



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

“RADIÓLISIS DE HALOBENCENOS EN SOLUCIÓN ACUOSA”

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

LIC. EN C. QUÍMICAS ROSALBA RAMOS MORALES

TUTOR: Dra. María Guadalupe Albarrán Sánchez.
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM.

MÉXICO D.F., AGOSTO 2014.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO OTORGADO:

Dra. Luz Elena Vera Ávila
Facultad de Química, UNAM.
Presidente

Dra. Suilma Marisela Fernández Valverde
Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.
Vocal

Dra. María del Pilar Carreón Castro
Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.
Vocal

M. en C. María Trinidad Martínez Castillo
Facultad de Química, UNAM.
Vocal

Dra. María Isabel Gamboa de Buen
Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.
Secretario

DIRECTOR DE TESIS

Dra. María Guadalupe Albarrán Sánchez.
Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

El desarrollo de esta tesis se llevó a cabo en las instalaciones del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, en el Laboratorio de Radicales Libres y en el irradiador Gammabeam 651-PT de la unidad de irradiación del mismo Instituto.

Parte de este trabajo se ha presentado en los siguientes congresos:

XXIV Congreso Nacional de Química Analítica, llevado a cabo en Saltillo Coahuila del 22 al 24 de junio del 2011; presentación oral bajo el título: "Reacción del radical OH con halobencenos (F, Cl y Br) en solución acuosa".

QUIMIUNAM 2011, llevado a cabo en las instalaciones de la UNAM del 16 al 18 de noviembre; presentación oral bajo el título: "Reacción de oxidación radiolítica del radical OH con halobencenos en solución acuosa".

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme formar parte de esta gran casa de estudios.

Al posgrado en Ciencias Químicas de la UNAM por admitirme como parte de su alumnado y brindarme los medios para desarrollarme en esta disciplina tan gratificante como lo es la Química.

A cada uno de los profesores que me impartieron clases y que me transmitieron sus conocimientos.

Al Instituto de Ciencias Nucleares por permitir mi estancia en sus instalaciones.

A mi directora de Tesis, Dra. Ma. Guadalupe Albarrán Sánchez, por dirigirme en mi proyecto de tesis y por todo su apoyo en el desarrollo de la misma.

Al personal de la unidad de Irradiación GammaBeam 651-PT del ICN-UNAM y del laboratorio de Radicales Libres, lugares en donde desarrollé mi proyecto.

A mis sinodales por sus opiniones y sugerencias.

A CONACYT por la beca otorgada con número de registro: 347330/240070.

A PAPIIT por el apoyo al proyecto con número de registro: IN205713.

**Este trabajo está dedicado a la persona que ha hecho mi vida más feliz,
gracias Darrel Emmanuel, te amo hijo mío.**

ÍNDICE GENERAL.

RESUMEN.....	1
1 INTRODUCCIÓN.....	2
1.1 Características halobencenos.....	2
1.1.1 Fluorobenceno.....	2
1.1.2 Clorobenceno.....	2
1.1.3 Bromobenceno.....	3
1.1.4 Iodobenceno.....	4
2 GENERALIDADES.....	4
2.1 Definiciones en Química de Radiaciones.....	4
2.1.1 Química de Radiaciones.....	4
2.1.2 Radiación Ionizante.....	4
2.1.2.1 Radiación Gamma.....	4
2.1.3 Irradiación.....	6
2.1.3.1 Cobalto 60.....	6
2.1.4 Radiólisis.....	7
2.1.5 Dosis.....	7
2.1.6 Razón de Dosis.....	7
2.1.7 Producto Radiolítico.....	7
2.1.8 Rendimiento Radiolítico.....	7
2.2 Radiólisis del agua.....	7
2.2.1 Etapas de la Radiólisis del agua.....	9
2.2.1.1 Etapa física.....	9
2.2.1.2 Etapa fisicoquímica.....	9
2.2.1.3 Etapa química.....	10
2.2.2 Rendimientos radiolíticos.....	10
2.3 Dosimetría.....	11
2.3.1 Dosimetría física.....	11
2.3.2 Dosimetría química.....	11
2.3.2.1 Dosímetro de Fricke.....	11
2.4 Interacción de la radiación con la materia.....	12
2.4.1 Efecto Fotoeléctrico.....	12
2.4.2 Efecto Compton.....	13
2.4.3 Producción de Pares.....	14
2.5 Cromatografía.....	15
2.5.1 Principios básicos.....	15
2.5.2 Cromatografía de Líquidos.....	15
2.5.3 Artículos de separación de halofenoles por cromatografía.....	16
2.5.3.1 Fluorofenoles.....	16

2.5.3.2 Clorofenoles.....	17
2.5.3.3 Bromofenoles.....	18
2.5.3.4 Iodofenoles.....	19
2.6 Radiólisis de halobencenos.....	19
2.6.1 Radiólisis del Fluorobenceno.....	20
2.6.2 Radiólisis del Clorobenceno.....	21
2.6.3 Radiólisis del Bromobenceno.....	21
2.6.4 Radiólisis del Iodobenceno.....	22
3 OBJETIVOS.....	23
3.1 Objetivo general.....	23
3.2 Objetivos particulares.....	23
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	24
4.1 Reactivos.....	24
4.2 Equipo y materiales.....	24
4.3 Unidad de irradiación.....	24
4.4 Dosimetría.....	25
4.5 Preparación de muestras.....	26
4.6 Irradiación.....	27
4.7 Curvas de calibración.....	28
4.8 Separación.....	29
5 RESULTADOS.....	31
5.1 Fluorobenceno.....	31
5.2 Clorobenceno.....	35
5.3 Bromobenceno.....	37
5.4 Iodobenceno.....	40
5.4 Discusión de resultados.....	43
6 CONCLUSIONES.....	48
7 BIBLIOGRAFÍA.....	55

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1.-	Espectro electromagnético.....	5
Figura 2.-	Proceso de decaimiento radiactivo de ^{60}Co	6
Figura 3	Radiólisis del agua.....	8
Figura 4.-	Representación esquemática del efecto fotoeléctrico.....	13
Figura 5.-	Representación esquemática del efecto Compton.....	14
Figura 6.-	Representación esquemática de la producción de pares.....	14
Figura 7.-	Diagrama de un cromatógrafo de líquidos de alta eficiencia.....	16
Fig. 8.-	Principales componentes del irradiación GAMMABEAM 651-PT del ICN UNAM..	25
Fig. 9.-	Gráfica para el cálculo de la dosis absorbida mediante el Dosímetro de Fricke....	26
Fig. 10.-	Vial para irradiación.....	27
Fig. 11.-	Posición de irradiación correspondiente a una razón de dosis de 8.0 Gy/min.....	28
Fig. 12.-	Curva de calibración para los productos radiolíticos de bromobenceno.....	29
Fig. 13.-	Espectros en la región de UV de los productos radiolíticos de fluorobenceno.....	31
Fig. 14.-	Cromatograma de la separación de los productos radiolíticos de fluorobenceno.	32
Fig. 15.-	Concentración de productos radiolíticos de FB generados respecto al tiempo.....	33
Fig. 16.-	Valores G por posición para los productos radiolíticos de fluorobenceno.....	34
Fig. 17.-	Cromatograma de la separación de los productos radiolíticos de clorobenceno...	35
Fig. 18.-	Concentración de productos radiolíticos generados de ClB respecto al tiempo.....	36
Fig. 19.-	Valores G por posición para los productos radiolíticos de clorobenceno.....	37
Fig. 20.-	Cromatograma de la separación de los productos radiolíticos de bromobenceno.	38
Fig. 21.-	Concentración de productos radiolíticos generados de BrB respecto al tiempo.....	39

Fig. 22.-	Valores G por posición para los productos radiolíticos de bromobenceno.....	39
Fig. 23.-	Cromatograma de la separación de los productos radiolíticos de iodobenceno.....	40
Fig. 24.-	Integración de las áreas bajo los picos del 4-IF y el 3-IF mediante OriginPro-8.....	41
Fig. 25.-	Concentración de productos radiolíticos generados de IB respecto al tiempo.....	42
Fig. 26.-	Valores G por posición para los productos radiolíticos de iodobenceno.....	42

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.-	Rendimientos radiolíticos en la radiólisis del agua.....	11
Tabla 2.-	Condiciones cromatográficas para la separación de los productos radiolíticos de cada uno de los halobencenos.....	29
Tabla 3.-	Valores G totales para los halobencenos en estudio.....	44
Tabla 4.-	Valores G por posición para cada uno de los halobencenos irradiados y su proporción relativa.....	45
Tabla 5.-	Constantes de velocidad parciales de reacción del radical OH con cada una de las posiciones en los halobencenos.....	46
Tabla 6.-	Propiedades del electrón acuoso.....	50

RESUMEN

La oxidación radiolítica de compuestos aromáticos en solución acuosa diluida se debe al fuerte carácter electrofílico del radical OH, el cual proviene de la radiólisis del agua. Este radical se adiciona preferencialmente a los centros ricos en electrones del anillo aromático. Por esto, es que los estudios de la distribución de carga de los radicales hidroxiciclohexadienilo producidos por la adición del radical OH a los aromáticos, puede proveer información acerca de su distribución de carga.

En el presente trabajo se estudió la reacción de oxidación radiolítica de iodobenceno, bromobenceno, clorobenceno y fluorobenceno por el radical OH en soluciones acuosas diluidas. Para ello se usaron soluciones saturadas de N_2O (capturador de electrones acuosos y generador de radicales OH). Además, se adicionó ferricianuro de potasio para oxidar el radical halohidroxiciclohexadienilo inicialmente formado produciendo así los respectivos halofenoles.

La identificación y cuantificación de los productos radiolíticos formados se llevó a cabo mediante cromatografía de líquidos de alta eficiencia (CLAE), con los resultados arrojados por esta metodología se pudo llevar a cabo la determinación del valor G (número de moléculas formadas por cada 100 eV de energía absorbida por el sistema).

Los valores G totales encontrados para fluorobenceno, clorobenceno, bromobenceno e iodobenceno fueron 5.88 ± 0.5 , 5.07 ± 0.04 , 4.89 ± 0.22 y 4.84 ± 0.09 , respectivamente.

La distribución de densidad electrónica en fluorobenceno, clorobenceno y bromobenceno fue en el siguiente orden: para > orto > meta >> ipso, sin embargo en iodobenceno hay una mayor densidad electrónica en la posición "orto" que en la posición "para".

A partir de las constantes de velocidad de la reacción total para los halobencenos con el radical OH se calcularon las constantes de velocidad parciales por posición para la reacción del radical OH con los halobencenos en estudio, las cuales se encuentran en el intervalo de $0.04 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a $3.89 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

1.- INTRODUCCIÓN.

1.1. Características de halobencenos.

1.1.1 Flurobenceno.

El fluorobenceno es un líquido incoloro estable a temperatura y presión normales, este compuesto es generado como intermediario para la producción de diversos compuestos como pesticidas y medicamentos; el fluorobenceno es ligeramente persistente en el aire con una vida media de 23.3 días, sin embargo, si se encuentra en sitios terrestres puede durar varias semanas o hasta meses. Se han realizado estudios en organismos acuáticos en donde se ha encontrado que ha producido diversos daños, se cree que el fluorobenceno también causa daños hematológicos, al riñón y al hígado principalmente [1].

Fórmula molecular condensada: C_6H_5F

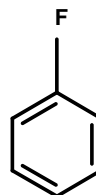
Peso molecular: 96.11 g/mol

Punto de fusión: $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$

Punto de ebullición: $85\text{ }^{\circ}\text{C}$

Solubilidad: 1.613×10^{-2} mol/L

[2]



1.1.2 Clorobenceno.

El clorobenceno es un líquido incoloro con un olor similar al de las almendras, este compuesto no se encuentra distribuido ampliamente en la naturaleza, sin embargo, el clorobenceno es generado para ser utilizado como disolvente, por otro lado, también es producido para la síntesis de otros compuestos. La Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) tiene identificado al clorobenceno como un contaminante de particular interés, entre algunos de los efectos adversos producidos por éste se encuentran dolor de cabeza, adormecimiento, sueño, náuseas y vómito. El clorobenceno persiste en la tierra por varios meses, en el aire puede durar días y en el agua menos de un día debido a la fácil biodegradación a la que está expuesto. Estudios en animales

indican que el clorobenceno podría causar serios daños al riñón, hígado y producir daños hematológicos [3].

Fórmula molecular condensada: C_6H_5Cl

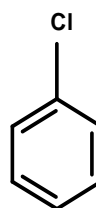
Peso molecular: 112.56 g/mol

Punto de fusión: $-45.2^{\circ}C$

Punto de ebullición: $131.7^{\circ}C$

Solubilidad: 4.442×10^{-3} mol/L

[2]



1.1.2 Bromobenceno

El bromobenceno es un líquido incoloro con un olor fuertemente picante. El bromobenceno es generado para la síntesis de diversos compuestos, como solvente y también para su utilización como aditivo en aceites para motores, entre otros usos. El bromobenceno ha sido encontrado como contaminante en ciertos alimentos, atmósfera, agua y en organismos vivos. También se ha encontrado que el bromobenceno produce daños al riñón e hígado, además ciertas inflamaciones [4].

Fórmula molecular condensada: C_6H_5Br

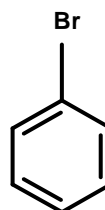
Peso molecular: 157.01 g/mol

Punto de fusión: $-30.6^{\circ}C$

Punto de ebullición: $156.0^{\circ}C$

Solubilidad: 2.611×10^{-3} mol/L

(2)



1.1.4 Iodobenceno

El iodobenceno es un líquido con un color ligeramente amarillo y un olor característico, este compuesto es generado como intermediario para la síntesis de otros compuestos de interés comercial; entre los daños que puede causar el iodobenceno a la salud se encuentran daños al hígado y ciertas inflamaciones [5].

Fórmula molecular condensada: C₆H₅I

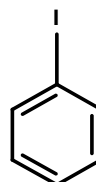
Peso molecular: 204.01 g/mol

Punto de fusión: 31.3°C

Punto de ebullición: 188.4°C

Solubilidad: 8.823 x 10⁻⁴ mol/L

(2)



2. GENERALIDADES.

2.1 Definiciones en Química de Radiaciones.

2.1.1 La Química de Radiaciones estudia los efectos químicos inducidos por la interacción de la radiación ionizante en un sistema [6].

2.1.2 La Radiación Ionizante es aquella radiación con energía suficiente para ionizar y excitar a la materia con la cual interacciona.

2.1.2.1 La Radiación Gamma. (γ) es un tipo de radiación electromagnética con una energía entre 40 keV y 4 MeV, siendo así, posee un longitud de onda entre 3×10^{-11} y 3×10^{-13} m. Debido a su capacidad para ionizar a la materia con la que interacciona, se le conoce como radiación ionizante.

En la Figura 1 se muestra un esquema a grandes rasgos de los diferentes tipos de radiación electromagnética, como puede apreciarse, la radiación gamma constituye una de las radiaciones más energéticas y debido a su corta longitud de onda se encuentra también entre las radiaciones más penetrantes.

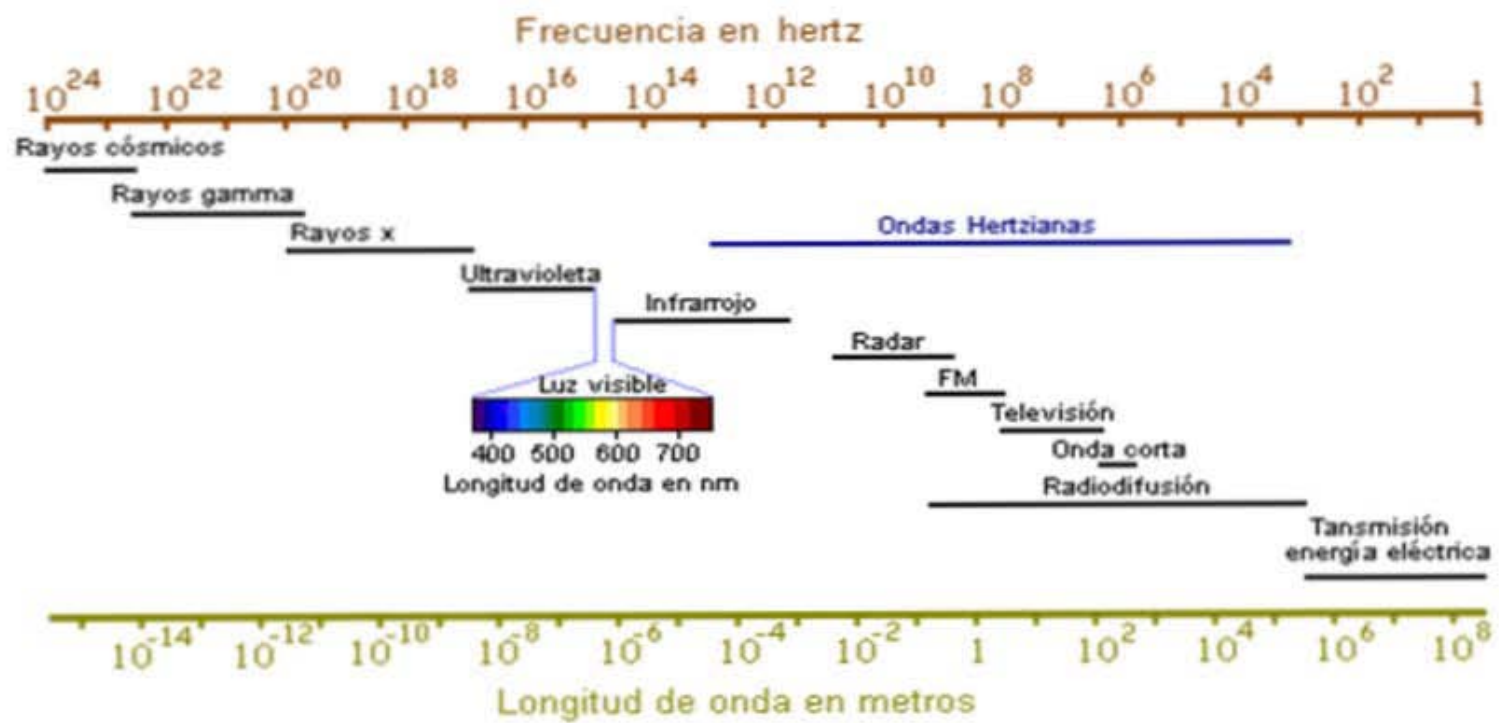


Figura 1.- Espectro electromagnético.

