



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**Oxidación radiolítica del 2-naftol en solución  
acuosa**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**QUÍMICA FARMACÉUTICA BIÓLOGA**

P R E S E N T A:

**CINTIA LAURA MELÉNDEZ RAMÍREZ**



MÉXICO, D. F.

2010.



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 ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: JUAN MANUEL NAVARRETE TEJERO

**VOCAL:** Profesor: HIRAM FERNANDO RAMÍREZ CAHERO

**SECRETARIO:** Profesor: MARÍA GUADALUPE ALBARRÁN SÁNCHEZ

**1er. SUPLENTE:** Profesor: ERNESTINA CERVERA FLORES

**2° SUPLENTE:** Profesor: SILVIA DE JESUS MENDOZA ARELLANO

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

**ASESOR DEL TEMA:** MARÍA GUADALUPE ALBARRÁN SÁNCHEZ

**SUSTENTANTE :** CINTIA LAURA MELÉNDEZ RAMÍREZ

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por llenar mi vida de dicha y bendiciones.

A mi padre Pedro Meléndez, le agradezco su infinito apoyo, guía y confianza para la realización de mis sueños. Soy afortunada por contar siempre con su amor, comprensión y ejemplo. Gracias por acompañarme en los momentos importantes y también en los difíciles.

A mis hermanos Jazmín y Jatniel por su apoyo que siempre me brindan, por haberme enseñado el valor de la compañía y unidad en tiempos difíciles.

A Erick Alonso por ordenar mis ideas cuando estaba en un mar de confusión, por apoyarme, escucharme y respetarme.

A mi directora de tesis la Dra. Guadalupe Albarrán por su incansable paciencia y apoyo para la realización de esta tesis.

Al Dr. Juan Manuel Navarrete Tejero y Q.A Fernando Ramírez Cahero por la revisión y corrección de esta tesis.

A el Fis. Francisco García por la ayuda prestada para las irradiaciones y amistad.

A el Fis. Benjamín Leal por su apoyo y amistad.

A mis amigos Antonio Romano, Nayeli Domínguez y Claudia Rangel por su amistad y apoyo durante toda la carrera.

A el Instituto de Ciencias Nucleares del la UNAM por las facilidades prestadas y en especial a la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica.

A la Facultad de Química que siempre será considerada mi casa y me abrió las puertas a un mundo de conocimiento.

# Índice

Capítulo I Introducción.....	3
1. Antecedentes.....	3
Generalidades.....	4
2. Química de Radiaciones.....	4
2.1 Definiciones en Química de Radiaciones.....	4
2.1.1 Química de Radiaciones.....	4
2.1.2 Radiación ionizante.....	4
2.1.3 Radiación gamma.....	4
2.1.4 Irradiación.....	6
2.1.5 Radiólisis.....	6
2.1.6 Productos radiolíticos primarios.....	6
2.1.7 Rendimiento radiolítico.....	6
2.1.8 Unidades.....	6
3. Interacción de las radiaciones con la materia.....	7
3.1 Efecto fotoeléctrico.....	7
3.2 Efecto Compton.....	7
3.3 Formación de pares.....	7
4. Radiólisis del agua.....	8
4.1 Clasificación de los productos radiolíticos del agua.....	9
4.1.1 Propiedades de los radicales $\cdot\text{OH}$ .....	9
4.1.2 Caso especial del e <sup>-</sup> acuoso.....	10
5. Radiólisis de algunos compuestos aromáticos en solución acuosa.....	10
5.1 Radiólisis del benceno.....	11
5.2 Radiólisis del fenol.....	12
5.3 Radiólisis del tolueno.....	13
5.4 Radiólisis del naftaleno.....	14
5.5 Radiólisis del 2-naftol.....	14
6. Dosimetría.....	14
7. Cromatografía.....	14
7.1 Cromatografía de líquidos de alta presión (CLAP).....	14
7.1.1 Suministro de disolventes.....	15
7.1.2 Sistemas de bombeo.....	15
7.1.3 Sistema de inyección de la muestra.....	15
7.1.4 Columna.....	16
7.1.5 Detector.....	16
7.2 Métodos de separación.....	16
7.3 Definiciones en cromatografía y cromatografía de líquidos.....	16

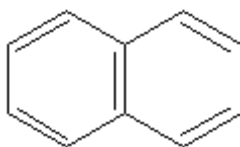
Capítulo II Objetivos.....	19
Capítulo III Parte experimental.....	20
1. Reactivos.....	20
2. Materiales.....	20
3. Equipos.....	20
3.1 Fuente de irradiación.....	20
3.2 Cromatografía de líquidos de alta presión.....	22
4. Metodología.....	22
4.1 Dosimetría de la fuente de irradiación.....	22
4.2 Preparación de curvas patrón.....	23
4.3 Preparación de las muestras.....	23
4.4 Irradiación de las muestras.....	23
4.5 Análisis de las muestras.....	23
Capítulo IV Resultados y análisis de los resultados.....	24
1. Productos radiolíticos esperados.....	24
2. Espectros UV.....	25
2.1 Longitudes de onda.....	27
3. Productos radiolíticos identificados.....	27
4. Parámetros cromatográficos.....	28
5. Curva de calibración.....	29
6. Dosimetría.....	30
7. Determinación de la concentración de ferricianuro de potasio.....	31
8. Concentración de los productos radiolíticos del 2-naftol.....	32
9. Rendimiento radiolítico (Valor G).....	32
Capitulo V Conclusiones.....	34
Capítulo VI Bibliografía.....	35
Anexo Abreviaturas.....	37

## I. INTRODUCCIÓN

### 1. Antecedentes

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) son un grupo numeroso de sustancias derivadas del benceno. Que se caracterizan por contener dos o más anillos de benceno unidos entre sí.

El hidrocarburo aromático policíclico más simple es el naftaleno.



Naftaleno

Fig. 1. Estructura química del naftaleno

Los HAP se forman cuando la materia orgánica se somete a altas temperaturas durante un tiempo considerable.

Las fuentes naturales de HAP son erupciones volcánicas o incendios forestales.

Las fuentes artificiales de HAP surgen con la combustión incompleta del petróleo y sus derivados. Siendo así las fuentes principales de HAP los automóviles, aviones, barcos, plantas de generación de energía eléctrica, incineradores de residuos y calefacciones de edificios, que están en continuo crecimiento y por ello cada vez resulta más preocupante su generación.<sup>1</sup>

El petróleo contienen HAP de manera natural, pero las concentraciones suelen ser bajas (aproximadamente 1% dependiendo del origen del crudo).

Estos compuestos son responsables de la disminución de la capa de ozono, contribuyendo así al efecto invernadero.<sup>2</sup>

Gran parte de los hidrocarburos aromáticos policíclicos son tóxicos, carcinogénicos o mutagénicos, y persisten por tiempos prolongados en el ambiente, representando un riesgo para la salud humana.<sup>3</sup>

Por esa razón, se han hecho muchos esfuerzos por transformarlos en compuestos inocuos o con baja toxicidad.

Una tecnología particular usada para este propósito se denomina tecnología avanzada de la oxidación para la limpieza de los contaminantes del agua,<sup>4</sup> que se basa principalmente en la producción de especies que destruyen los compuestos orgánicos *in situ* mediante reacciones de oxido-reducción. Dichas tecnologías incluyen el empleo de luz UV en combinación con ozono y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, catálisis heterogénea utilizando TiO<sub>2</sub>/luz UV, sonólisis y radiación de alta energía. Estos métodos tienen en común la producción de radicales hidroxilo, electrones hidratados y átomos de hidrógeno.<sup>4</sup>

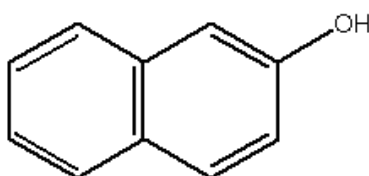
En el presente trabajo se estudió la oxidación de un compuesto aromático policíclico, el 2-naftol, mediante radiación de alta energía de rayos  $\gamma$  de <sup>60</sup>Co.

Un estudio sistemático de este tipo de compuestos nos ayudará a entender el mecanismo y rendimiento de dichos productos, y con ello una solución exitosa a nuestro problema.

### 1.1. Generalidades

El 2-naftol también es denominado 2-hidroxinaftaleno,  $\beta$ -naftol, 2-naftol, iso-naftol y 2-naftalenol.

Es un compuesto aromático con fórmula estructural condensada  $C_{10}H_8O$  y con fórmula desarrollada



Tiene un peso molecular de 144.17 g/mol.

El 2-naftol son cristales o polvo ligeramente marrón claro sensibles a la luz con olor característico. Tienen un punto de fusión de  $123^{\circ}\text{C}$  y su punto de ebullición es  $286^{\circ}\text{C}$ .<sup>5</sup> Es prácticamente insoluble en agua y soluble en etanol y en éter, su densidad es de 1.28 g/mL.<sup>6</sup>

El 2-naftol se compone de dos anillos aromáticos simples que se han unido y contienen un sustituyente  $-\text{OH}$  en la posición dos.

El 2-naftol se usa en colorantes, antioxidantes para el caucho, en insecticidas, en la síntesis de fungicidas, perfumes, antisépticos, productos farmacéuticos, como reactivo de laboratorio en análisis.

