sin embargo, pierden su energía a través de una variedad de interacciones que dependen de la energía del neutrón y del

material. Los principales mecanismos de interacción son la dispersión elástica, la dispersión inelástica y los procesos de captura.

Al no poseer carga, los neutrones atraviesan la barrera coulombiana sin dificultad, e interaccionan directamente con los núcleos de los átomos. En un proceso de dispersión elástica, la suma de las energías cinéticas del neutrón y del núcleo, es la misma antes y después de la colisión. En el caso de una dispersión inelástica, parte de la energía del neutrón incidente es utilizada en la excitación del núcleo blanco, el cual decae por emisión de rayos γ . Sin embargo, para causar la excitación en un núcleo, es necesario una gran cantidad de energía, por lo que para neutrones cuyas energías varían de ~ 0.1 a 10 MeV, predomina la dispersión elástica, mientras que para neutrones con energías mayores que 10 MeV, es más probable la dispersión inelástica.

Es importante señalar que cuando los neutrones interaccionan con núcleos de masa parecida a la del neutrón, como por ejemplo los núcleos de los átomos de hidrógeno, únicamente se presentan las dispersiones elásticas, mientras que en la interacción de los neutrones con otros núcleos, se pueden presentar tanto colisiones elásticas como inelásticas.

En el proceso de captura neutrónica, el neutrón es atrapado por el núcleo de un átomo, emitiéndose un rayo γ . En la mayoría de los casos, el núcleo residual es radiactivo y generalmente decae por la emisión de partículas β . Este proceso depende de las energías de los neutrones y de las secciones eficaces de los núcleos con los que interacciona. Los neutrones lentos son más probables de ser capturados, mientras que la sección eficaz de captura se incrementa para

núcleos pesados. Las secciones eficaces de captura de neutrones del boro, cadmio y gadolinio, son excepcionalmente grandes. En la tabla 1 se muestran las secciones eficaces de estos elementos, así como de los átomos constituyentes de la alanina, (Shapiro, 1972 ; Arya, 1976 ; Curtis, 1979, Connolly, 1983).

NUCLEO	SECCION EFICAZ, σ_{γ} (barns)
^1H	0.333
^{12}C	0.0036
^{14}N	0.08
^{16}O	0.00018
^{10}B	3837
^{112}Cd	13
^{157}Gd	255×10^3

Tabla 1. Secciones eficaces de captura neutrónica, de los núcleos constituyentes de la alanina, y otros núcleos de interés.

1.3 Dosimetría de las radiaciones

En principio, cualquier efecto cuantificable y reproducible provocado por la interacción de la radiación con la materia puede ser utilizado en dosimetría, además si existe una variación en la cantidad del efecto a diferentes dosis, se

puede establecer una relación dosis-efecto. Los efectos más comunes empleados en dosimetría son los siguientes :

- Ionización en gases.
- Cambios en la conductividad eléctrica de algunos sólidos.
- Emisión de luz.
- Cambios de coloración.
- Diversos efectos químicos.

Los efectos producidos por la radiación en la materia, han dado lugar a los diferentes tipos de dosímetros que hoy día se conocen.

Los dosímetros se clasifican en primarios ó absolutos y secundarios ó relativos. Los dosímetros primarios o absolutos, son aquellos que son utilizados para medir la dosis absorbida depositada en su propio volumen sensible sin que requieran de una calibración con un campo de radiación conocido ; sin embargo, requieren de algún otro tipo de calibración como por ejemplo en la electrónica asociada al dosímetro.

Actualmente se conocen tres tipos de dosímetros que pueden ser considerados como absolutos :

- Dosímetros calorimétricos
- Cámaras de ionización
- Dosímetros de sulfato ferroso (Fricke)

Los dosímetros calorimétricos, suponen que toda la energía absorbida se convierte en calor, y tienen la ventaja de no depender de algún coeficiente de conversión, como el de ionización (W) para cámaras de ionización, ó el de rendimiento químico (G) para dosímetros de Fricke. Algunas de las otras ventajas que los dosímetros calorimétricos ofrecen sobre los demás sistemas dosimétricos se mencionan a continuación : sus señales son independientes de la razón de dosis ; casi cualquier material absorbente, sólido o líquido, puede ser empleado en el volumen sensible del calorímetro ; sus señales no dependen de la transferencia lineal de energía de las radiaciones ; los calorímetros son relativamente estables contra los daños producidos por las radiaciones a altas dosis.

Existe una gran variedad de dosímetros secundarios, que sí requieren ser calibrados con alguna fuente de radiación conocida y sus lecturas referidas a un dosímetro estándar, que puede ser cualquiera de los tres dosímetros primarios, también llamados de referencia. Entre los dosímetros secundarios más utilizados se encuentran : los termoluminiscentes (emisión de luz), los de película fotográfica (formación de aglomerados de plata), de perspex rojo (cambio de coloración), y los de estado sólido (formación de radicales libres).

La dosimetría de las radiaciones ionizantes es una necesidad para aquellos sitios en los que se requiere del uso apropiado y seguro de las diferentes fuentes de radiación, evitando de esta manera resultados poco confiables, daños al personal, a los materiales y al medio ambiente.

Debido a que para poder garantizar la calidad en los diferentes procesos de irradiación, se depende en gran medida del sistema de dosimetría empleado, es necesario establecer algunos criterios para el o los dosímetros que se pretendan utilizar :

- Equivalencia del dosímetro con el medio
- Buena reproducibilidad
- Alta precisión
- Amplio intervalo de dosis
- Relación lineal de dosis-respuesta
- Respuesta independiente de las condiciones ambientales (luz, temperatura, humedad)
- Buena estabilidad de almacenamiento antes y después de la irradiación
- Facilidad en su uso y fabricación
- Que sea económico

Adicionalmente a los criterios con los que debe cumplir un buen dosímetro, éste debe poseer algunas características fundamentales como son :

- Insensible a pequeñas concentraciones de impurezas de los reactivos y materiales con los que se fabrican.
- Independiente de pequeños cambios en su composición, variación de pH (en dosímetros líquidos), producción de gases durante su irradiación.
- Acumulación de dosis.

- Que no se requiera de contenedores especiales o de instrumental analítico complejo.

Adicionalmente la respuesta del dosímetro debe de ser :

- Proporcional a la dosis recibida en un amplio intervalo.
- Independiente de la razón de dosis.
- Independiente de la energía y de la transferencia lineal de la energía (LET).
- Independiente de la temperatura.
- Reproducible dentro de un cierto intervalo de error. Para sistemas dosimétricos primarios, como el de Fricke, se acepta una variación de $\pm 1\%$.

De todos los dosímetros que se conocen actualmente, ninguno cumple con todos estos requisitos, por lo que es necesario hacer una selección de alguno de ellos para llevar a cabo una dosimetría en particular, (Attix, 1985 ; Taplin, 1986 ; ASTM, 1994).

1.4 Dosimetría por radicales libres

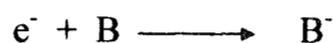
Los métodos tradicionales de dosimetría se basan en los efectos producidos por las radiaciones en sustancias inorgánicas, (calorímetros, cámaras de ionización, dosímetros termoluminuscentes etc.) ; sin embargo, numerosas investigaciones se han venido realizando con diferentes compuestos orgánicos

cristalinos con la finalidad de poder utilizarlos en dosimetría, entre ellos, los aminoácidos han mostrado ser apropiados para su uso en este campo.

Uno de los efectos más importantes producidos por las radiaciones en sustancias orgánicas, es la producción de radicales libres, los cuales pueden ser cuantificados y relacionados con la dosis recibida.

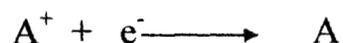
La radiación ionizante al interactuar con la materia produce ionización o excitación en los átomos o las moléculas que se encuentran a lo largo de su trayectoria, con la consecuente disociación y formación de iones o radicales libres.

Si la acción de la radiación produce la ionización de una molécula A, se forma un ion molecular positivo A^+ y un electrón libre e^- . El electrón expulsado puede ser capturado rápidamente por otra molécula B transformándose en un ion molecular negativo B^- ; como resultado se tiene la formación de dos iones moleculares, uno positivo y otro negativo.



El tipo de ion molecular negativo que se forma, depende de las moléculas que rodean al electrón y de su afinidad por el mismo.

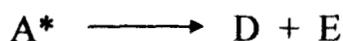
El electrón libre también puede ser recapturado por el ion molecular positivo del cual fue expulsado, dando lugar a la regeneración de la molécula original.



Por otra parte, si la interacción de la radiación solamente produce la excitación de la molécula A, ésta puede sufrir la ruptura de enlaces para dar lugar a la formación de radicales libres.



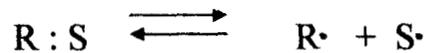
O una redistribución de los enlaces para formar dos nuevas moléculas.



La ionización se presenta con mayor frecuencia en los compuestos con enlaces iónicos, mientras que la excitación, que da como resultado la formación de radicales libres, es característica de los compuestos orgánicos, (Carey, 1990).

Los radicales libres son átomos o moléculas que tienen uno o más electrones no apareados, disponibles para formar enlaces químicos. Los radicales, son producidos en el enlace covalente de una molécula, la cual se divide de tal

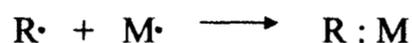
manera que cada uno de los fragmentos formados conserva un electrón de la unión, originando dos radicales.



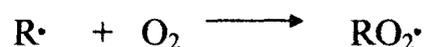
El proceso es reversible, es decir, los radicales pueden recombinarse para formar nuevamente la molécula estable. Los radicales libres presentan propiedades características, las cuales son conferidas por el electrón impar, por ejemplo, los hace ser extremadamente reactivos, por lo que entre los radicales libres pueden ocurrir un gran número de reacciones que dependen de la concentración, tipos y cantidad de radicales libres presentes. A continuación se mencionan algunas de esas reacciones :

a) Dos radicales libres pueden unirse para formar el producto original sin producir cambio alguno en el sistema. A este proceso se le conoce como recombinación de radicales.

b) Dos radicales pueden unirse para formar una nueva molécula, cuya presencia influye directamente en las propiedades del sistema. Este proceso es conocido como combinación de radicales. Los radicales libres pueden provenir de una misma molécula, o de otra diferente.



c) Los radicales pueden reaccionar con una molécula del medio, como por ejemplo con el oxígeno para formar un radical peróxido, el cual además de ser muy reactivo produce grandes alteraciones en el sistema.

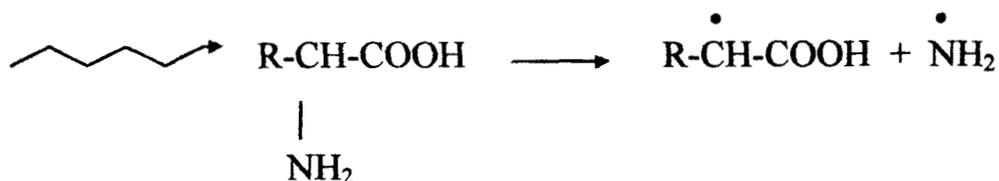


La estabilidad de los radicales libres, depende del medio molecular que los rodea y especialmente de la rigidez de la materia. En solución, el tiempo de vida de los radicales libres es muy corto, sin embargo, en ciertos materiales cristalinos a temperatura ambiente los radicales libres pueden existir por algunos años.

Algunas de las propiedades físicas de los radicales libres son: el paramagnetismo; la excitación electrónica entre los subniveles; y el decaimiento del estado electrónico excitado mediante la emisión de fotones en la región visible del espectro de energías, (Ellis, 1979; Lehninger, 1988; Wingrove, 1989).

1.5 Radicales libres en aminoácidos

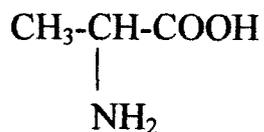
Los aminoácidos son moléculas biológicas que contienen en su estructura un grupo amino (-NH₂), y un grupo carboxilo (-COOH), los cuales al ser irradiados dan lugar a la formación de radicales libres. El radical libre que predomina cuando un aminoácido es irradiado a temperatura ambiente es:



La aplicación de los aminoácidos en dosimetría, depende de la magnitud del rendimiento de radicales libres producidos por unidad de dosis absorbida, y de la estabilidad de los radicales formados. La estabilidad de los radicales libres depende de los grupos moleculares que lo rodean y especialmente de la rigidez del material. En soluciones el tiempo de vida de los electrones no apareados de una sustancia orgánica es muy corto ; sin embargo, en algunos materiales cristalinos los radicales libres pueden existir por algunos años, aún a temperatura ambiente.

De los diferentes aminoácidos que actualmente se conocen, el ácido α -aminopropiónico (alanina) es el que más se ha utilizado como detector de la radiación. Además de ser una sustancia equivalente a tejido, ha mostrado reunir las características de dosis-respuesta y estabilidad de sus radicales, para ser utilizado en dosimetría para altas dosis en un intervalo entre ~ 1 Gy y 10^5 Gy, para radiación electromagnética (rayos-X y rayos- γ) y haces de electrones, (Regulla y Deffner, 1985 ; Ahlers y Schneider, 1991 ; Kojima *et al*, 1993a ; ASTM, 1994 ; Ureña-Núñez *et al.*, 1995).

La alanina es un aminoácido de la forma



Las investigaciones por EPR de cristales de L-alanina irradiados con radiación electromagnética, han mostrado que el electrón no apareado de los fragmentos formados se localiza principalmente en el carbono α de la molécula.



Los tres protones del grupo metilo de este fragmento magnéticamente equivalentes a temperatura ambiente, por lo que se obtiene un espectro por RPE bien definido.

En general, la dosimetría por radicales libres (DRL) se basa en la cuantificación de la concentración de los radicales por Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE).

Actualmente se conocen tres métodos para la determinación de radicales libres en sólidos orgánicos, los cuales han encontrado aplicación en el campo de la dosimetría de las radiaciones ionizantes, (Attix, 1985 ; Azorín,1997a) :

- a) La técnica por Resonancia Paramagnética Electrónica.
- b) La técnica por Lioluminiscencia (LL).
- c) Complejometría con lectura espectrométrica.

Los métodos se basan en la medida directa o indirecta de las concentraciones de radicales libres formados en los compuestos orgánicos como consecuencia de la energía depositada por la radiación ionizante.

Otras técnicas como la titulación potenciométrica, electrodos selectivos de iones, polarografía y cromatografía con las cuales también es posible la medición de radicales libres, no han sido utilizadas con fines dosimétricos.

CAPITULO II

RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA

II.1 Principio básico

La Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE), también conocida como resonancia del espín del electrón, se basa en el hecho de que los átomos, moléculas o fragmentos moleculares que poseen un número impar de electrones, exhiben propiedades magnéticas características, como son el momento magnético asociado al espín de los electrones no-apareados que se encuentran alrededor del núcleo y que estos pueden absorber microondas cuando se colocan dentro de un campo magnético.

La RPE se define como la absorción resonante de energía electromagnética en sustancias paramagnéticas por transición del espín de un electrón no-apareado entre diferentes niveles de energía, en presencia de un campo magnético, (Slichter, 1989).

Las propiedades de un electrón son su masa, su carga, su momento angular intrínseco y asociado al momento angular su momento magnético. Para un electrón no-apareado ($m_s = \pm\frac{1}{2}$), en un estado de energía E_0 , cuando se somete a un campo magnético externo, su energía crece o decrece según la orientación del espín con respecto al campo magnético y de acuerdo a la intensidad del mismo, (Figura 1). Al aplicar un campo magnético H , el espín toma los dos

valores posibles $m_s = \frac{1}{2}$ y $m_s = -\frac{1}{2}$, alineados en forma paralela o antiparalela al campo aplicado.

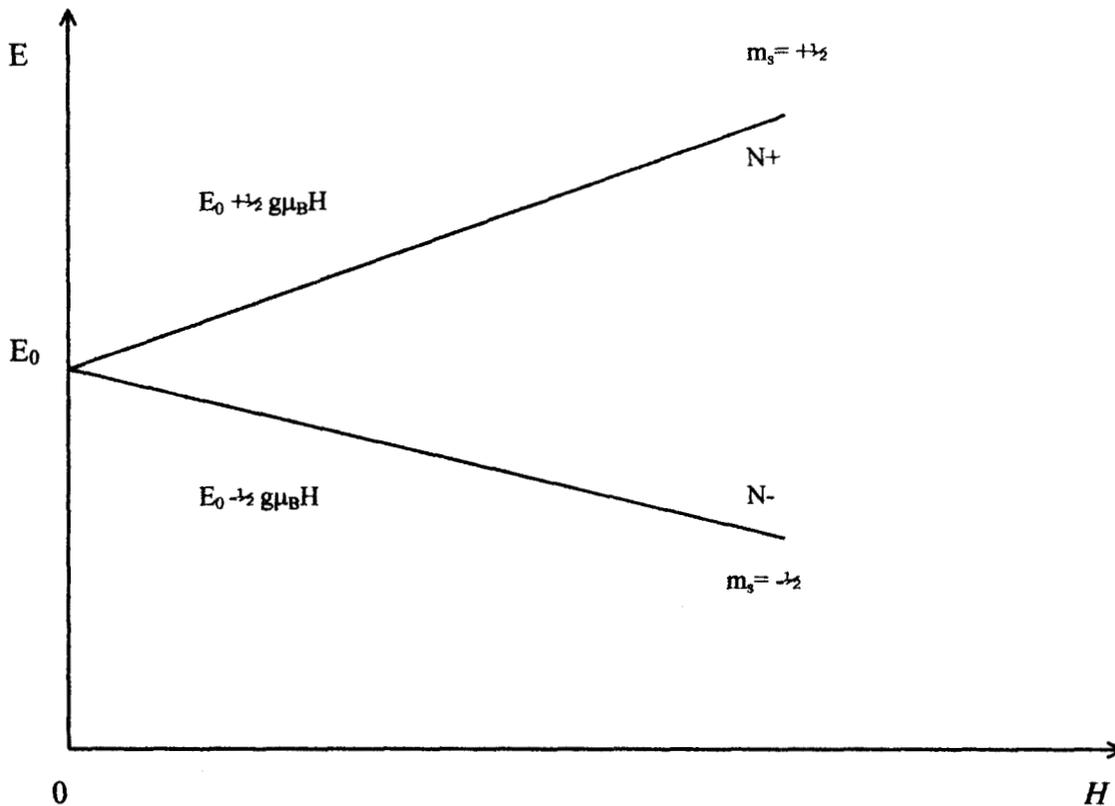


Figura 1. Efecto de un campo magnético sobre la energía de un electrón no apareado.

Donde $N+$ es la población de electrones del nivel superior, los cuales están alineados en forma paralela al campo aplicado, y $N-$ es la población de electrones del nivel inferior, los cuales están alineados en forma antiparalela al

campo. La diferencia de energías, $\Delta E = E_2 - E_1$ entre estos dos niveles es proporcional al producto del factor g , donde g está definido como $g = \gamma \hbar / \mu_B$, siendo γ la razón magnetogirica que a la vez se define como la razón entre el momento magnético y el momento angular del electrón; por el magnetón de Bohr, $\mu_B = e\hbar/2m_e$ y por la intensidad del campo magnético, H , (Kittel, 1971; McMillan, 1975).

$$\Delta E = g \mu_B H \quad (1)$$

Debido a que la población del nivel superior es menor que la del inferior a temperatura finita, parte del exceso de electrones del nivel inferior, puede ser trasladado al nivel superior por absorción de fotones cuya energía sea igual a la diferencia de energía entre los mismos, es decir,

$$h\nu = g \mu_B B \quad (2)$$

h es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón y $B = \mu_0 H + \mu_0 M$, donde M se define como la magnetización de la sustancia.