2.1.3 La Irradiación consiste en la exposición de un sistema al impacto de la radiación ionizante.

2.1.3.1 Cobalto-60 (^{60}Co).

El cobalto es un elemento con 32 neutrones, 27 electrones y 27 protones, por lo tanto, tiene un peso atómico 59 Da. Este elemento sólo cuenta con un isótopo en su estado natural, el ^{59}Co . Para producir ^{60}Co es necesario bombardear cobalto-59 con neutrones mediante una reacción (n, γ). El ^{60}Co generado, un átomo radiactivo con un tiempo de vida media de 5.272 años, para recuperar nuevamente la estabilidad emite radiación, 1 rayo beta (β^-) con 0.31 MeV (energía máxima) y dos rayos gamma (γ), uno de ellos con una energía de 1.17 MeV y otro con 1.33 MeV [7]; en la Figura 2 se representa el esquema de decaimiento de este isótopo radiactivo.

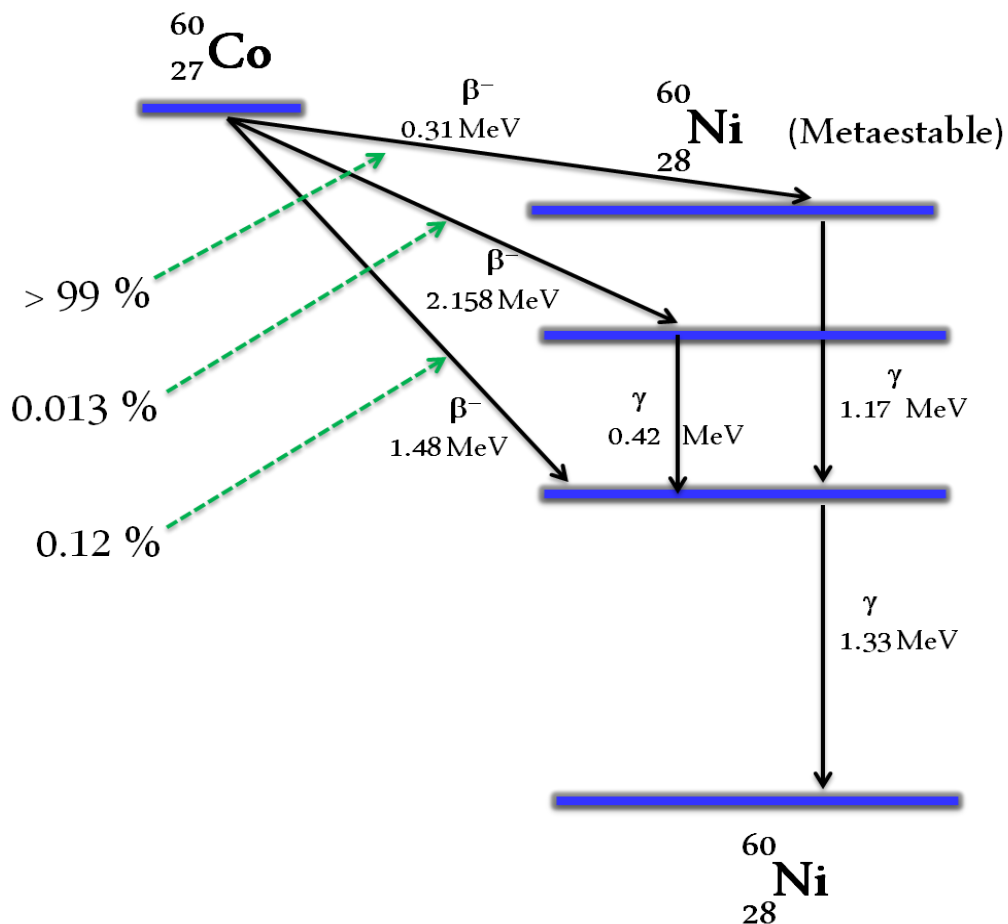


Figura 2.- Proceso de decaimiento radiactivo de ^{60}Co [7].

2.1.4 La Radiólisis es el rompimiento de los enlaces de una molécula, la cual fue expuesta a la radiación ionizante.

2.1.5 Dosis es la cantidad de energía absorbida por unidad de masa de material irradiado [8]. El Gray (Gy) es la unidad con la que se mide la dosis.

El Gray corresponde a:

$$Gy = \frac{\text{Joule}}{\text{kilogramo}} \left(\frac{J}{kg} \right)$$

El Gray es la unidad de dosis (equivale a 100 rad que es la unidad usada anteriormente), también equivale a 6.2415×10^{15} eV/mL o eV/g que se usa frecuentemente en Química de Radiaciones [9].

2.1.6 Razón de Dosis es la cantidad de energía absorbida por unidad de masa de material irradiado por unidad de tiempo [7].

Ejemplo Gy/min

2.1.7 Un Producto Radiolítico es la especie química que se forma a partir de la radiólisis de moléculas expuestas a la acción de la radiación ionizante. (Comúnmente conocido como producto radiolítico primario)

Cuando el sistema continúa expuesto a la radiación se forman los productos radiolíticos secundarios, los cuales son generados a partir de un producto radiolítico primario.

2.1.8 El Rendimiento Radiolítico o valor G corresponde al número de átomos o moléculas que son formadas o destruidas por cada 100 eV (1.6×10^{-17} J) de energía absorbida [6].

$$G = \frac{\text{Número de moléculas transformadas}}{\text{Dosis}} \times 100 \text{ eV}$$

2.2 Radiólisis del agua.

La radiólisis del agua es de suma importancia en el presente trabajo debido a que todos los experimentos se llevaron a cabo en soluciones acuosas diluidas. En los sistemas estudiados la energía proveniente de la fuente de radiación interacciona con las moléculas de agua principalmente; la radiólisis del agua se ha estudiado bastante y hay una gran cantidad de información acerca de este proceso [6, 10, 11,].

Un esquema muy general de la radiólisis del agua se muestra en la Figura 3.

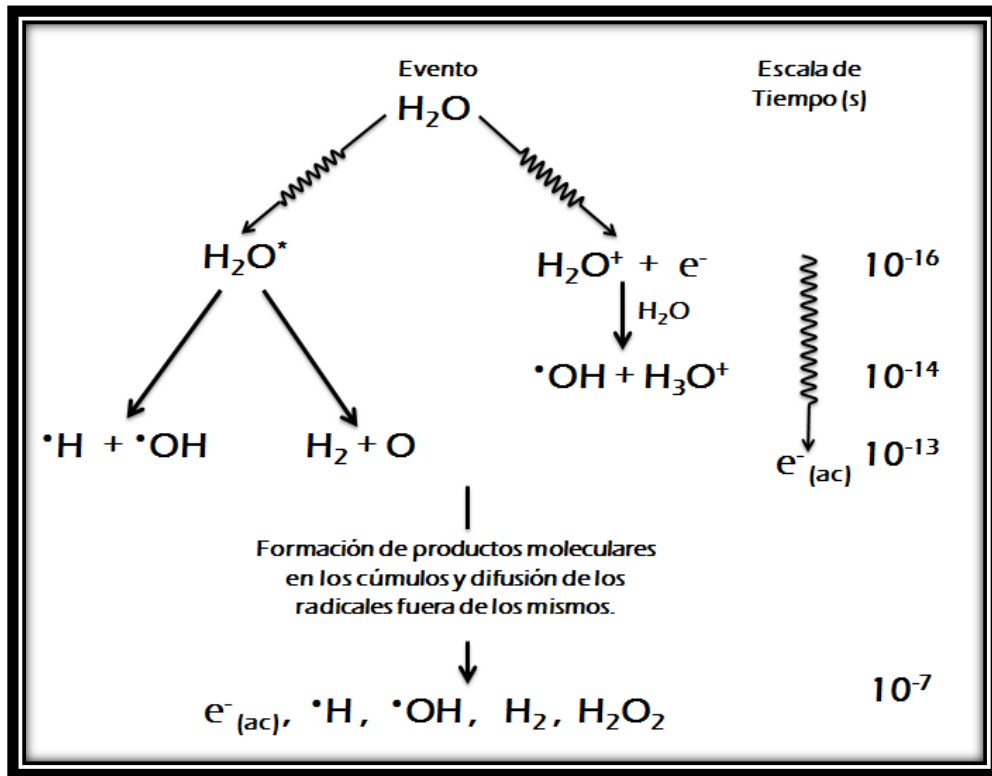


Figura 3.- Radiólisis del agua. Adaptado de la referencia 12.

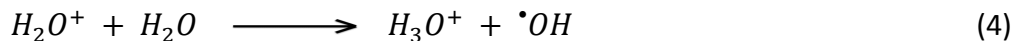
El primer paso de la radiólisis del agua, consiste en la ionización y la excitación de las moléculas como resultado de la incidencia directa de la radiación sobre ellas, este proceso es representado de la siguiente manera [11]:



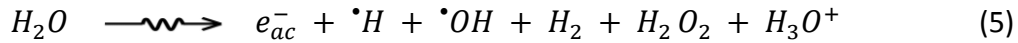
Posteriormente, la molécula de agua excitada, para perder la energía de excitación, lleva a cabo una ruptura [11]:



Por otro lado, también puede ocurrir la siguiente reacción [11]:



Estas especies generadas reaccionan entre si y también con las mismas moléculas de agua, de esta manera, generan nuevas especies, al término de la radiólisis del agua los productos finales son los siguientes:



2.2.1 Etapas de la radiólisis del agua.

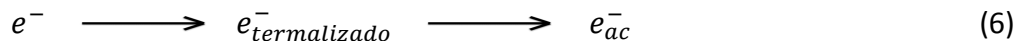
La radiólisis del agua se lleva a cabo en tres etapas, (como cualquier otro sistema irradiado), éstas son etapa física, etapa fisicoquímica y etapa química. A continuación se describe brevemente cada una de estas etapas con sus principales características.

2.2.1.1 Etapa física. Durante la etapa física, la cual se presenta entre 10^{-18} a 10^{-14} s [11], se lleva a cabo la interacción de la radiación electromagnética con el agua, la energía es transferida en forma de movimiento electrónico [6]. Las reacciones representativas son la ionización o excitación de las moléculas de agua:

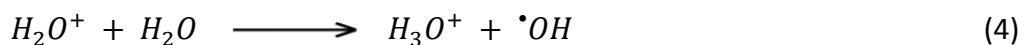


2.2.1.2 Etapa fisicoquímica. Durante la etapa fisicoquímica, la cual ocurre en un periodo entre 10^{-14} a 10^{-9} s, parte de la energía transferida es degradada a movimiento vibracional y rotacional, también ocurren reacciones de disociación y reacciones ion-molécula [6].

Una de las reacciones más representativas de esta etapa, consiste en la generación del electrón acuoso, como se muestra en la siguiente reacción, una representación del electrón acuoso se muestra en la Figura 29 en el Anexo I [11]:



Otra de las reacciones que ocurre durante la etapa fisicoquímica es la reacción de una de las moléculas de agua ionizada con una de las moléculas vecinas de agua, a partir de una reacción de transferencia de protón [11], está reacción es una de las más favorecidas durante la radiólisis del agua [6]:

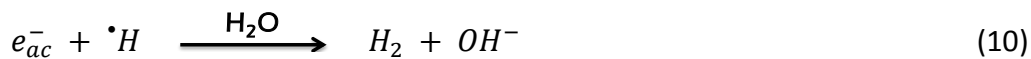
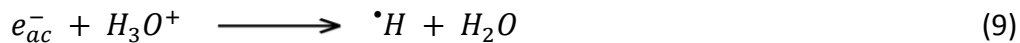
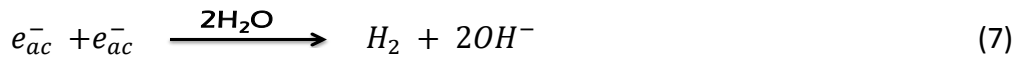


La disociación de la molécula de agua excitada para generar el radical hidroxilo y el radical hidrógeno, también ocurre durante la etapa fisicoquímica [11]:



2.2.1.3 Etapa química. Durante la etapa química (tiempos mayores que 10^{-9} s) predominan las reacciones radical-radical en los cúmulos generados, además hay una difusión de los radicales y los productos moleculares generados. En esta etapa también tiene lugar el equilibrio químico de la radiólisis del agua [6].

Existe un gran número de reacciones que se desarrollan durante la etapa química, sin embargo, algunas de las más representativas son las siguientes:



2.2.2 Rendimientos Radiolíticos.

En la Tabla 1, se muestran los valores G para los principales productos generados en la radiólisis del agua a pH neutro. Estos valores son determinados para la irradiación con rayos γ emitidos por una fuente de ^{60}Co .

Tabla 1. Rendimientos radiolíticos en la radiólisis del agua.

G					
-H ₂ O	e ⁻ _(ac)	·OH	·H	H ₂	H ₂ O ₂
4.08	2.63	2.72	0.55	0.45	0.68

Tabla adaptada de la referencia 12.

2.3 La Dosimetría consiste en la medición de la dosis por medio de un cambio físico o químico (8).

2.3.1 Dosimetría Física. Este tipo de dosimetría utiliza dosímetros primarios o absolutos, se lleva a cabo mediante mediciones directas utilizando calorimetría o una cámara de ionización.

Calorimetría: mide la energía proveniente de la radiación gamma absorbida por un cuerpo que aumenta su temperatura.

Cámara de Ionización: mide la ionización producida en un gas por la radiación.

2.3.2 Dosimetría Química. En la Dosimetría Química se determina la dosis de radiación por el cambio químico producido en un sustrato. El cálculo de la dosis requiere del conocimiento del rendimiento radiolítico (o valor G) del producto formado en la reacción. El valor G es determinado comparando el sistema químico con un dosímetro absoluto (físico), debido a esto es que a los dosímetros químicos se les conoce como dosímetros secundarios [8].

2.3.2.1 Dosímetro de Fricke [8].

En el año de 1929 el investigador Hugo Fricke propuso un dosímetro para rayos X, este dosímetro el cual lleva su nombre, está basado en la reacción fundamental de oxidación de una solución ácida de sulfato ferroso a la sal férrica, en presencia de oxígeno y bajo la influencia de la radiación ionizante. La forma utilizada para el cálculo de la dosis absorbida es la siguiente:

$$D = \frac{N(D.O.)100}{\varepsilon 10^3 \rho G f l} \quad \text{Ecuación (1)}$$

Donde:

N = Número de Avogadro 6.023×10^{23} moléculas/mol

$\Delta(D.O.)$ = Cambio de densidad óptica de la solución de la sal ferrosa a la sal férrica.

ϵ = Coeficiente de absorción = 2174 L/mol cm de la solución.

ρ = Densidad de la solución 1.024 g/ml

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

f = Factor de conversión de eV a Gy: 6.2415×10^{15} eV/g

l = longitud de la celda de cuarzo 1 cm.

Sustituyendo los valores en la ecuación 1 se reduce a una constante que multiplica al cambio de la densidad óptica.

$$D = \frac{6.023 \times 10^{23} \Delta(D.O.) 100}{2174 (10^3) 1.024 (15.6) (6.2415 \times 10^{15}) (1)}$$

$$D = 278 \times \Delta(D.O.) = Gy$$

2.4 Interacción de la radiación con la materia.

La interacción de la radiación con la materia involucra un proceso de transferencia de energía en el cual ésta es absorbida por la materia. Este proceso es acompañado por cambios subsecuentes en las propiedades físicas, químicas o biológicas de la materia, el tipo de efecto que resulte va a depender del material irradiado, del tipo de radiación y de su energía, en este apartado únicamente se discutirá un poco acerca de los tipos de interacciones más comunes.

2.4.1 Efecto Fotoeléctrico.

En este tipo de interacción toda la energía E_0 contenida en un fotón es transferida a un electrón ligado a un átomo del material irradiado, este electrón es inmediatamente expulsado del átomo con una energía E_c , la cual corresponde a la diferencia de energía entre la que inicialmente tenía el fotón incidente y la energía de enlace E_s del electrón en el átomo [6].

$$E_c = E_0 - E_s \quad \text{Ecuación (2)}$$

El efecto fotoeléctrico es más probable con átomos de número atómico alto y con fotones de baja energía. Este proceso se muestra en la Figura 4.

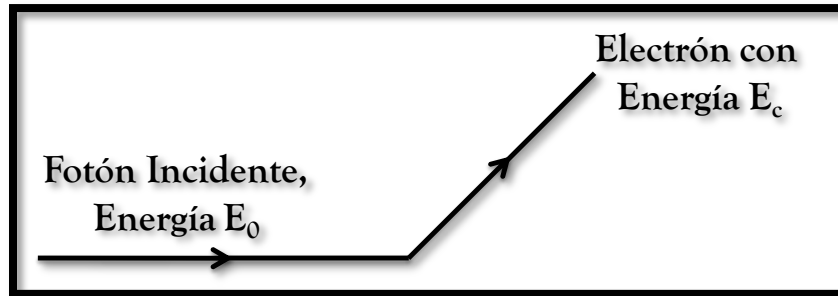


Figura 4.- Representación esquemática del efecto fotoeléctrico.