## 2. Química de radiaciones

### 2.1. Definiciones en Química de radiaciones<sup>7,8</sup>

2.1.1. Química de Radiaciones: Es el estudio de los efectos químicos de la interacción de las partículas cargadas energéticamente (electrones, protones, partículas  $\alpha$  y otras partículas pesadas) y fotones de alta energía (rayos X y rayos  $\gamma$ ) con la materia.<sup>7</sup>

2.1.2. Radiación ionizante: Son aquellas radiaciones con la energía suficiente para ionizar la materia.

Los tipos de radiación más comúnmente usados son los producidos por el decaimiento de núcleos radiactivos (radiación  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), aceleradores de partículas



cargadas y la radiación electromagnética de longitudes de onda corta (ver figura 1).

2.1.3. Radiación gamma: Los rayos gamma son radiaciones electromagnéticas con energías aproximadamente de 40 keV a 4 Mev (figura 1). Este tipo de radiación tiene alto poder de penetración.

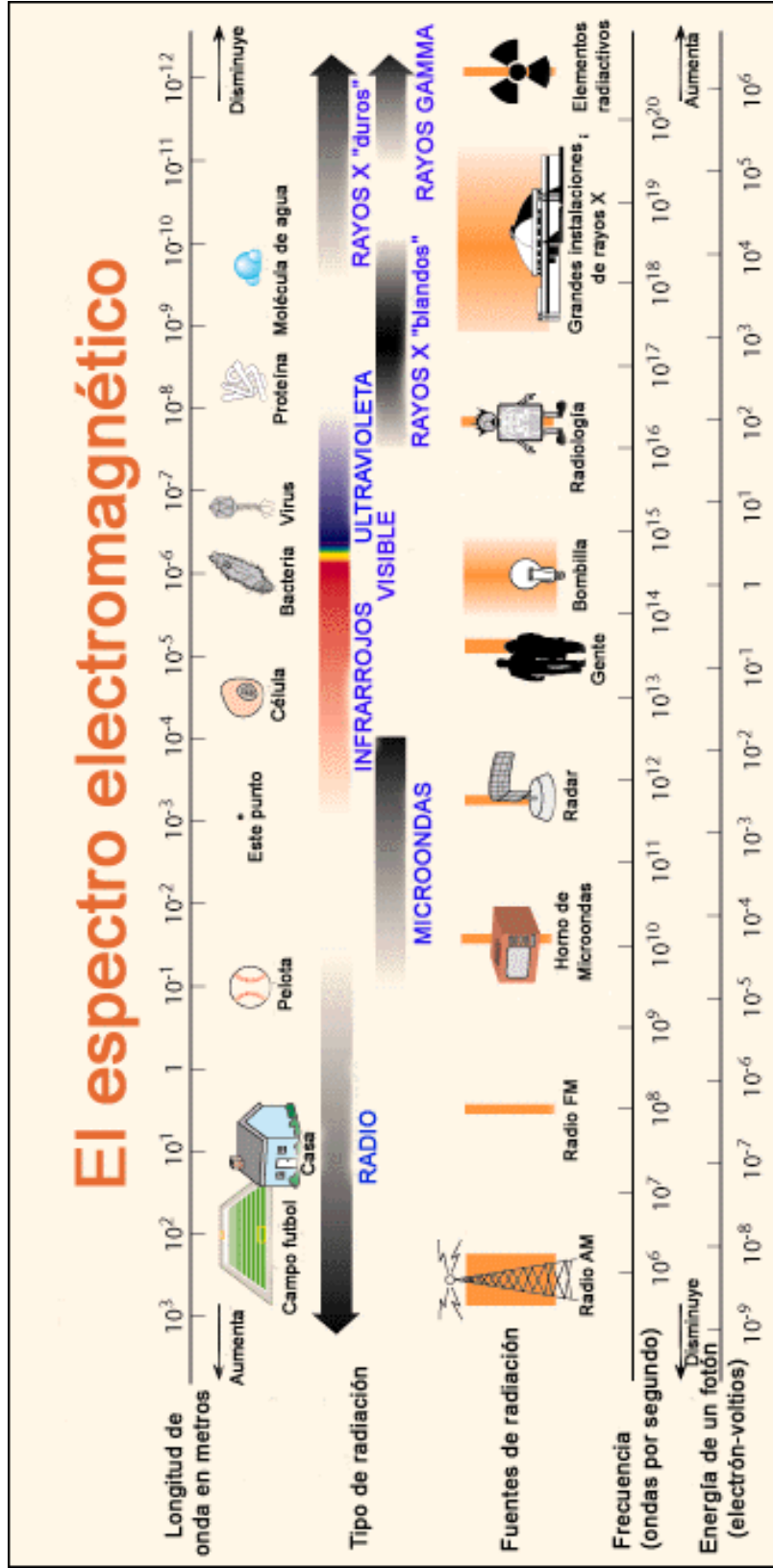


Figura 1. Espectro electromagnético.

2.1.4. Irradiación: Exposición de un material a la radiación. Para el presente estudio se usó radiación gamma (radiación ionizante).

2.1.5 Radiólisis:<sup>8</sup> Es la ruptura de un enlace químico en una molécula debido a la acción de la radiación ionizante.

2.1.6. Productos radiolíticos primarios:<sup>7</sup> Son compuestos químicos estables formados después de la radiólisis.

2.1.7. Rendimiento radiolítico:<sup>8</sup> Es el número de moléculas formadas o destruidas por cada 100 eV de energía absorbida. Es denominado valor G.

$$G = \frac{\text{número de moléculas transformadas}}{\text{dosis absorbida}} \times 100 \text{ eV}$$

2.1.8. Unidades:<sup>8</sup> Las siguientes unidades son las más utilizadas en Química de Radiaciones.

Electrón-volt (eV): Se define como la energía adquirida por una partícula con una carga electrónica al ser acelerada en una diferencia de potencial de 1 volt.

Becquerel (Bq): Es la unidad en que se mide la radiactividad en el Sistema Internacional y equivale a una desintegración por segundo.

Gray (Gy): En el Sistema Internacional, es la cantidad de energía absorbida por el sistema irradiado, equivale a un joule/kilogramo de material irradiado.

Gray/s (Gy/s): Razón de dosis absorbida, que es la cantidad de energía absorbida por unidad de tiempo.

### 3. Interacción de las radiaciones con la materia<sup>9</sup>

Los rayos X y los rayos  $\gamma$ , al no tener carga, no son frenados fácilmente al atravesar un material, transfiriendo su energía mediante tres formas diferentes a los electrones del material con el cual interactúan.

Las tres formas en las que la radiación puede interactuar con la materia son el efecto fotoeléctrico, el efecto Compton y la producción de pares, éstos se describen gráficamente en la figura 2.

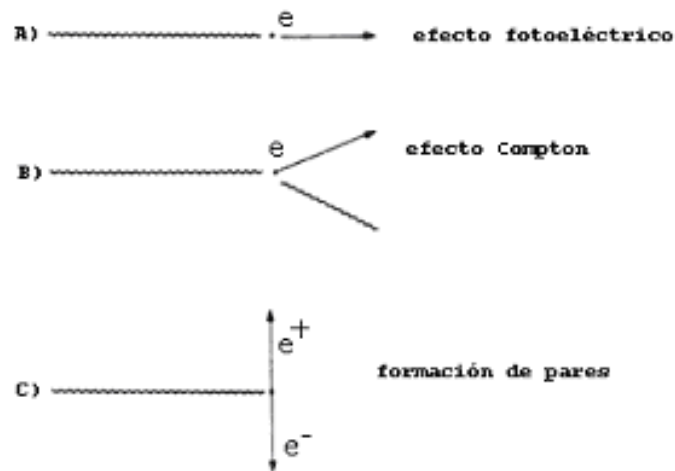


Figura 2. Las tres maneras principales en las que los rayos X y los rayos  $\gamma$  interactúan con la materia.

#### 3.1. Efecto fotoeléctrico

El efecto fotoeléctrico es cuando el fotón se encuentra con un electrón del material y le transfiere toda su energía. El electrón adquiere toda la energía del fotón en forma de energía cinética, la cual es suficiente para separarlo de su átomo y convertirlo en un proyectil. Este electrón es frenado ionizando o excitando a los átomos que están en su cercanía.

#### 3.2. Efecto Compton

En el efecto Compton el fotón choca con un electrón como si fuera un choque elástico entre dos esferas. El electrón adquiere sólo parte de la energía del fotón, y el resto se la lleva el fotón con menor energía.

### 3.3. Formación de pares.

Cuando un fotón con energía de 1.02 MeV o mayor se acerca a un campo eléctrico intenso de un núcleo atómico, se induce la producción de pares, en cuyo caso el fotón se transforma en un par electrón – positrón. Si la energía del fotón original es mayor que 1.02 MeV, el excedente se lo reparten el electrón y el positrón como energía cinética, ionizando el material irradiado.

## 4. Radiólisis del agua<sup>10</sup>

Cuando una molécula de agua absorbe energía de la radiación ionizante, los dos efectos primarios más importantes son la ionización y la excitación de la molécula. La ionización del agua se representa como:



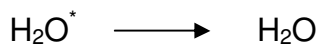
cuyos productos son el ion positivo del agua y un electrón.

La excitación se representa como:

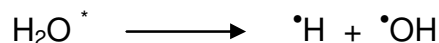


Donde \* indica que la molécula está excitada.

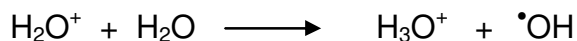
En las reacciones más comunes, pueden ocurrir procesos como:  
La desexcitación



Y la disociación

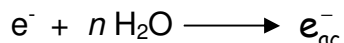


El ion  $\text{H}_2\text{O}^+$  reacciona con una molécula de agua, produciendo el ion hidronio y el radical  $\cdot\text{OH}$ :



Los radicales formados, como el  $\cdot\text{OH}$ , son especies con alta reactividad debido a la presencia de un electrón no apareado.