De esta manera, cuando la energía de las microondas incidentes, que es absorbida por la transición entre estos dos niveles, coincide con la diferencia de energía de los espines paralelo y antiparalelo, se presenta una condición resonante o RPE, (Weltner, 1989).

II.2 Detección de la resonancia

Un fotón cuya energía sea igual o superior a la energía obtenida por la ecuación (1), puede promover a un electrón no-apareado del nivel inferior al superior, en una sustancia paramagnética en un campo aplicado H . Al aumentar la población del nivel superior sobre el valor de equilibrio termodinámico a la temperatura de trabajo dada aproximadamente por la siguiente ecuación, (Slichter, 1989) :

$$\frac{N^+}{N^-} = \exp(-\Delta E/kT) \quad (3)$$

los electrones se van a encontrar con una mayor energía que el medio en que se encuentran, al que se le conoce generalmente como red, y tienden a liberar esa energía calentando la red, descendiendo al nivel inferior sin emisión de fotones. Este fenómeno que se conoce como relajamiento por interacción espín-red, permite que la absorción de fotones tenga lugar en forma estacionaria, y la resonancia se pueda entonces observar en forma continua.

La figura 2, muestra esquemáticamente los dos niveles de energía de un sistema de espín $m_s = \pm 1/2$ en presencia de un campo magnético B en el interior de la muestra, así como también la absorción de fotones por resonancia y el relajamiento por interacción espín-red. Este último se caracteriza por un tiempo de relajamiento, T_1 , el cual depende de la temperatura de análisis de la muestra.

La frecuencia de resonancia, que generalmente es del orden de los gigahertz (GHz), se obtiene con dispositivos electrónicos (osciladores Gunn y Klystrons), en los que la frecuencia solo se puede modificar ligeramente. En el caso de las válvulas electrónicas conocidas como klystron, éstas sólo pueden oscilar dentro de una banda de frecuencias relativamente estrecha, por ejemplo para la banda X, la frecuencia de oscilación es entre 8 y 10 GHz, de tal manera que un espectro paramagnético se obtiene variando el campo magnético para una frecuencia constante del Klystron, de tal manera que se cumpla la ecuación (2), que es la condición de resonancia, (figura 2), (Poole, 1996).

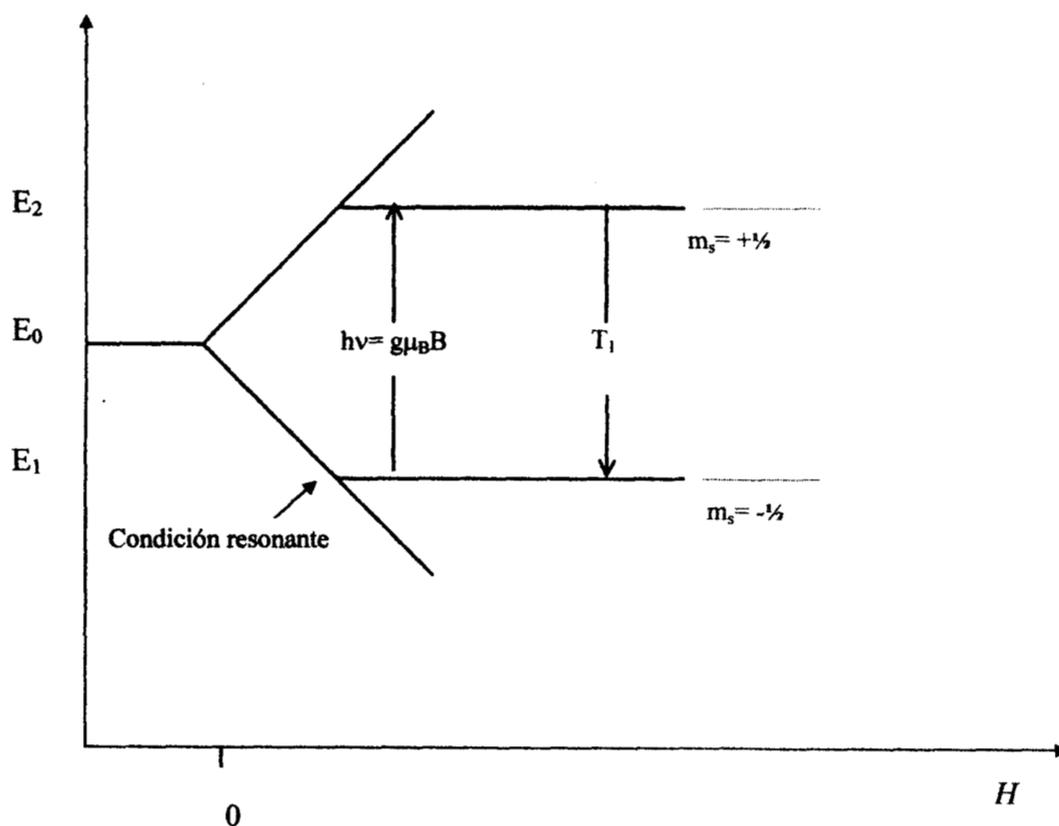


Figura 2. Promoción de electrones por resonancia y relajamiento por interacción espín-red.

II.3 Estructura hiperfina

Una de las características más importantes de la RPE es que los niveles de los espines del electrón mostrados en las figuras 1 y 2, se subdividen a su vez por la interacción del electrón con los dipolos magnéticos de núcleos cercanos, dando lugar a la estructura espectral llamada estructura hiperfina. De esta manera los electrones no-apareados no solo se ven afectados por el campo externo aplicado, sino que también se ven influenciados por campos magnéticos internos. La fuente principal de dichos campos internos, son los núcleos de los átomos cercanos a los electrones no-apareados. Muchos de esos núcleos poseen espines y momentos magnéticos, los cuales producen campos magnéticos adicionales. Aunque los momentos magnéticos de los núcleos son muy pequeños, la distancia entre los núcleos y un electrón no-apareado también es extremadamente pequeña, por lo que el efecto en algunos casos no es despreciable.

La figura 3 ejemplifica el caso de un átomo de hidrógeno, con un electrón no-apareado $m_s = \pm \frac{1}{2}$ y un núcleo de espín $m_I = \frac{1}{2}$. Si el campo aplicado es suficientemente intenso para cuantificar el espín del núcleo y el del electrón independientemente, el electrón va a experimentar el efecto conjunto del campo exterior y el debido al dipolo magnético del núcleo. Como éste tiene dos estados posibles, $m_I = \pm \frac{1}{2}$, cada nivel electrónico adicionalmente se divide en dos, uno de mayor y otro de menor energía, por lo que ahora hay cuatro niveles correspondientes al desdoblamiento hiperfino.

Como se indica con las dos flechas de la figura 3, las transiciones permitidas en RPE tienen lugar para $\Delta m_s = 1$, y $\Delta m_l = 0$. De acuerdo a estas condiciones, el espectro paramagnético consta, en este caso, de dos líneas de absorción de igual intensidad, y su separación es una medida de la intensidad con la que interaccionan el electrón y el núcleo. Si llamamos A a esa separación, la energía de los diferentes niveles esta dada por la siguiente ecuación,

$$E(m_s, m_l) = E_0 + m_s g \mu_B B + m_s m_l A \quad (4)$$

que en este caso conduce a los niveles :

$$\begin{aligned} E_4 &= E_0 + \frac{1}{2} g \mu_B B + \frac{1}{4} A \\ E_3 &= E_0 + \frac{1}{2} g \mu_B B - \frac{1}{4} A \\ E_2 &= E_0 - \frac{1}{2} g \mu_B B + \frac{1}{4} A \\ E_1 &= E_0 - \frac{1}{2} g \mu_B B - \frac{1}{4} A \end{aligned} \quad (5)$$

en donde las transiciones permitidas son $E_1 \rightarrow E_4$ y $E_2 \rightarrow E_3$. Como ambas transiciones tienen lugar por absorción de fotones de la misma energía $h\nu$, entonces,

$$E_4 - E_1 = E_3 - E_2 = h\nu \quad (6)$$

lo cual solo puede ser cierto si las transiciones ocurren a diferentes valores del campo magnético, es decir,

$$E_4 - E_1 = g\mu_B B_{1\rightarrow 4} + \frac{1}{2}A = E_3 - E_2 = g\mu_B B_{2\rightarrow 3} - \frac{1}{2}A \quad (7)$$

Haciendo,

$$\Delta B_{hf} = B_{2\rightarrow 3} - B_{1\rightarrow 4} \quad (8)$$

se obtiene la separación observada en el espectro en unidades de campo magnético, mediante la siguiente expresión,

$$\Delta B_{hf} = A/g\mu_B \quad (9)$$

Por otra parte, en el caso de moléculas, dada la extensión espacial de la función de onda de un electrón no-apareado, es frecuente observar interacción hiperfina con más de un núcleo. Esta interacción da lugar a la estructura hiperfina cuya interpretación permite conocer el estado del electrón, (Abragam y Bleaney, 1986).

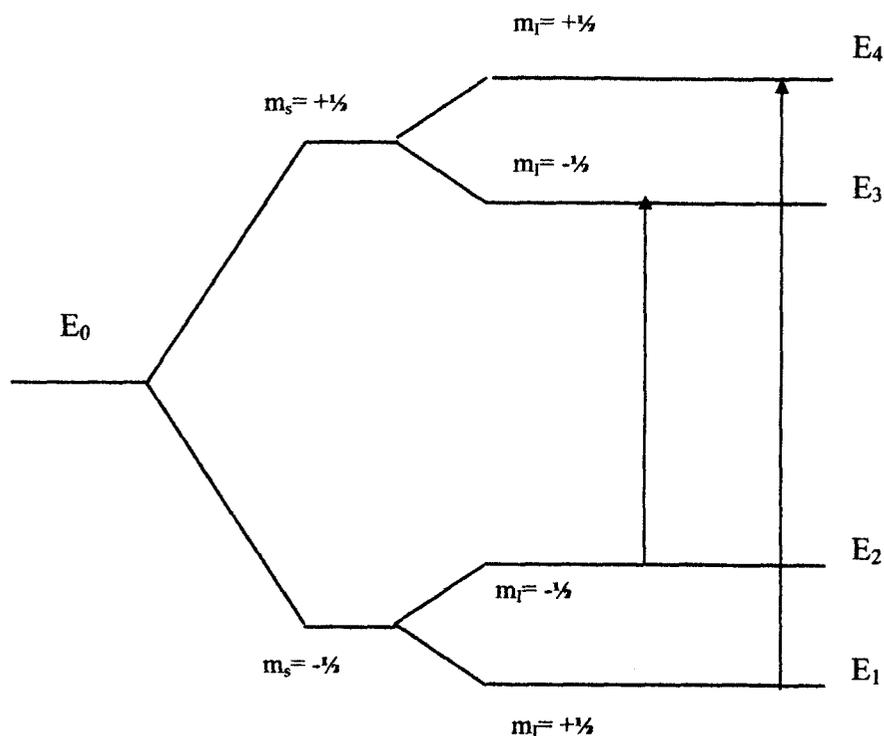


Figura 3. Esquema de niveles debido a la interacción de un electrón no-apareado, $m_s = \pm\frac{1}{2}$ y un núcleo de espín $m_l = \pm\frac{1}{2}$, en presencia de un campo magnético.

En este tipo de interacciones se suelen distinguir dos casos límites : cuando el electrón no-apareado se encuentra localizado en un ion central rodeado de átomos pertenecientes a moléculas coordinadas (iones de metales de transición), en este caso predomina la interacción con el núcleo central,

mientras que la interacción con los núcleos de los átomos coordinados es mucho menor. Este efecto se conoce con el nombre de interacción o estructura superhiperfina.

El otro caso es el de un electrón no-apareado que interacciona igualmente con un número de núcleos equivalentes, común en radicales orgánicos. La falta de momento magnético en el núcleo de ^{12}C hace que en los radicales orgánicos, un electrón no-apareado sólo presente interacción con los núcleos equivalentes de hidrógeno cercanos a él, dando lugar a un espectro de líneas. En el caso general de n núcleos equivalentes de espín $m_I = \pm 1/2$ se observan $n + 1$ líneas, donde sus intensidades están relacionadas con el número de microestados constituyentes de cada uno de los niveles, (Wertz, 1972). Por ejemplo, en el radical metilo $\cdot\text{CH}_3$, el electrón no-apareado interacciona con los tres núcleos equivalentes de hidrógeno dando lugar a un espectro de cuatro líneas cuyas intensidades (1 : 3 : 3 : 1), son proporcionales a los cuatro estados energéticos posibles :

a) tres espines paralelos al campo, $\uparrow\uparrow\uparrow$

b) dos espines paralelos y uno antiparalelo al campo, $\uparrow\uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow\uparrow, \downarrow\downarrow\uparrow$

c) un espín paralelo y dos antiparalelos al campo, $\uparrow\downarrow\downarrow, \downarrow\uparrow\downarrow, \downarrow\downarrow\uparrow$

d) tres espines antiparalelos al campo, $\downarrow\downarrow\downarrow$

II.4. Partes de un espectrómetro de RPE

Un espectrómetro de RPE consta básicamente de cinco unidades funcionales que son:

- Electroimán con su fuente de alimentación y mecanismos reguladores y de medida.
- Generador de microondas, (Klystron u oscilador de efecto Gunn), con su fuente de alimentación y accesorios de estabilización y de medida.
- Puente guía de microondas, incluyendo la cavidad resonante y el dispositivo detector.
- La electrónica de proceso y registro de la señal, y
- Los dispositivos para medir a diferente temperatura.

El funcionamiento general de un espectrómetro RPE, se basa en que la radiación monocromática de microondas producida por el generador, es transmitida al portamuestras mediante la guía de ondas, que puede ser un tubo de cobre o de latón, de dimensiones apropiadas a la longitud de onda de la radiación. El portamuestras recibe el nombre de cavidad y se encuentra situada en un campo magnético homogéneo. La radiación absorbida por resonancia es detectada por un cristal detector y la señal, después de ser amplificada, es enviada a un osciloscopio o a un registrador gráfico. La figura 4 muestra las unidades que forman un espectrómetro de RPE.

La elección de un espectrómetro RPE, depende de las investigaciones que se deseen realizar. Actualmente existen en el mercado espectrómetros muy modernos que permiten trabajar en las bandas de frecuencias K y Q , cuyas

respectivas frecuencias son de 28 y 35 GHz aproximadamente, que aumentan la resolución del término de Zeeman, debido a que el campo de resonancia crece con la frecuencia y simplifican la interpretación de los espectros, (Raymond, 1968 ; Abragam y Bleaney, 1986).

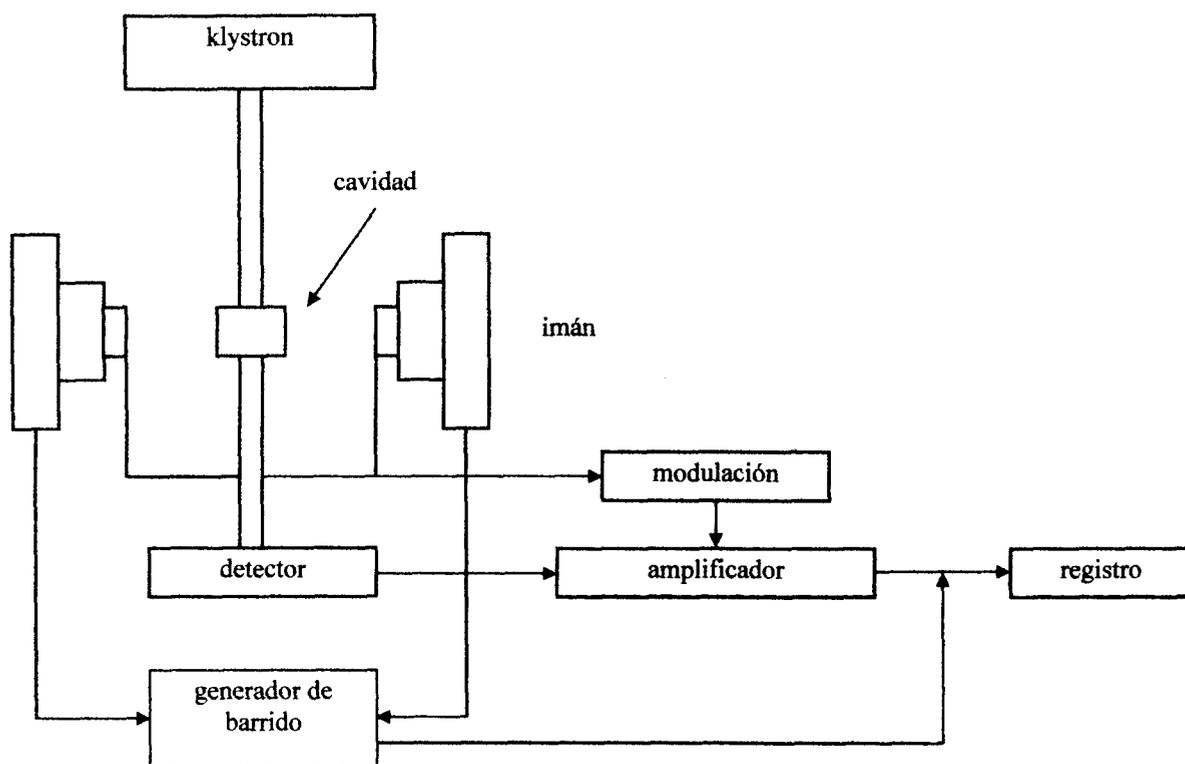


Figura 4. Unidades de un espectrómetro de RPE

En principio cualquier espectrómetro RPE podría ser utilizado para fines de dosimetría vía radicales libres, no obstante, los espectrómetros ordinarios de EPR contienen varias funciones que no son utilizadas en dosimetría, por lo

que ya se han desarrollado espectrómetros de EPR específicos para este fin. Este nuevo equipo, es un pequeño espectrómetro equipado con un magneto compacto, el cual no requiere de un sistema de enfriamiento, y una computadora personal que permite el control y ajuste de la potencia de la microonda y la modulación del campo magnético, (Kojima y Tanaka, 1989 ; Kojima *et al*, 1993b ; Maier y Schmalbein, 1993 ; Nakanishi *et al.*, 1993).

Con fines dosimétricos este espectrómetro ofrece ciertas ventajas como son :

- Simplificación en el uso de variables: potencia de la microonda, tiempo de barrido, modulación del campo magnético, etc.
- Estabilización de la sensibilidad mediante el control de la temperatura en la circunferencia de la cavidad del EPR.
- Sistema automático de medición con un cambiador de muestras controlado por computadora.

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describen los procedimientos de obtención de los compuestos de alanina-boro, así como las técnicas analíticas utilizadas para las caracterizaciones fisicoquímica y dosimétrica de las muestras, los resultados y discusión de los mismos se presentan en los capítulos IV y V.