2.4.2 Efecto Compton.

En el efecto Compton el fotón incidente interactúa con un electrón, que puede estar libre o poco ligado a un átomo, de tal forma que el electrón es acelerado y el fotón desviado de su trayectoria original. El fotón puede volver a colisionar con más electrones a través de los diferentes procesos y puede volverse a repetir el fenómeno ya descrito [6].

La energía E_e del electrón impactado por el fotón es igual a la diferencia entre las energías de incidencia E_0 y la resultante E_γ .

$$E_e = E_0 - E_\gamma \quad \text{Ecuación (3)}$$

Las interacciones Compton predominan principalmente en un intervalo amplio de energías en materiales de bajo Z, por ejemplo, en agua el efecto Compton predomina desde 30 keV a 20 MeV [6]. Una representación del efecto Compton se muestra en la Figura 5.

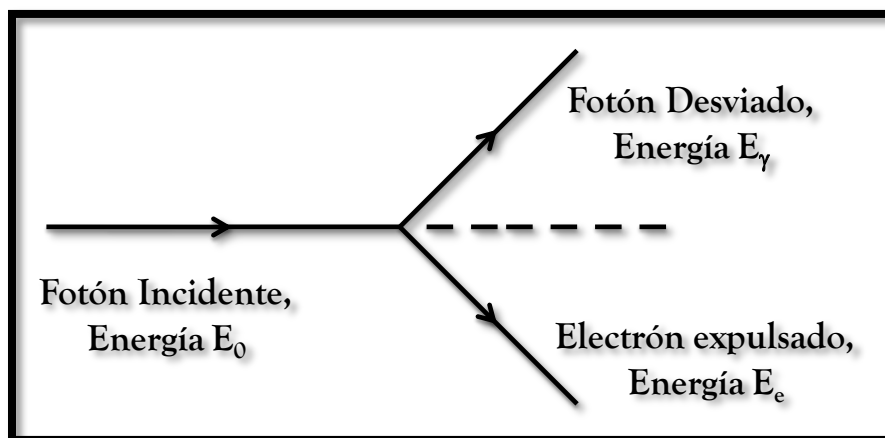


Figura 5.- Representación esquemática del efecto Compton.

2.4.3 Producción de pares.

La producción de pares involucra la interacción de un fotón cuando éste se acerca al campo eléctrico de un núcleo, esta interacción resulta en la desaparición completa del fotón incidente y la aparición de un par positrón-electrón. Este es un ejemplo de un proceso físico en el cual la energía es convertida en masa [12].

Para que ocurra la producción de pares, el fotón incidente debe tener una energía mínima de 1.02 MeV, ya que, la energía de la masa del electrón y del positrón generados es de 0.51 MeV; si el fotón incidente cuenta con una mayor energía que ésta, el par positrón-electrón toma esta energía en forma de energía cinética. En la Figura 6 se representa la producción de pares.

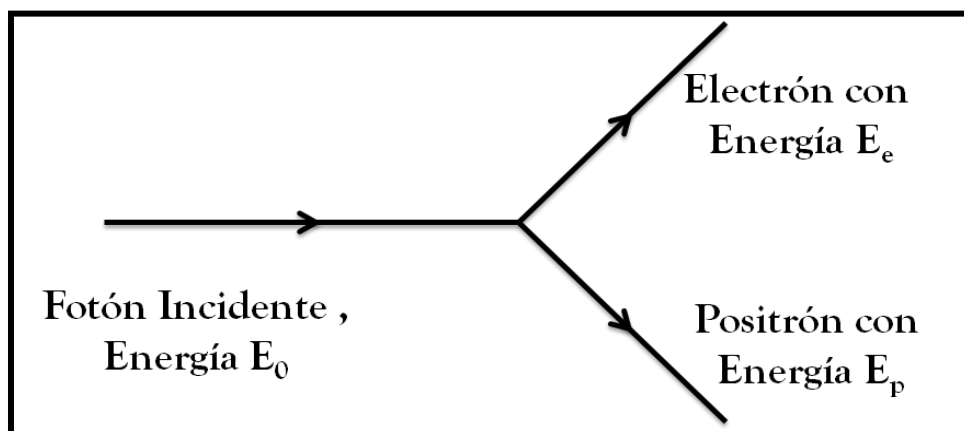


Figura 6.- Representación esquemática de la producción de pares.

2.5 Cromatografía.

2.5.1 Principios básicos.

La cromatografía es un proceso de separación física en el cual los componentes a separar se distribuyen entre dos fases inmiscibles, una de las cuales se encuentra fija (fase estacionaria) mientras la otra que se encuentra en movimiento (fase móvil) pasa a través de la primera [13].

Durante el proceso cromatográfico, la fase móvil arrastra a la muestra a través del lecho de la fase estacionaria, los distintos componentes de la muestra son separados en función con sus interacciones con la fase estacionaria y la fase móvil. Estas interacciones son selectivas, por lo tanto, para un determinado sistema fase estacionaria-fase móvil, las interacciones con cada componente en la muestra son diferentes [14, 15].

2.5.2 Cromatografía de Líquidos.

La cromatografía de líquidos a su vez puede clasificarse de acuerdo al mecanismo usado para la separación, en el presente trabajo, se utilizó Cromatografía de Adsorción que corresponde a la cromatografía Líquido-Sólido. En este tipo de cromatografía, la fase estacionaria es un adsorbente y la separación se basa en repetidas etapas de adsorción-desorción [13]. Los adsorbentes más comunes están hechos a base de sílica o alúmina, siendo los más utilizados los de sílica [14, 16].

La cromatografía en fase normal es una modalidad de la cromatografía de líquidos, donde la fase estacionaria es fuertemente polar, por ejemplo sílice o alúmina, mientras que la fase móvil es no polar o poco polar, por ejemplo, hexano, cloroformo o acetato de etilo [14,16]. La cromatografía en fase normal es usada para el análisis de compuestos poco polares. Los compuestos polares quedan retenidos en la columna durante tiempos mayores que los menos polares.

En la cromatografía llamada de fase reversa, la fase estacionaria es de naturaleza no polar, por ejemplo un hidrocarburo, cadenas de C18, C14 y C8 son algunas de las más comunes, la fase móvil es un líquido polar, normalmente agua, metanol o acetonitrilo [16]. La cromatografía en fase reversa es ideal para el análisis de compuestos medianamente polares. Cuanto menos polar sea la muestra, mayor será su tiempo de retención.

El diagrama de la Figura 7 muestra los principales componentes de un equipo de cromatografía de líquidos de alta eficiencia (CLAE).

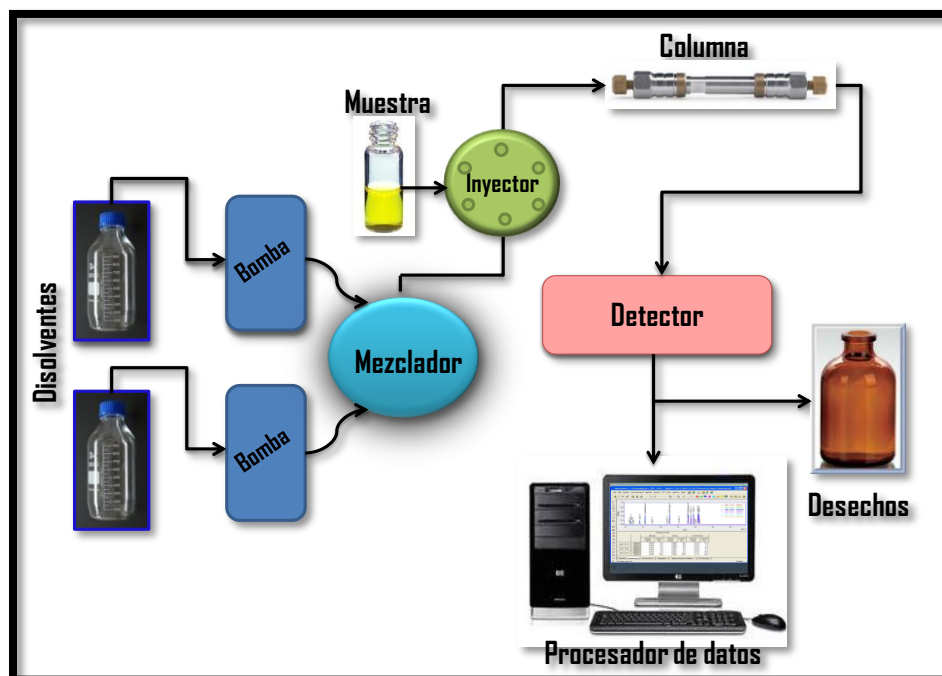


Figura 7.-. Diagrama de un cromatógrafo de líquidos de alta eficiencia.

2.5.3 Artículos de separación de halofenoles por cromatografía.

En la literatura, existe poca información acerca de la separación de isómeros halogenados mediante métodos cromatográficos, sin embargo, existen publicaciones de análisis similares, que fueron tomados como base para la separación de los productos radiolíticos esperados en el presente trabajo. A continuación se mencionan algunos de los artículos más relevantes:

2.5.3.1 Fluorofenoles.

En la literatura no hay información acerca de la separación simultánea de los 3 fluorofenoles de interés y el fenol, mediante técnicas cromatográficas, sin embargo, en el mercado existen proveedores de columnas para cromatografía de gases como la compañía Restek, que aseguran que con ciertas columnas a base de sílice, es posible separar 2-fluorofenol y fenol de entre cerca de otros 80 compuestos orgánicos tóxicos.

Por otro lado, el método 8270C de la Agencia de Protección Ambiental (EPA) para el análisis de compuestos orgánicos semivolátiles, mediante Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas (CG-EM), incluye la separación de 2-fluorofenol y fenol

mediante una columna a base de sílica y utilizando como gas acarreador hidrógeno o helio, logrando de esta manera una buena resolución entre estos dos analitos (Método 8270C de la EPA con número de reporte SW-846 Ch 4.3.2).

2.5.3.2 Clorofenoles.

Mahugo C. y colaboradores [17], publicaron en 2009 un artículo, en el cual informaron que con una columna C18 lograron separar distintos compuestos clorados presentes en agua, entre estos compuestos se encontraban 2-clorofenol, 4-clorofenol y también fenol. La separación se llevó a cabo en modo gradiente y se obtuvieron resultados favorables utilizando una fase móvil compuesta por metanol:agua con ácido acético al 1%. El tiempo de análisis de los 3 compuestos antes mencionados, fue de cerca de 20 minutos.

Dos años antes, los investigadores Ruiz-Jiménez J. y Luque de Castro M. [18] publicaron un artículo en el cual presentaban el análisis de clorofenoles en agua, mediante un análisis *in-columna*, entre los compuestos analizados destaca el análisis de 2-, 3-, 4-clorofenol y fenol. La columna que utilizaron para el análisis fue de C18 y los disolventes fueron acetonitrilo y una solución acuosa con ácido acético al 0.1 %, el análisis fue llevado a cabo en modo gradiente. La resolución de los compuestos de interés fue favorable y el análisis duró menos de 15 minutos.

La separación de 2-clorofenol y fenol de otros compuestos bencil alquílicos, también ha sido informada utilizando cromatografía electrocinética micelar y comparando este método con cromatografía de líquidos de alta eficiencia. Para los experimentos de electroforesis, se disolvió Dodecilsulfato de Sodio en una solución amortiguada a pH 7 con NaH_2PO_4 y H_3PO_4 , se usó acetonitrilo como modificador y el voltaje aplicado fue de 20 kV. Para los experimentos con CLAE se probaron 2 columnas, una columna ODS (siglas que corresponden a octadecilsilano) y una columna NPS (sílice no porosa), la fase móvil utilizada fue acetonitrilo y una solución amortiguadora de fosfatos. Específicamente para 2-clorofenol y fenol, se obtuvo una mejor resolución para el análisis de estos dos compuestos utilizando cromatografía electrocinética micelar que con CLAE. Si se comparan los resultados obtenidos usando la columna ODS y la NPS utilizada en CLAE, la columna ODS da mejores resultados, ya que con la columna NPS los tiempos de análisis son grandes y se obtienen picos ensanchados [19].

Por otro lado, la determinación de clorofenoles también ha sido posible mediante cromatografía de gases (20, 21, 22) y aunque se obtienen resultados favorables y tiempos

de análisis muy cortos (menores que 10 minutos), estas metodologías no son tan idóneas debido a la probable pérdida de analitos a causa del número de etapas a los que debe ser sometida la muestra. En algunas otras publicaciones se sugiere el análisis de 2-, 3- y 4-clorofenol también mediante CG pero acoplado a un detector de espectrometría de masas [23,24].

Una separación altamente efectiva de 2-, 3-, 4-clorofenol y fenol mediante HPLC, fue lograda por los investigadores Araki T. y colaboradores [25], esta separación fue posible mediante una columna a base de ciclodextrinas. Las columnas que se probaron fueron β -CD-silica, 2MM- β -CD-silica, 3MM-CD- β -silica y 2,3DM-CD-silica; la mejor resolución fue lograda con la columna 2MM- β -CD-silica y una fase móvil de acetato de trietilamonio y metanol en modo gradiente.

Los compuestos clorados 2-, 3-, 4-clorofenol y fenol entre otros compuestos más fueron analizados por Puig D. y Barceló D. [26] mediante cromatografía de líquidos acoplada a un detector de espectrometría de masas, en la separación cromatográfica se utilizó una columna con una fase estacionaria a base de C18 y una fase móvil de fosfatos a pH 5 y acetonitrilo en una proporción 75:25, la resolución entre cada uno de estos compuestos fue bastante favorable y el análisis duró menos de 20 minutos. El análisis de ciertos clorofenoles también ha sido propuesto mediante CLAE utilizando una precolumna, preconcentración de los analitos y detección electroquímica [27].

2.5.3.3 Bromofenoles.

En el año de 1987, Lertratanangkoon K. y colaboradores [28] publicaron un artículo centrado en la síntesis de 3-bromofenol y 4-bromofenol a partir de benceno, el método que utilizaron para la identificación de ambos productos fue cromatografía de líquidos, hicieron uso de una columna de porasil y una fase móvil que consistió de hexano:etanol en una proporción 99:1, el disolvente en el que fueron inyectados ambos analitos fue diclorometano, la identificación y cuantificación de ambos compuestos fue favorable.

Los compuestos 3-bromofenol y 4-bromofenol también han sido analizados en muestras de peces marinos, después de un previo tratamiento de extracción y preconcentración, ambos bromofenoles fueron analizados mediante CLAE con una columna 100 RP-18, utilizando como fase móvil agua y acetonitrilo en modo gradiente, la resolución entre ambos compuestos fue favorable [29]. Por otro lado, el investigador Lipczynska-Kochany E. [30] al llevar a cabo un estudio de fotólisis para 3- y 4-bromofenol, recurrió a la

detección de ambos compuestos mediante CLAE, la columna que utilizó fue también a base de C18 y utilizó una fase móvil de agua y acetonitrilo en una proporción 30:70, la resolución entre ambos compuestos fue excelente y se llevó a cabo en un tiempo cercano a 13 minutos.

El análisis de distintos bromofenoles en muestras acuosas ha sido realizado también mediante cromatografía de gases [31].

2.5.3.4 Iodofenoles.

La información acerca de la separación de los isómeros de iodofenoles mediante técnicas cromatográficas también es limitada.

Kannamkumarath S. y colaboradores [32], analizaron en el año 2004 residuos de 2-iodofenol, 4-iodofenol y fenol en muestras de agua, la muestra se obtuvo mediante una microextracción en fase sólida y fue analizada en un equipo de electroforesis capilar con un detector de plasma acoplado inductivamente a un detector de masas. (del inglés ICP/MS), la separación entre estos 2 compuestos no fue tan favorable, así que se recurrió a una serie de pasos de optimización, logrando de esta manera, una resolución aceptable. Finalmente, el análisis mediante electroforesis capilar, se llevó a cabo utilizando ácido 3-(ciclohexilamino)-1-propanosulfónico (CAPS) 0.5 20 mM a pH 11 y 20 kV.

Durante un estudio acerca del perfil de sabor en agua potable, que fue desinfectada con compuestos a base de Iodo y utilizada en naves espaciales, se requirió el análisis de 2-iodofenol, 4-iodofenol y fenol. Los autores del trabajo analizaron estos compuestos mediante CLAE utilizando una columna a base de C18 y una fase móvil metanol:agua con ácido acético al 1%. La resolución entre los analitos fue favorable y el análisis duró menos de 5 minutos [33].

La separación de diversos iodofenoles también ha sido propuesta mediante cromatografía de gases [34].

2.6 Radiólisis de halobencenos.

Estudios acerca de la reducción y oxidación de compuestos orgánicos halogenados han tomado importancia, ya que por lo general son compuestos tóxicos y estas reacciones permiten reducir su toxicidad. No obstante, la información acerca del estudio de oxidación radiolítica de monohalobencenos en solución acuosa es muy escasa.

A continuación se mencionan algunos de los trabajos relacionados con el presente estudio

que se han llevado a cabo. Cabe mencionar, que en la radiólisis de halobenzenos se obtiene una mezcla de productos estables que requieren de una separación de éstos, por ejemplo mediante métodos cromatográficos.

Así que combinando resultados de las especies intermediarias, como los radicales libres formados, obtenidos mediante radiólisis de pulsos y la identificación y cuantificación de los productos radiolíticos finales se puede obtener información muy valiosa para la comprensión de los mecanismos de oxidación radiolítica.

2.6.1 Radiólisis del Fluorobenceno.

En el año de 1973 los investigadores Köster R. y Asmus K. [35] publicaron un artículo en el que estudiaron la reacción del electrón acuoso y el radical hidroxilo, proveniente de la radiólisis del agua con benzenos fluorados, el estudio se realizó mediante radiólisis de pulsos y radiólisis gamma.