El  $e^-$ , después de que pierde la mayor parte de su energía inicial ionizando y excitando al medio, se hidrata rodeándose de moléculas de agua, formando una nueva especie: el electrón acuoso (o hidratado).

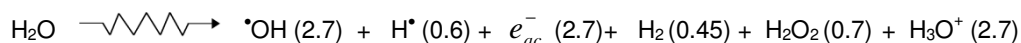


Esta especie se comporta como un ion monovalente, el cual es un fuerte agente reductor, y tiene una vida de unos microsegundos.

Posteriormente hay una reacción de recombinación para formar productos estables:



En términos generales la radiólisis del agua está dada por la producción de las siguientes especies:<sup>7</sup>



Los números, entre paréntesis, en esta ecuación representan los valores G de producción de cada especie a un pH de 7.

#### 4.1. Clasificación de los productos radiolíticos del agua<sup>8</sup>.

De manera general, se pueden clasificar los productos radiolíticos del agua en especies oxidantes ( $\cdot OH$  y  $H_2O_2$ ) y en especies reductoras ( $e_{ac}^-$  y  $\cdot H$  (átomo de hidrógeno)).

A continuación se menciona algunas de las propiedades del radical  $\cdot OH$ , el cual es la principal especie oxidante en el estudio del 2-naftol.

##### 4.1.1. Propiedades de los radicales hidroxilo ( $\cdot OH$ )<sup>7</sup>

Este radical es un potente agente oxidante, capaz de oxidar una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos<sup>11</sup>.

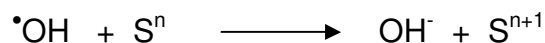
En la radiólisis del agua, el radical  $\cdot OH$  es el principal agente oxidante.

Su interacción con otras sustancias químicas la podemos describir de la siguiente manera:

##### i) Transferencia electrónica<sup>7</sup>

Con compuestos inorgánicos los radicales  $\cdot OH$  generalmente se comportan como agentes oxidantes con un alto potencial de oxidación, dando como resultado el ión hidroxilo por transferencia de un electrón a partir de la especie más reducida.

De manera general, la ecuación de esta reacción es:



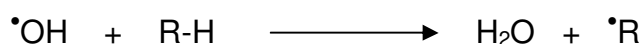
Donde S representa la especie química del soluto, que podría ser un ion (catión o anión) o una especie neutra.

El efecto de la transferencia electrónica al radical  $\cdot\text{OH}$  es aumentar +1 la carga a la especie S.

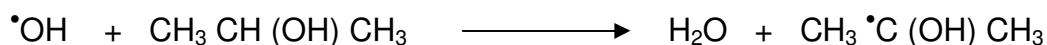
### ii) Abstracción de H<sup>11</sup>

El radical  $\cdot\text{OH}$  abstrae átomos de H de muchos compuestos orgánicos, dando como producto un radical con la estructura básica del compuesto original.

La reacción de abstracción se puede representar mediante la siguiente reacción:



Donde R representa un compuesto orgánico, que puede ser, por ejemplo el isopropanol:



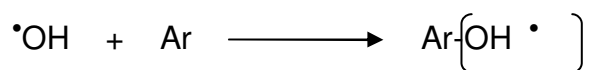
La velocidad de reacción dependerá de la energía de enlace C-H, así compuestos con enlaces débiles C-H tendrán reacciones de abstracción rápida.

### iii) Adición<sup>7</sup>

El radical  $\cdot\text{OH}$  se comporta como un electrófilo en reacciones con moléculas orgánicas.

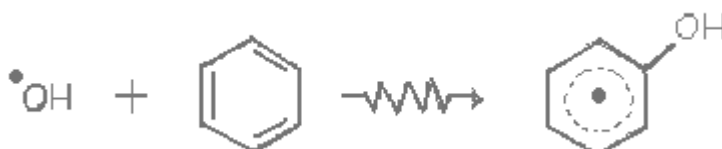
Cuando las moléculas contienen carbonos insaturados como en el caso de los compuestos aromáticos, el radical  $\cdot\text{OH}$  tiende a adicionarse más bien que a sustraer un átomo de H. Aunque el radical  $\cdot\text{OH}$  y  $\cdot\text{H}$  experimentan reacciones similares con moléculas orgánicas, el radical  $\cdot\text{OH}$  es menos selectivo y más reactivo que las reacciones de sustracción de  $\cdot\text{H}$ .

La reacción de adición se puede representar así:



Donde Ar representa un grupo arilo.

En el caso de compuestos aromáticos como el benceno el radical  $\cdot\text{OH}$  se adiciona al anillo formando radicales hidroxiciclohexadienilo<sup>11</sup>



Esta reacción se discutirá en la siguiente sección.

#### 4.1.2 Caso especial del electrón acuoso<sup>7</sup> ( $e_{ac}^-$ ).

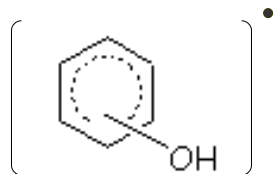
Una reacción de interés especial en el presente estudio es la del electrón acuoso, el cual se comporta como un nucleófilo, y reacciona con el  $N_2O$  en solución acuosa de acuerdo con la siguiente ecuación:



Así el electrón acuoso se convierte en radicales  $\cdot OH$  en un porcentaje >95%. Obteniendo un sistema que es predominantemente oxidante.

### 5. Radiólisis de algunos compuestos aromáticos en solución acuosa.

La reacción característica del radical  $\cdot OH$  con compuestos aromáticos es la adición al sistema insaturado del anillo<sup>8</sup>, como se indicó arriba.

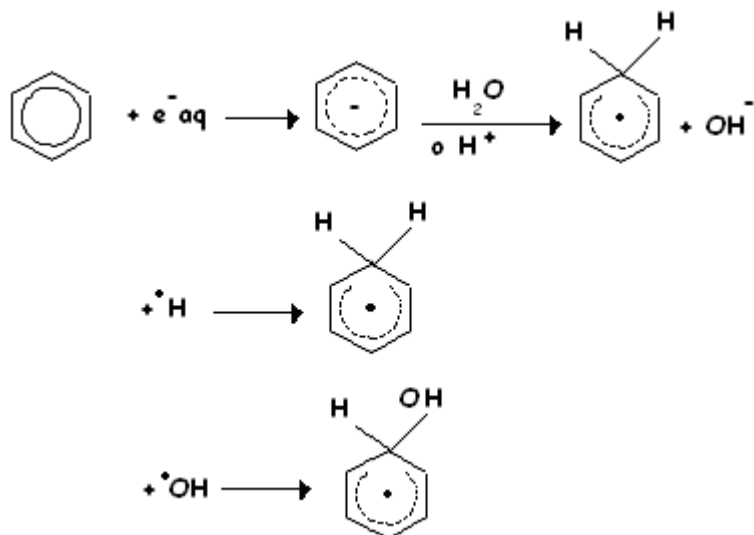



A continuación se informa sobre estudios radiolíticos de compuestos que poseen el sistema aromático del benceno.

#### 5.1. Radiólisis del benceno

Al irradiar benceno la adición de las especies primarias de la radiólisis del agua se pueden representar como sigue:

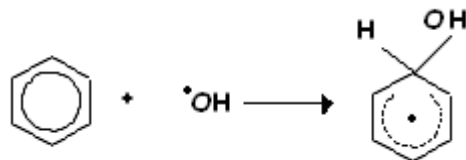




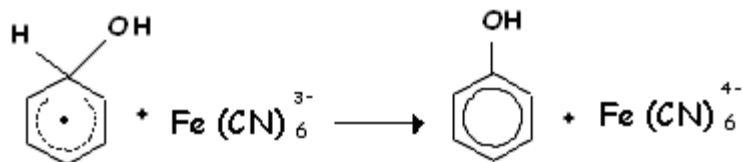
Donde el símbolo  indica que los radicales ciclohexadienilo e hidroxiciclohexadienilo formados tiene un electrón no apareado, mismo que no está localizado en algún átomo de carbono en particular. Estos radicales dan una mezcla compleja de productos entre los cuales se encuentran el fenol, ciclohexadienos, hidroxiciclohexadienos y bifenilo.<sup>8</sup>

Cuando la radiólisis de benceno se lleva a cabo en presencia de oxígeno ya sea mediante un sistema aerado u oxigenado los productos formados son el fenol y el bifenilo en mayor concentración; los productos 3-fenilfenol y 4-fenilfenol también fueron identificados y cuantificados en dicho sistema.<sup>13</sup>

Por otro lado, se ha informado que la radiólisis del benceno en solución acuosa saturadas con  $N_2O$ , y en presencia de ferricianuro de potasio como oxidante, el único producto formado es el fenol mediante la siguiente reacción:



El radical hidroxiciclohexadienilo formado por la adición de  $\cdot OH$  al benceno es cuantitativamente oxidado a fenol por el ferricianuro. Se sabe que este ion metálico  $Fe^{3+}$  tiene mayor rendimiento con respecto a otros iones metálicos estudiados<sup>14</sup>.