Para llevar a cabo la parte experimental del presente trabajo, se utilizaron diferentes reactivos, (todos de grado analítico), materiales y equipos:

REACTIVOS

- D-L-alanina, (Aldrich)
- Ácido bórico, (Baker)
- Hidróxido de amonio, (Merck)
- Etanol absoluto, (Baker)
- Ácido acético, (Baker)
- Manitol, (Merck)
- Diclorometano, (Baker)
- Ninhidrina
- 8-hidróxiquinolina
- Agua bidestilada
- Silicón, (RTV gel, Dow Corning)

MATERIAL

- Desecador
- Vasos de precipitado
- Bureta
- Pipetas
- Parrilla de calentamiento con agitación magnética
- Matraz Erlenmeyer
- Cromatoplasmas de sílica-gel, (Merck, G.F.R.)
- Mortero
- Vidrio de reloj
- Pala de acrílico
- Molde de Nylamid

EQUIPO

- Estufa, Riossa
- Balanza Analítica, Sartorius
- Potenciómetro, Conductronic
- Difractómetro de rayos-x, Siemens 5000
- Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear, Varian EM-360A
- Espectrómetro de Resonancia Paramagnética Electrónica, Varian E-15
- Reactor Nuclear TRIGA Mark III

El desarrollo experimental de este trabajo comprende tres etapas principales:

- 1) La síntesis del compuesto (hidroborato de alanina)

- 2) La caracterización fisicoquímica y
- 3) La determinación de las propiedades dosimétricas del compuesto como medidor de fluencias de neutrones térmicos.

III.1 Síntesis del hidrobórato de alanina

La síntesis del compuesto de alanina-boro se llevó a cabo mediante la reacción química del ácido α -aminopropiónico (D-L-alanina) y el ácido bórico, en tres diferentes medios; alcalino, neutro y ácido, de la siguiente manera :

(A) Para la obtención del compuesto en medio alcalino, cantidades equimoleculares de la D-L-alanina y del ácido bórico fueron disueltas en una solución acuosa de NH_4OH y agua bidestilada respectivamente. Las soluciones se mezclaron homogéneamente, y el pH final de esta solución fue de 12. La solución se evaporó lentamente a una temperatura de $85\text{ }^\circ\text{C}$ manteniendo una agitación constante hasta obtener una solución sobresaturada. Se obtuvieron cristales por la recristalización de esta solución en un baño de hielo y etanol al 62.5%, los cristales se lavaron con etanol y se secaron a peso constante, en un desecador al vacío.

(B) Se disolvieron en agua bidestilada, cantidades equimoleculares de D-L-alanina y ácido bórico. El pH de esta solución se ajustó a 7.0 añadiendo unas gotas de una solución de NH_4OH 0.1 N. La solución se evaporó lentamente a una temperatura de $85\text{ }^\circ\text{C}$, manteniendo una agitación constante hasta obtener una solución saturada. Se obtuvieron cristales del compuesto de la misma manera que en el caso anterior.

(C) Para obtener el compuesto de alanina-boro en un medio ácido se disolvieron cantidades equimoleculares de D-L-alanina y ácido bórico en una solución acuosa de ácido acético y agua bidestilada, respectivamente, las soluciones se mezclaron perfectamente y se le determinó el pH, siendo éste de 1.0. Se obtuvieron cristales de esta solución siguiendo los mismos procedimientos de calentamiento y recristalización como en los casos anteriores.

III.2 Análisis fisicoquímicos

Con el fin de determinar la formación del hidrobórato de alanina en los tres diferentes medios de reacción, se llevaron a cabo diferentes análisis fisicoquímicos :

- ***Titulación potenciométrica***

La cantidad de ácido bórico libre, presente en los tres medios de reacción, fue determinada por titulación potenciométrica. Se utilizó el método estándar para la determinación de boro libre descrito por Belcher *et. al*, el cual utiliza manitol como agente complejante. De esta manera se obtuvo el porcentaje de ácido bórico que no reaccionó para cada muestra.

- ***Cromatografía de placa fina.***

Con la finalidad de separar e identificar los productos químicos obtenidos de las reacciones entre la D-L-alanina y el ácido bórico en los tres diferentes medios, se empleó la cromatografía de placa fina. Como fase estacionaria, se utilizaron placas comerciales para cromatografía de sílica-gel, y como fase móvil, se usó una mezcla de metanol-diclorometano (3:7).

Con una micropipeta se aplicó sobre las cromatoplasmas una pequeña cantidad de las muestras a separar, y la elución de las mismas se llevó a cabo mediante la técnica ascendente. Los agentes reveladores utilizados para visualizar la separación de las manchas fueron: la ninhidrina para aminoácidos, o la 8-hidroquinolina para compuestos inorgánicos, (Abbot, 1983).

Una vez desarrolladas las cromatografías, las cromatoplasmas se secaron a temperatura ambiente, se rociaron con ninhidrina o con 8-hidroquinolina y se colocaron dentro de una estufa a 100 °C por 10 minutos.

Los diferentes valores obtenidos de R_f fueron comparados con los determinados para la D-L-alanina y el ácido bórico, los cuales se tomaron como valores de referencia. Los valores de R_f se obtuvieron con la siguiente expresión,

$$R_f = d_c/d_s \quad (10)$$

donde d_c es la distancia recorrida por el compuesto y d_s es la distancia recorrida por el disolvente.

- ***Difracción de rayos-X***

La cristalinidad de las muestras y los cambios originados en el parámetro de red debido a la formación del compuesto de alanina-boro, fueron determinados por la técnica de difracción de rayos-X. Las muestras fueron analizadas en un difractómetro θ - 2θ Siemens D5000, acoplado a un tubo de rayos-X con anticátodo de cobre.

Se obtuvieron patrones de difracción de la D-L-alanina y del ácido bórico con el fin de compararlos con los espectros de difracción obtenidos de las otras muestras.

- ***Resonancia Magnética Nuclear (RMN)***

Se obtuvieron espectros de RMN de la D-L-alanina, del ácido bórico y del producto obtenido de la reacción química en el medio alcalino. Las muestras fueron analizadas en un espectrómetro de resonancia magnética nuclear Varian EM-360A, utilizando agua deuterada como solvente y la sal de sodio del ácido 3-(trimetilsilil)propanosulfónico ($C_6H_{15}NaO_3SSi$) como referencia interna, (Willard y Merrit, 1988).

- ***Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)***

Además de los análisis anteriores, se obtuvieron medidas de RPE de los productos de reacción de los tres medios. Para este propósito, se realizaron experimentos con el fin de comparar las señales de cuatro diferentes muestras irradiadas con neutrones térmicos bajo las mismas condiciones. Las tres primeras muestras contenían los productos de reacción obtenidos de los medios alcalino, neutro y ácido respectivamente, mientras que el último, usado como señal-RPE de referencia, contenía únicamente D-L-alanina.

Las concentraciones de radicales libres atrapados en cada una de las muestras irradiadas fueron medidas con un espectrómetro Varian E-15, operado en la banda-X de las microondas. Se usó una doble cavidad (Varian E-232) resonante en el modo TE_{104} para comparar el número relativo de espines en las muestras irradiadas con respecto a los espines presentes en un estándar, un cristal sintético de rubí en este caso. La muestra, **M**, y el estándar, **S**, fueron colocados dentro de sus respectivos portamuestras de cuarzo, y colocados cada uno en la mitad de la cavidad. Sus señales-RPE fueron obtenidas bajo las mismas condiciones de operación; cabe mencionar que se tuvo mucho cuidado en reproducir las posiciones de lectura de las muestras dentro de las cavidades, y que todas las medidas se llevaron a cabo a temperatura ambiente. De esta manera, el número relativo de espines presentes en las muestras pudo ser determinado con exactitud, mediante la comparación de las amplitudes de sus señales normalizadas a la amplitud de la señal del rubí, **M/S**.

Las condiciones de operación del espectrómetro RPE fueron las siguientes : la potencia de la microonda fue de 0.2 mW (nominalmente 0.1 mW para cada una de las cavidades) ; la modulación del campo a 100 kHz fue de 0.4 mT ; el campo magnético se fijó en 330 mT ; el intervalo de barrido fue de 40 mT en un tiempo de 8 minutos y la frecuencia de la microonda se registró en 9.51 GHz. El único parámetro que se varió fue la ganancia del equipo.

- ***Preparación de las muestras***

Debido a que las muestras cristalinas en forma de polvo son difíciles de manejar, se manufacturaron pequeños cilindros de 30 mm de longitud y 3.9 mm de diámetro, los cuales contenían los diferentes compuestos de reacción, así como D-L-alanina. Para este fin se utilizó un molde de nylamid y al silicón como agente aglutinante, (Flores y Galindo, 1991).

Las muestras, en forma de cilindros, se obtuvieron de la siguiente manera : por cada gramo de muestra se añadieron 1.5 ml de silicón, posteriormente con una pala de acrílico se batió hasta tener una mezcla homogénea, las cavidades del molde se llenaron con la mezcla con la ayuda de una jeringa de plástico, después de 24 horas de vulcanización los cilindros se obtuvieron por extrusión. Cada cilindro contiene la misma cantidad de muestra (1.66 g).

- ***Irradiación de muestras***

Las muestras, en forma de cilindros, fueron irradiadas en la columna térmica del reactor nuclear TRIGA Mark III del Centro Nuclear, por un tiempo de 20

horas. El flujo estimado de neutrones térmicos en la columna térmica del reactor, fue de 5×10^7 $n_{th}/cm^2 \cdot s$, el cual se determinó por el método de activación de una laminilla de oro.

Se irradiaron veinte muestras, cinco por cada producto de los tres medios de reacción y cinco que contenían D-L-alanina únicamente. En la figura 5 se muestra el diagrama esquemático del reactor TRIGA Mark III.

III.3 Determinación de las propiedades dosimétricas del hidrobórato de alanina.

Con la finalidad de determinar las propiedades dosimétricas de los compuestos obtenidos de las reacciones químicas entre el ácido α -aminopropiónico (D-L-alanina) y el ácido bórico, en los tres medios, alcalino, neutro y ácido, se investigaron algunas características con las que un compuesto debe de cumplir para poder ser considerado de utilidad en el campo de la dosimetría de las radiaciones ionizantes. Los parámetros estudiados fueron : linealidad de la señal-RPE vs fluencia de neutrones térmicos ; intensidad de la señal-RPE vs potencia de la microonda ; desvanecimiento de la señal-RPE ; reproducibilidad ; homogeneidad ; respuesta a cero dosis (señal de fondo) ; límite de detección y estabilidad.

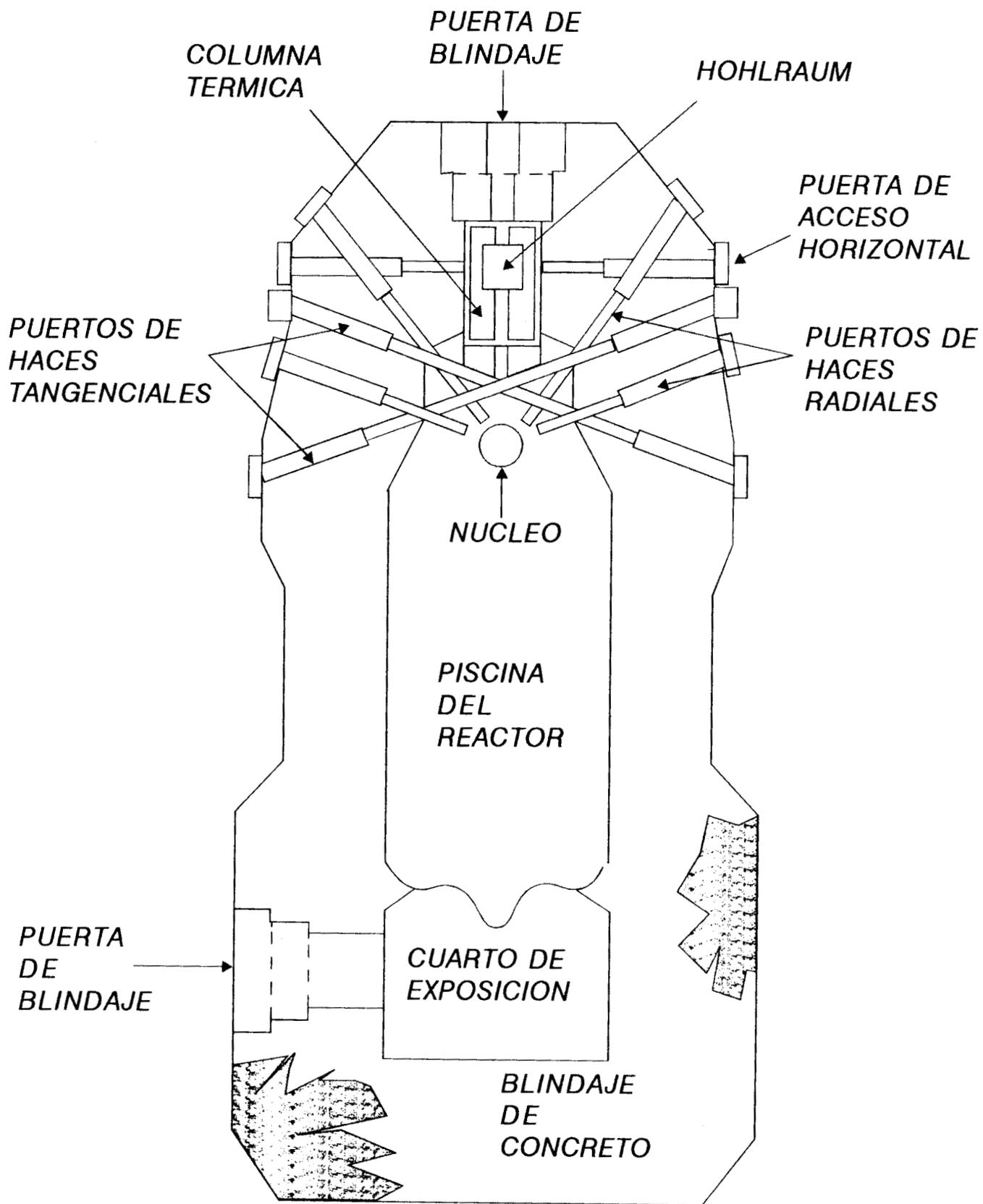


Figura 5 Reactor Nuclear Triga Mark III

En esta etapa de la investigación se procedió de la siguiente manera :

Se prepararon 3 grupos de 170 muestras cada uno, haciendo un total de 510 muestras. Se siguió el procedimiento de manufactura descrito anteriormente para obtener las muestras en forma de cilindros de 3.9 mm de diámetro y 30 mm de longitud. El primer grupo contenía los productos de reacción del medio alcalino, el segundo los del medio neutro y el tercero los del medio ácido.

Las irradiaciones se llevaron a cabo en la columna térmica del reactor nuclear TRIGA Mark III, con un flujo determinado de 5×10^7 n_{th}/cm²-s, en condiciones normales de operación.

Para cada grupo de 170 muestras, 140 de ellas fueron divididas en 14 grupos de 10 muestras cada una, las cuales fueron sometidas a irradiaciones continuas por diferentes tiempos, 0.25, 0.5, 2.75, 1.0, 5.0, 10.0, 20.0, 40.0, 60.0, 80.0, 90.0, 100.0, 110.0 y 120.0 horas respectivamente.

Las últimas 30 muestras de cada compuesto, fueron utilizadas de la siguiente manera : para efectuar las evaluaciones de homogeneidad, 20 muestras se irradiaron por un tiempo de 20 horas, mientras que las 10 restantes se dejaron sin irradiar para evaluar la respuesta a cero dosis.

Por otra parte, para determinar las contribuciones debidas a la presencia de radiación electromagnética y partículas β en los niveles de irradiación dentro de la columna térmica del reactor TRIGA, 10 dosímetros de PTFE (politetrafluoroetileno), comercialmente conocido como teflón, fueron

colocados dentro de la columna térmica del reactor e irradiados por los mismos periodos de tiempo. El PTFE es sensible a radiación electromagnética y partículas β , aun en niveles bajos, dando lugar a una señal de RPE, pero no es sensible a neutrones, (Galindo y Ureña-Núñez, 1993).

Las muestras irradiadas fueron analizadas a temperatura ambiente con un espectrómetro Varian E-15. Las condiciones de operación del equipo fueron las mismas que se indicaron anteriormente, solamente la constante del tiempo y la ganancia recibida fueron ajustadas de acuerdo a las intensidades de las señales.

Los espectros RPE fueron obtenidos como la primera derivada de los espectros de absorción y sus intensidades, I , se tomaron en forma proporcional a la amplitud pico a pico, h , de las líneas centrales de los espectros.

Para los estudios de saturación fue necesario variar la potencia de la microonda.

Se midieron las intensidades de las señales RPE, I , para los compuestos de alanina-boro obtenidos de los medios de reacción alcalino, neutro y ácido, en función del tiempo de irradiación en la columna térmica del reactor nuclear. De esta manera se pudo determinar la linealidad de las señales-RPE para cada compuesto respecto a la fluencia de neutrones recibida. Este parámetro también se conoce como curva de operación o de trabajo.

Las intensidades de las señales-RPE fueron determinadas con la siguiente expresión :

$$I = \log \frac{h/h_s}{W} \quad (11)$$

Donde h_s es la amplitud pico a pico del estándar y W es el peso de la muestra.

Para determinar la región a la cual la señal-RPE de una muestra irradiada no se satura por efecto de la potencia de la microonda, se midió la intensidad de la señal-EPR en función de la potencia aplicada. Este estudio se llevó a cabo, tomando una muestra irradiada en la columna térmica del reactor por 20 horas, de cada uno de los productos de reacción (alcalino, neutro y ácido), a las cuales se les midió la intensidad de su señal-RPE variando la potencia de la microonda, de 0 a 8 mW, y manteniendo constantes los demás parámetros de operación del equipo.

El término desvanecimiento de la señal-RPE se refiere a la estabilidad que tienen los radicales presentes en una muestra a temperatura ambiente ; o en otras palabras, es la variación de la señal-RPE respecto al tiempo. Esta prueba se realizó haciendo mediciones periódicas de una muestra irradiada

por 20 horas y almacenada durante 120 días. Para disminuir el error por reposicionamiento de la muestra dentro de la cavidad, la muestra y el estándar no fueron removidos del espectrómetro durante ese periodo de tiempo. La humedad relativa en ese mismo período tuvo una variación entre 40 y 60%.

La reproducibilidad es una característica importante que se refiere a la dispersión de resultados de mediciones repetidas llevadas a cabo para una misma muestra, analizada bajo las mismas condiciones. La reproducibilidad fue evaluada seleccionando al azar una muestra irradiada por 20 horas de cada uno de los productos de reacción (alcalino, neutro y ácido), y analizándolas por 20 ocasiones; los parámetros del espectrómetro fueron restablecidos para cada una de las mediciones, y las muestras se sacaron y volvieron a colocar dentro de la cavidad cada vez; esto último permitió cambiar aleatoriamente la orientación de las muestras. Esta prueba se realizó dos días después de la irradiación de las muestras.

Con la finalidad de determinar la variación de la reproducibilidad con respecto al tiempo, esta prueba se repitió para una muestra de hiroborato de alanina irradiada por 20 horas y almacenada por 180 días.

Para alcanzar una reproducibilidad aceptable, las variaciones de las señales, h , deben de caer dentro de un intervalo de $\pm 1\%$ respecto del valor medio, $\langle h \rangle$, y con un nivel de confianza del 95%.

La homogeneidad, también conocida como comparación entre muestras, se determinó irradiando 20 muestras de cada uno de los productos de reacción (alcalino, neutro y ácido), por un tiempo de 20 horas bajo las mismas condiciones. Se obtuvieron los espectros RPE de cada uno de ellos y se calculó la desviación estándar σ_{n-1} para cada grupo, donde :

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum (h_i - \langle h \rangle)^2}{(n-1)}} \quad (12)$$

La respuesta a cero dosis, se refiere a la señal de fondo que las muestras sin irradiar pudieran registrar. Esta señal generalmente se debe a la presencia de radicales libres formados durante los procedimientos de manufactura de las muestras.