Una de las observaciones fue el ataque de los electrones acuosos al flúor originando la salida del ion fluoruro del fluorobenceno, otra fue la formación del radical fluorohidroxiciclohexadienilo mediante la adición del radical OH a uno de los átomos de carbono del anillo. El radical fluorohidroxiciclohexadienilo formado, desaparece presumiblemente, por una reacción de segundo orden vía desproporción y combinación.

Por otro lado, Eberhardt M. [36] publicó un artículo sobre el efecto de agentes oxidantes en la hidroxilación radiolítica de benzonitrilo, anisol y fluorobenceno en solución acuosa. Los agentes oxidantes probados fueron $K_3Fe(CN)_6$, $CuSO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $FeNH_4(SO_4)_2$ y O_2 . Para la irradiación de fluorobenceno los productos esperados fueron fenol y cada uno de los isómeros por posición de fluorofenol. Los rendimientos mayores para estos isómeros se encontraron en una solución libre de oxígeno y con una concentración de 2×10^{-3} M de $K_3Fe(CN)_6$, en los que el valor G para 2-fluorofenol (2-FF) fue de 1.18, para 3-fluorofenol (3-FF) fue de 0.57, para 4-fluorofenol (4-FF) fue 0.98, de esta manera el rendimiento total fue de 2.73. En este trabajo se concluyó que en presencia de sales metálicas, se obtiene en la mayoría de los casos, una conversión cuantitativa del radical OH a fenoles, mientras que en la ausencia de sales oxidantes se observan únicamente trazas de los fluorofenoles.

Más tarde en el año de 1990, los investigadores Ye M. y Schuler R. [37], determinaron los productos de oxidación en la radiólisis de ciertos halofenoles mediante radiólisis de pulsos, CLAE y cromatografía iónica, los resultados obtenidos mostraron que hay una mayor adición del radical OH al anillo aromático en el orden: posición para>orto>meta, respecto al halógeno.

2.6.2 Radiólisis Clorobenceno.

Johnson G. y colaboradores [38], irradiaron con rayos X clorobenceno en solución acuosa saturada con O₂ y los productos identificados fueron separados por cromatografía en papel, éstos fueron los isómeros orto, para y meta clorofenoles. De acuerdo con los resultados encontrados se demostró que el cloro en el anillo aromático es un director orto-para.

Eberhardt M. y Yoshida M. [39] irradiaron clorobenceno en solución acuosa y saturado con N₂O durante 30 minutos, los productos radiolíticos identificados fueron fenol y los tres isómeros del clorofenol, el valor G total para los productos generados que estos investigadores encontraron fue únicamente de 0.88. La adición del radical OH a cada una de las posiciones del clorobenceno fue en el siguiente orden: para > orto > meta > ipso.

Por otro lado, Mohan H. y Mittal J. [40] estudiaron el catión-radical de clorobenceno en solución acuosa mediante radiólisis de pulsos, los investigadores concluyeron que esta especie se forma a partir de la deshidratación del radical clorohidroxiclohexadienilo durante la radiólisis de clorobenceno cuando ésta es llevada a cabo en altas concentraciones de ácido.

Mediante radiólisis de pulsos se han estudiado también diversos compuestos clorados como 2-, 3- y 4-clorotolueno, 3-clorofluorobenceno entre otros compuestos polihalogenados. [41] con la finalidad de estudiar la estructura y reactividad de los compuestos generados durante la irradiación. Los autores de este estudio informaron que la adición del radical OH a los anillos aromáticos depende claramente de la naturaleza del sustituyente y documentaron también una oxidación cuantitativa de los aductos generados mediante el ion ferricianuro, no se mencionó nada acerca de los valores G para los productos generados. Este mismo grupo de investigación publicó posteriormente más estudios de radiólisis de pulsos de compuestos bencénicos clorados [42], indicando que la adición del radical OH al anillo aromático es menos influenciada por los grupos sustituyentes que la adición del radical sulfato al mismo compuesto bencénico. Por otro lado, Zona R. y colaboradores [43] estudiaron la radiólisis de los ácidos clorobenzoicos enfatizando sobre el ataque del radical H y el electrón acuoso hacia estos ácidos. En este caso los productos radiolíticos fueron el ácido benzoico y el ion cloruro con un valor G de 1.5 y 1.25 para el cloruro y el ácido benzoico, respectivamente, a una dosis de 100 Gy.

2.6.3 Radiólisis Bromobenceno.

En el año 1994 los investigadores Merga G. y colaboradores [44] estudiaron la reacción del

radical OH y del ion-radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ con algunos halobencenos y halotoluenos, entre los halobencenos estudiados se encontraba bromobenceno, la constante de velocidad para la reacción del radical OH con el bromobenceno fue de $4.4 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. En un estudio de radiólisis de pulsos realizado por Mohan H. y Mittal J. [45] acerca de la formación y reactividad del catión-radical de bromobenceno en solución acuosa neutra indica que el radical OH reacciona con el anillo aromático para formar el radical bromohidroxiclohexadienilo. En cambio, en una solución ácida, el H^+ cataliza la eliminación de agua del bromohidroxiclohexadienilo para formar el radical-catión bromobenceno.

2.6.4 Radiólisis Iodobenceno.

Parrack J. y colaboradores [46] informaron que Süe y Sealand observaron la liberación de iodo libre al ser irradiado el iodobenceno puro con rayos gamma, en este caso el iodo fue estimado colorimétricamente y no informaron acerca de la producción de otros productos radiolíticos. Estos autores también mencionan que Shaw observó una formación aparente del radical difenilyodonio y de iodo libre. Así que Parrack y colaboradores retomaron los estudios de Süe y Sealand y también de Shaw, irradiando iodobenceno encontraron que además de difenilyodonio, se generaron también ácido yodhídrico, bifenilo y 4-iodobifenilo. Estudios parecidos a este trabajo también se han llevado a cabo recientemente encontrando resultados similares [47].

Mohan H. [48] estudió mediante técnicas de radiólisis de pulsos la reacción de oxidación del radical OH con iodobencenos sustituidos en solución acuosa. Los experimentos se efectuaron tanto en solución neutra como en solución ácida. La solución neutra se saturó con N_2O y para los experimentos en solución ácida se utilizó HClO_4 , la irradiación se realizó sin eliminar el aire. Una de las reacciones estudiadas fue la formación del radical iodohidroxiclohexadienilo, reacción para la cual, la constante de velocidad encontrada fue de $2.9 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ en solución neutra, y en solución ácida, la constante de velocidad encontrada fue de $4.7 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. El autor concluyó que el radical hidroxilo, reacciona con el iodobenceno mediante una reacción de adición al anillo aromático en la solución neutra y mediante una reacción de transferencia electrónica en la solución ácida, de la misma forma que ocurre con el bromobenceno.

Glowa G. y colaboradores [49] determinaron que la reacción del radical hidroxilo con 2-iodofenol es más favorecida que la reacción de 2-iodofenol con el átomo de hidrógeno, pero menos favorecida que con el electrón hidratado, resultados similares a éstos se encontraron para 3- y 4-iodofenol.

3. OBJETIVOS.

3.1 Objetivo general.

Estudio de la oxidación radiolítica de halobencenos (Fluorobenceno, Clorobenceno, Bromobenceno y Iodobenceno) en solución acuosa, determinando el efecto director de cada uno de los sustituyentes en el anillo aromático.

3.2 Objetivos particulares.

De la química analítica:

Obtener los parámetros para la mejor separación de los productos radiolíticos esperados de los compuestos estudiados mediante cromatografía de líquidos.

Identificar y cuantificar todos los productos radiolíticos generados en la radiólisis acuosa de los halobencenos estudiados mediante cromatografía de líquidos.

De la química de radiaciones:

Optimizar la posición en la cámara del irradiador GammaBeam 651-PT del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, para obtener la mejor razón de dosis para ser usada en las irradiaciones.

Obtener el rendimiento radiolítico para cada uno de los productos radiolíticos generados.

Obtener las velocidades de reacción parciales para la reacción del radical OH con cada una de las posiciones en los halobencenos en estudio.

4. PARTE EXPERIMENTAL.

4.1 Reactivos.

El fluorobenceno, el clorobenceno, el bromobenceno y el iodobenceno, así como los productos radiolíticos esperados como el fenol, 2-halofenoles, 3-halofenoles y 4-halofenoles, (halo se refiere al halógeno F, Cl, Br e I) fueron de la más alta pureza que se encontró en el mercado y fueron adquiridos de la compañía Aldrich. El fluorobenceno se purificó, ya que contenía fenol como impureza. El ferricianuro de potasio (K_3FeCN_6), el metanol, el fosfato de potasio monohidratado y el acetonitrilo fueron adquiridos de la misma compañía.

El agua utilizada, tanto para la preparación de los estándares como de los diferentes experimentos de irradiación, fue obtenida de un purificador compacto Milli-Q Plus, Water System, donde el agua pasa por un proceso de desionización.

4.2 Materiales y equipo.

El material usado en este trabajo requiere de una limpieza profunda, por esta razón, todo el material de vidrio usado para las muestras irradiadas fue limpiado con mezcla sulfonítrica, después enjuagado con abundante agua corriente y agua bidestilada, por último con agua desionizada, posteriormente se sometió a una temperatura de 250°C por dos horas.

Para el análisis de las muestras irradiadas, se utilizó un cromatógrafo de líquidos de la marca Agilent Technologies, serie 1100, con un detector de arreglo de diodos.

4.3 Unidad de Irradiación.

Todas las irradiaciones realizadas en el presente proyecto se llevaron a cabo en una fuente de cobalto-60 tipo GAMMABEAM 651-PT de la Unidad de Irradiación del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México (ICN-UNAM); las características de esta fuente de irradiación son expuestas a continuación.

Las fuentes de irradiación de cobalto-60 del GAMMABEAM 651-PT están distribuidas en forma de V dentro de contenedores (ver Fig. 8). Cuando las fuentes de irradiación no se utilizan, los contenedores con el material radiactivo se encuentran sumergidos en el fondo de la alberca que contiene agua desmineralizada, la cual es el blindaje que evita que la radiación cause daño a los usuarios cuando colocan las muestras a irradiar en la cámara de irradiación. En el caso de requerir irradiar una muestra las fuentes son elevadas y llevadas a la posición de irradiación mediante un sistema mecánico a base de aire comprimido.

Cuando las muestras son irradiadas, son colocadas en una posición fija dentro de la sala de irradiación, dependiendo de la distancia en que las muestras son colocadas respecto a las fuentes de rayos gamma, éstas reciben distinta cantidad de energía y por lo tanto son irradiadas a diferente razón de dosis. Como ejemplo, las dos cajas que están en la sala del irradiador recibirán una dosis distinta.

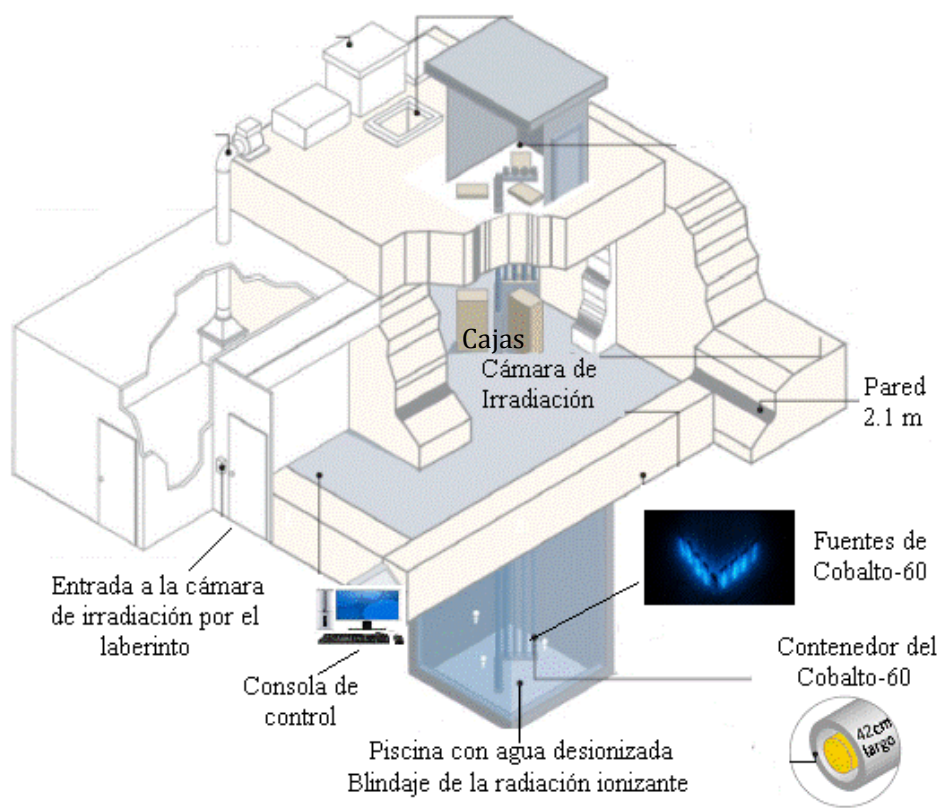


Figura 8.- Principales componentes del GAMMABEAM 651-PT del ICN – UNAM.

4.4 Dosimetría.

La dosis a la cual fueron expuestas las muestras de halobencenos en el presente proyecto fue medida mediante el Dosímetro de Fricke explicado en la sección 2.3.2.1; para ello se utilizó una solución de sulfato ferroso amoniacal (1×10^{-3} M), cloruro de sodio (1×10^{-3} M) y ácido sulfúrico (0.4 M).

La gráfica de la figura 9 fue utilizada para la obtención de la razón de dosis a partir de la cual se realizaron los cálculos para la obtención de los valores G de los productos radiolíticos de cada uno de los halobencenos.

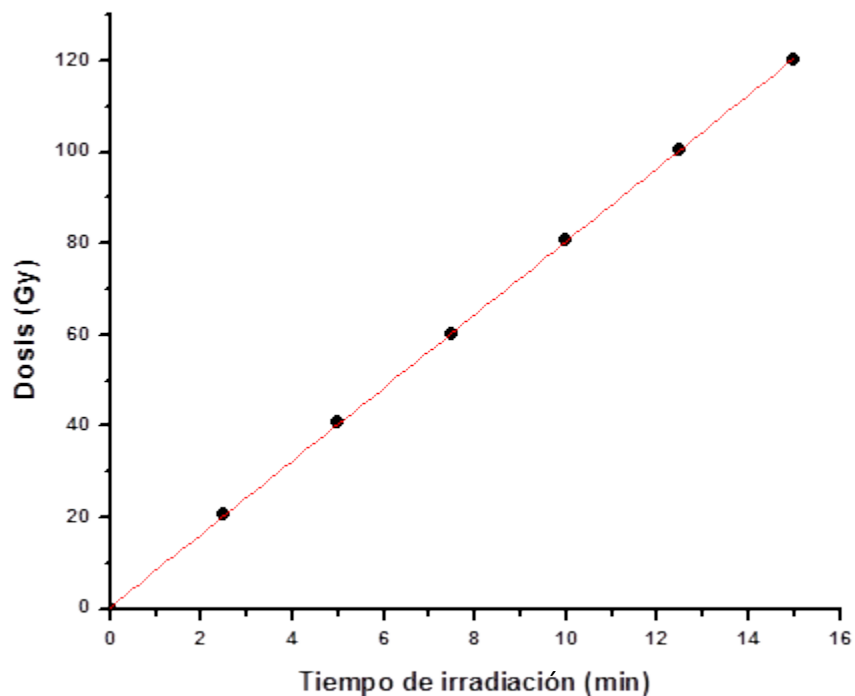


Figura 9.- Gráfica para el cálculo de la razón de dosis mediante el Dosímetro de Fricke para el día 8 de octubre del 2010.

La pendiente de la recta de la gráfica 9 fue 8.13 Gy/min y corresponde a la razón de dosis en la posición elegida para la irradiación de las muestras.

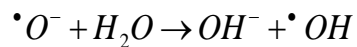
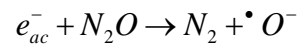
4.5 Preparación de muestras.

Se preparó una solución 0.5 mM de ferricianuro de potasio. De esta solución se tomaron alícuotas de 3 mL y se colocaron en viales para irradiación, los cuales se cerraron con tapones de hule (Thermogreen LB-1) y mediante agujas hipodérmicas se hizo pasar un flujo de N_2O hasta saturación con el propósito de eliminar el oxígeno presente y propiciar una mayor formación del radical OH [50]. A estas soluciones se les adicionó 10 μ L del halobenceno a estudiar, de esta manera quedó saturada la solución con el respectivo halobenceno. En la Figura 10 se muestra una imagen de un vial para irradiación al momento de llevar a cabo la saturación con N_2O .

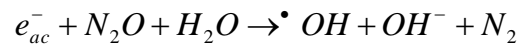


Figura 10. Vial para irradiación.

El N_2O agregado a la solución propicia una mayor formación de radicales OH como lo muestra la siguiente reacción:



De tal manera que la reacción global es la siguiente:



Produciendo un valor G de radicales OH de 5.5 [50].

4.6 Irradiación.

Los viales fueron irradiados a una razón de dosis de 8.13 Gy/min durante 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5 y 15 minutos, para lo cual se usó la fuente de Cobalto-60 tipo Gammabeam 651 PT del ICN-UNAM. En la Figura 11 se observa la posición de irradiación que corresponde a la razón de dosis utilizada. Para cada uno de los halobencenos mínimo se prepararon 4 muestras las cuales fueron irradiadas a diferentes tiempos.

Muestra



Figura 11. Posición de irradiación en donde se llevaron a cabo las irradiaciones.

4.7 Curvas de calibración.

Se prepararon soluciones patrón de 30 μM para cada uno de los productos radiolíticos esperados. Las curvas de calibración se generaron inyectando en el cromatografo de líquidos diluciones entre 5 y 30 μM . Estas concentraciones son similares a las esperadas después de un tratamiento de irradiación de uno de los compuestos en estudio. Los picos obtenidos en el cromatograma se integraron y se graficó el área bajo la curva en función de la concentración.