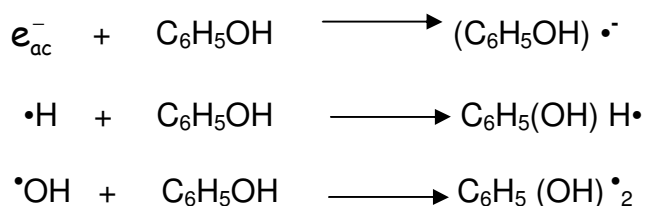


Klein y Schuler<sup>15</sup> al oxidar radiolíticamente al benceno determinaron un valor de 5.8 moléculas formadas por cada 100 eV de energía absorbida. Posteriormente en un estudio de radiólisis en solución acuosa del benceno y usando la electroforesis capilar como método analítico se determinó un valor G de formación de fenol de 5.94.<sup>16</sup>

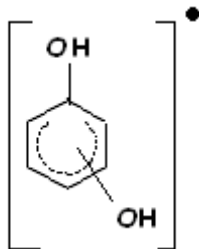
## 5.2. Radiólisis del fenol

El radical  $\cdot\text{OH}$  reacciona adicionándose al fenol predominantemente por adición al anillo aromático<sup>17</sup>.

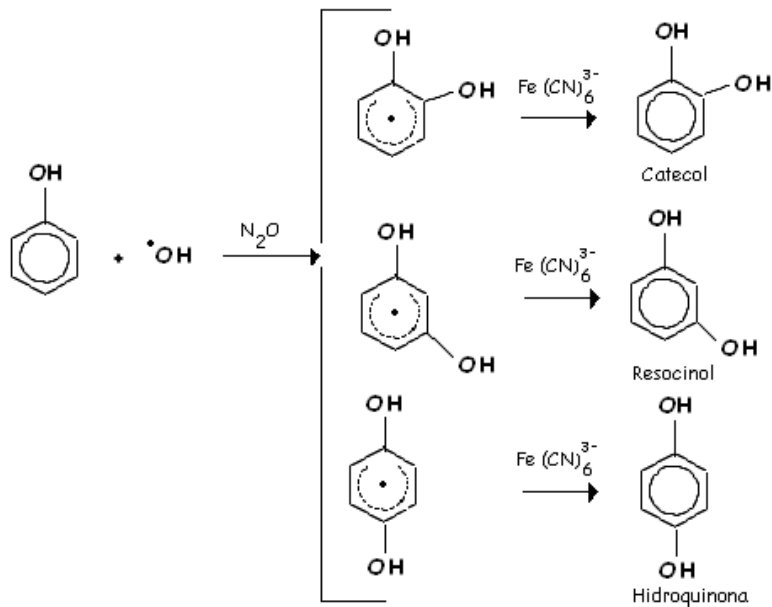
Las reacciones entre el fenol y los productos radiolíticos del agua han sido muy estudiadas y se muestran a continuación:



La reacción de adición de  $\cdot\text{OH}$  al fenol genera radicales dihidroxiciclohexadienilo:



Estos radicales son oxidados a sus respectivas moléculas estables,<sup>18</sup> que se enlistan a continuación:



- (o) 1,2-dihidroxibenceno (catecol o pirocatecol)
- (p) 1,4-dihidroxibenceno (hidroquinona)
- (m) 1,3-dihidroxibenceno (resorcinol)

Un estudio de la radiólisis<sup>19</sup> del fenol usando cromatografía micelar electrocinética muestra un valor G de 5.54 moléculas formadas de los productos por 100 eV de energía absorbida.

Estudios recientes (Albarrán y Schuler, 2007)<sup>20</sup> muestran que se forman 5 productos de los cuales 3 eran los esperados: catecol, hidroquinona, resorcinol y 2 más identificados como quinona e hidroxiquinona.

Los valores de rendimiento radiolítico son: 1.48 (2), 0.24 (2) y 2.01 moléculas por 100 eV de energía absorbida para la adición del radical OH en las posiciones orto, meta y para de el fenol respectivamente. (El número entre paréntesis indica que hay dos posiciones iguales en el anillo aromático)

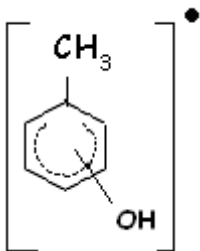
### 5.3 Radiólisis del tolueno

La radiólisis de tolueno en solución acuosa nos da la posibilidad de atacar en cada carbono del anillo aromático y en el grupo metilo<sup>12</sup>.

La reacción del tolueno con el radical  $\cdot\text{OH}$  es:



La reacción de adición de  $\cdot\text{OH}$  con el tolueno forma radicales metilhidroxiciclohexadienilo



Los productos informados por irradiación  $\gamma$  de una solución de tolueno saturada con  $\text{N}_2\text{O}$  y ferricianuro de potasio como oxidante son tres cresoles<sup>20</sup> orto, meta y para cresol con un valor G de 2.73, 1.33 y 1.62 moléculas por 100eV.

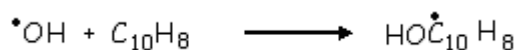
El alcohol bencílico también fue identificado y cuantificado como producto de esta radiólisis con un rendimiento radiolítico de 0.11

Siendo así el rendimiento radiolítico total de 5.8.

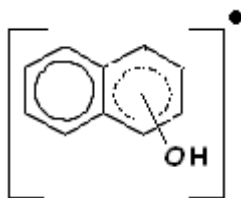
#### 5.4. Radiólisis del naftaleno

La radiólisis química de una solución acuosa de naftaleno muestra que la reacción del radical  $\cdot\text{OH}$  con el naftaleno nos da inicialmente un intermediario que resultará en la formación de naftoles<sup>21</sup>.

La reacción del naftaleno con el radical  $\cdot\text{OH}$  es:



La reacción de adición de  $\cdot\text{OH}$  con el naftaleno forma radicales benzohidroxiciclohexadienilo:



Al irradiar soluciones acuosas de naftaleno saturados con  $\text{N}_2\text{O}$  en presencia de ferricianuro como oxidante se obtienen los productos 1-naftol y 2-naftol en proporción de 2.1 y 1 respectivamente<sup>22</sup>. En el estudio referido se encontró la formación de cinco productos secundarios no identificados en menor concentración que los naftoles.

El rendimiento total de los naftoles fue de 4.7 moléculas por 100eV. Al comparar los rendimientos de los productos se observó una mayor preferencia por la adición del  $\bullet$ OH en la posición 1 del naftaleno que en la posición 2.

#### 5.5. Radiólisis del 2-Naftol

No se encontraron referencias bibliográficas acerca de estudios de la  $\gamma$  radiólisis del 2-naftol, su identificación y cuantificación de sus derivados radiolíticos primarios.

### 6. Dosimetría<sup>23</sup>

La dosimetría es la medida de un cambio físico o químico producido por un dosímetro por el paso de la radiación a través de éste, dependiendo de la cantidad de energía absorbida, dicho cambio sirve como una medida de la dosis absorbida. (Ver parte experimental 4).

### 7. Cromatografía<sup>24</sup>

La cromatografía es un método de separación física basada en el principio de retención selectiva, cuyo objetivo es separar los distintos componentes de una mezcla.

Existen muchos métodos cromatográficos, pero en todos ellos existen dos fases: una fase móvil, que consiste en un fluido (gas, líquido o fluido supercrítico) que arrastra a la muestra a través de una fase estacionaria que puede ser un sólido o líquido fijado en un sólido (generalmente una columna).<sup>25</sup>

Las separaciones cromatográficas se consiguen mediante la distribución de los componentes de una mezcla entre la fase estacionaria y la móvil. La separación entre dos compuestos comienza cuando uno es retenido más fuertemente por la fase estacionaria que el otro, que tiende a desplazarse más rápidamente en la fase móvil.

#### 7.1. Cromatografía de líquidos de alta presión (CLAP)

Esta cromatografía utiliza presiones elevadas para forzar el paso del disolvente por una columna que contiene partículas muy finas, del orden de  $\mu\text{m}$ , consiguiendo así separaciones de gran resolución.<sup>26</sup>

Un cromatógrafo de líquidos de alta presión se muestra en la figura 3 y consta de un sistema de suministro de disolventes para la fase móvil, sistema de bombeo, sistema de inyección de muestra, columna de alta presión, un detector y un ordenador para controlar el sistema y visualizar los resultados.

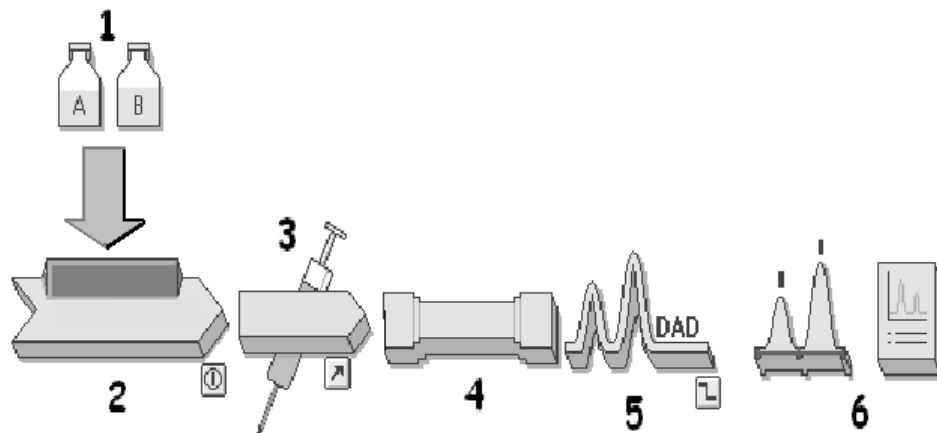


Fig. 3 Esquema de un cromatógrafo de líquidos de alta presión (CLAP) 1. Suministro de disolventes 2.Sistema de bombeo 3. Sistema de inyección de la muestra 4.Columna 5.Detector 6.Ordenador.

#### 7.1.1. Suministro de disolventes <sup>24</sup>

El material de los recipientes debe ser químicamente inerte.

La degasificación de la fase móvil se requiere para prevenir la formación de burbujas de aire, ya que éstas provocan ensanchamiento de las bandas y a menudo interfieren en el funcionamiento de la columna y de los detectores.