Las señales de fondo fueron determinadas obteniendo los espectros RPE para cada una de las muestras sin irradiar de los tres grupos (alcalino, neutro y ácido).

Se determinaron los límites de detección para los compuestos obtenidos de las reacciones en medio alcalino, neutro y ácido ; éstos fueron obtenidos de

las relaciones señal a ruido y las curvas de linealidad obtenidas para cada uno de los compuestos.

Es importante conocer como influyen las diferentes condiciones ambientales en un dosímetro, dicho conocimiento nos indica la estabilidad y las precauciones que debemos de tomar en cuenta para el manejo, irradiación o análisis de una muestra. Este estudio se llevó a cabo sometiendo las muestras a diferentes pruebas. Se utilizaron 5 muestras irradiadas por 20 horas de cada uno de los productos para cada una de las pruebas siguientes :

- Efecto de la luz solar.- las muestras se expusieron en forma directa a la luz solar por un tiempo de 5 horas y, posteriormente, fueron analizadas por RPE.
- Efecto de la humedad relativa.- Para esta prueba, las muestras se colocaron en los jardines del Centro Nuclear, y se dejaron en exposición directa a las condiciones ambientales durante toda la noche. Las muestras fueron analizadas por RPE en la siguiente mañana.
- Efecto de la temperatura.- Las muestras fueron sometidas a temperaturas relativamente altas, $> 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, y se obtuvieron sus espectros RPE.
- Exposición directa al agua.- Para esta prueba, las muestras se sumergieron en un recipiente con agua, se secaron y se analizaron por RPE.

Con la finalidad de probar el sistema dosimétrico desarrollado en este trabajo, diez muestras de cada uno de los compuestos de alanina-boro, obtenidos de los diferentes medios de reacción, alcalino, neutro y ácido, fueron irradiadas en la columna térmica del reactor TRIGA, los tiempos de irradiación fueron seleccionados por el operador del reactor y desconocidos para nosotros. Las muestras irradiadas fueron analizadas por resonancia paramagnética electrónica ; con las intensidades de sus señales-RPE, y con las curvas de la gráfica 13, se detrmnaron las fluencias de neutrones térmicos a los que estas muestras fueron expuestas.

CAPITULO IV

RESULTADOS

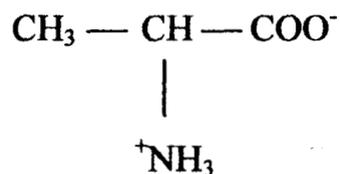
IV.1 Síntesis del hidrobórato de alanina

Las condiciones de reacción entre el ácido α -aminopropiónico (alanina) y el ácido bórico no se encuentran reportadas en la literatura, por lo que en el presente trabajo se investigaron las condiciones a las cuales esta reacción química pudiera llevarse a cabo.

Se debe hacer mención de que se encontró una patente japonesa (JP 03-33834), en donde se menciona la preparación de sales de aminoácidos mediante la reacción entre uno o más aminoácidos seleccionados de entre la valina, triptofano, leucina, treonina y lisina con alguno de los siguientes ácidos inorgánicos, ácido fosfórico, ácido bórico o ácido iódico ; sin embargo, no se mencionan los detalles sobre las reacciones químicas entre estos reactantes, y se resaltan las propiedades ópticas de las sales preparadas, (Suzuki y Matsuoka, 1991).

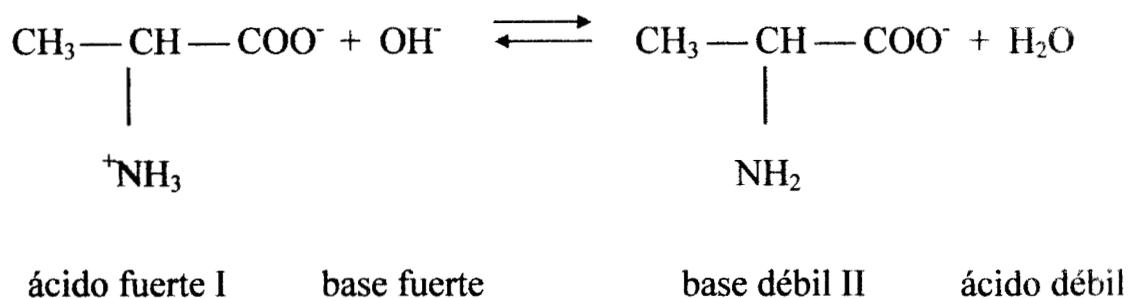
La reacción química entre el ácido α -aminopropiónico y el ácido bórico se llevó a cabo en base a las propiedades químicas de ambos reactantes.

De acuerdo a las propiedades generales de los aminoácidos, en una solución acuosa la D-L-alanina forma el ion dipolar I o zwitterion, esquema 2, el cual puede actuar como un ácido, aceptor de un par de electrones, o como una base, donador de un par de electrones, de acuerdo al concepto de Lewis, (Morrison y Boyd, 1985).



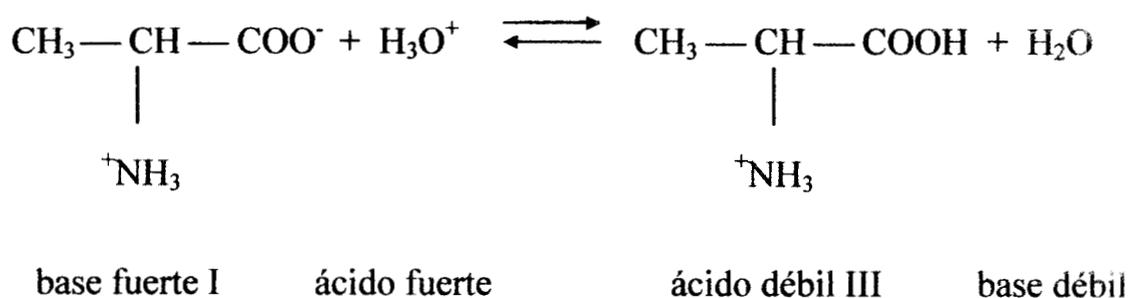
Esquema 2 alanina : ion dipolar I

Cuando la solución acuosa de la alanina se hace alcalina, el ion dipolar I se convierte en el anion II, en este caso, el ion hidronio de una base fuerte remueve un protón del grupo amino protonado para formar una base débil en una reacción reversible de acuerdo al esquema 3.



esquema 3

Cuando una solución acuosa de la alanina se hace ácida, el ion dipolar I se convierte en el cation III ; el ácido fuerte H_3O^+ , le proporciona un protón al ion carboxilato para formar el ácido carboxílico de acuerdo al esquema 4.

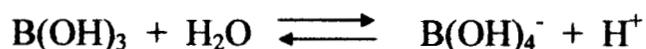


esquema 4

Los iones II y III, los cuales contienen a los grupos -NH_2 o -COOH , se encuentran en equilibrio con el ion dipolar I, y es factible desplazar a la reacción hacia la formación de uno u otro ion, ajustando la alcalinidad o acidez de la solución, y de esta manera se puede aumentar la concentración de las especies reactivas que uno desea, (Ellis, 1986).

Por otra parte, el ácido bórico se encuentra en forma de cristales, semejantes a agujas, que contienen grupos B(OH)_3 unidos entre sí que forman capas de simetría aproximadamente hexagonal.

Las soluciones acuosas del ácido bórico contienen predominantemente moléculas monoméricas del ácido sin disociar, B(OH)_3 , en las cuales el boro solamente posee seis electrones en su última capa, de aquí que tienda a aceptar un par de electrones para completar su octeto, (Manku, 1989). Para la reacción de disociación :

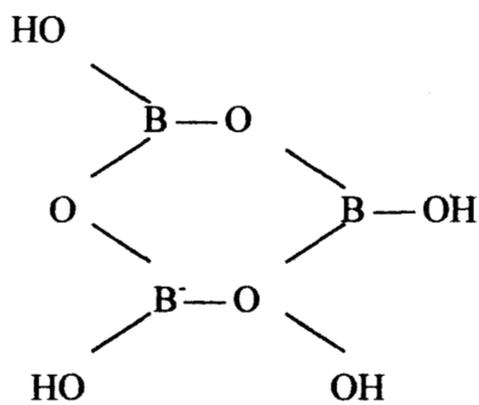


se ha reportado una constante de equilibrio de 5.80×10^{-10} .

Las propiedades ácidas del ácido bórico están más relacionadas con su capacidad para comportarse como un aceptor de electrones (ácido de Lewis), que como donador de protones. En consecuencia, diversas bases de Lewis,

como las fosfinas, las aminas, los éteres y los sulfuros son capaces de formar complejos con los compuestos de boro, (Greenwood y Earn, 1989).

Sin embargo, hay que tomar en cuenta que la solubilidad del ácido bórico se incrementa rápidamente con la temperatura, y que la presencia de sales inorgánicas puede aumentar o disminuir la solubilidad del ácido bórico en agua. Otro factor importante es la probabilidad de formación de poli-iones (esquema 5), la cual se incrementa a pH altos, (Cotton y Wilkinson, 1993).



esquema 5 poli-iones de boro

Debido a la poca información sobre las condiciones de reacción entre la alanina y el ácido bórico, y en base a las propiedades químicas de los mismos, se llevó a cabo la reacción entre ambos en tres diferentes medios, alcalino,

neutro y ácido. El método de reacción y obtención de productos se indican en la parte experimental.

IV.2 Análisis fisicoquímicos

La cantidad de boro libre, como ácido bórico sin reaccionar, presente en cada una de las muestras obtenidas de los tres diferentes medios, determinada por titulación potenciométrica se muestra en la tabla 2.

PH de la mezcla de reacción	Acido bórico sin reaccionar (%)
1	78 ± 0.7
7	45 ± 1.1
12	11 ± 0.9

Tabla 2. Porcentaje de ácido bórico sin reaccionar presente en cada una de las muestras, determinado por titulación potenciométrica.

Los resultados indican una menor cantidad de ácido bórico libre presente en el medio de reacción alcalino, por lo que la formación del compuesto de alanina-boro en este medio es mayor.

Los valores R_f obtenidos por cromatografía de placa fina, utilizando como agentes reveladores a la ninhidrina o 8-hidroquinolina, para la D-L-alanina y el ácido bórico, fueron de 0.51 y 0.3, respectivamente.

Los cromatogramas obtenidos para los productos de reacción de los medios neutro y ácido muestran tres manchas, dos de ellas corresponden a la D-L-alanina y al ácido bórico, y la tercera es una pequeña mancha cuyo valor R_f fue de 0.39.

Los análisis por cromatografía en placa fina, para los productos obtenidos del medio alcalino, mostraron una mancha grande con un valor de R_f igual a 0.39, y otras dos pequeñas manchas que correspondían a la D-L-alanina y al ácido bórico. Este valor de R_f igual a 0.39, corresponde al compuesto formado de hidrobórato de alanina.

Los resultados obtenidos por cromatografía en placa fina son congruentes con los obtenidos por titulación potenciométrica, ya que como se esperaba, se observó una mancha de mayor tamaño en los cromatogramas del medio alcalino, esto debido a la formación de una mayor cantidad del compuesto de alanina-boro.

La figura 6, muestra el espectro de difracción de rayos-X de la D-L-alanina, en el cual se observan ocho picos de reflexión ubicados en 14.5° , 16° , 29.5° , 31° , 33° , 35° , 37° y el principal de ellos en 21° .

El espectro de difracción de rayos-X del ácido bórico, figura 7, exhibe únicamente tres picos de reflexión en 15° , 40° y el principal ubicado en 28° .

Los patrones de difracción de rayos-X obtenidos de los productos de la reacción química entre la alanina y el ácido bórico se muestran en la figura 8 : a) para los productos en medio ácido, b) en medio alcalino y c) en medio neutro. Estos difractogramas fueron comparados con los obtenidos para la D-L-alanina y para el ácido bórico.

Si se sobreponen los patrones de difracción de la D-L-alanina y del ácido bórico, y se comparan con el obtenido para los productos del medio ácido, espectro (a) de la figura 8, se obtiene el mismo patrón de difracción. Esto pudiera indicar que no se efectuó reacción química alguna entre la alanina y el ácido bórico en el medio ácido, y que solamente se obtuvo una mezcla de ellos.

En el patrón de difracción de los productos de reacción en medio neutro, espectro (c) de la figura 8, se observa una disminución en la intensidad del pico principal del ácido bórico, en 28° , y la aparición de dos nuevos picos en 25° y 26.5° .

La figura 8b, muestra el difractograma de los productos de reacción en medio alcalino. En éste se puede observar claramente que el pico principal del ácido bórico desaparece casi por completo, mientras que otros picos aparecen en 16.5° , 25° y 26.6° ; ésto es indicativo de que dicho patrón pertenece a un nuevo compuesto diferente.