En la gráfica de la Figura 12 se muestra como ejemplo, una curva de calibración para tres de los cuatro productos radiolíticos de bromobenceno.

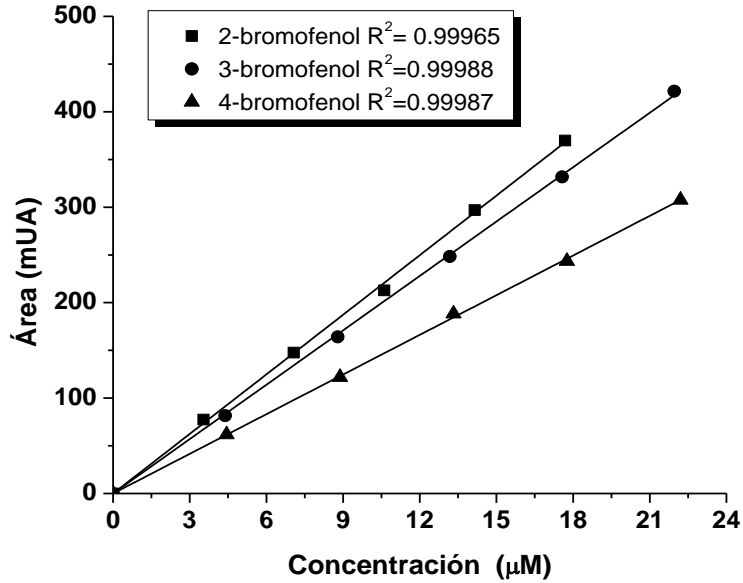


Figura 12.- Curva de calibración para los productos radiolíticos de bromobenceno.

4.8 Separación.

La Tabla 2 muestra las condiciones de separación utilizadas.

Tabla 2.- Condiciones cromatográficas para la separación de los productos radiolíticos de cada uno de los halobencenos.

Halobenceno Condiciones	Fluorobenceno	Clorobenceno	Bromobenceno	Iodobenceno
Columna	Phenomenex Luna C18(2), 250 X 4.6 mm 5 μm	Phenomenex Luna C18(2), 250 X 4.6 mm 5 μm	Phenomenex Luna C18(2), 250 X 4.6 mm 5 μm	Phenomenex Luna C18(2), 250 X 4.6 mm 5 μm
Fase móvil	Metanol – Buffer de fosfatos pH 3, 50:50	Metanol – Buffer de fosfatos pH 3, 55:45	Metanol – Buffer de fosfatos pH 3, 50:50	Acetonitrilo - Buffer de fosfatos pH 3, 45:55
Flujo	0.5 ml/min	0.5 ml/min	0.6 ml/min	0.5 ml/min
Volumen de inyección	100 μl	100 μl	100 μl	100 μl

En este apartado se muestran las mejores condiciones encontradas para la separación de cada uno de los productos radiolíticos de los respectivos halobencenos en estudio:

La separación cromatográfica de 3-iodofenol y 4-iodofenol no se logró con una resolución mayor que 1, se probaron varias columnas cromatográficas, con distintos disolventes en varias proporciones y flujos, sin embargo, la resolución entre ambos analitos fue de 0.8, por esta razón se utilizó el programa OriginPro 8 como un herramienta para separar sus áreas y posteriormente llevar a cabo los cálculos adecuados para una cuantificación idónea.

Cabe mencionar que los halobencenos en las condiciones descritas previamente tienen un tiempo de retención muy grande, por esta razón, una vez que todos los productos radiolíticos fueron separados se estableció un flujo con 100 % de metanol o de acetonitrilo en el caso del iodobenceno, para eluirlos rápidamente.

5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

5.1 RESULTADOS DE FLUOROBENCENO.

Los productos radiolíticos de los halobencenos fueron identificados y cuantificados satisfactoriamente. La identificación se llevó a cabo tanto por el tiempo de retención de los productos radiolíticos como por sus espectros en la región de UV. A manera de ejemplo, en la Figura 13 se muestran los espectros en la región de UV para cada uno de los productos generados en la irradiación de fluorobenceno en solución acuosa y con $K_3Fe(CN)_6$.

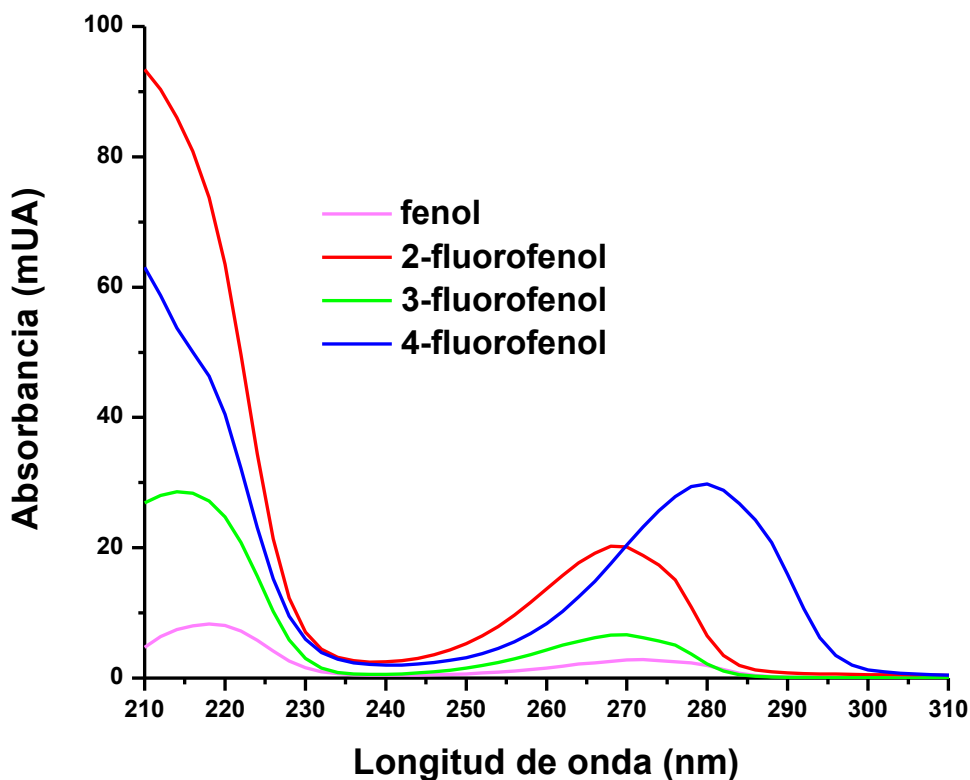


Figura 13.- Espectros en la región de UV de los productos radiolíticos de fluorobenceno.

Para la cuantificación se utilizó la longitud de onda en donde el producto de interés presenta una mayor absorción sin tomar en cuenta la región menor que 230 nm, ya que en esta región muchos compuestos absorben y la cuantificación no sería adecuada. La longitud de onda elegida para la cuantificación de fenol fue 272 nm, para 4-fluorofenol 280 nm, 2-fluorofenol y 3-fluorofenol tienen una mayor absorción en 268 nm como puede observarse en las líneas roja y verde de la Figura 13, por lo que se utilizó esta longitud de onda para su cuantificación.

Inmediatamente después de cada irradiación los productos fueron analizados mediante cromatografía de líquidos. La Figura 14 muestra la separación de los productos radiolíticos del fluorobenceno en las condiciones previamente mencionadas en la sección 4.8, Tabla 2.

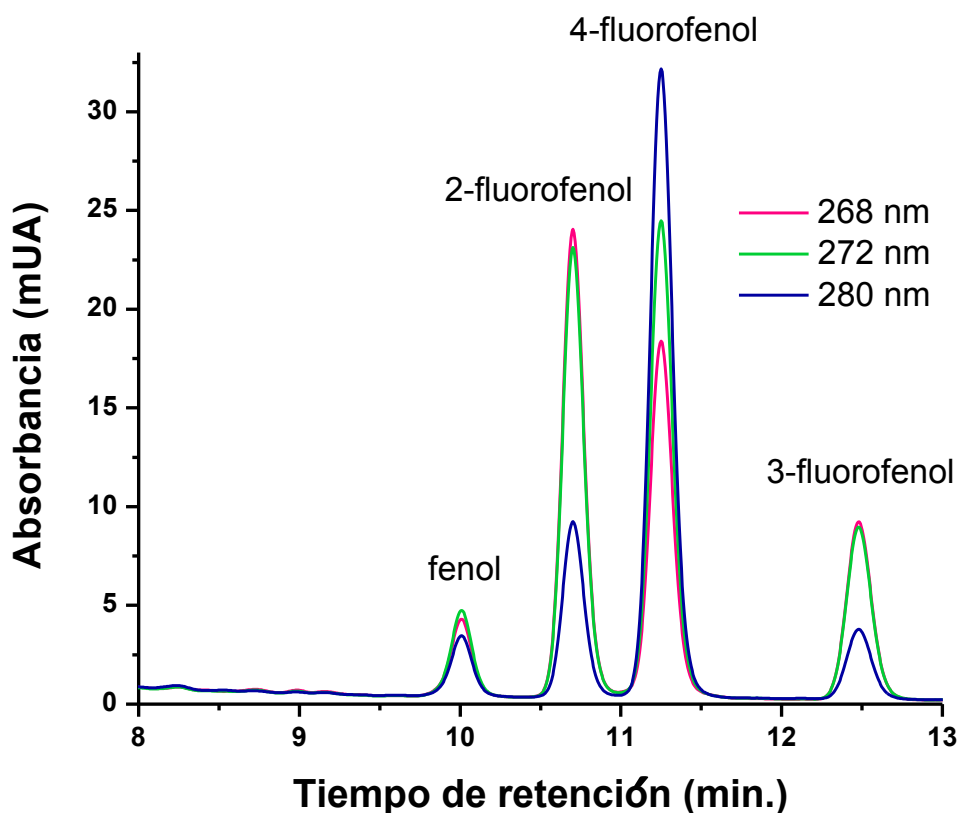


Figura 14.- Cromatogramas de la separación de los productos radiolíticos de una solución acuosa de fluorobenceno, conteniendo $K_3Fe(CN)_6$ (0.5 mM) y saturada con N_2O , irradiada a una dosis de 100 Gy.

Como puede observarse, la resolución entre los analitos colindantes es mayor que 1, además el análisis se logró en menos de 13 minutos, lo cual representa una ventaja práctica respecto al tiempo de análisis. Una vez que los productos radiolíticos fueron identificados se implementó un flujo con 100 % de metanol para eluir el fluorobenceno. Esto también se realizó con el clorobenceno y bromobenceno, en el caso del iodobenceno se realizó la elución con 100% de acetonitrilo.

Las líneas continuas de la Figura 15 representan las concentraciones de cada uno de los productos radiolíticos primarios del fluorobenceno respecto al tiempo de irradiación, cabe recordar que todas las irradiaciones de fluorobenceno se llevaron a cabo a una razón de dosis de 8.03 Gy/min.

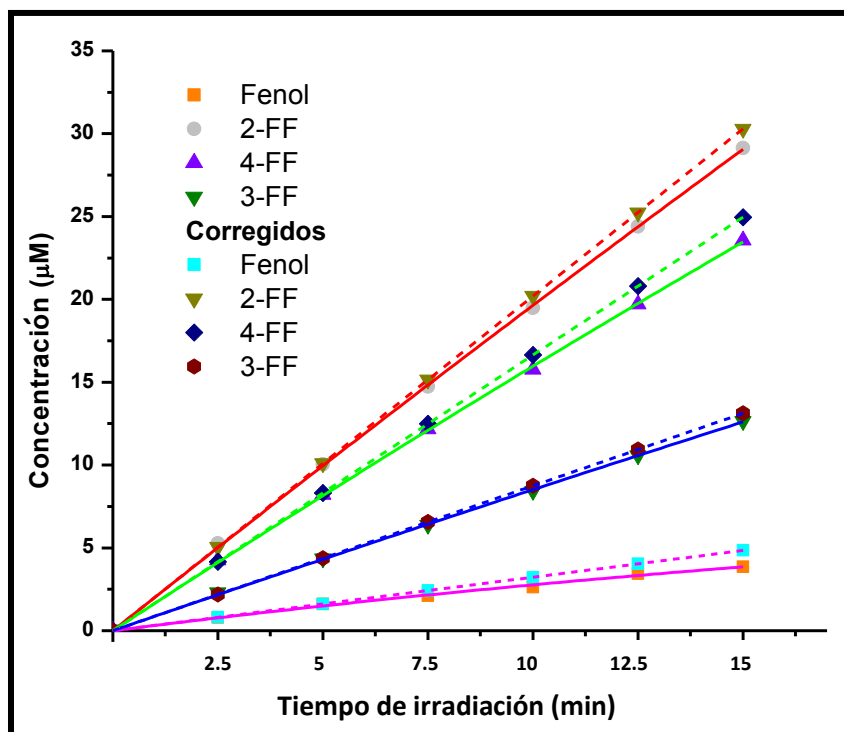


Figura 15.- Concentración de los productos radiolíticos en función del tiempo de irradiación de una solución acuosa de fluorobenceno, conteniendo $K_3Fe(CN)_6$ (0.5 mM) y saturada con N_2O .

Cada uno de los puntos mostrados en la Figura 15 corresponden al promedio de 4 irradiaciones, al igual que en las gráficas que se mostrarán posteriormente para clorobenceno, bromobenceno y iodobenceno.

Las líneas continuas en la gráfica de la Figura 15 corresponden a los datos experimentales obtenidos y las líneas punteadas representan los datos optimizados que toman en cuenta la competencia entre la reacción del radical OH con el halobenceno y la pérdida de estos productos debido a reacciones secundarias, la ecuación que se utilizó se muestra a continuación y fue dada por Albarrán G. y Schuler R. [51]:

$$f_i[P_1]_D = f_i G(P_1) \{2(\ln(1+QD)/Q) - D\} \quad \text{Ecuación (4)}$$

Esta ecuación considera la cinética de competencia a una dosis D. Donde $f_i[P_1]_D$ es la concentración de un producto particular para una dosis D, en la cual se obtiene la pendiente que se utilizará para la obtención de los valores G, f_i es la fracción de los radicales OH que resultan en la formación de un producto y Q el parámetro que provee la medida de la curvatura en la Figura 15 (curvatura que es debida a la formación de los productos secundarios). Así que la concentración total de un producto está dada por la

ecuación anterior para una dosis D. La ecuación 4 se describe con mayor detalle en el Anexo II.

En el intervalo de dosis absorbida estudiado no se observaron productos radiolíticos secundarios significantes, por esta razón en la Figura 15 se observan prácticamente líneas rectas, este hecho también se corrobora en el cromatograma (Figura 14) de una muestra irradiada a 100 Gy donde no se observan picos adicionales a los productos radiolíticos encontrados.

Con la pendiente de la gráfica de la Figura 15 fue posible obtener el rendimiento radiolítico para cada uno de los productos formados, el cual se obtuvo mediante la ecuación 5:

$$G = \frac{\text{Pendiente} \left(\frac{\mu\text{M}}{\text{min}} \right) 10^{-6} \left(\frac{\text{M}}{\mu\text{M}} \right) \text{Número de Avogadro} \left(\frac{\text{moléculas}}{\text{mol}} \right) \left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right)}{\text{Razón de dosis} \left(\frac{\text{eV}}{\text{mL min}} \right)} \times 100 \text{ eV}$$

Ecuación (5)

Esta ecuación se simplifica a una constante que depende de la razón de dosis.

En la Figura 16 se muestra un esquema con los valores G por posición para los productos radiolíticos de fluorobenceno.

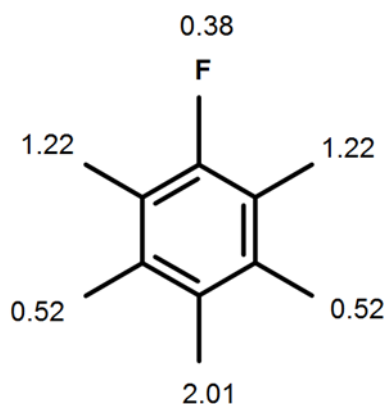


Figura 16.- Valores G por posición para los productos radiolíticos de fluorobenceno irradiado en las condiciones indicadas en la Figura 15.

El valor G total para los productos radiolíticos de fluorobenceno es 5.88, como puede observarse la posición más favorecida es la posición “para”, sin embargo, se genera una mayor concentración de 2-fluorofenol, esto es lógico debido a que los halógenos son sustituyentes que dirigen a las posiciones “orto-para” y existen dos posiciones “orto” en la molécula.

5.2 RESULTADOS DE CLOROBENCENO

Para conocer la razón de dosis a la que se irradió el clorobenceno se realizó la corrección pertinente utilizando el decaimiento radiactivo de la fuente de ^{60}Co y tomando como base la dosis obtenida el 8 de octubre de 2010 mediante el dosímetro de Fricke. Este procedimiento se efectuó también para bromobenceno y iodobenceno.

De manera similar al fluorobenceno, los 3 isómeros del clorofenol y el fenol fueron producidos como consecuencia de la adición del radical OH al anillo bencénico que se irradió en las mismas condiciones que el fluorobenceno y a una razón de dosis de 7.89 Gy/min. En la Figura 17 se presenta un cromatograma de la separación de estos productos, en donde se muestran las diferentes longitudes de onda utilizadas para la cuantificación de cada uno ellos. El fenol fue cuantificado en 272 nm, 4-clorofenol en 282 nm, 2-clorofenol y 3-clorofenol se cuantificaron en 276 nm.