#### 7.1.2 Sistemas de bombeo <sup>25</sup>

Los requisitos para un sistema de bombeo de un cromatógrafo de líquidos de alta presión incluyen:

1. La generación de alta presión<sup>24</sup>
2. Un flujo libre de pulsaciones
3. Un flujo de elución
4. El control y la reproducibilidad del flujo de elución
5. Componentes resistentes a la corrosión

#### 7.1.3. Sistema de inyección de la muestra <sup>24</sup>

El factor limitante en la precisión de las medidas en cromatografía de líquidos es la reproducibilidad con que se puede introducir la muestra en la columna.

Los volúmenes que se emplean son del orden de microlitros, siendo el método más utilizado actualmente para la introducción de la muestra el automatizado.

#### 7.1.4. Columna <sup>26</sup>

Las columnas utilizadas son de acero inoxidable. El soporte más común de las columnas son partículas micro porosas esféricas, que son permeables al disolvente.

Las partículas son de sílice o alumina, de resina sintética de poliestireno – divinilbenceno o resinas de intercambio iónico, además es habitual usar fases estacionarias químicamente modificadas como las de cadenas hidrocarbonadas, por ejemplo con cadenas de 18 átomos de carbono conocidas como C18, que son útiles en el análisis de compuestos no polares en medios acuosos (polares).

#### 7.1.5. Detector <sup>25</sup>

Existen distintos detectores usados en cromatografía de líquidos, pero el más común es el detector ultravioleta – visible.

El límite de detección aproximado de los detectores ultravioleta es de 0.1-1ng<sup>24</sup>.

El detector con arreglo de diodos nos da la posibilidad de registrar el espectro de nuestros compuestos, determinar sus máximos de absorción, así como el registro simultáneo de la absorbancia a todas las longitudes de onda en el intervalo de 190 a 950 nm. Permitiendo con esto su mejor identificación y cuantificación de los compuestos en una mezcla compleja.

#### 7.2. Métodos de separación

Cromatografía de fase normal: Se caracteriza por usar una fase estacionaria polar y una fase móvil menos polar.

Cromatografía de fase reversa: Se caracteriza por usar una fase estacionaria no polar o débilmente polar y la fase móvil más polar.

#### 7.3 Definiciones en cromatografía y cromatografía de líquidos <sup>25</sup>

Flujo de elución: Nos dice cuantos mililitros de disolvente atraviesan la columna por minuto.

Cromatograma: Llamamos así al gráfico que representa la respuesta del detector en función del tiempo de elución.

Tiempo de retención: Es el tiempo necesario para que después de la inyección de una mezcla en la columna el componente llegue al detector. Lo representamos como  $t_r$ .

Resolución: La resolución de una columna constituye la medida cuantitativa de su capacidad para separar dos analitos ( $R_s$ ).

La resolución de una columna se calcula usando la ecuación siguiente:

$$R_s = \frac{2[(t_r)_B - (t_r)_A]}{W_A + W_B}$$

Donde:

$(t_r)_B$  es el tiempo de retención del compuesto B

$(t_r)_A$  es el tiempo de retención del compuesto A

$W_A$  es el ancho de pico del compuesto A

$W_B$  es el ancho de pico del compuesto B

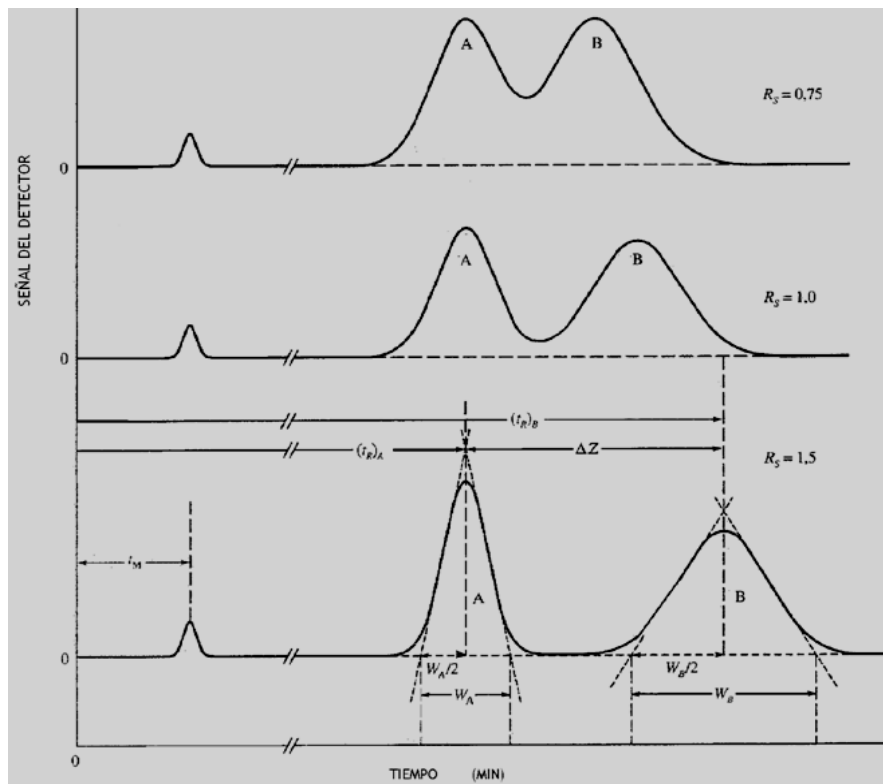


Figura 4. Cromatogramas que muestran las separaciones correspondientes a tres condiciones de elución distintas.

Por la figura 4 podemos decir que una resolución igual o mayor a 1.5 nos permite una separación esencialmente completa para 2 componentes.

Eficiencia: La eficiencia de una columna cromatográfica se puede medir por dos parámetros la altura de plato (H) y el número de platos (N). Este último es el más utilizado.

Número de platos: Es la longitud de columna requerida para que se establezca un equilibrio del soluto entre las fases móvil y estacionaria. El número de platos teóricos mide que tan buena es una columna, está debe tener un número grande



de platos teóricos y producir picos angostos. Algunas formas para aumentar el número de platos teóricos incluyen alargar la columna, disminuir el diámetro de la columna, mejorar el empaque, disminuir la cantidad de muestra y optimizar el flujo de la fase móvil. Ver figura 5.

Se puede calcular mediante la siguiente fórmula:

$$N = 16 \left( \frac{t_r}{W_b} \right)^2 \equiv 5.54 \left( \frac{t_r}{W_h} \right)^2$$

Donde:  $t_r$  es el tiempo de retención del analito

$W_b$  es la anchura del pico

$W_h$  es la anchura de pico a la mitad de su altura máxima

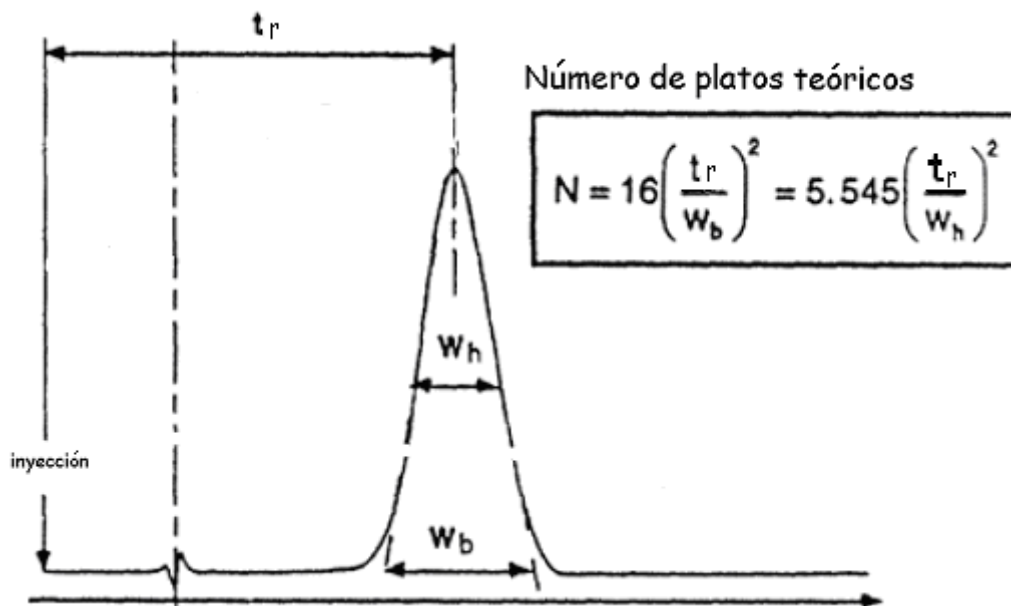


Figura 5. Cromatograma que muestra el parámetro de eficiencia en términos de números de platos teóricos. Donde  $W_h$  es la anchura de pico a la mitad de su altura máxima,  $W_b$  es la anchura de pico y  $t_r$  es el tiempo de retención

## II. OBJETIVOS

### Objetivo general

- Estudiar la oxidación radiolítica del 2-naftol en solución acuosa.

### Objetivos particulares

- Determinar las condiciones óptimas por cromatografía de líquidos de alta resolución para la separación analítica de los productos radiolíticos esperados al irradiar una solución acuosa del 2-naftol en presencia de un oxidante.
- Determinar la concentración del oxidante (ferricianuro de potasio) a la cual se obtengan las mayores concentraciones de los productos radiolíticos (productos oxidados) del 2-naftol.
- Identificar los productos radiolíticos primarios de la oxidación radiolítica del 2-naftol en solución acuosa.
- Cuantificar los productos radiolíticos primarios del 2-naftol en solución acuosa.
- Determinar el rendimiento radiolítico de los productos primarios del 2-naftol.