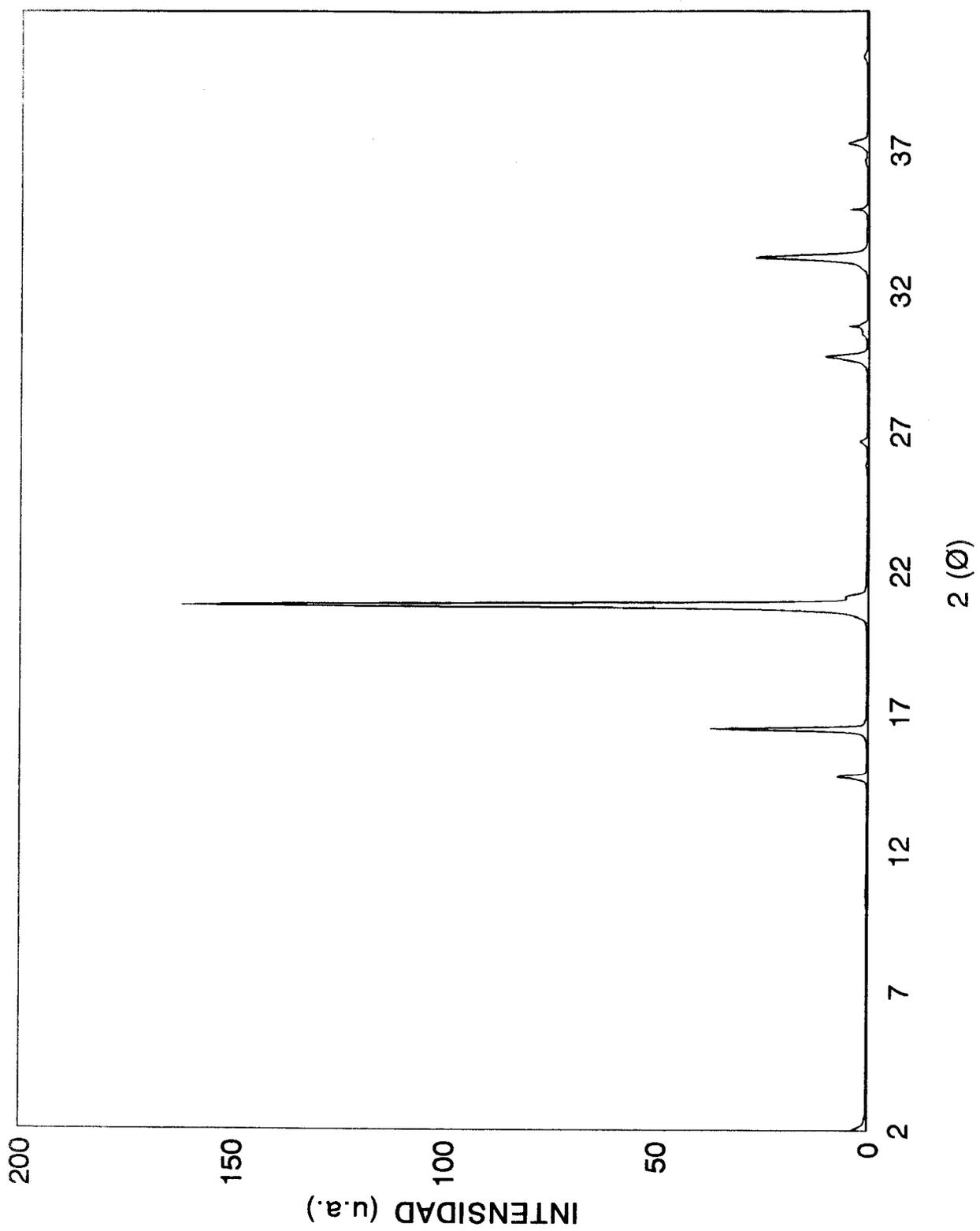


Figura 6 Espectro de difracción de rayos-X de la D-L-alanina

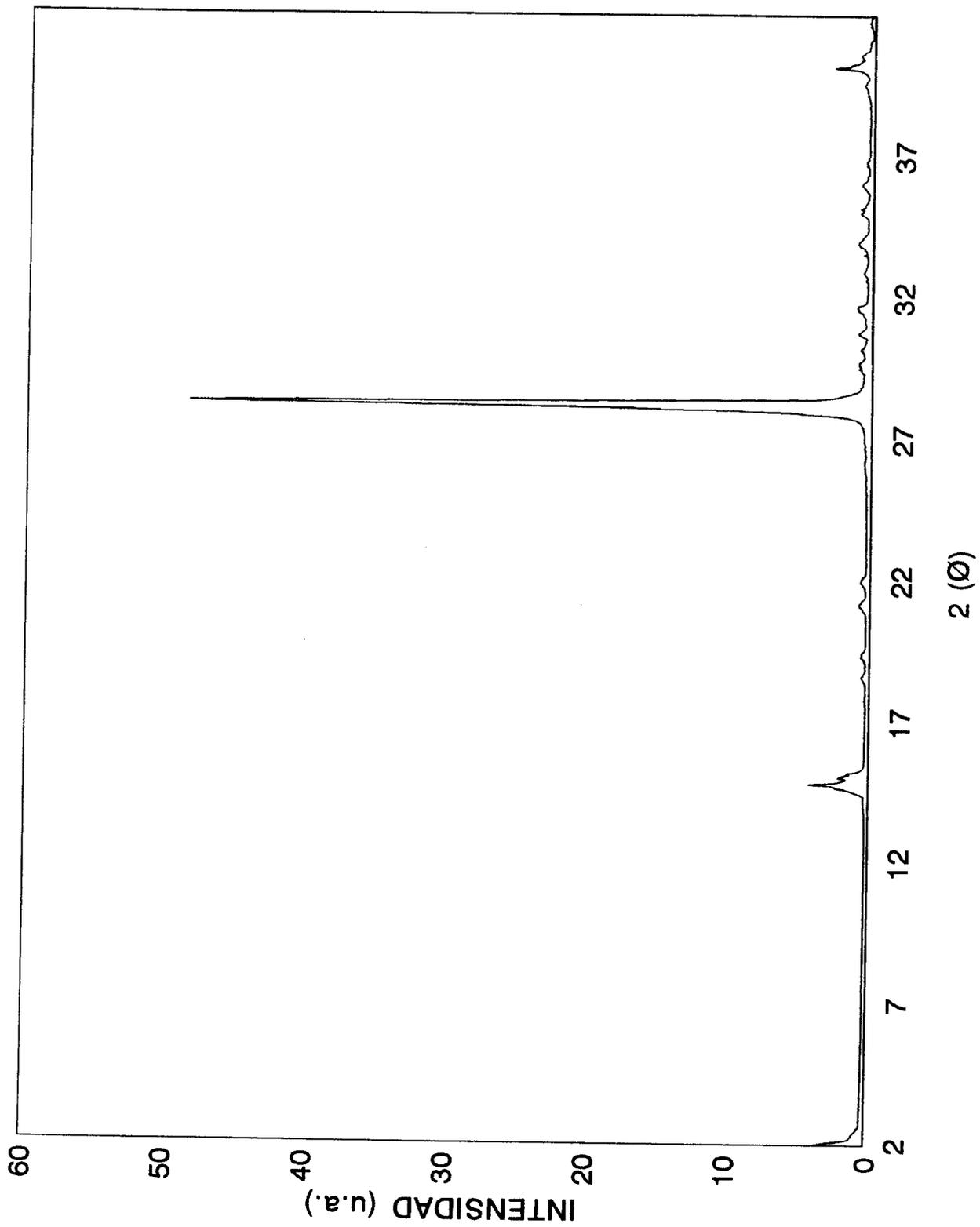


Figura 7 Patron de difracción de rayos-X del ácido bórico

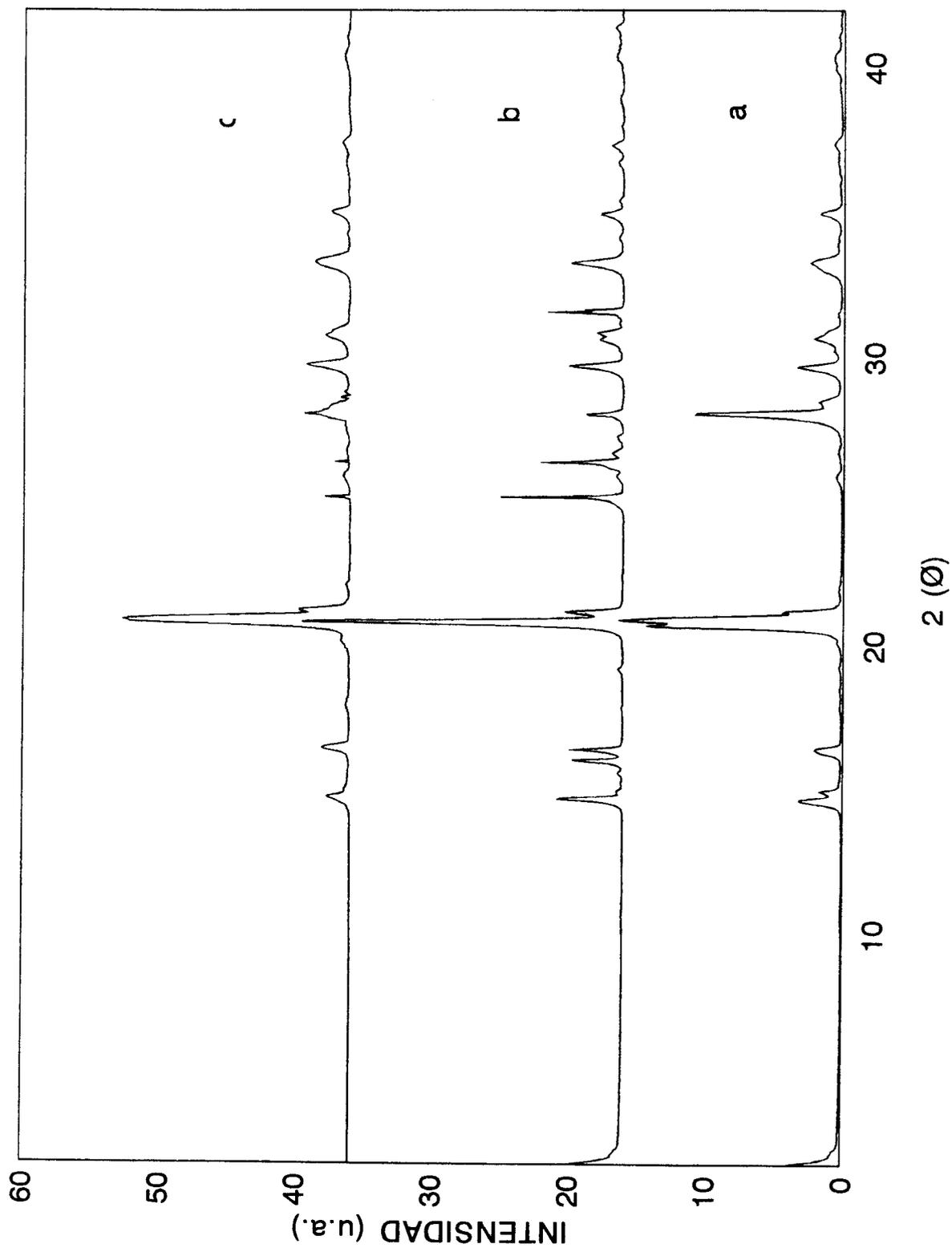
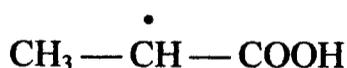


Figura 8 Patrones de difracción de rayos-X de los compuestos de alanina-boro obtenidos de: (a) medio ácido, (b) medio alcalino y (c) medio neutro

La formación del hidrobórato de alanina, fue confirmado por espectroscopía de resonancia magnética nuclear, ^1H -RMN. El espectro de RMN de la molécula de D-L-alanina proviene de los protones de los grupos CH y CH_3 , cuyas resonancias aparecen como un cuarteto y un doblete, respectivamente, centrados en 3.75 y 1.5 ppm. Otra señal, peculiar de los protones del grupo amino, aparece en 5.00 ppm. En el espectro de RMN del hidrobórato de alanina, el cuarteto del protón del grupo CH, presenta un corrimiento a 3.3 ppm, y el doblete de los protones del grupo CH_3 , se desplaza a 0.95 ppm, mientras que la señal atribuida a los protones del grupo amino presenta un corrimiento a 4.4 ppm. El desplazamiento de las señales hacia campo alto puede ser atribuido al enlace formado por el nitrógeno del grupo amino y el boro del ácido bórico, similar a lo que ocurre cuando el tricloruro de boro, BCl_3 , reacciona con el éter, Et_2O , (Fisher, 1987).

En la figura 9 se muestran los espectros de resonancia magnética nuclear de la D-L-alanina (a) y del compuesto de alanina-boro obtenido de la reacción en medio alcalino (b).

Los espectros de resonancia paramagnética electrónica de todas las muestras irradiadas con neutrones térmicos son idénticos al espectro de RPE del radical



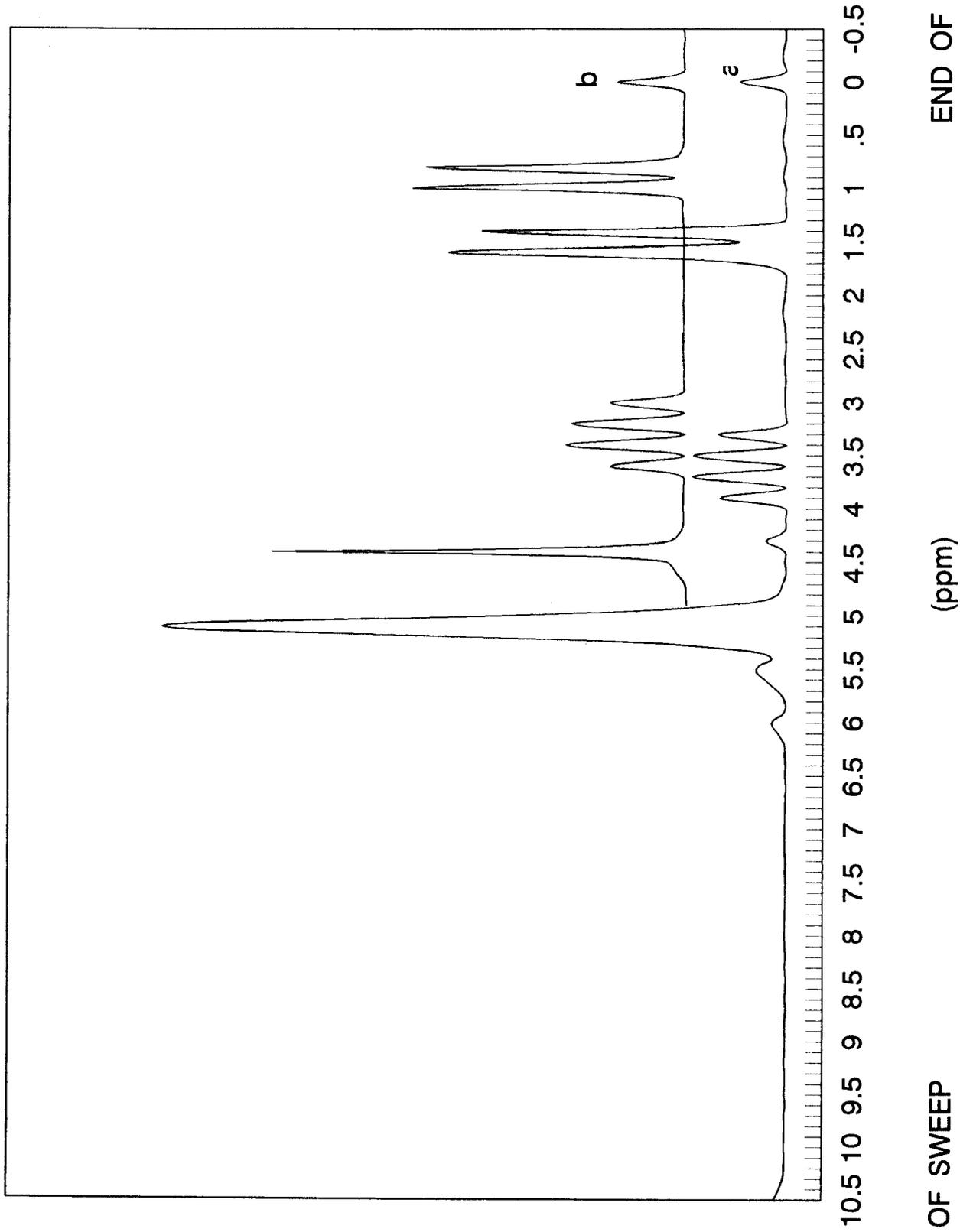


Figura 9 Espectros de RMN de: (a) D-L-alanina y (b) hidrobórato de alanina

El espectro RPE de este radical ha sido ampliamente estudiado, y se ha demostrado que proviene de la interacción del electrón no-apareado con los cuatro núcleos de hidrógeno del grupo metilo, los cuales son magnéticamente equivalentes, dando lugar a un espectro de cinco líneas cuyas intensidades son aproximadamente 1 :4 :6 :4 :1, (Miyagawa y Gordy, 1960 ; Morton y Horsfield, 1961).

En la figura 10, se muestra el espectro de RPE de la D-L-alanina irradiada en el gammacell-220, el cual contiene una fuente de cobalto-60 ; la dosis recibida por la muestra fue de 100 Gy. En la figura 11 se muestra el espectro de RPE del hidrobórato de alanina, irradiado en la columna térmica del reactor TRIGA por un tiempo de 20 horas. Se puede corroborar que ambos espectros son iguales.

En la tabla 3, se muestran los incrementos de las intensidades de las señales RPE de las muestras (alcalina, neutra y ácida) irradiadas con neutrones térmicos, con respecto a muestras de D-L-alanina irradiadas y analizadas bajo las mismas condiciones.

En la tabla se puede observar que existe un incremento en las intensidades de las señales RPE para todas las muestras con respecto a la de la alanina pura, y que el máximo incremento corresponde a las muestras obtenidas del medio alcalino.

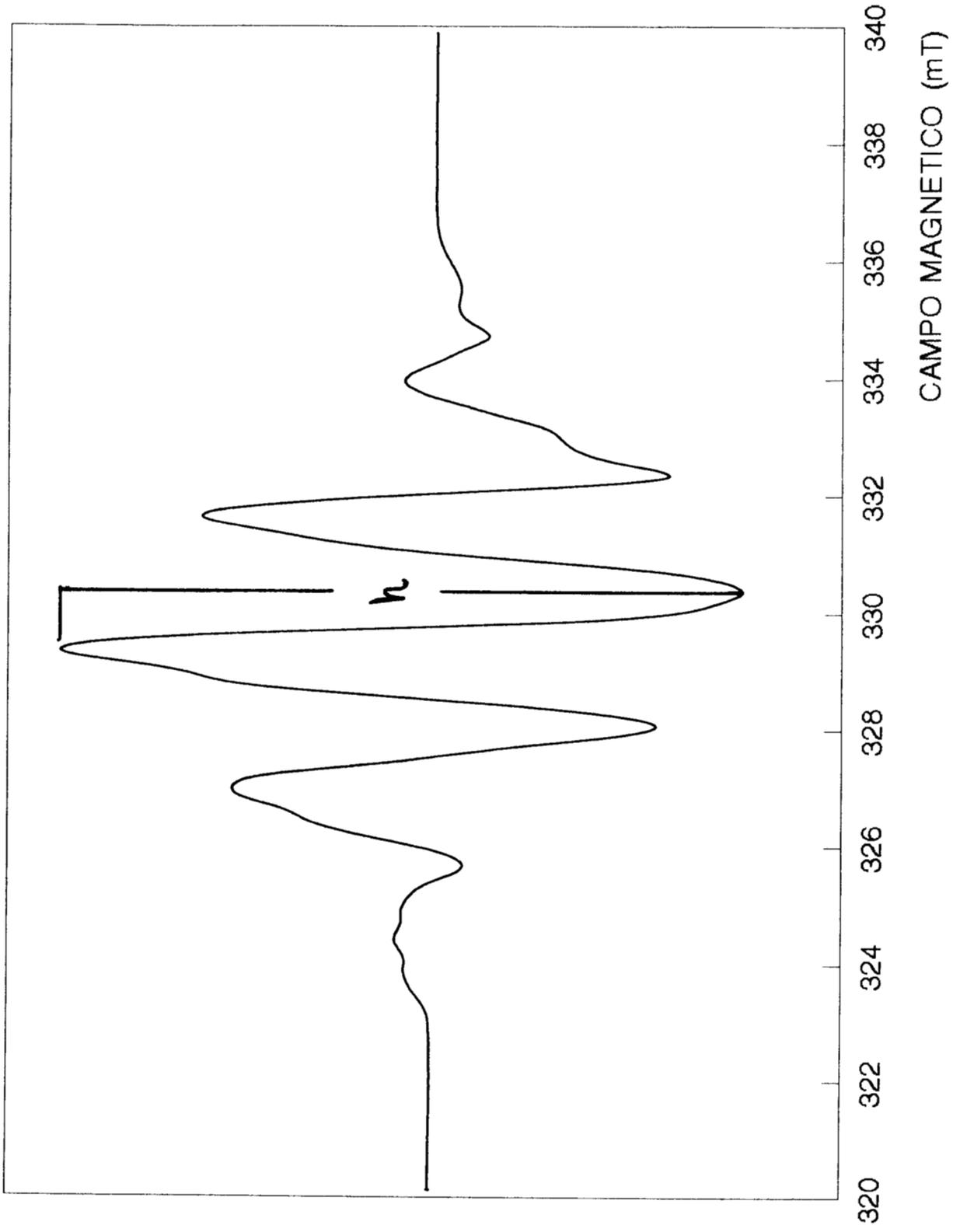


Figura 10 Espectro RPE de la D-L-alanina irradiada con rayos gamma

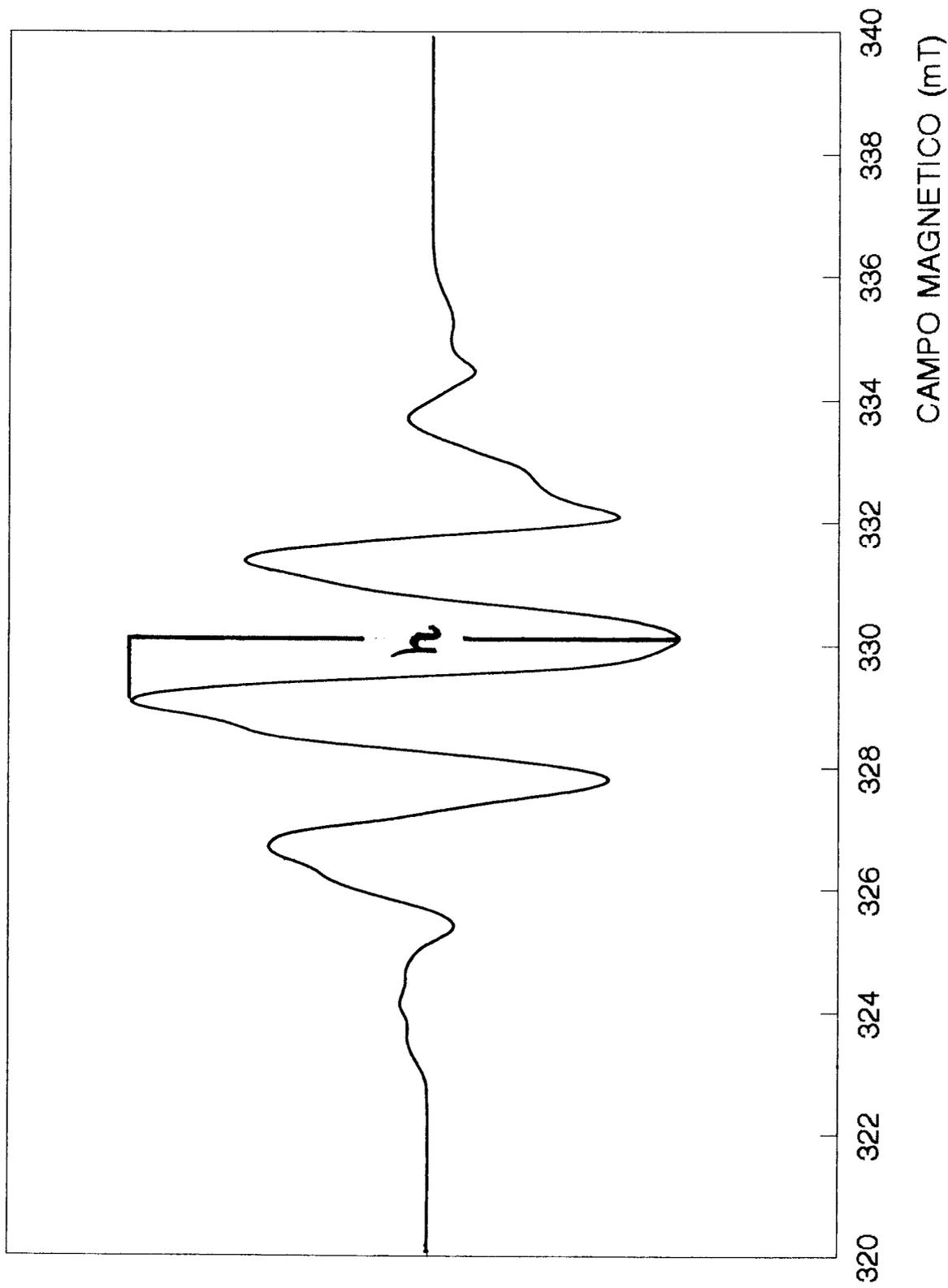


Figura 11 Espectro RPE del hidrobórato de alanina irradiado con neutrones térmicos

D-L-alanina	Alanina-ácido bórico		
	medio ácido	medio neutro	medio alcalino
100%	620%	1165%	2750%

Tabla 3. Intensidades relativas de las señales RPE de las muestras irradiadas en la columna térmica de un reactor nuclear TRIGA Mark III.

IV.3 Propiedades dosimétricas

La figura 12 muestra las tres curvas correspondientes a las intensidades de las señales de RPE de los compuestos de alanina-boro obtenidos de los medios ácido, neutro y alcalino, en función del tiempo de irradiación en la columna térmica del reactor nuclear TRIGA. Los períodos de irradiación corresponden a $\Delta t = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 5.0, 10.0, 20.0, 40.0, 60.0, 80.0, 90.0, 100.0, 110.0$ y 120 horas, a un flujo de neutrones térmicos $\phi = 5 \times 10^7 \text{ n}_{\text{th}}/\text{cm}^2\text{-s}$.