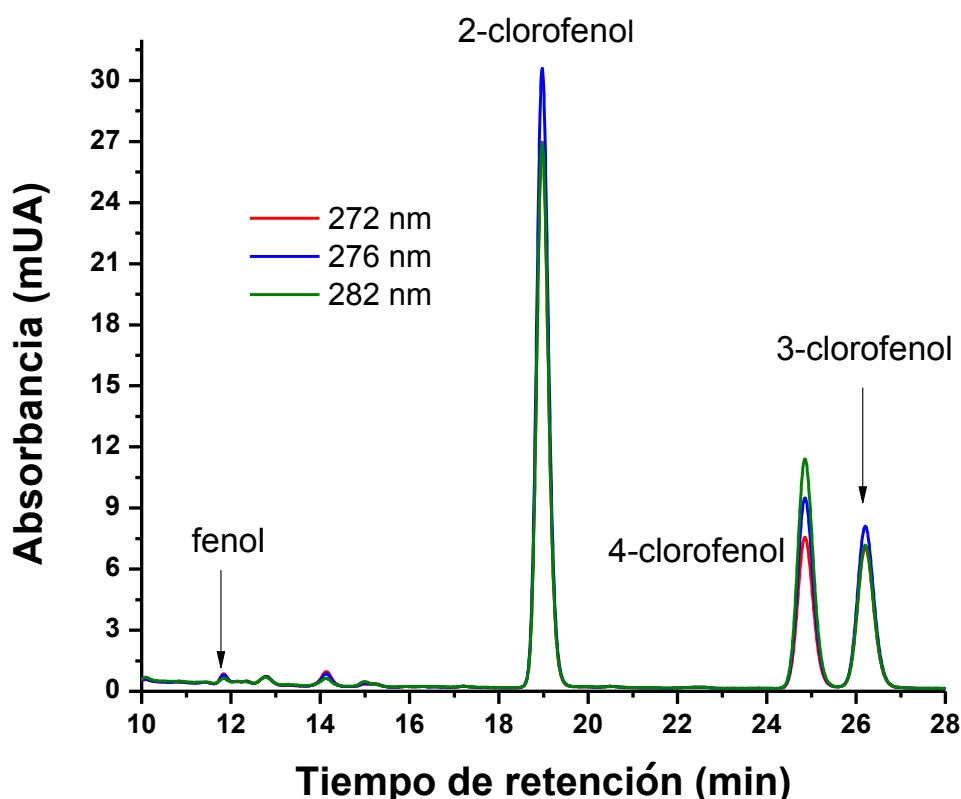


Figura 17.- Cromatogramas de la separación de los productos radiolíticos de una solución acuosa de clorobenceno, conteniendo 0.5 mM de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ y saturada con N_2O , irradiada a una dosis de 98 Gy.

Como puede observarse en los cromatogramas la separación de los cuatro productos radiolíticos de clorobenceno se efectuó en más del doble del tiempo de lo que requirió el análisis de los productos generados en la irradiación de fluorobenceno. También es posible observar que la resolución entre 4-halofenol y 3-halofenol disminuye cuando pasamos del flúor al cloro, no obstante la separación sigue siendo favorable.

La Figura 18 es una gráfica de las concentraciones de productos radiolíticos generados en función del tiempo de irradiación.

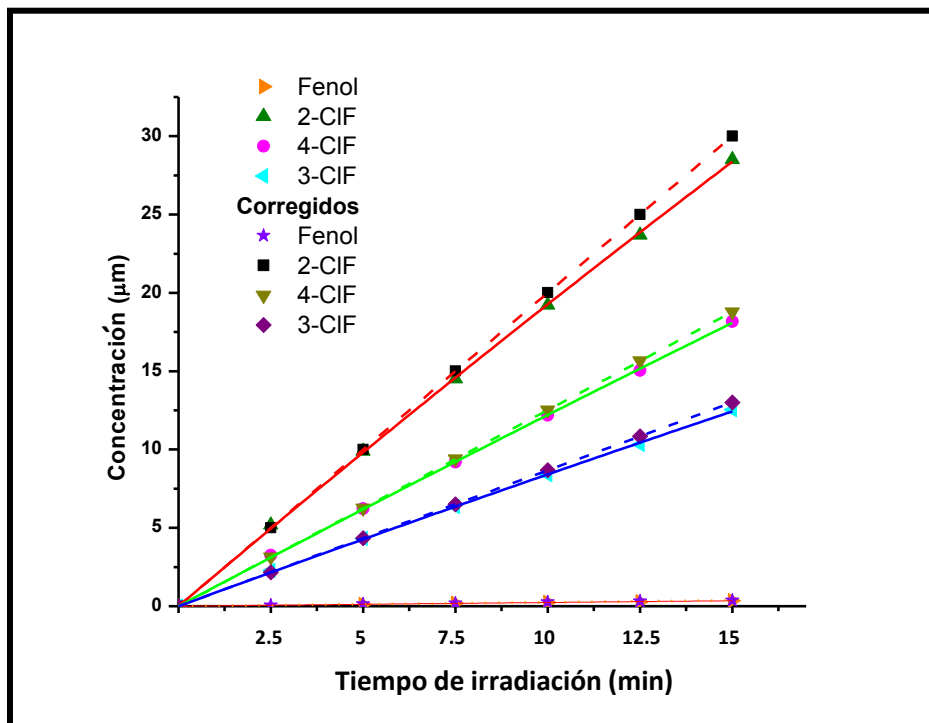


Figura 18.- Concentración de los productos radiolíticos en función del tiempo de irradiación de una solución acuosa de clorobenceno, conteniendo $K_3Fe(CN)_6$ (0.5 mM) y saturada con N_2O .

La mayor proporción de adición del radical OH se encuentra nuevamente en la posición “para” que corresponde al 4-clorofenol, dando 1.53 moléculas por cada 100 eV de energía absorbida. Por otro lado, en el clorobenceno hay una mínima generación de fenol respecto al generado en la irradiación de fluorobenceno, el valor G para la generación de fenol en la irradiación de clorobenceno es de 0.04, esto indica que hay un menor ataque del radical OH a la posición “ipso” respecto al ataque en el fluorobenceno, lo cual también es visible en la Figura 18.

Asimismo, en la Figura 18 se observan líneas casi rectas, lo que indica que no hubo una generación significativa de productos radiolíticos secundarios en el intervalo de dosis

absorbida estudiado. Esto se puede corroborar en el cromatograma mostrado en la Figura 17.

El rendimiento radiolítico total fue de 5.07 y fue calculado del mismo modo que para el fluorobenceno, un esquema de los valores G por posición para los productos formados se muestra en la Figura 19.

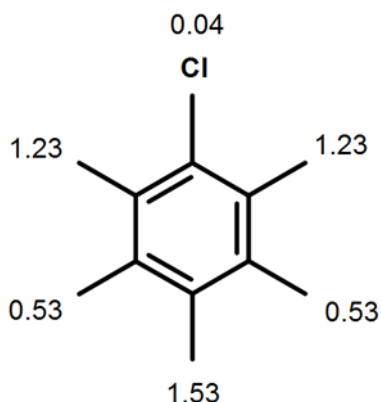


Figura 19.- Valores G por posición para los productos radiolíticos de clorobenceno.

De acuerdo a lo anterior la adición del radical OH por posición al clorobenceno se encuentra en el orden siguiente: para > orto > meta >> ipso.

El rendimiento radiolítico total de fluorobenceno fue de 5.88 y el de clorobenceno fue de 5.07, lo cual indica que disminuyó significativamente la reacción de adición del radical OH al anillo aromático, en total disminuyó 14 %. Esto puede deberse a que el flúor es el elemento más electronegativo de los halógenos estudiados. La diferencia de electronegatividad entre el flúor y el cloro es tal que provoca que haya este cambio notable en la adición del radical OH al anillo aromático.

5.3 RESULTADOS DE BROMOBENCENO.

El análisis cromatográfico de los 4 productos radiolíticos de bromobenceno requirió casi 40 minutos, la resolución entre 4-bromofenol y 3-bromofenol disminuyó aún más cuando pasamos de cloro al bromo, llegando a un valor de 0.9, no obstante la resolución sigue siendo apropiada para la cuantificación de ambos compuestos.

El cromatograma de la separación de los productos radiolíticos de bromobenceno irradiado a una razón de dosis de 7.75 Gy/min se muestra en la Figura 20.

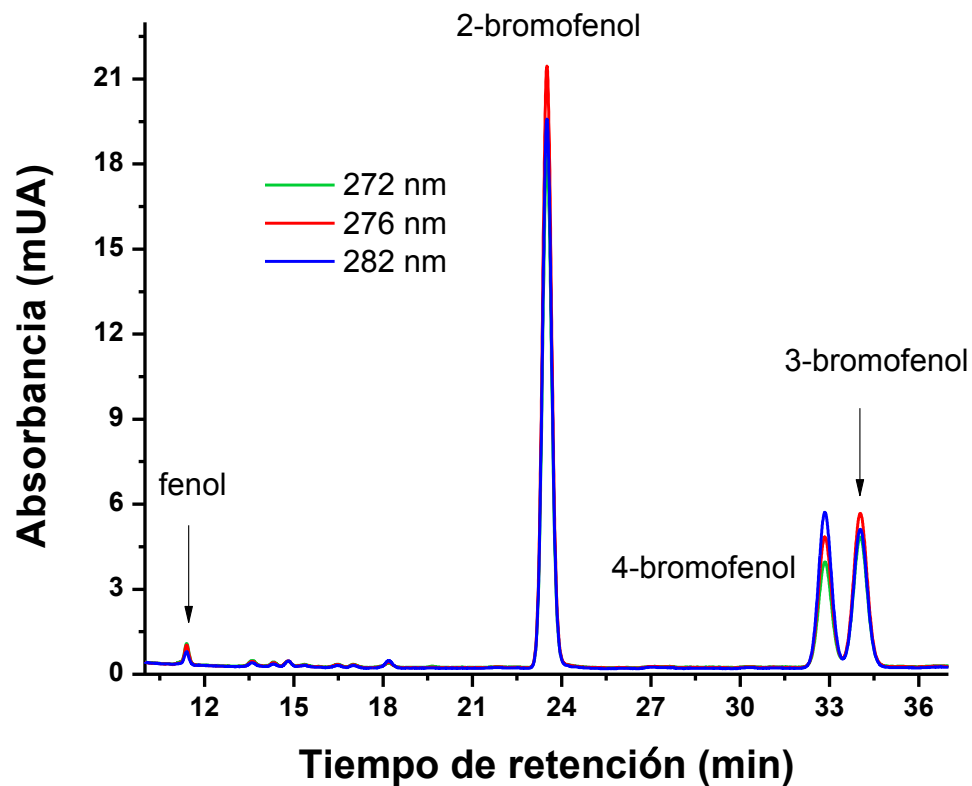


Figura 20.- Cromatogramas de la separación de los productos radiolíticos de una solución acuosa saturada de bromobenceno y N_2O conteniendo 0.5 mM de $K_3Fe(CN)_6$ irradiada a una dosis de 116.25 Gy.

En la Figura 21 se muestra una gráfica de la concentración generada de cada uno de los productos radiolíticos de bromobenceno respecto a tiempo de irradiación.

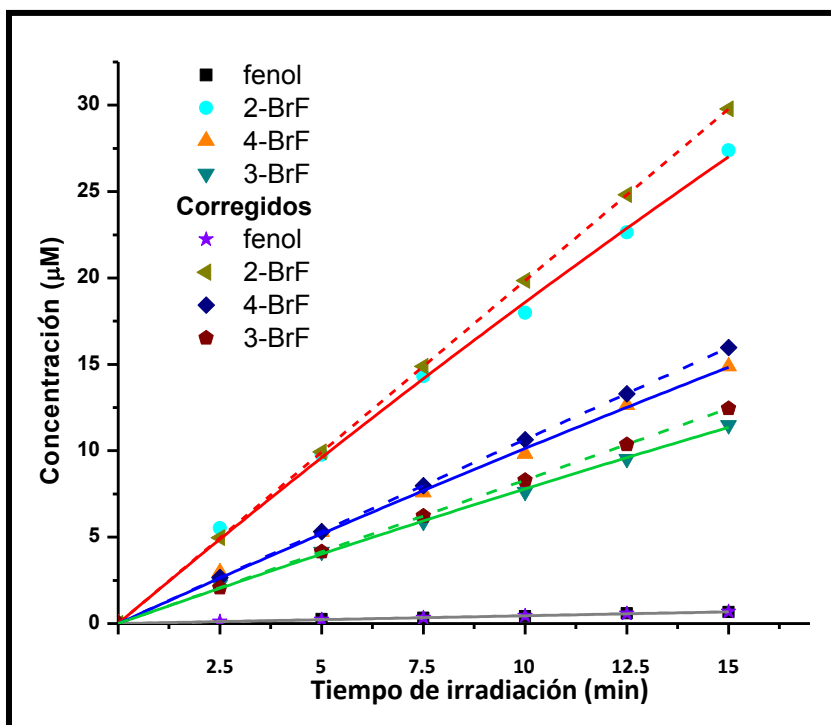


Figura 21.- Concentración de productos radiolíticos generados en función del tiempo de irradiación de una solución saturada de bromobenceno y N_2O conteniendo 0.5 mM de $K_3Fe(CN)_6$.

El valor G total para la irradiación del bromobenceno es de 4.89, cada uno de los valores G por posición se muestran en la Figura 22:

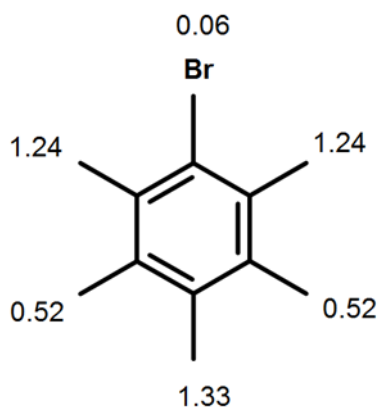


Figura 22.- Valores G por posición para los productos radiolíticos de bromobenceno.

De acuerdo a lo anterior, para bromobenceno irradiado, se encontraron resultados similares a clorobenceno y fluorobenceno en cuanto a orden de adición del radical OH al anillo aromático, ya que la adición permanece en el mismo orden: para>orto>meta>>ipso.

5.4 RESULTADOS DE IODOBENCENO

En la Figura 23 se muestra un cromatograma de la separación de los productos radiolíticos generados en la irradiación de iodobenceno, realizada en las condiciones descritas previamente y a una razón de dosis de 7.63 Gy/min. El fenol fue cuantificado en 272 nm, 2-iodofenol en 280 nm, 3-iodofenol y 4-iodofenol ambos en 232 nm, para estos dos últimos compuestos no fue posible obtener la separación con resolución mayor que 1, como fue indicado en la parte experimental, por lo cual fue necesario usar el programa OriginPro 8 para obtener las integraciones de las áreas de los picos correspondientes a cada uno de ellos.

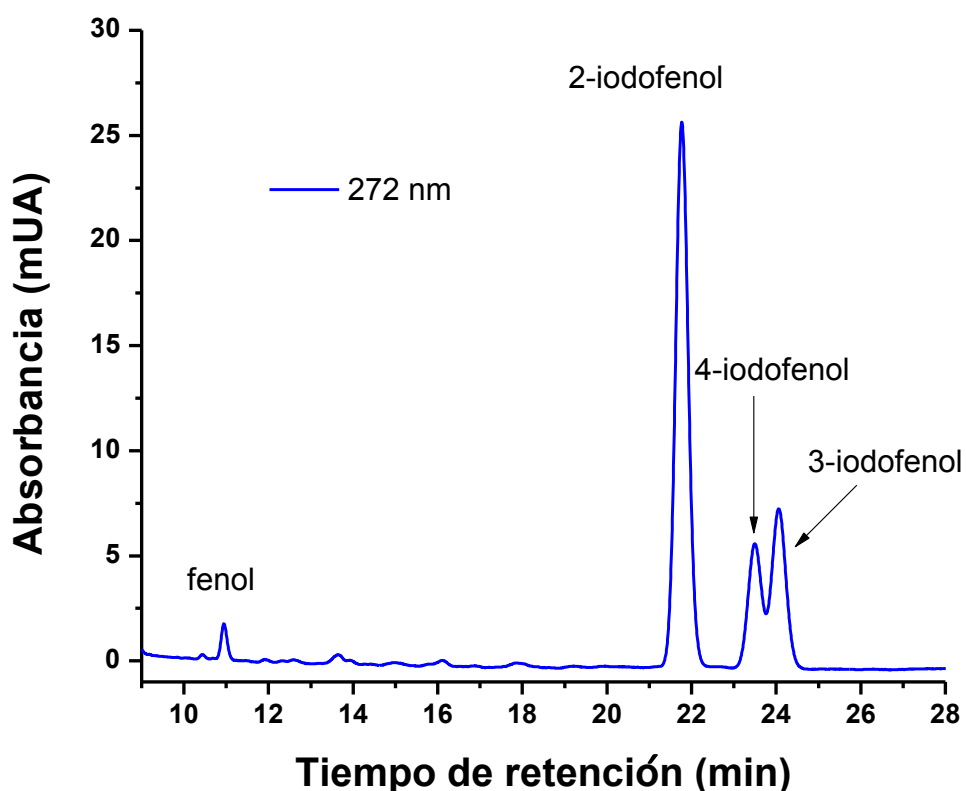


Figura 23.- Cromatograma de la separación de los productos radiolíticos de una solución acuosa de iodobenceno, conteniendo 0.5 mM de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ y saturada con N_2O , irradiada a una dosis de 95 Gy.

Un ejemplo de la integración de las áreas bajo los picos para de 4-iodofenol y 3-iodofenol mediante el programa OriginPro 8 se muestra en la Figura 24.