### III. PARTE EXPERIMENTAL

#### 1. Reactivos

Los reactivos utilizados fueron grado analítico y comprados a Aldrich.

##### a) Para radiólisis

- ◆ 2-naftol
- ◆ 1,2-naftoquinona
- ◆ 1,3-dihidroxinaftaleno
- ◆ 1,6-dihidroxinaftaleno
- ◆ 1,7-dihidroxinaftaleno
- ◆ 2,3-dihidroxinaftaleno
- ◆ 2,6-dihidroxinaftaleno
- ◆ 2,7-dihidroxinaftaleno
- ◆ Ferricianuro de potasio (III)
- ◆ Óxido nitroso (Praxair)
- ◆ Agua desionizada (obtenida por un equipo de filtración marca Millipore modelo Sim Pak 01).

##### b) Para dosimetría

- ◆ Sulfato ferroso amoniacal
- ◆ Cloruro de sodio
- ◆ Acido sulfúrico

##### c) Para cromatografía

- ◆ Ácido acético: (Merck)
- ◆ Metanol:(Aldrich) grado cromatográfico

#### 2. Materiales

Viales usados para la irradiación.

Se requiere que éstos se encuentren libres de contaminantes debido a que podrían interferir en nuestros resultados. Por lo cual después de lavados se sometieron a una temperatura de 250 °C por 2 horas.

Además se les dio un tratamiento, cada tres semanas, que consistió en sumergirlos por una hora en una mezcla sulfónitrica caliente (3 partes de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado por 1 partes de HNO<sub>3</sub> fumante), consecuentemente se enjuagaron con abundante agua corriente, agua destilada y agua desionizada, y finalmente fueron secados con una mufla a 250 °C por 2 horas<sup>27</sup>.

#### 3. Equipos

##### 3.1 Fuente de irradiación.

La fuente de irradiación utilizada fue un irradiador de rayos  $\gamma$  de  $^{60}\text{Co}$  Gamma Beam-650 PT, que se encuentra en el Instituto de Ciencias Nucleares (UNAM). Sus características se encuentran en la figura 5

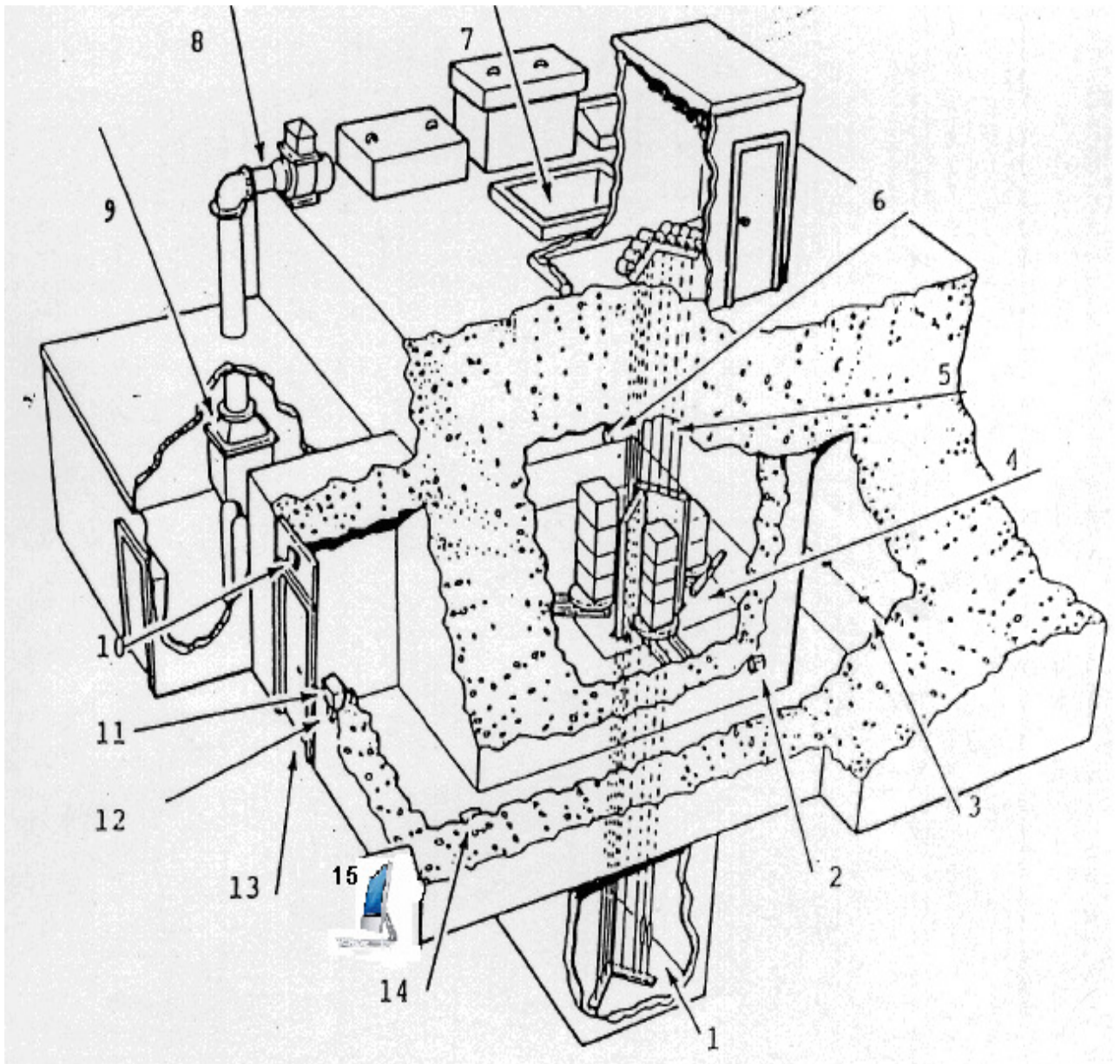


FIGURA 5. Irradiador Gamma Beam 651-PT con estructura blindada<sup>28</sup>

1. Alberca de agua desionizada que sirve como blindaje. 2. Detectores de niveles de radiación. 3. Cable manual de emergencia. 4. Interruptor del flotador para el nivel del agua.

5. Dispositivos y sensores de subida de las fuentes. 6. Interruptor de llave de seguridad. 7. Sensor del nivel del techo. 8. Extractor de ozono. 9. Sensores de ventilación. 10. Luz de advertencia de alto nivel de radiación. 11. Detector L118 y alarma exterior. 12. Fuente radiactiva de prueba e interruptor de llave. 13. Puerta de acceso. 14. Candado de seguridad de las fuentes. 15. Computadora de control.

El isótopo  $^{60}\text{Co}$  tiene una vida media de 5.272 años., éste decae a el isótopo estable  $^{60}\text{Ni}$  emitiendo rayos beta de 0.314 MeV de energía y dos rayos gamma secuenciales de 1.17 y 1.33 MeV.

### 3.2 Cromatografía de líquidos de alta presión.

El cromatógrafo de líquidos de alta presión utilizado fue de la marca *Agilent Technologies* serie 1100 acoplado a un detector de luz UV con arreglo de diodos, cuyo intervalo de longitud de onda es de 190 a 950 nm, con un intervalo de muestreo  $<1\text{nm}^{29}$ . Además, cuenta con una bomba cuaternaria, un microdesgasificador, un automuestreador y un registrador.

Este equipo esta acoplado a una computadora que contiene el software Chemstation para cromatografía de líquidos de alta resolución.

La columna utilizada fue de acero inoxidable Hypersil BDS C18 de la marca Alltech con dimensiones de 150 mm de longitud y 4.6 mm de diámetro interno con un tamaño de partícula de 3 micras.

La fase móvil que se empleó fue de 38% de metanol y 62% de una solución acuosa de ácido acético al 0.5%.

El volumen de inyección fue 100 $\mu\text{L}$ , un flujo de elución 0.5ml  $\text{min}^{-1}$ , con una presión de 12.7 MPa.

## 4. Metodología

### 4.1 Dosimetría de la fuente de irradiación.

Para determinar la dosis absorbida por las soluciones irradiadas de 2-naftol se calculó la dosis usando el dosímetro químico de Fricke,<sup>10,30</sup> el cual consiste en una solución  $1\times 10^{-3}\text{M}$  de sulfato ferroso amoniacal ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), cloruro de sodio  $1\times 10^{-3}\text{M}$  y ácido sulfúrico 0.4M.

Alícuotas de la solución se colocaron en tubos de ensaye y se expusieron a la irradiación en un soporte metálico a 43 cm. de altura y 133 cm. del vértice, por 5, 10, 15, 20, 25 y 30 min.

Posteriormente estas soluciones fueron leídas en el espectrofotómetro a 304 nm para determinar su absorbancia.

La reacción fundamental que se lleva a cabo bajo la irradiación es la oxidación de la solución ácida de ión ferroso a ión férrico en presencia de oxígeno.