En la figura 13 se muestra la gráfica de la fluencia de neutrones contra las intensidades de las señales RPE, para los tres grupos de muestras. Los puntos del extremo izquierdo de las gráficas corresponden a un tiempo de irradiación de una hora, mientras que los del extremo derecho corresponden a un período de 120 horas de irradiación con el flujo de neutrones indicado anteriormente.

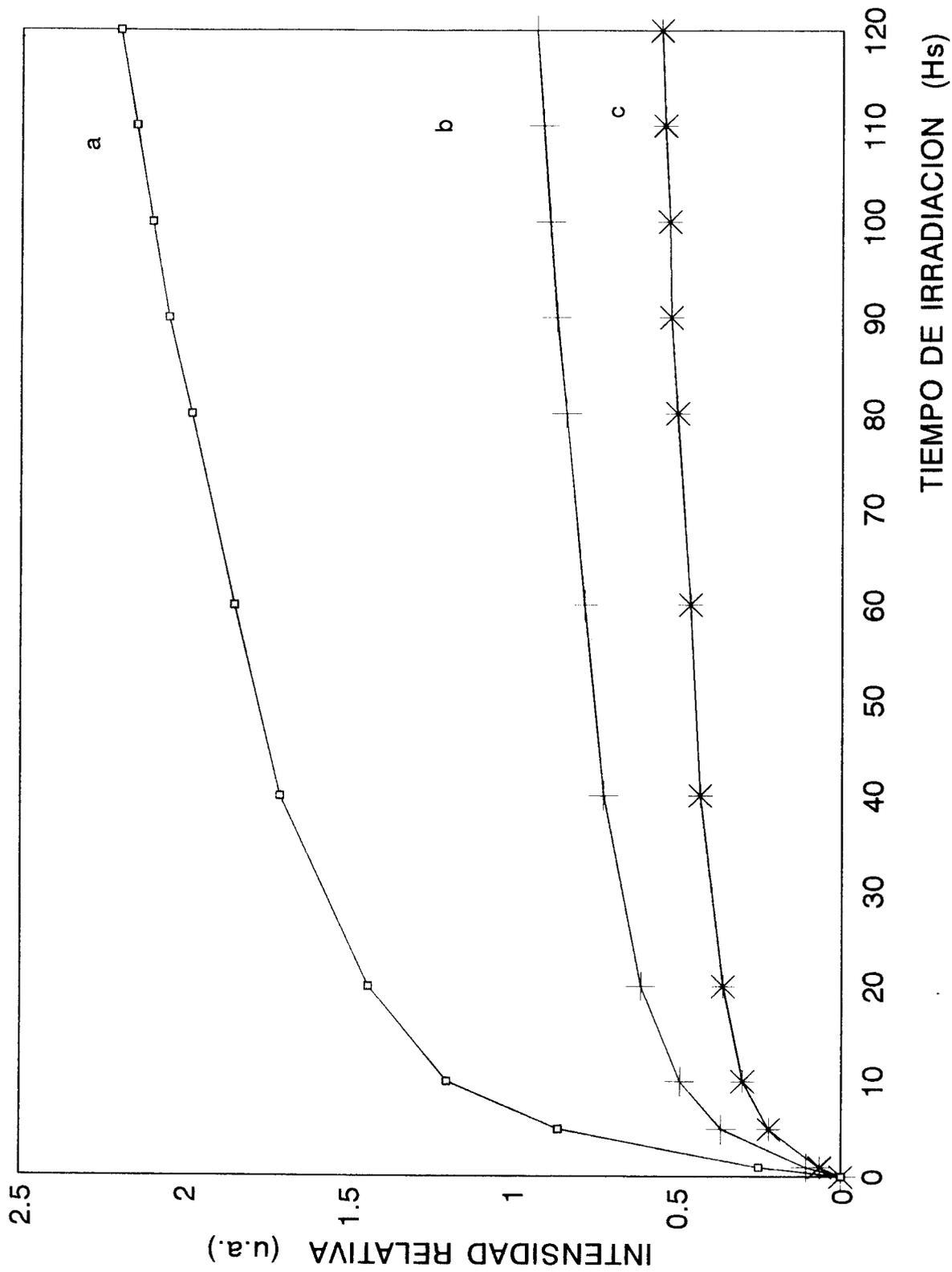


Figura 12 Intensidades de las señales de RPE en función del tiempo de irradiación, para las muestras (a) alcalina, (b) neutra y (c) ácida

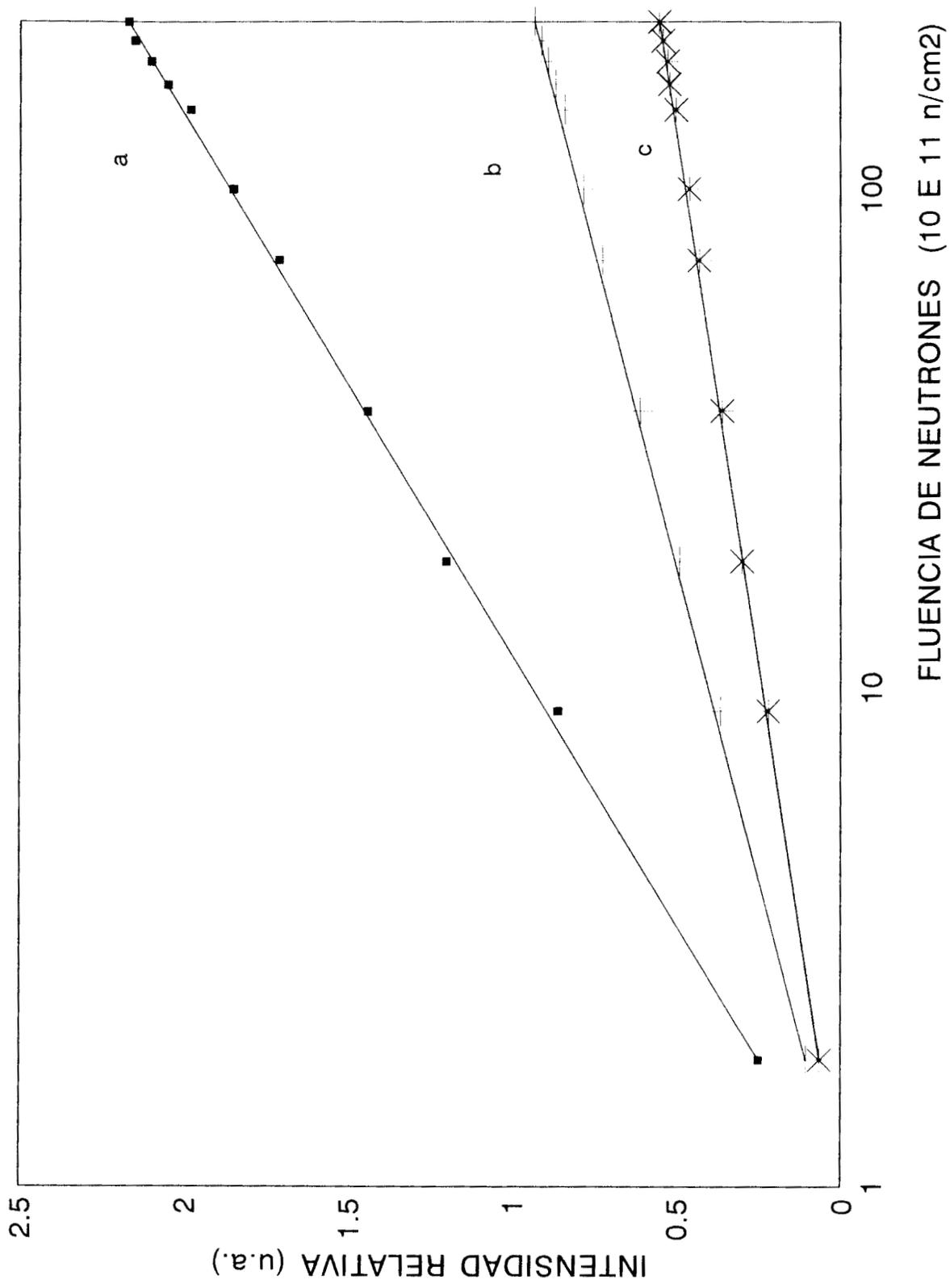


Figura 13 Intensidad de las señales de RPE en función de la fluencia de neutrones para las muestras (a) alcalina, (b) neutra y (c) ácida

Se estudió la variación de las señales RPE de los compuestos de alanina-boro, obtenidos de los medios ácido, neutro y alcalino, e irradiados por 20 horas en la columna térmica del reactor nuclear TRIGA, en función de la potencia de la microonda, y manteniendo fijos los otros parámetros del equipo. En la figura 14 se muestra la curva experimental de la amplitud, h , de la señal RPE en función de la raíz cuadrada de la potencia. Cada punto corresponde a un valor promedio de ocho mediciones efectuadas para cada una de las potencias aplicadas.

A bajas potencias se observa que las señales no están saturadas, y las curvas muestran una dependencia lineal. El límite superior de la región lineal se determinó comparando la dispersión obtenida de señales repetidas para cada potencia contra las desviaciones promedio del ajuste lineal de esas repeticiones.

Con este análisis, se determinó que la región lineal, para todos los casos, se encuentra a valores inferiores de $0.53 \text{ (mW)}^{\frac{1}{2}}$; esto implica que la potencia de operación del espectrómetro de resonancia paramagnética electrónica debe de fijarse en valores igual o inferiores a 0.28 (mW) ; de lo contrario, se estaría trabajando en la región de saturación del equipo.

El término desvanecimiento se refiere a la disminución de la intensidad de la señal-RPE con respecto al tiempo por efecto de la recombinación de los radicales libres presentes en una muestra. En la figura 15 se presenta el desvanecimiento de la señal, de una muestra irradiada de hidrobórato de

alanina y analizada por un período de 120 días. En ésta se observa una buena estabilidad de los radicales libres a temperatura ambiente.

La figura 16 muestra la dispersión de 20 mediciones efectuadas para una misma muestra irradiada de hidrobórato de alanina, en la figura 17 se muestra la dispersión obtenida para la muestra irradiada de alanina-boro, obtenida del medio neutro, y en la figura 18 se presenta la dispersión para una muestra irradiada de alanina-boro, obtenida del medio neutro. Estas dispersiones fueron obtenidas un día después de la irradiación de las muestras.

La figura 19 muestra la dispersión observada para una misma muestra irradiada por 20 horas de hidrobórato de alanina, y analizada 180 días después de su irradiación.

En las figuras se observa que la variación de la amplitud de las señales-RPE, h , es menor de $\pm 1\%$, respecto al valor promedio de las mismas, $\langle h \rangle$, y que el nivel de confianza es superior al 95 %, aun en el caso de la muestra analizada 180 días después de ser irradiada, esto nos indica que para las diferentes muestras irradiadas se tiene una buena reproducibilidad.

La homogeneidad se determinó para cada uno de los productos obtenidos de los tres medios, alcalino, neutro y ácido. Los valores de las desviaciones estándar, para cada uno de los tres casos no resultaron ser mayores que $\sigma_{n-1} = 3\%$.

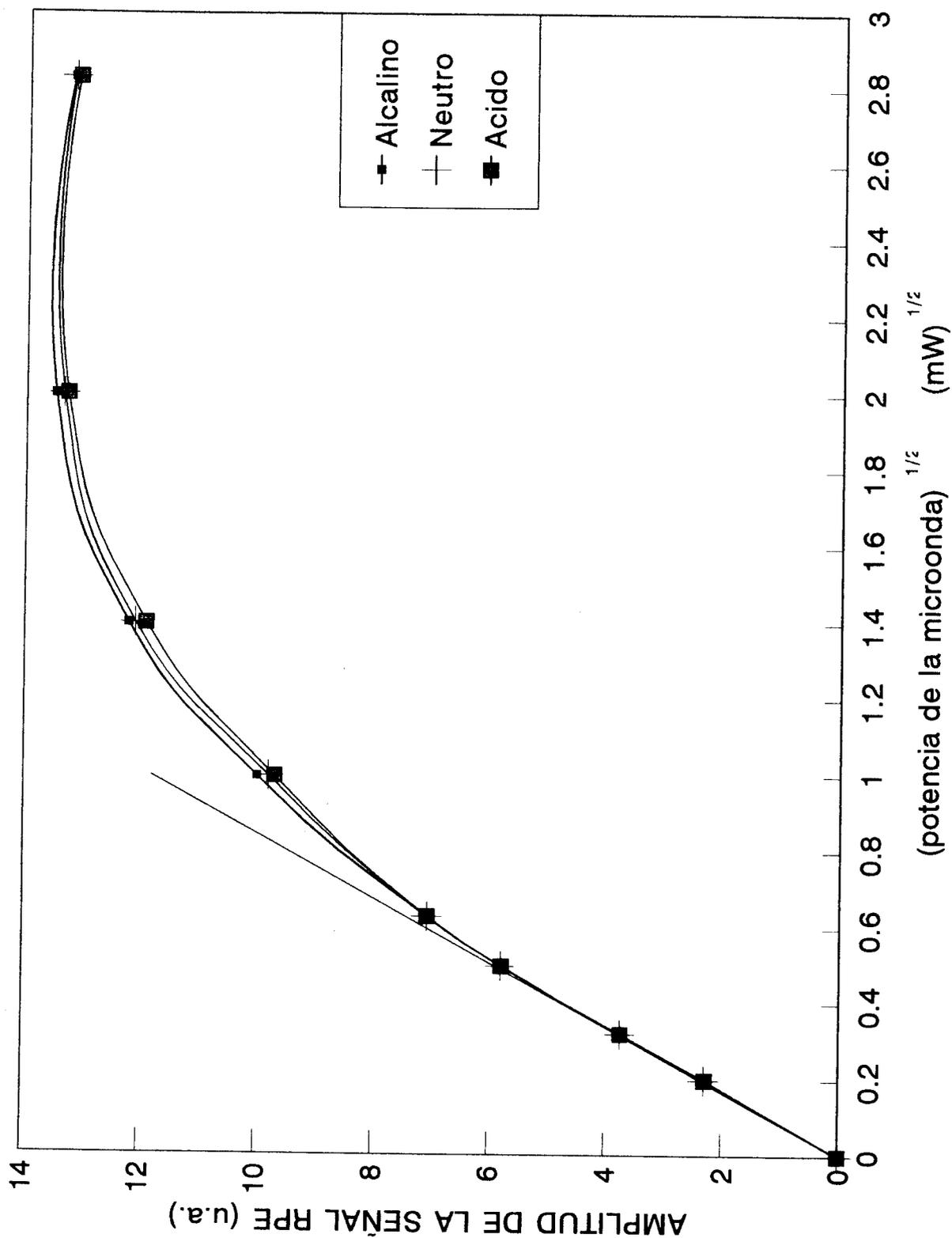


Figura 14 Dependencia de la amplitud de la señal RPE en función de la raíz cuadrada de la potencia de la microonda para tres muestras irradiadas por 20 horas

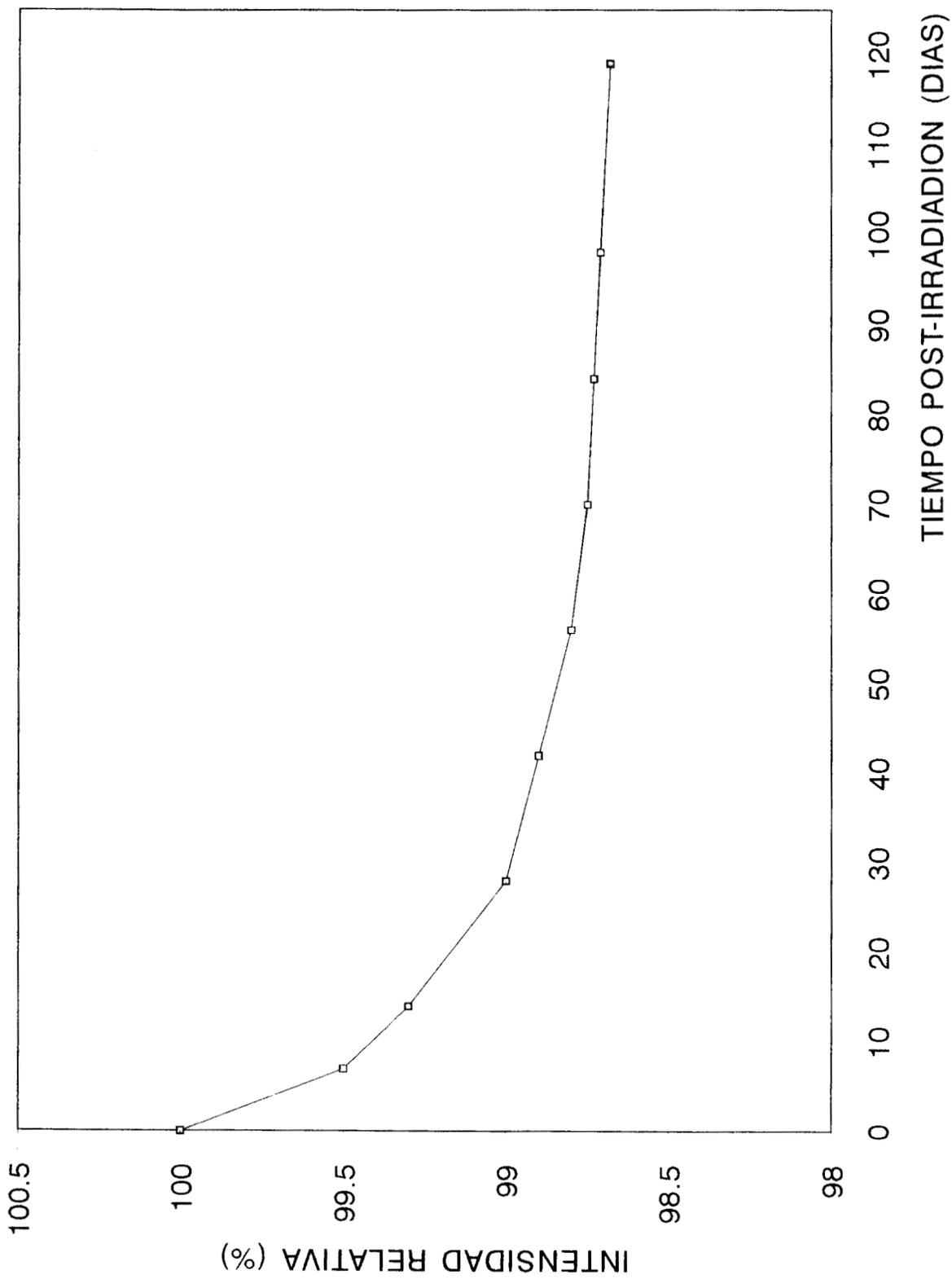


Figura 15 Disminución relativa de la concentración de radicales libres en el hidroborato de alanina con respecto al tiempo