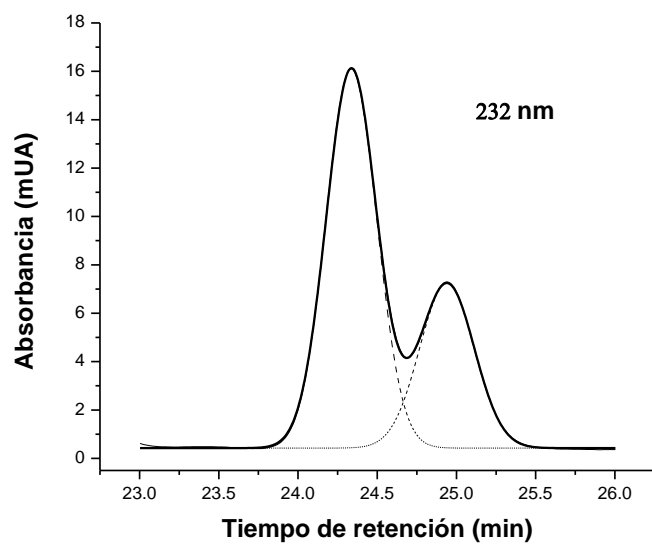


Figura 24.- Integración de las áreas de los picos del 4-iodofenol y 3-iodofenol mediante el programa OriginPro 8.

En la Figura 25 se muestra una gráfica de la concentración de los productos radiolíticos generados en función del tiempo de irradiación de una solución acuosa de iodobenceno y N_2O saturada, conteniendo 0.5 mM de $K_3Fe(CN)_6$.

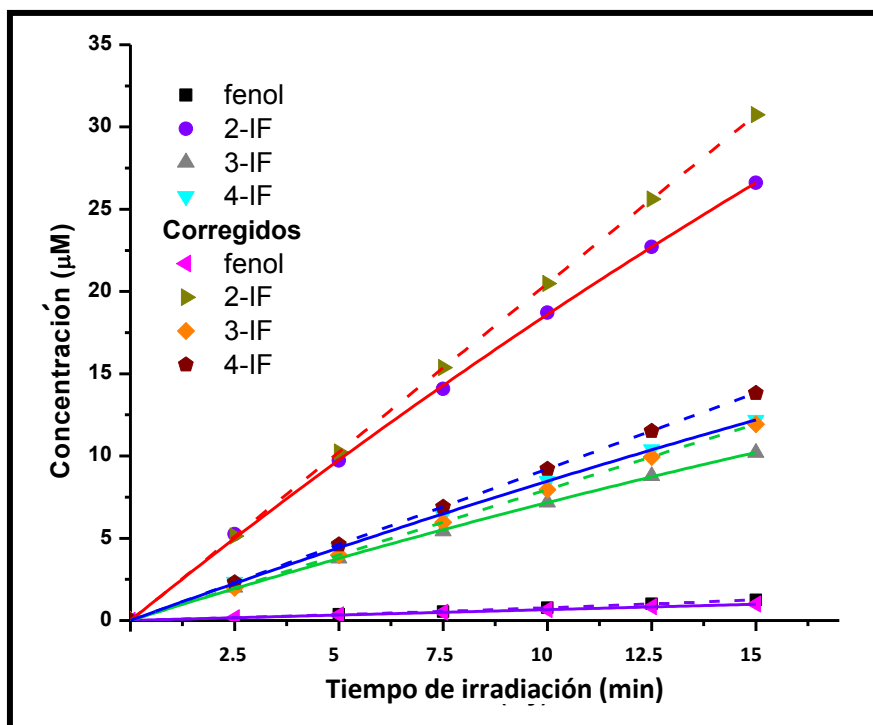


Figura 25.- Concentración de productos radiolíticos generados en función del tiempo de irradiación de una solución saturada de iodobenceno y N_2O conteniendo 0.5 mM de $K_3Fe(CN)_6$.

De manera similar que en los compuestos ya analizados no se presenta una curvatura pronunciada, lo cual indica que no se generaron productos radiolíticos secundarios en proporción significativa. En el esquema de la Figura 26 se muestran los valores G por posición para cada uno de los productos provenientes de la irradiación de iodobenceno en solución acuosa en las condiciones ya antes especificadas. Estos valores fueron obtenidos usando la pendiente de las curvas de la Figura 25.

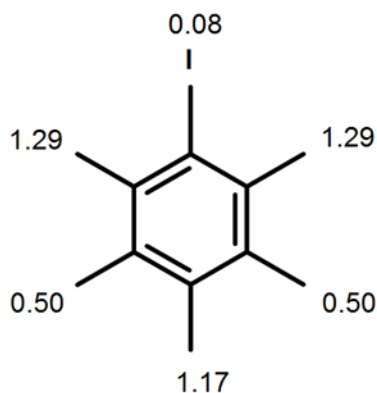


Figura 26.- Valores G por posición para los productos radiolíticos de iodobenceno.

El valor G total para la irradiación de iodobenceno fue de 4.84, de acuerdo a la Figura 26, el orden de adición del radical OH a cada una de las posiciones es el siguiente: orto>para>meta>>ipso. El cual es diferente al de los otros halobencenos estudiados en este trabajo.

5.5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.5.1 Química Analítica.

La separación cromatográfica de los productos radiolíticos de los cuatro halobencenos estudiados fue favorable logrando una resolución mayor que 1 en el caso de flúor y cloro. En la separación de 4- y 3-bromofenol se consiguió integrar los picos y obtener su concentración. Sin embargo, para el caso de 4- y 3-iodofenol la resolución mejor lograda fue de 0.8. Esta baja resolución dificultó integrar los picos cromatográficos correspondientes a estos dos compuestos de manera similar que con los otros halofenoles, por lo que fue necesario utilizar el programa OriginPro 8 para realizar de manera adecuada las integraciones como se mostró en la Figura 24.

También la separación cromatográfica muestra que el radio atómico del halógeno influye de manera definitiva en la separación de los halofenoles. Así que se tiene un tiempo de retención menor que 15 minutos en el caso de los fluorofenoles, para los clorofenoles el tiempo de retención aumentó a casi el doble de lo que requirió el análisis de los fluorofenoles y para los bromofenoles aumentó hasta 40 minutos. Estos resultados se obtuvieron utilizando metanol y un amortiguador de fosfatos pH 3. Utilizando estos solventes el 3-iodofenol y el 4-iodofenol presentaban una resolución menor que 0.5 y el análisis requerido era casi de una hora, por lo que fue necesario cambiar a acetonitrilo como eluente.

En cuanto a la resolución entre el 2- y el 4-halofenoles, aumenta con el radio atómico del halógeno, en cambio entre el 4- y 3-halofenoles la resolución disminuye al aumentar dicho radio.

5.5.2 Química de Radiaciones.

Los radicales hidroxilo reaccionaron con los halobencenos mediante una reacción de adición al anillo aromático formando el radical hidroxiciclohexadienilo halogenado, el cual es oxidado por el ferricianuro para formar los isómeros "orto", "para", "meta" y en una muy pequeña proporción el fenol, el cual es formado mediante una reacción de sustitución del halógeno en la posición ipso. Un mecanismo se muestra en la Figura 27.

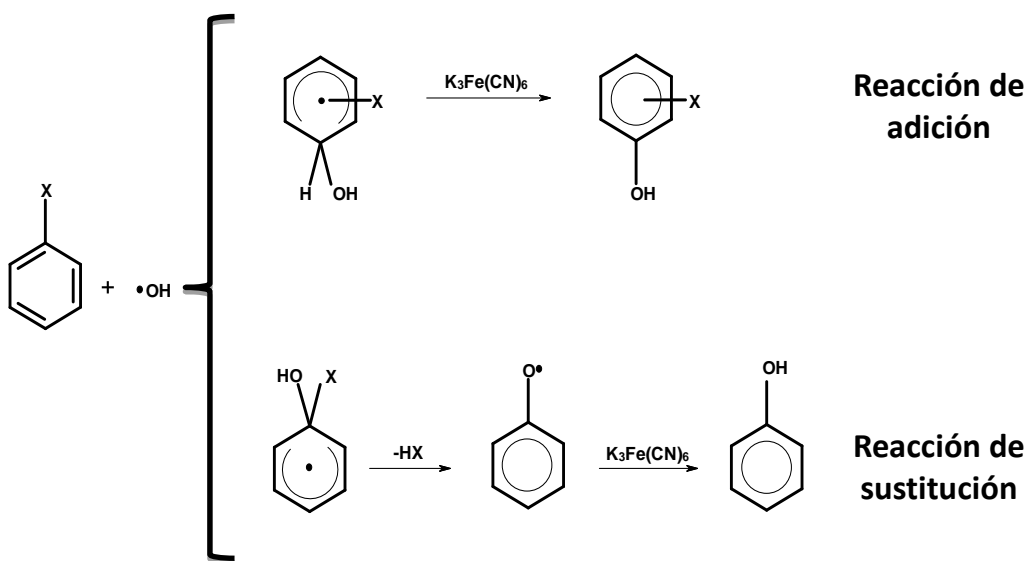


Figura 27.- Mecanismo de oxidación de halobencenos en solución acuosa.

Por otro lado, las gráficas de concentración de los productos radiolíticos obtenidos en función del tiempo de irradiación y que fueron generados a una razón de dosis determinada, indican que la concentración de los productos primarios producidos (líneas curvas continuas) difiere muy poco comparada con la concentración que debería obtenerse de éstos al simular la no generación de productos secundarios (líneas rectas punteadas).

Los valores G totales para cada uno de los halobencenos irradiados se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3.- Valores G totales para los halobencenos en estudio.

	Fluorobenceno	Clorobenceno	Bromobenceno	Iodobenceno
G	5.88±0.05	5.07±0.04	4.89±0.22	4.84±0.09

La desviación estándar de los valores G para fluorobenceno, clorobenceno, bromobenceno y iodobenceno fue de 0.05, 0.04, 0.22 y 0.09, respectivamente, lo cual da una percepción de la buena reproducibilidad lograda.

De acuerdo a la Tabla 3, el valor G total para los productos generados de los halobencenos irradiados en solución acuosa se encuentra en el siguiente orden: FB > ClB > BrB ≈ IB. El valor G total disminuye conforme aumenta el radio atómico del halógeno.

Un resumen de los valores G (rendimiento radiolítico) por posición en el anillo aromático del radical OH y la proporción relativa se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4.- Valores G por posición para cada uno de los halobencenos irradiados y su proporción relativa*.

Posición	ipso	orto	meta	para
Compuesto				
FB	0.38 (0.19)	1.22 x 2 (0.60)	0.52 x 2 (0.26)	2.01 (1)
ClB	0.04 (0.03)	1.23 x 2 (0.80)	0.53 x 2 (0.35)	1.53 (1)
BrB	0.06 (0.04)	1.24 x 2 (0.93)	0.52 x 2 (0.39)	1.33 (1)
IB	0.08 (0.06)	1.29 x 2 (1)	0.50 x 2 (0.39)	1.17 (0.91)

*La proporción relativa está dada entre paréntesis.

Como puede observarse en la Tabla 4, hay una mayor reacción de adición del radical OH a la posición “para” del anillo aromático, seguido de la posición “orto” debido a que los halógenos son directores “orto-para”. La posición “orto” tiene un valor G mayor en todos los casos, puesto que existen dos posiciones “orto”, en el anillo aromático. El valor G para la posición “meta” es menor aunque existen también dos posiciones “meta” en el anillo bencénico.

También se observa que conforme aumenta el radio atómico del halógeno hay un aumento de la adición del radical OH a la posición “orto” y una disminución considerable en la posición “para”, a tal grado que para el caso del iodobenceno la tendencia “para”>“orto” se revierte y ahora hay una mayor adición del radical OH a la posición “orto”. En la posición “meta” no hay una tendencia clara.

Con los rendimientos relativos por posición de la adición del radical OH, a cada una de las posiciones del anillo aromático, en los halobencenos estudiados es evidente que existe un mayor ataque del radical OH a la posición “ipso” del fluorobenceno que en los otros 3 halobencenos. Una posible explicación para lo anterior es que el radio atómico del flúor es considerablemente menor que el radio atómico del cloro, bromo o yodo [52], por lo tanto hay un menor impedimento estérico en la posición “ipso” del fluorobenceno, de esta manera el radical OH puede atacar más fácilmente esa posición. Sin embargo, otro efecto que también influye en la adición del radical OH a la posición “ipso” es la electronegatividad de los halógenos, la cual se encuentra en el siguiente orden [52]: F > Cl > Br > I. Por lo tanto, la densidad electrónica en el anillo aromático en la posición “ipso” es: I > Br > Cl > F y ésta es la razón por la que conforme bajamos en la tabla periódica hay una mayor adición del radical OH, el cual es un radical electrofílico fuerte. En cuanto al

flúor, el efecto de impedimento estérico (tamaño del flúor) juega un papel ponderante y lo exenta de este orden.

En lo que respecta al fluorobenceno, uno de los trabajos relacionados más relevantes es el que llevó a cabo Eberhardt M. [36], quien irradió fluorobenceno en solución acuosa libre de oxígeno y usando $K_3Fe(CN)_6$ como oxidante del radical halohidroxiclohexadienilo. En este caso el autor encontró que el valor G total para los fluorofenoles generados fue de únicamente 2.73, lo cual representa un valor bajo si se compara con el valor obtenido en el presente trabajo, el cual fue de 5.88. Una posible explicación del rendimiento radiolítico tan bajo que Eberhardt encontró, podría ser principalmente a la falta de adicionar a la solución de fluorobenceno N_2O , el cual es un capturador de electrones y generador de radicales OH como se indicó en el inciso 4.5, además podría ser el método de análisis de las muestras, ya que se llevaron a cabo varias extracciones en las cuales pudo haber pérdida del analito, las muestras tampoco se analizaron inmediatamente, lo cual pudo generar mayor pérdida del mismo.

Sin embargo, las proporciones de adición del radical OH al fluorobenceno que encontró entre 2-fluorofenol, 3-fluorofenol, 4-fluorofenol y fenol son muy similares a las proporciones obtenidas en el presente estudio las cuales varían como máximo en un 3 %.

Por otro lado, mediante técnicas de radiólisis de pulsos fue posible obtener las constantes de velocidad de adición del radical OH en solución acuosa neutra para cada uno de los halobencenos en estudio (35, 42, 44, 45, 48), con estas constantes de velocidad total y con los valores G obtenidos en el presente estudio, fue posible determinar las constantes de velocidad parciales relativas para la adición del radical OH a cada una de las posiciones del halobenceno en el anillo aromático. Los cálculos correspondientes se muestran en el Anexo III. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5.- Constantes de velocidad parciales de reacción del radical OH con cada una de las posiciones en los halobencenos (Valor x $10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

	Total*	Ipsó	Orto	Meta	Para
FB	8.0 (Ref. 35)	0.74	2.36	1.00	3.89
CIB	3.2 (Ref. 42)	0.04	1.18	0.51	1.47
BrB	4.8 (Ref. 44 y 45)	0.09	1.89	0.79	2.03
IB	2.9 (Ref. 48)	0.08	1.23	0.48	1.12

*Constantes de velocidad de reacción del radical OH con los halobencenos en solución acuosa neutra.

La Tabla 5 indica que la densidad electrónica en los compuestos estudiados es mayor en las posiciones “para” en el benceno con flúor, cloro y bromo, encontrando una disminución de la densidad electrónica en esta posición para el iodobenceno.

6.- CONCLUSIONES

6.1 De la Química analítica

Las condiciones cromatográficas desarrolladas en este trabajo permitieron la separación adecuada entre cada uno de los productos radiolíticos de los halobencenos estudiados, logrando una resolución mayor que 1 entre cada uno de los analitos de interés. Con excepción del 3-Iodofenol y 4-Iodofenol para los cuales la resolución fue de 0.8, por lo que se utilizó el programa OriginPro 8 como herramienta para separar sus áreas y posteriormente llevar a cabo los cálculos adecuados para una cuantificación idónea.

Las curvas de calibración, que se obtuvieron con un coeficiente de correlación (R^2) mayor que 0.999, permitieron una cuantificación adecuada de cada uno de los productos formados.

Se logró la identificación de todos los productos radiolíticos esperados, concordando con el tiempo de retención y su espectro en la región ultra-violeta con muestras originales.

Se obtuvieron en el cromatograma picos diminutos que no permitieron ser identificados y cuantificados que corresponden a productos secundarios.

6.2 De la Química de Radiaciones

La dosimetría permitió la elección de un lugar apropiado, en la sala del irradiador GammaBeam 651 PT del ICN-UNAM, para obtener la razón de dosis necesaria para llevar a cabo la irradiación de cada una de las muestras de los halobencenos.

Mediante las gráficas de concentración de los productos radiolíticos formados en función del tiempo de irradiación a una razón de dosis determinada, se calcularon los valores G usando las ecuaciones 4 y 5, dando como resultado los valores de 5.88 para fluorobenceno, 5.07 para clorobenceno, 4.89 para bromobenceno y 4.84 para el iodobenceno.

A partir de los valores G por posición de cada uno de los halofenoles generados también fue posible calcular las constantes de velocidad parciales por posición para la adición del radical OH a cada una de las posiciones no sustituidas en el halobenceno. También para la producción del fenol mediante una reacción de sustitución.

De todos los resultados obtenidos y conociendo que los halógenos son orientadores “orto-para” se concluyó que el radical OH ataca al anillo aromático mediante una reacción de adición formando el radical hidroxiclohexadienilo halogenado, el cual es oxidado por el ferricianuro para formar los isómeros correspondientes.

Por posición, el isómero para se produjo en mayor proporción, seguido del isómero orto; el isómero meta se produjo en muy baja concentración. En cuanto al fenol, se produjo en muy pequeña proporción, generado a partir del ataque del radical OH a la posición ipso mediante una reacción de sustitución.

La tendencia es diferente para el iodobenceno, en el cual la adición del radical OH a éste es la siguiente: orto>para>meta>>ipso.

Este estudio provee una prueba sensible sobre la distribución de carga en las posiciones libres del anillo aromático de los halobencenos, mostrando que en la posición "meta" es donde se tiene menor densidad electrónica.