La dosis absorbida en Gray se calculó mediante la siguiente fórmula:<sup>30,31</sup>

$$D = \frac{N \Delta(OD) 100}{\varepsilon 10^3 G(Fe^{3+}) f \rho l}$$

donde:

- N número de Avogadro ( $6.023 \times 10^{23}$  moléculas por mol)
- $\Delta(OD)$  la diferencia entre las densidades ópticas de una muestra sin irradiar y las muestras irradiadas leídas a 304 nm.
- $\varepsilon$  el coeficiente de extinción molar ( $2.197M^{-1}cm^{-1}$  a  $25^\circ C$ )
- $f$  factor de conversión a Gray ( $6.2415 \times 10^{15}$  eV/g)
- $\rho$  densidad de la solución dosimétrica (1.024 para 0.4M de  $H_2SO_4$ )
- $l$  longitud del paso óptico (1 cm)
- $G(Fe^{3+})$  rendimiento radiolítico del  $Fe^{3+}$  (15.6)

#### 4.2 Preparación de curvas patrón.

Para la cuantificación de los productos radiolíticos del 2-naftol, fueron elaboradas curvas patrón. Se prepararon soluciones acuosas de cada producto radiolítico a concentraciones del orden esperado para cada compuesto estimadas en base a ensayos preeliminares de irradiación del 2-naftol.

Posteriormente, se realizaron diluciones de la concentración inicial para obtener los diferentes puntos en las curvas de calibración.

Se obtuvieron las áreas en miliunidades de absorbancia (mUA), por integración de los picos cromatográficos de cada dilución a la longitud de onda elegida para cada compuesto.

Las soluciones patrón y diluciones fueron preparadas el mismo día que se irradiaron las muestras.

#### 4.3 Preparación de las muestras.

El 2-naftol es insoluble en agua, por lo que la concentración que se logró obtener fue de aproximadamente 1 mM.

Se preparó una solución acuosa de 2-naftol, a la cual se le adicionó 0.25mM de  $K_3Fe(CN)_6$  (como agente oxidante), posteriormente fue saturado con  $N_2O$  por 10 minutos, lo cual también elimina el aire contenido en la muestra.

A continuación la muestra fue irradiada y analizada inmediatamente por cromatografía de líquidos de alta resolución.

#### 4.4 Irradiación de las muestras

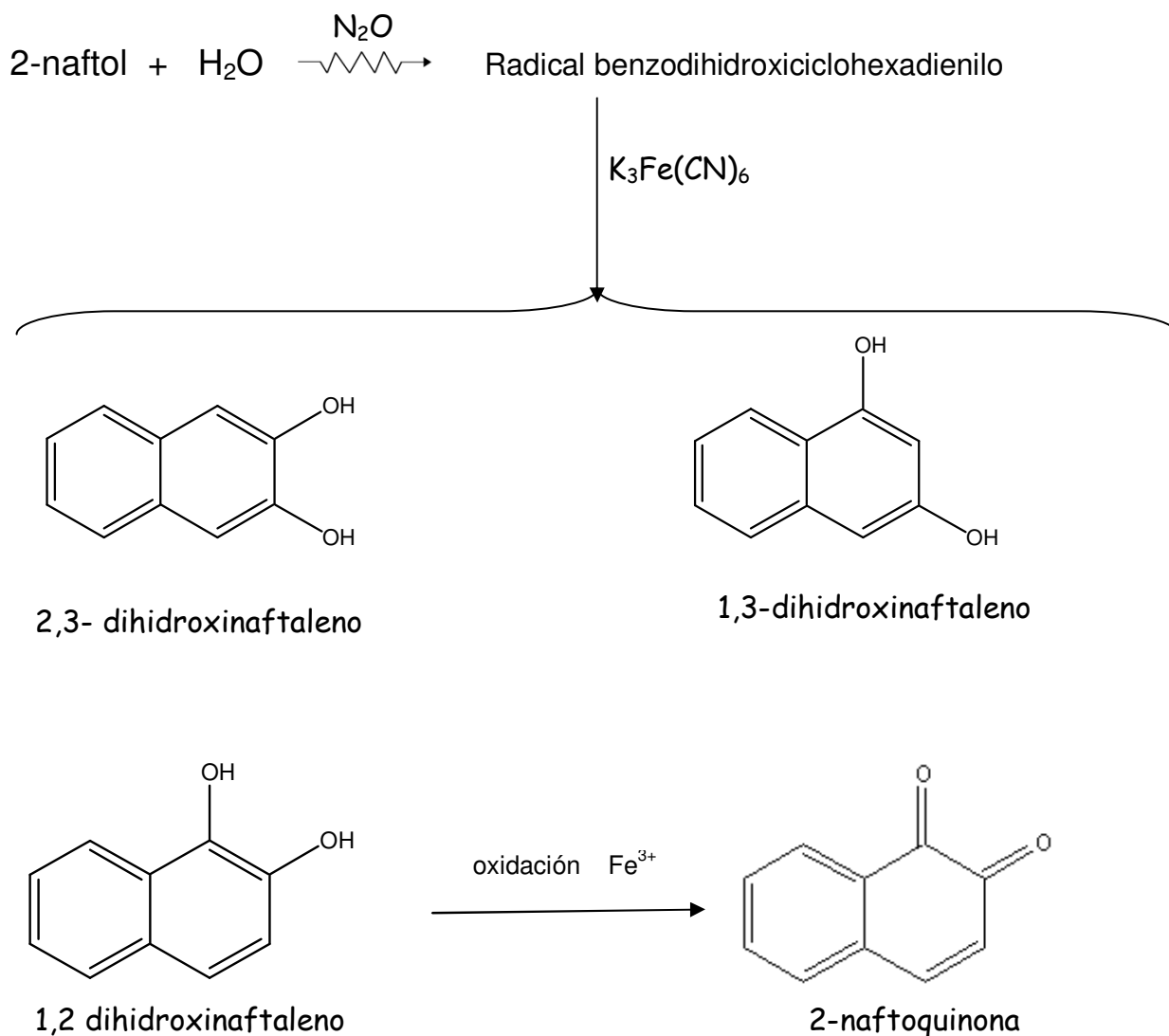
La irradiación de las muestras se llevó a cabo en el equipo Gammabeam 651 PT del Instituto de Ciencias Nucleares, descrito antes a una razón de dosis de 2.56 Gy/min por 5, 10, 15, 20, 25 y 30 minutos.

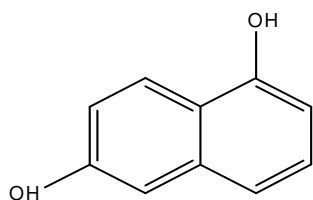
#### IV. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

##### 1. Productos radiolíticos esperados

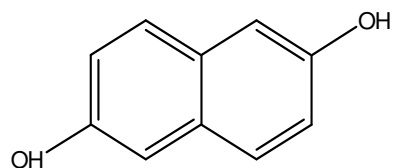
El 2-naftol es un compuesto aromático que experimenta la reacción de adición electrofílica aromática.

La adición del radical  $\cdot\text{OH}$  al 2-naftol en solución acuosa produce el radical intermediario benzodihidroxiciclohexadienilo, el cual es oxidado con el ferricianuro de potasio, presente en la solución, para dar como productos finales esperados siete diferentes dihidroxinaftalenos.

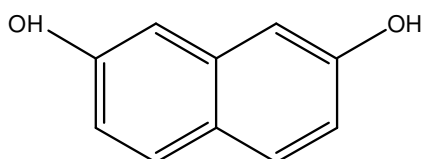




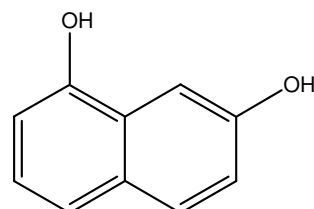
1,6-dihidroxi-naftaleno



2,6-dihidroxi-naftaleno



2,7-dihidroxi-naftaleno



1,7-dihidroxi-naftaleno

Figura 7. Esquema de los productos primarios formados en la radiólisis del 2-naftol en solución acuosa.

La figura 7 muestra los siete posibles productos esperados de la radiólisis del 2-naftol en presencia de  $N_2O$  saturada y  $K_3Fe(CN)_6$  0.25 mM en solución acuosa. Se conoce que el 1,2-dihidroxi-naftaleno se oxida a 1,2-naftoquinona por la presencia del ferricianuro en la solución irradiada.

## 2. Espectros UV.

Los espectros de absorción en la región de UV de cada uno de los estándares de los siete productos se muestran a continuación:



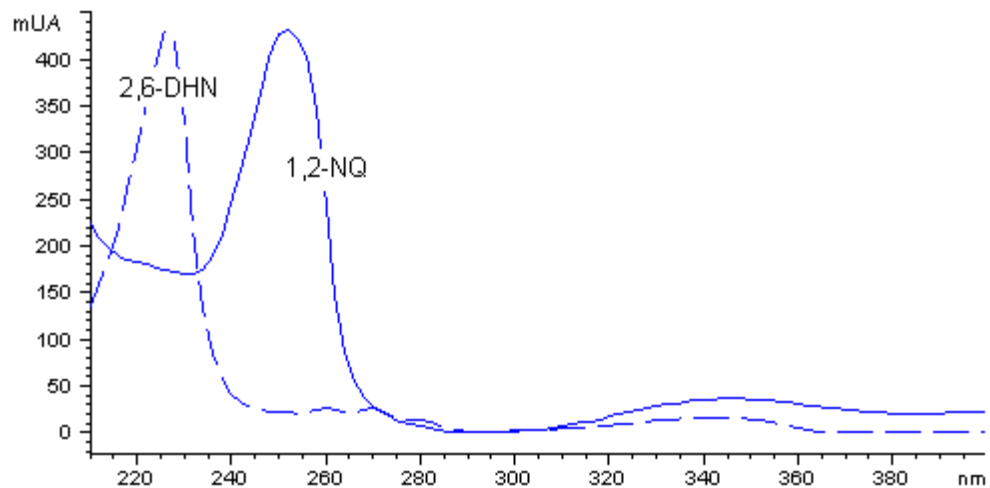


Figura 8. Espectro de absorción del compuesto 2,6-dihidroxi-naftaleno y del 1,2-naftoquinona.