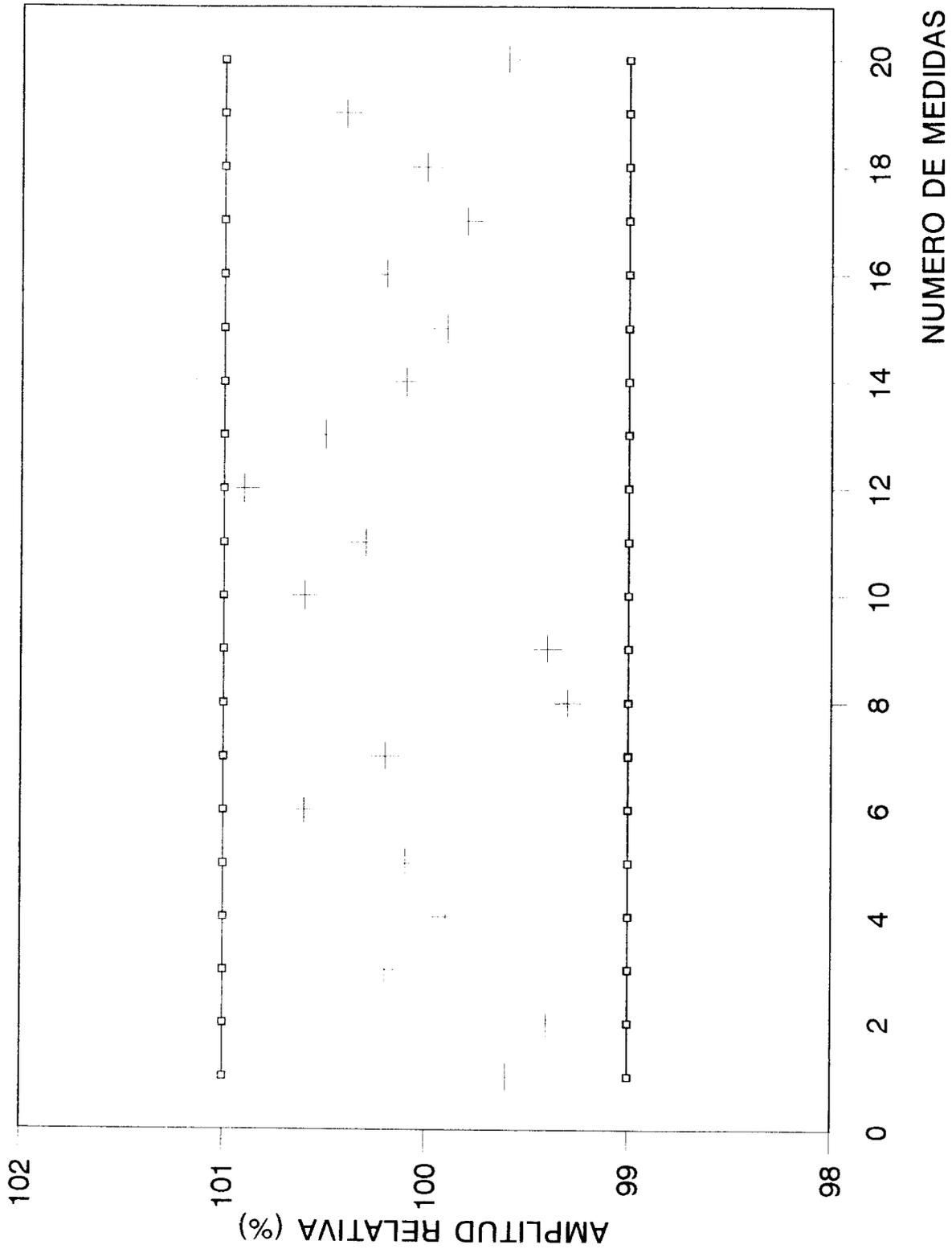


Figura 16 Dispersión de la amplitud de la señal de RPE de una muestra hidroborato de alanina irradiada por 20 horas

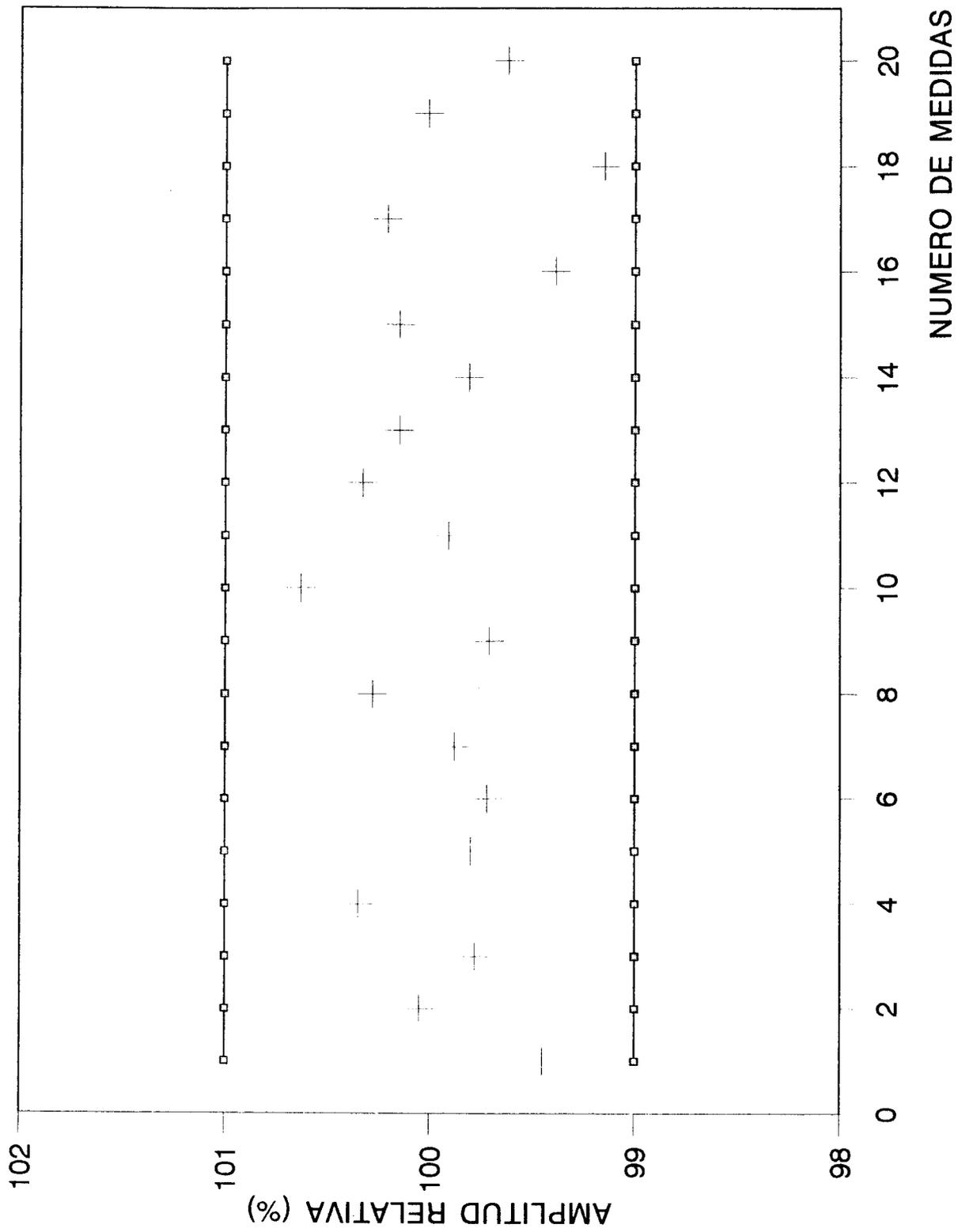


Figura 17 Dispersión de la amplitud de la señal de RPE de una muestra de alanina-boro obtenida de un medio neutro e irradiada por 20 horas

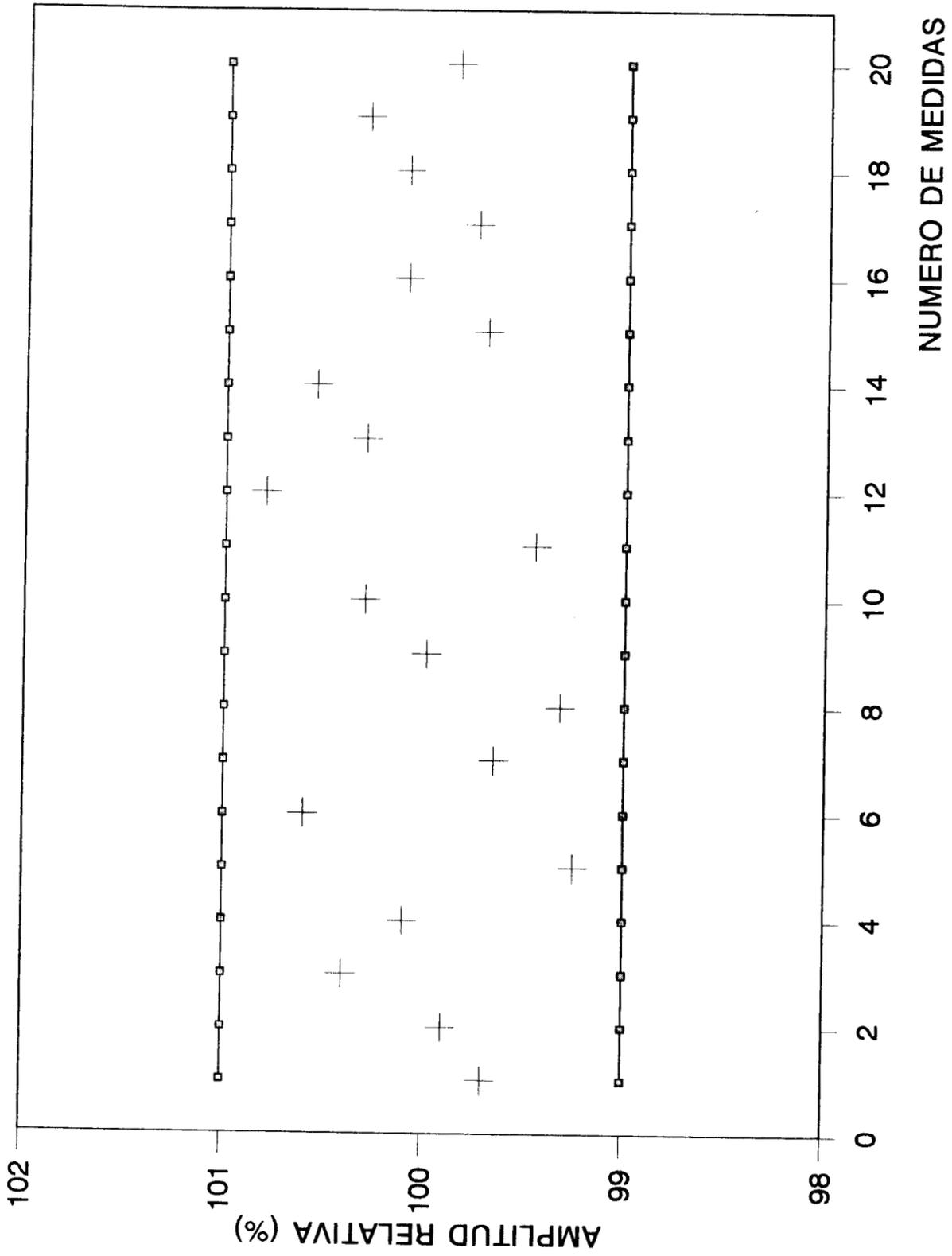


Figura 18 Dispersión de la amplitud de la señal RPE de una muestra de alanina-boro obtenida de un medio ácido e irradiada por 20 horas

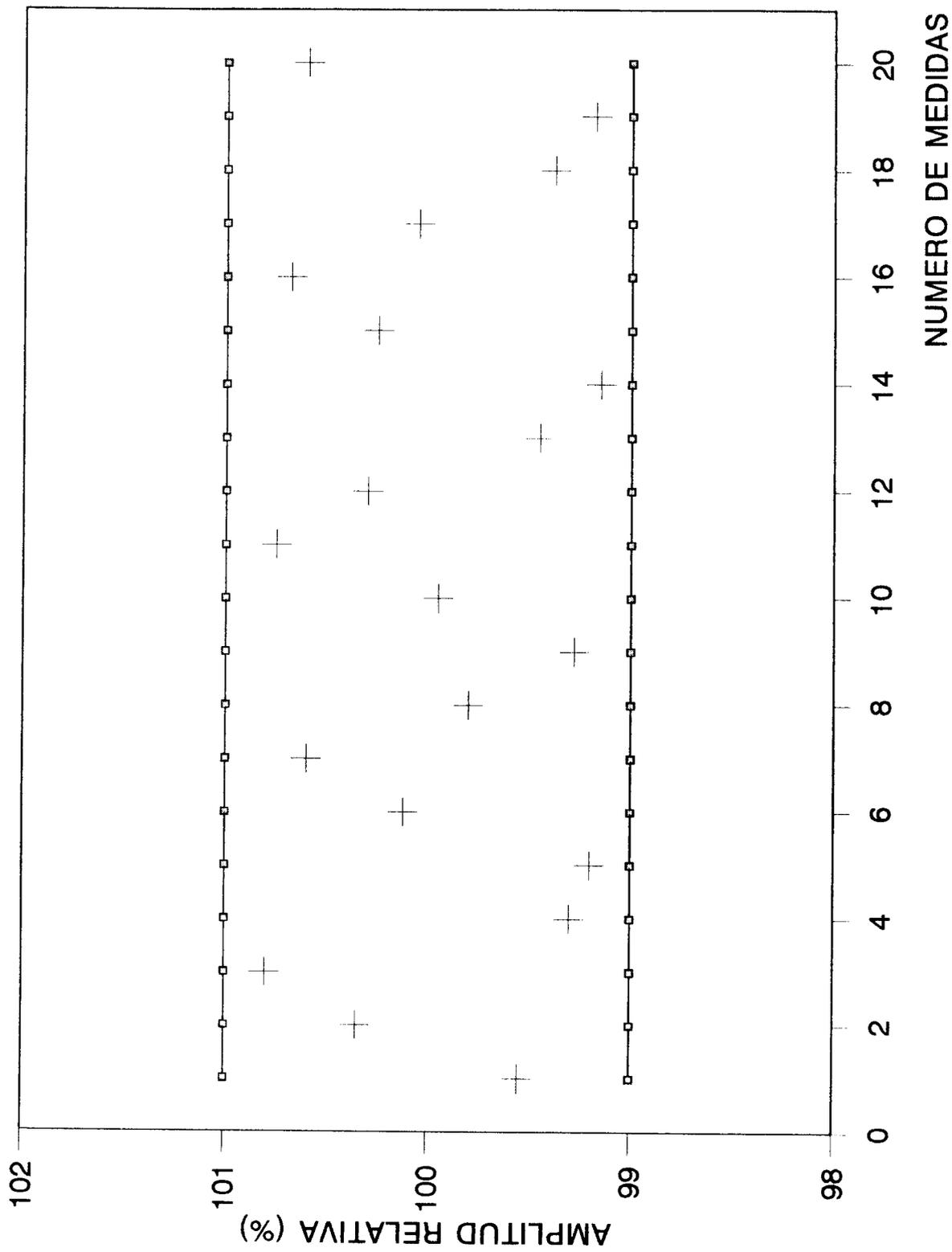


Figura 19 Dispersión de la amplitud de la señal de RPE del hidrobórato de alanina irradiado por 20 horas y analizado 180 días después

Las señales-RPE de las muestras sin irradiar fueron muy débiles para ser medidas. El hecho de que las muestras sin irradiar no presenten una señal-RPE medible se debe a la escasez de radicales libres presentes en las muestras, y al ruido natural del espectrómetro, el cual también contribuye a enmascarar una señal débil.

Los límites de detección fueron determinados mediante la relación señal-RPE a ruido, de los compuestos de alanina-boro irradiados en la columna térmica del reactor TRIGA, a tiempos menores de una hora. Los límites de detección de fluencias de neutrones térmicos para los compuestos de alanina-boro, obtenidos de los tres diferentes medios, alcalino, neutro y ácido, fueron : 4.5×10^{10} , 9.0×10^{10} y 1.8×10^{11} n_{th}/cm^2 , respectivamente, que corresponden a tiempos de irradiación de 0.25, 0.5 y 1.0 horas con un flujo de neutrones térmicos de 5.7×10^7 n_{th}/cm^2 -s.

La exposición a la luz solar de las muestras irradiadas de hidrobórato de alanina no altera las intensidades de las señales-RPE de las mismas. Las muestras expuestas a una humedad relativa alta $> 60\%$ no mostraron variaciones significativas en sus señales-RPE respecto de sus señales iniciales ; sin embargo, aquellas muestras que fueron sumergidas en agua se hincharon y no fueron analizadas, debido a que al aumentar de volumen, ya no cupieron en el portamuestras.

La señal-RPE de las muestras irradiadas es estable hasta una temperatura de 70 °C. A temperaturas mayores de ésta, el desvanecimiento de la señal-RPE es más rápido.

Este efecto, como se esperaba, es debido a que la movilidad de los radicales libres aumenta con la temperatura, y aumenta la probabilidad de recombinación de los mismos; en consecuencia, las intensidades de las señales, que son proporcionales a la cantidad de radicales presentes en la muestra, disminuyen.

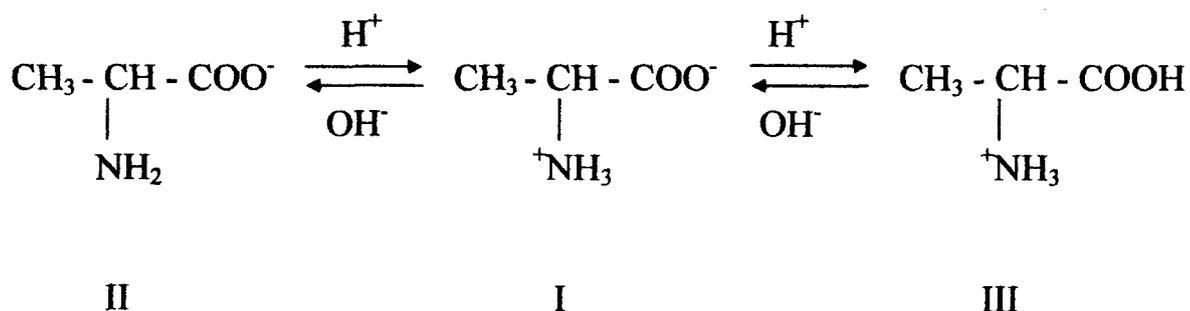
Las fluencias promedio, estimadas para las muestras irradiadas por tiempos conocidos únicamente por el operador del reactor, fueron: $2.152 \times 10^{12} \text{ n}_{\text{th}}/\text{cm}^2 \pm 1.2\%$ para el hidrobórato de alanina, $2.73 \times 10^{12} \text{ n}_{\text{th}}/\text{cm}^2 \pm 1.4\%$ para el compuesto de alanina-boro obtenido de un medio neutro, y $4.32 \times 10^{12} \text{ n}_{\text{th}}/\text{cm}^2 \pm 1.65\%$ para el compuesto de alanina-boro obtenido de un medio ácido. Estos resultados convienen con los reportados por el operador del reactor, quien dijo haber irradiado las muestras por 12, 15 y 24 horas con un flujo de neutrones térmicos igual a $5 \times 10^7 \text{ n}_{\text{th}}/\text{cm}^2\text{-s}$, que corresponden a fluencias de 2.16×10^{12} , 2.7×10^{12} y $4.32 \times 10^{12} \text{ n}_{\text{th}}/\text{cm}^2$ respectivamente.