ANEXO I

Electrón acuoso.

Cuando un sistema es irradiado, los electrones producidos por la absorción de la radiación ionizante son rápidamente termalizados y posteriormente solvatados por los dipolos de las moléculas circundantes en respuesta a la carga negativa del electrón [12].

A este electrón solvatado cuando se encuentra en agua se le conoce como “electrón acuoso” o “electrón hidratado”, el cual es representado de la siguiente manera: e_{ac}^-

Existen varias teorías acerca de la generación y solvatación del electrón acuoso, sin embargo todas coinciden en que es la especie reductora conocida más fuerte, una de sus características principales es que presenta una banda de absorción intensa con un máximo en 720 nm, esta característica lo hace fácilmente detectable en estudios de radiólisis de pulsos en soluciones acuosas.

Algunas propiedades del electrón acuoso se muestran en la Tabla 6 y una representación del mismo en la Figura 29.

Tabla 6.- Propiedades del electrón acuoso.

PROPIEDADES DEL ELECTRÓN ACUOSO	
Distribución del radio de carga	0.25 a 0.3 nm
Constante de difusión	$4.90 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Absorción máxima	715 nm
Coefficiente de extinción	$1.85 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$
Entalpía de hidratación (ΔH)	-159 kJ mol^{-1}
Entropía de hidratación (ΔS)	-8.0 J mol^{-1}
$E^\circ (e_{(ac)}^- + H^+ \rightarrow \frac{1}{2} H_2)$	2.9 V
Vida media en agua neutra (pH 7.0)	$2.1 \times 10^{-4} \text{ s}$
Vida media en solución básica	$6.6 \times 10^{-4} \text{ s}$

Tabla adaptada de la referencia 6.

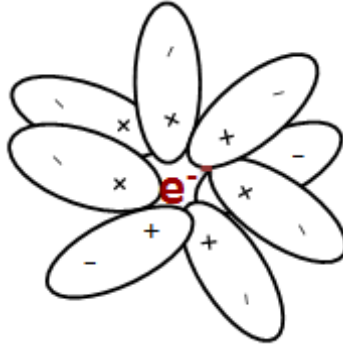


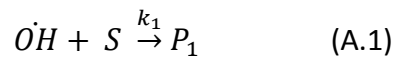
Figura 29.- Representación del electrón acuoso, el cual se encuentra rodeado de moléculas de agua orientadas simétricamente con respecto al electrón (Adaptada de la referencia 53).

ANEXO II

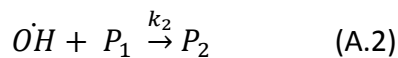
Ecuación 4 para optimización de datos.

$$f_i [P]_D = f_i G(P_1)_0 \{2(\ln(1 + QD)/Q) - D\}$$

Tal como se muestra en la reacción (A.1), los productos de interés (P) son formados por la reacción del radical $\dot{O}H$ con el sustrato (S)



Y consumidos por reacciones secundarias



Despreciando las reacciones terciarias, la dependencia de $[P_1]$ con la dosis (D) está dada por la relación

$$[P_1]'_D = G(P_1)_0 FD$$

donde $[P_1]'_D$ es la dependencia con la dosis para la formación de productos iniciales a una dosis D , $G(P_1)_0$ el rendimiento inicial de P_1 y F es el factor que corrige la competencia entre las reacciones (A.1) y (A.2).

Suponiendo que k_2 es similar para todos los productos y despreciando las reacciones

terciarias, F estará dada por la relación:

$$F = \frac{k_1[S]}{k_1[S]+k_2[P_1]_D} - \frac{k_2[P_1]_D}{K_1[S]+k_2[P_1]_D} \quad (\text{A.3})$$

donde $[S]$ es la concentración del sustrato y $[P_1]_D$ es la concentración de productos que han sido producidos a una dosis D . Durante las etapas iniciales de la radiólisis hay una pequeña pérdida de sustrato, así que la formación de los productos será aproximadamente proporcional a la dosis.

$$[P_1]_D \approx G(P_1)_0 D$$

La ecuación (A.3) puede ser aproximada a:

$$F = \frac{1-QD}{1+QD} \quad (\text{A.4})$$

donde

$$Q = \frac{k_2 G(P_1)_0}{k_1 [S]} \quad (\text{A.5})$$

El parámetro Q provee una medida de la curvatura de la gráfica de rendimiento en función de la dosis, tal como lo indica la ecuación (A.5), la cual debe ser inversamente proporcional a la concentración de sustrato, suponiendo lo anterior, la concentración total de productos a una dosis D debe estar dada por:

$$\begin{aligned} [P_1]_D &= G(P_1)_0 \int_0^D \frac{1-QD}{1+QD} dD \\ &= G(P_1)_0 \{2(\ln(1+QD)/Q) - D\} \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

A dosis bajas la pérdida de productos debido a reacciones secundarias es pequeña y la ecuación (A.6) se reduce a:

$$[P_1]_D \approx G(P_1)_0 \{\ln(1+QD)/Q\} \quad (\text{A.7})$$

A dosis muy bajas la ecuación (A.7) se reduce aún más a:

$$[P_1]_D \approx G(P_1)_0 D \quad (\text{A.8})$$

Si todos los productos reaccionan con el radical OH a velocidades similares, el parámetro Q debe ser similar para todos los productos, tal como es aproximadamente observado, indicando que hay una pequeña diferencia en las reacciones secundarias. La formación de productos específicos debe estar representada entonces por:

$$f_i [P_1]_D = f_i G(P_1)_0 \{2(\ln(1 + QD)/Q) - D\} \quad (\text{A.9})$$

donde f_i es la fracción de radicales OH que son dados por un producto en particular. Se ha encontrado, por ejemplo, que para estudios con 5 mm de ácido salicílico, donde las reacciones secundarias son relativamente no importantes, la dependencia con la dosis está dada muy bien por la ecuación (A.9). Estos estudios muestran una pequeña curvatura así que las pendientes iniciales pueden ser determinadas aproximadamente usando la ecuación (A.9) con un valor común para Q . También se encontró que la razón de Q para 1 y 5 mm de ácido salicílico es 4, aproximadamente como se espera para la ecuación (A.5).

ANEXO III

Constantes de velocidad parciales.

A partir de las constantes de velocidad de adición del radical OH en solución acuosa neutra para cada uno de los halobencenos en estudio y con los valores G obtenidos en el presente estudio, fue posible determinar las constantes de velocidad parciales relativas por posición para la adición del radical OH a cada una de las posiciones del halobenceno en el anillo aromático, los cálculos correspondientes se muestran a continuación.

Por ejemplo, la constante de velocidad del radical OH con clorobenceno es de $3.2 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y los valores G por posición son 1.23 en orto, 0.53 en meta, 1.53 en para y 0.04 en ipso.

Sumando los valores G por posición se obtiene un total de 3.33.

Las constantes de velocidad parciales relativas pueden ser obtenidas entonces a partir de una simple regla de tres como se da en la siguiente tabla:

Constantes de velocidad parciales por
posición

Total	3.2×10^9
Ipsó	0.04×10^9
Orto	1.18×10^9
Meta	0.51×10^9
Para	1.47×10^9

Cálculos similares a los anteriores se realizaron para cada uno de los halobencenos.

7.- BIBLIOGRAFÍA

- 1.- United States Environmental Protection Agency. Robust Summaries & Test Plans: Fluorobenzene. USA, 2006.
- 2.- Lide, D. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 83rd edition, CRC Press LLC, USA, 2002.
- 3.- Agency for Toxic Substances and Disease Registry U.S. Public Health Service. Toxicological Profile for Chlorobenzene. USA, 1990.
- 4.- Environmental Protection Agency. Toxicological review of bromobenzene, (CAS No. 108-86-1). Washington, 2009.
- 5.- Casini, A., Pompella A., Comporti M., (1984) Glutathione Depletion, Lipid Peroxidation, and Liver Necrosis following Bromobenzene and Iodobenzene Intoxication, *Toxicol Pathol.* 12 (1984), 295-299.
- 6.- Spinks, J., Woods, R. An Introduction to Radiation Chemistry, 3rd edition, John Wiley & Sons, USA, 1990.
- 7.- Lederer, M., Hollander, J., Perlman, I. Table of Isotopes, 6th edition, John Wiley & Sons, USA, 1968.
- 8.- Attix, F., Roesch, W., Tochilin, E. Radiation Dosimetry Fundamentals, Academic Press, USA, 1968.
- 9.- National Council on Radiation Protection and Measurements. SI Units In Radiation Protection and Measurements, Recommendations of the National Council on Radiation Protection and Measurements. USA, 1985.
- 10.- Allen, A. The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions, 1st edition, D. Van Nostrand Company INC, USA, 1961.

- 11.- Draganic, I., Draganic, Z. The Radiation Chemistry of Water, 1st edition, Physical Chemistry, Series of monographs, Academic Press, New York, 1971.
- 12.- Farhataziz., Rodgers, M. Radiation Chemistry, Principles and Applications, 1st edition, VCH, USA, 1987.
- 13.- Snyder, L., Kirkland, J., Dolan, J., Introduction to modern Liquid Chromatography, John Wiley & sons, 1979.
- 14.- Yost, R., Ettre, L., Conlon, R., Introducción a la Cromatografía Líquida Práctica, 1^{er} edición, Perkin Elmer Corporation, USA, 1981.
- 15.- Harris, D., Quantitative Chemical Analysis, 8th edition, Freeman H. W., 2010.
- 16.- Cazes, J., Encyclopedia of Chromatography, 1st edition, Marcel Dekker Inc, USA, 2001.
- 17.- Mahugo, C., Sosa, Z., Torres, E., Santana J., Methodologies for the Extraction of Phenolic Compounds from Environmental Samples: New Approaches, *Molecules*, 14 (2009) 298-320.
- 18.- Ruiz-Jimenez, J., Luque de Castro, M., In-column micro-high-performance liquid chromatographic concentration-separation prior to ultraviolet detection for the determination of chlorophenols in water samples. *J. Chromatogr. A* 1174 (2007) 78-84.
- 19.- Ferguson, P., Goodall, D., Loran, J., Systematic Approach to Links between Separations in MEKC and Reversed-Phase HPLC. *Anal. Chem.* 70 (1998) 4054-4062.
- 20.- Bianchi, F., Careri, M., Musci, M., Improved Determination of Chlorophenols in Water by Solid-Phase Microextraction Followed by Benzoylation and Gas Chromatography With Electron Capture Detection. *Chromatographia*.55 (2002) 95-60.
- 21.- Fattahi, N., Assadi, Y., Milani, M., Zeini, E., Determination of chlorophenols in water samples using simultaneous dispersive liquid-liquid microextraction and derivatization followed by gas chromatography-electron-capture detection. *J. Chromatogr. A.* (2007) 1157, 23-29.

- 22.- Janda, V., Langenhove V., Determination of Chlorophenols in Water by Direct Acetylation and Solid-Phase Extraction. *J Chromatogr.* 472 (1989) 327-330.
- 23.- Turnes, I., Rodriguez, I., Garcia, C., Cela R. Determination of chlorophenols in drinking water with high resolution gas chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.* 743 (1996) 283-292.
- 24.- Bagheri, H., Saber, A., Mousabi, S., Immersed solvent microextraction of phenol and chlorophenols from water samples followed by gas chromatography-mass spectrometry. *J Chromatogr A.* 1046 (2004) 27-33.
- 25.- Araki, T., Chiba M., Tsunoi, S., Tanaka, M., Separation of chlorophenols by HPLC and Capillary Electrochromatography Using β -Cyclodextrin-bonded Stationary Phases. *Analyt. Sci.* 16 (2000) 421-424.
- 26.- Puig, D., Barceló, D., Determination of polar priority phenols at parts per trillion levels in water using on-line liquid-solid extraction followed by liquid chromatography with coulometric detection. *J Chromatogr A.* 778 (1997) 313-319.
- 27.- Trippel, P., Maasfeld, W., Kettrup, A., Trace Enrichment and HPLC Analysis of Chlorophenols in Environmental Samples, Using Precolumn Sample Preconcentration and Electrochemical Detection. *Int J Environ Anal Chem.* 23 (1985) 92-110.
- 28.- Lertratanangkoon, K., Horning, E., Horning, M., A Route to 3- and 4-Bromophenol Through Sulfur-Series Intermediates Derived from the 3,4-Oxide. *Drug Metab Dispos.* 15 (1987) 857-867.
- 29.- Mota, V., Cunha, M., Oliveira, A., Vieira, G., Pereira, P., Andrade, J., Determination of simple bromophenols in marine fishes by reverse-phase high performance liquid chromatography (RP HPLC). *Talanta.* 68 (2005) 323-328.
- 30.- Lipczynska-Kochany, E., Direct Photolysis of 4-Bromophenol and 3-Bromophenol as Studied by a Flash photolysis/HPLC Technique. *Chemosphere.* 24 (1992) 911-918.

- 31.- Hoshika, Y., Muto, G., Sensitive gas chromatographic determination of phenols as bromophenols using electron capture detection. *J Chromatogr A*. 179 (1979) 105-111.
- 32.- Kannamkumarath, S., Wuilloud, R., Jayasinghe, S., Caruso, J., Fast speciation analysis of iodophenol compounds in river waters by capillary electrophoresis Inductively coupled plasma-mass spectrometry with off-line solid-phase microextraction. *Electrophoresis*. 25 (2004) 1843-1851.
- 33.- Mirlohi, S., Chemical Identification and Flavor Profile Analysis of Iodinated Phenols Produced from Disinfection of Spacecraft Drinking Water. Thesis submitted to the Faculty of the Virginia Polytechnic Institute And State University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science In Environmental Sciences and Engineering. Thesis submitted to the Faculty of the Virginia Polytechnic Institute (1997).
- 34.- Ma, T., Spiegel, D., Gas chromatography of phenols: I. Micro separation and determination of isomeric phenolic compounds. *Microchem J*. 10 (1966) 61-71.
- 35.- Köster, R., Asmus, K., Reactions of Fluorinated Benzenes with Hydrated Electrons and Hydroxyl Radicals in Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 749-755.
- 36.- Eberhardt, M., Radiation-Induced Homolytic Aromatic Substitution. 6. The Effect of Metal Ions on the Hydroxylation of Benzonitrile, Anisole, and Fluorobenzene. *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 1051-1057.
- 37.- Ye, M., Schuler, R., Determination of oxidation products in Radiolysis of Halophenols With Pulse Radiolysis, HPLC and Ion Chromatography. *J. Liq. Chromatogr.* 13 (1990) 3369-3387.
- 38.- Johnson, G., Stein, G., Weis, J., Some Free Radical Reactions of Chlorobenzene. The Action of the Hydrogen Peroxide-Ferrous Salt Reagent and X-rays on Aqueous Solutions of Chlorobenzene. *J. Chem. Soc.* 724 (1951) 3275-3278.

- 39.- Eberhardt, M., Yoshida, M., Radiation Induced Homolytic Substitution. I. Hydroxylation of Nitrobenzene, Chlorobenzene, and Toluene. *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 587-589.
- 40.- Mohan, H., Mittal, J., Formation of Radical Cations of Chlorobenzene in Aqueous Solutions. A Pulse Radiolysis Study. *Chem. Phys. Lett.* 235 (1995) 444-449.
- 41.- Mohan, H., Mudaliar, M., Aravindakumar, C., Madhav-Rao, B., Mittal, J. P., Studies on Structure Reactivity in the Reaction of OH Radicals with Substituted Halobenzenes in Aqueous Solutions. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1991) 1387-1392.
- 42.- Merga, G., Aravindakumar, C., Rao, B., Mohan, H., Mittal, J., Pulse Radiolysis Study of the Reactions of SO₄⁻ with some substituted Benzenes in Aqueous Solution. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 90* (1994) 597-604.
- 43.- Zona, R., Solar, S., Getoff, N., Sehested, K., Holcman, J., Reactivity of H atoms and hydrated electrons with chlorobenzoic acids. *Rad. Phys. Chem.* 77 (2008) 162-168.
- 44.- Merga, G., Rao, B., Mohan, H., Mittal, J., Reactions of OH and SO₄⁻ with some Halobenzenes and Halotoluenes: A Radiation Chemical Study. *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 9158-9164.
- 45.- Mohan, H., Mittal, J., Formation and Reactivity of the Radical Cation of Bromobenzene in Aqueous Solution: A Pulse Radiolysis Study. *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 6519-6524.
- 46.- Parrack, J., Swan, G., Wright, D., The chemical effects of γ-radiation on organic systems. Part VI. The radiolysis of iodobenzene, 2-iodobiphenyl, and 2-bromobiphenyl. *J. Chem. Soc.* (1962) 911-914.
- 47.- Ünak, P., ünak, T., Radiolysis of Iodobenzene Labelled with ¹²⁵I. *Nucl. Chem. Letters.* 96 (1985) 281-292.
- 48.- Mohan, H., Pulse Radiolysis Studies on OH radical Induced Reactions with Substituted

Iodobenzenes in Aqueous Solutions. *Rad. Phys. Chem.* 49 (1997) 15-19.

49.- Glowa, G., Mezyk, S., The Radiation Chemistry of Iodophenols. *Rad. Phys. Chem.* 53 (1998) 127-135.}

50.- Janata, E., Schuler, R., Rate Constant for Scavenging e_{aq}^- in nitrous oxide-saturated solutions. *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 2078-2084.

51.- Albarrán, G., Schuler, R., Concerted effects in the reaction of OH radicals with aromatics: radiolytic oxidation of salicylic acid. *Rad. Phys. Chem.* 67 (2003) 279-285.

52.- Huheey, J., Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity, 1st edition, Harper & Row Publishers, USA, 1972.

53.- Wishart, J., Rao B., Recent Trends in Radiation Chemistry, 1st edición, World Scientific, 2010.