CAPITULO V

DISCUSION DE RESULTADOS

V.1 Síntesis

Para poder entender los resultados obtenidos en la preparación del compuesto hidroborato de alanina, se debe tener en cuenta que los aminoácidos, en general, pueden experimentar reacciones químicas características de las aminas y de los ácidos carboxílicos, y que los iones II Y III, los cuales contienen un grupo $-NH_2$ o $-COOH$, se encuentran en equilibrio con el ion dipolar I, como se muestra en el esquema 6, (Carey, 1990).



Esquema 6

Por otra parte, el ácido bórico, en soluciones acuosas diluidas, esencialmente se encuentra en forma monomérica, $B(OH)_3$; sin embargo, existe la probabilidad de que se puedan formar especies poliméricas, como la que se muestra en el esquema 5 del capítulo III.

La probabilidad de formación de especies poliméricas de boro varía con el pH y concentración de las soluciones. La especie principal, cuando el ácido bórico se encuentra disuelto en soluciones cuyo pH es de 9.0, es la $B(OH)_3$, y en menor cantidad se encuentra la especie $B(OH)_4^-$. La relación entre las especies $B(OH)_3/ B(OH)_4^-$ aumenta al disminuir el pH y la concentración de la solución. Lo contrario ocurre cuando aumentan el pH y la concentración, (Kirk-Othmer, 1978).

Para asegurarse de que la relación de las especies $B(OH)_3/B(OH)_4^-$ fuera lo más alta posible, la disolución del ácido bórico se llevó a cabo en agua bidestilada a concentraciones menores de 0.1M; el pH final de estas soluciones fue de 5.0.

La formación del hidrobórato de alanina se ve favorecida cuando la alanina se encuentra disuelta en un medio alcalino, es decir, cuando el equilibrio se desplaza hacia la formación de la especie aniónica II, en la cual el grupo amino posee un par de electrones que puede compartir con el ácido bórico.

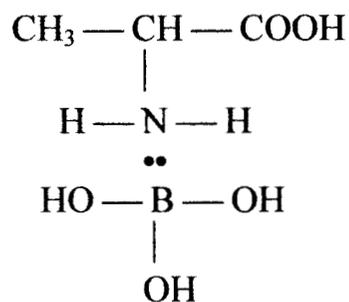
Es importante aclarar, que aún cuando un medio alcalino favorece a la formación del hidrobórato de alanina, no todas las moléculas de alanina se transforman en el compuesto de alanina-boro. Para que la reacción fuera

completa habría que desplazar completamente el equilibrio de la misma hacia la formación del anion II ; ésto se puede lograr a pH altos, y el máximo valor alcanzado con el NH_4OH fue de 12 . Sin embargo, el uso de una base fuerte, como el hidróxido de sodio, no sería de utilidad para propósitos dosimétricos debido a la posibilidad de producir un núcleo radiactivo de sodio. Además, como ya se mencionó anteriormente, la probabilidad de formar especies poliméricas de boro se incrementa con el pH, lo que afectaría considerablemente la formación del compuesto deseado.

V.2 Análisis fisicoquímicos

La cantidad de alanina que se transforma en hidroborato, decrece del medio alcalino al medio neutro, y por último al medio ácido. Esta aseveración se basa en los resultados obtenidos por titulación potenciométrica, plasmados en la tabla 2 (capítulo IV), donde la cantidad de boro libre, como ácido bórico, es mayor para la muestra del medio ácido comparada con las otras muestras.

Aunque la estructura de la sal formada entre la alanina y el ácido bórico no se encuentra completamente definida, es evidente que los análisis por cromatografía en placa fina y los espectros de difracción de rayos-X y RMN indican la formación de un nuevo compuesto, el hidroborato de alanina, en el cual el boro del ácido bórico se une a la molécula de alanina, a través del par de electrones libres del grupo amino, de acuerdo al esquema 7.



Esquema 7 Hidroborato de alanina

Por otra parte, los resultados de RPE confirman la formación de un nuevo compuesto, principalmente en un medio alcalino, en el que se observó el mayor incremento en la señal-RPE, respecto a la señal de la alanina pura.

Si bien, el o los mecanismos de producción de radicales libres en el hidroborato de alanina por irradiación con neutrones térmicos no han sido bien establecidos, y el esclarecimiento de los mismos no son objetivo de este trabajo, podemos suponer que al menos dos mecanismos intervienen en la formación de los radicales. En el primero de ellos, los radicales son producidos por las interacciones de las partículas α , los rayos γ y átomos de ^7Li con las moléculas del hidroborato de alanina. Las partículas alfa y átomos de retroceso de litio son producidos por la reacción nuclear del boro con los neutrones térmicos con una probabilidad muy alta, $\sigma = 3837 \text{ b}$; ver el esquema 1 que se muestra en la introducción de este trabajo.

En este caso, la formación del hidrobórato de alanina es esencial, ya que la nueva molécula puede ser impactada por los proyectiles, partículas α y átomos de ${}^7\text{Li}$, y por la radiación electromagnética generados por un núcleo de boro constituyente de la propia molécula.

El otro mecanismo se basa en el conocimiento de que los alcances de las partículas α y átomos de retroceso en materia sólida son muy cortos, y de que no toda la energía de retroceso es utilizada para el rompimiento de los enlaces químicos, ya que una fracción de la misma es comunicada a la molécula como energía interna (0.04 MeV en este caso), por lo que la generación de radicales libres puede deberse al efecto de retroceso, generado por la emisión de las partículas α y a la transformación de núcleos de boro en núcleos de litio.

V.3 Propiedades dosimétricas

No obstante que una de las finalidades del presente trabajo fue la de obtener el hidrobórato de alanina, los productos obtenidos en los otros medios de reacción, neutro y ácido, también fueron utilizados para determinarles sus características dosimétricas.

Los espectros de resonancia paramagnética electrónica de la D-L-alanina irradiada con rayos- γ , y del hidrobórato de alanina irradiado con neutrones térmicos son idénticos, lo que indica que ambos espectros provienen del

mismo radical, $\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{H-COOH}$, el cual ya ha sido ampliamente identificado, (Cabral-Prieto *et al*, 1994).

El hecho de que ambos espectros-RPE sean iguales ofrece la ventaja de poder utilizar el método de la intensidad de la señal pico-a-pico en función de la fluencia de neutrones térmicos.

Las gráficas de la figura 13 se obtuvieron en forma de rectas con la finalidad de facilitar la determinación de fluencias de neutrones térmicos. De acuerdo con las mismas, las respuestas de las muestras se incrementan conforme al medio de preparación, ácido<neutro<alcalino. En estas gráficas no se muestran las regiones en las que las pendientes cambian de signo, para ninguna de las curvas, las cuales deben de encontrarse más allá de los puntos de la extrema derecha en las figuras ; es decir, dichas regiones se encontrarían a tiempos de irradiación mayores de 120 horas. Desafortunadamente los costos de irradiación en el reactor nuclear limitaron los experimentos de este estudio a un período no mayor de 120 horas ; sin embargo, se esperaba que las muestras obtenidas del medio alcalino, presenten un cambio de signo en su pendiente que aquellas obtenidas de los medios neutro y ácido.

El hecho anterior, abre la posibilidad de utilizar cualquier compuesto de acuerdo al estudio que se quiera efectuar o a las condiciones reales a las que se este trabajando. Por ejemplo, el producto en medio alcalino es más sensible que los otros dos, por lo que es de mayor utilidad cuando se tengan bajas fluencias de neutrones térmicos ; por el contrario, cuando las fluencias de

de retroceso de ${}^7\text{Li}$ generados por la reacción nuclear ${}^{10}\text{B}(n_{\text{th}},\alpha){}^7\text{Li}$, y por el propio efecto de retroceso.

La sensibilidad del hidrobórato de alanina a neutrones térmicos es 27.5 veces mayor que la de la alanina pura. Las señales-RPE de la alanina irradiada con rayos- γ (1.17 y 1.33 MeV) del cobalto-60 y del hidrobórato de alanina irradiado con neutrones térmicos son idénticas, lo que permite afirmar que las señales provienen del mismo radical, $\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{H-COOH}$.

Se determinaron las propiedades dosimétricas de los compuestos de alanina-boro. Los resultados revelan que el sistema en su conjunto se puede aplicar de manera confiable en la medición de fluencias de neutrones térmicos. Las rectas de las intensidades de las señales-RPE en función de la fluencia de neutrones térmicos permitió establecer las curvas de calibración para cada uno de los compuestos, mostradas en la figura 13 ; además, estas curvas ofrecen la posibilidad de trabajar con el compuesto adecuado dependiendo de la magnitud de la fluencia que se desea determinar.

Los resultados obtenidos respecto a la homogeneidad, respuesta a cero dosis, desvanecimiento y estabilidad, nos permiten aseverar que el método de

obtención y preparación de muestras en forma de cilindros, utilizando al silicón como aglutinante, ofrece ciertas ventajas sobre otros métodos que utilizan como agente aglutinante algún polímero.

A diferencia de otros sistemas dosimétricos, en los cuales ya no es posible volver a repetir una lectura con una misma muestra, es decir, una vez que un dosímetro ha sido analizado, éste pierde su señal por lo que ya no es posible repetir el análisis con la misma muestra, en cambio, con el sistema dosimétrico desarrollado en el presente trabajo, una misma muestra puede volver a ser analizada en diferentes ocasiones, este hecho se debe a la gran estabilidad de los radicales presentes en las muestras irradiadas. Esta importante característica ofrece la ventaja sobre otros métodos, de poder recuperar un resultado, en caso de pérdida, sin tener que repetir alguna irradiación.

El desarrollo de un nuevo sistema medidor de fluencias de neutrones térmicos de una manera confiable, utilizando al hidrobórato de alanina en este caso, parece ser una solución viable a los problemas que se tienen en la determinación de fluencias de neutrones térmicos en diferentes aplicaciones como son, dosimetría de reactores nucleares, dosimetría en caso de

accidentes, y en radioterapia con neutrones térmicos (boron neutron capture cancer therapy).

El sistema dosimétrico, hidrobórato de alanina-RPE desarrollado en esta investigación, reúne las características suficientes para ser utilizado como medidor de fluencias de neutrones térmicos, aunque el sistema se puede mejorar en lo que se refiere al intervalo de aplicación.

El presente trabajo de tesis representa un avance importante, ya que complementa el sistema dosimétrico alanina-RPE, el cual actualmente es utilizado como sistema de referencia en la evaluación de dosis debidas a radiaciones electromagnéticas y electrones por el Organismo Internacional de Energía Atómica.

BIBLIOGRAFIA

Acosta V., Cowan Clyde L., Graham B. J.; "CURSO DE FISICA MODERNA", Harla S.A. de C.V. ; (1980).

Abbot D., Andrews R. S., "INTRODUCCION A LA CROMATOGRAFIA", Editorial Alhambra, España, (1983).

Abraham A. y Bleaney B., "ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE OF TRANSITION IONS", Dover Publications, Inc., New York, (1986).

Ahlers F. J. y Schneider C. C. J., *Radiat. Prot. Dosim.*, **37**, 2, 117-122, (1991).

Anderson Carl D., *Nobel Lectures*, Elsevier, New York, (1965).

Arya Atam P. ; "FUNDAMENTALS OF NUCLEAR PHYSICS", Allyn and Bacon Inc., Boston (1976).

ASTM, *Standard practice for use of the alanine-ESR dosimetry system*, Report E 1607, **12.02**, 855-860, (1994).

Attix F. H. ; "THE DOSIMETRY OF IONIZING RADIATION", Academic Press Inc., USA (1985).

Azorín J., Métodos de dosimetría basados en la producción de radicales libres., Memorias X Congreso Nacional sobre dosimetría de estado sólido., 87-89, (1997a).

Azorín J., “INTRODUCCION A LA FISICA NUCLEAR”, Ediciones Científicas AZVEG, México, (1997b).

Belcher R., Tully G. M y Svehla G., *Anal. Chim. Acta.*, **50**, 261-165, (1970).

Cabral-Prieto A., Ureña-Núñez F. y Jiménez-Domínguez H., *J. Chem. Phys.*, **101**, 3, 1967-1974, (1994).

Carey F. A., “CHEMISTRY ADVANCED ORGANIC”, Ed. Limusa-Wiley, USA, (1990).

Compton A. H., *Phys. Rev.*, **21**, 715, (1923)

Connolly T. J., “FUNDAMENTOS DE INGENIERIA NUCLEAR”, Editorial Limusa. México, (1983).

Cotton F. A. y Wilkinson G., “QUIMICA INORGANICA AVANZADA”, Editorial Limusa, México, (1993).

Crippa P. R., Tedeschi R. A. y Vecchi A., *Int. J. Radiat. Biol.*, **25**, 5, 497-504, (1974).

Curtiss L. F. ; "INTRODUCTION TO NEUTRON PHYSICS", Van Nostrand, (1979).

Debuyst R., Dejehet F. y Idrissi S., *Appl. Radiat. Isot.*, **44**, 1/2, 293-298, (1993).

Desrosiers M. F., Puhl J. M. y McLaughlin W. L., *Appl. Radiat. Isot.*, **44**, 1/2, 325-326, (1993).

Ellis G. P., "QUIMICA ORGANICA", Ed. Limusa, México, (1986).

Fisher J., "INTRODUCTION TO NMR SPECTROSCOPY", Ed. Wiley, New York, (1987).

Flores M. J. y Galindo S., *Radiat. Res.*, **125**, 335-337, (1991).

Galindo S. y Ureña-Núñez F., *Radiat. Res.*, **133**, 387-389, (1993).

Greenwood N. N. y Earn Show A., "CHEMISTRY OF THE ELEMENTS", Ed. Maxwell MacMillan International, Singapore, (1989).

Hansen J. W., Olsen K. J. y Wille M., *Radiat. Prot. Dos.*, **19**, 1, 43-47, (1987).

Henriksen T., *Radiat. Res.*, **27**, 676-693, (1966).

Kaplan Irving., "NUCLEAR PHYSICS", Addison-Wesley Publishing Co., USA (1977).

Katsumura Y., Tabata Y., Seguchi T., Hayakawa N., Yoshida K. y Tamura N., *Radiat. Phys. Chem.*, **26**, 2, 211-220, (1985a).

Katsumura Y., Tabata Y., Seguchi T., Hayakawa N., Yoshida K. y Tamura N., *Radiat. Phys. Chem.*, **26**, 2, 221-225, (1985b).

Katsumura Y., Tabata Y., Seguchi T., Morishita N. y Kojima T., *Radiat. Phys. Chem.*, **28**, 4, 337-341, (1986).

Kirk-Othmer., "ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY", 3rd Ed., **4**, (1978).

Kittel Charles., "INTRODUCTION TO SOLID STATE PHYSICS", John Wiley & Sons, Inc., New York, (1971).

Kojima T., Tanaka R., Morita Y. y Seguchi T., *Appl. Radiat. Isot.*, **37**, 6, 517-520, (1986).

Kojima T. y Tanaka R., *Appl. Radiat. Isot.*, **40**, 10/12, 851-857, (1989).

Kojima T., Tachibana H., Haruyama Y., Tanaka R. y Okamoto J., *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 4/6, 813-816, (1993a).

Kojima T., Haruyama Y., Tachibana H., Tanaka R., Okamoto J., Hara H. y Yamamoto Y., *Appl. Radiat. Isot.*, **44**, 1/2, 361-365, (1993b).

Lehninger A. L., "BIOCHEMESTRY", Ed. Omega, (1988).

Maier D. y Schmalbein D., *Appl. Radiat. Isot.*, **44**, 1/2, 345-350, (1993).

Manku G. S., "PRINCIPIOS DE QUIMICA INORGANICA", Ed. McGraw Hill, México, (1989).

Martin Alan., Harbinson Samuel A., "AN INTRODUCTION TO RADIATION PROTECTION", 2ª Ed, John Wiley & sons, New York, (1976).

McMillan J. A., "ELECTRON PARAMAGNETISM", Reinhold Book Corporation, USA, (1975).

Millican R. A., *Nobel lectures*, Elsevier, New York, (1965).

Morgan M. D., LaCombe M. A. y Stoebe T. G., *Radiat. Prot. Dosim.*, **6**, 321-324, (1985).

Miyagawa I. y Gordy W., *J. Chem. Phys.*, **32**, 255-263, (1960).

Morita Y., Ohno K., Ohashi K. y Sohma J., *Appl. Radiat. Isot.*, **40**, 10/12, 1237-1242, (1989).

Morrison R. T. y Boyd R. N., "ORGANIC CHEMISTRY", Allyn and Bacon, Boston, (1985).

Morton J. R. y Horsfield A., *J. Chem. Phys.*, **35**, 1142-1145, (1961).

Murata T., Kai A. y Miki T., *Appl. Radiat. Isot.*, **44**, 1/2, 299-304, (1993).

Nagy V., *Appl. Magn. Reson.*, **6**, 259-285, (1994).

Nagy V. y Desrosiers M., *Appl. Radiat. Isot.*, **47**, 8, 789-793, (1996).

Nakajima T. y Otsuki T., *Appl. Radiat. Isot.*, **41**, 4, 359-365, (1990).

Nakajima T., Otsuki T. y Hata H., *Appl. Radiat. Isot.*, **44**, 1/2, 91-94, (1993).

Nakanishi A., Sugahara N. y Furse A., *Appl. Radiat. Isot.*, **44**, 1/2, 357-360, (1993).

Navarrete Manuel, Cabrera Luis., "INTRODUCCION AL ESTUDIO DE LOS RADIOISOTOPOS", Ediciones del sector eléctrico CFE, (1979).

Poole Charles P. Jr., "ELECTRON SPIN RESONANCE", 2nd Edition, Dover Publications Inc., New York, (1996).

Raymond S. A., "TECHNIQUES AND APPLICATIONS OF EPR", Interscience Publishers, USA, (1968).

Regulla D. F. y Deffner U., *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **33**, 1101-1114, (1982).

Regulla D. F. y Deffner U., *In high-dose dosimetry. Proc. Int. Symp.*, IAEA, Vienna, 221-235, (1985).

Shapiro J., "RADIATION PROTECTION, A GUIDE FOR SCIENTISTS AND PHYSICIANS", Harvard University Press, (1972).

Simmons J. A., *Radiat. Res.*, **111**, 374-377, (1987).

Slichter C. P., "PRINCIPLES OF MAGNETIC RESONANCE", 3th Enlarged and Updated Edition, Ed. Springer Verlag, Berlin, (1989).

Suzuki A. y Matsuoka Y., Organic nonlinear optical material, Japanese Patent No. 03-33834.

Taplin G. V., "RADIATION DOSIMETRY", G. J. Hine and G. L. Brownell editors, Academic N Y, (1986).

Trivedi A. y Greenstock C. L., *Appl. Radiat. Isot.*, **44**, 1/2, 85-90, (1993).

Ureña-Núñez F., Flores J., Zuazua M. P., Secker D. A., Coogan J. J. y Rosocha L. A., *Appl. Radiat. Isot.*, **46**, 8, 813-818, (1995).

Ureña-Núñez F., Galindo S. y Azorin J., *Appl. Radiat. Isot.*, **49**, 12, 1657-1664, (1998a).

Ureña-Núñez F., Galindo S. y Azorin J., aceptado para su publicación en *Appl. Radiat. Isot.*, (1998b).

Weltner William Jr., "MAGNETIC ATOM AND MOLECULES", Dover Publications Inc., New York, (1989).

Werts J. E., "ELECTRONIC SPECTROSCOPY RESONANCE", McGraw Hill, New York, (1972).

Willard Hobiatt H., Merritt Lynne L. Jr., "METODOS INSTRUMENTALES DE ANALISIS", Grupo editorial iberoamericana, 7ª edición, (1988).

Wingrove A., Caret R., "QUIMICA ORGANICA", Ed. Harla, (1989).