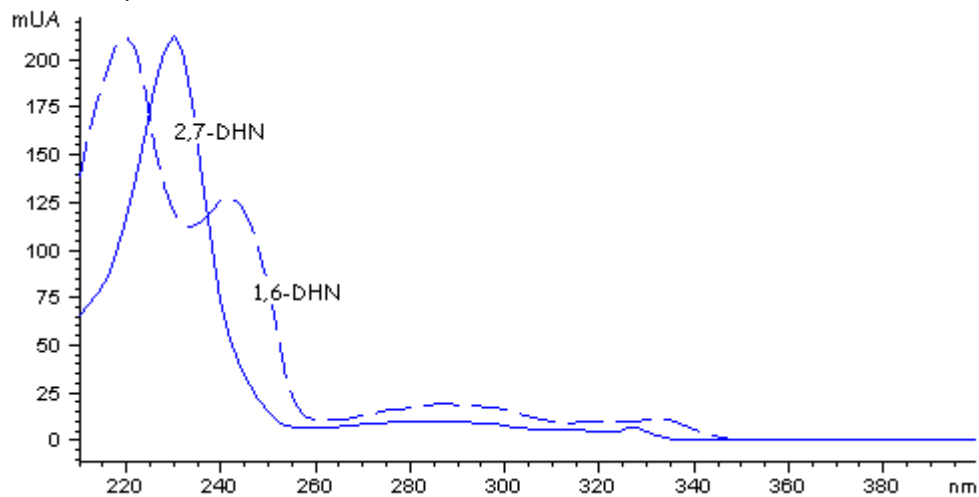


Figura 9. Espectro de absorción del compuesto 2,7-dihidroxi-naftaleno y del 1,6-dihidroxi-naftaleno.

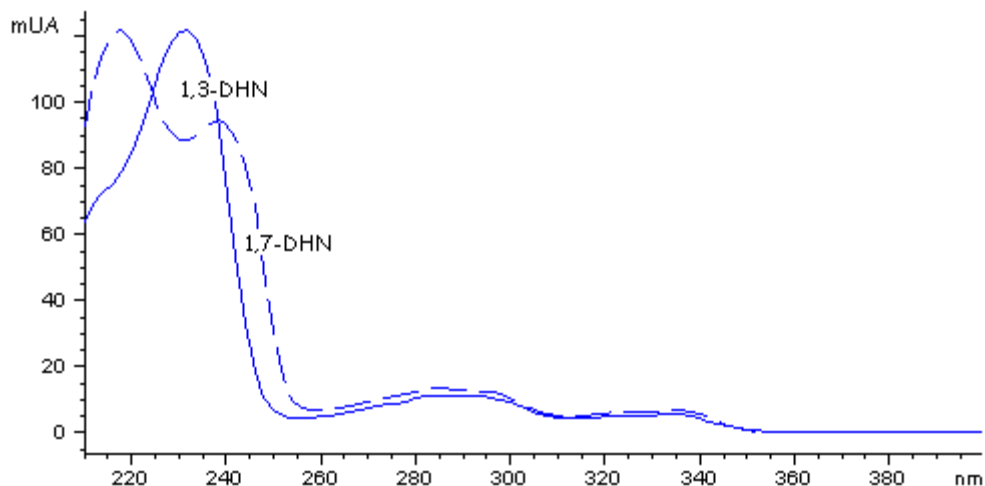


Figura 10. Espectro de absorción del compuesto 1,3-dihidroxi-naftaleno y del 1,7-dihidroxi-naftaleno.

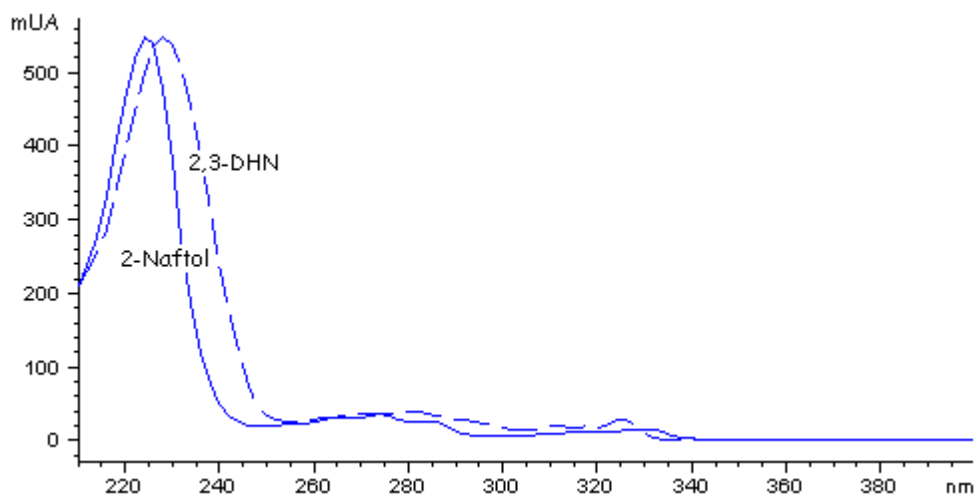


Figura 11. Espectro de absorción del compuesto 2- naftol y del 2,3-dihidroxi-naftaleno. En lo subsiguiente los productos radiolíticos se abreviarán como se indica en los recuadros de las figura 8 a 11.

Mediante estos espectros (ver figura 8 a la 11) se pueden conocer las longitudes de onda máximas de cada compuesto, ya que esto nos ayudó a identificar los compuestos producidos en la radiólisis del 2-naftol y a seleccionar la longitud de onda para su posterior cuantificación de cada compuesto.

## 2.1 Longitudes de onda.

Las longitudes de onda que fueron elegidas para la medición de los derivados primarios de la radiólisis del 2-Naftol son: 252 nm para el 1,2- naftoquinona y de 240 nm para los seis compuestos restantes.

Podemos observar, en las figuras 8 a la 11, que los compuestos presentan máximos en la región de 260 a 290 nm, pero no se eligieron estas longitudes de onda debido a que la absorbancia que presentan es pequeña y dificulta su cuantificación.

La longitud de onda de 240 nm fue elegida ya que en ésta la mayoría de los compuestos presentan absorbancias altas.

Para el caso del compuesto 1,2-naftoquinona se eligió la longitud de onda de 252 nm, donde presenta un máximo de absorción.

### 3. Productos radiolíticos identificados.

Los productos radiolíticos fueron identificados mediante la comparación de su tiempo de retención, bajo las mismas condiciones cromatográficas de los estándares y una muestra irradiada.

Además del tiempo de retención los productos radiolíticos fueron identificados al comparar los espectros UV de los estándares con cada uno de los espectros de UV de los productos radiolíticos.

Inicialmente se realizaron experimentos modificando tipo de columna cromatográfica, (que incluyó longitudes y tipos de soporte) proporción de la fase móvil, y solventes orgánicos, para encontrar las condiciones cromatográficas que permitieran la separación de todos los productos radiolíticos del 2-naftol.

La columna utilizada fue Hypersil BDS C18 de 150 x 4.6 mm, con un tamaño de partícula de 3 micras. La fase móvil que se empleó fue 38% de metanol y 62% de una solución acuosa de ácido acético al 0.5%.

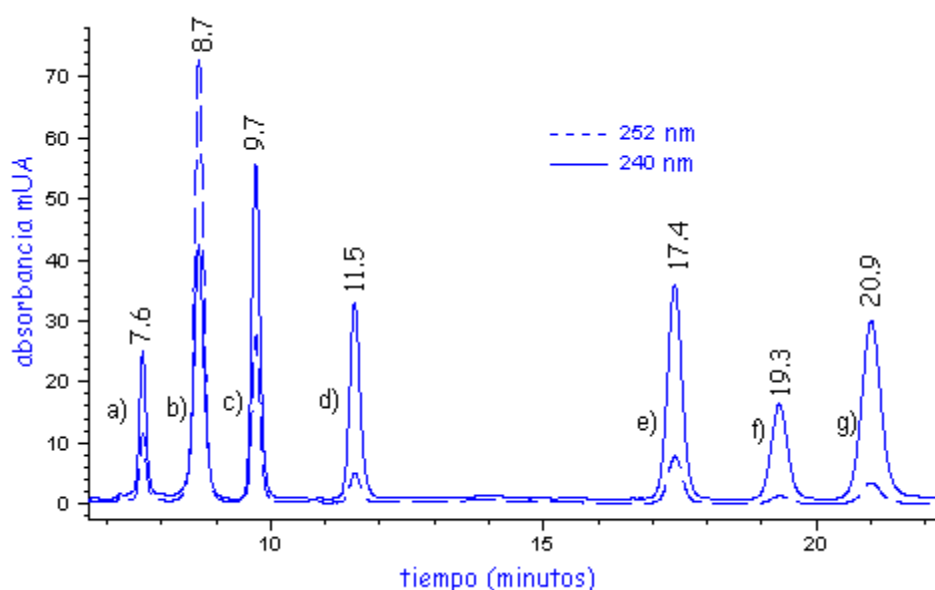


Figura 12. Cromatograma de los productos radiolíticos identificados de la radiólisis del 2-naftol en presencia de N<sub>2</sub>O saturada y K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 0.25 mM en solución acuosa. Los números arriba de cada pico indican el tiempo de retención.

a) 2,6-DHN, b) 1,2- NQ, c) 1,6- DHN, d) 2,7-DHN, e) 1,7-DHN, f) 1,3-DHN, g) 2,3-DHN.

#### 4. Parámetros cromatográficos.

El parámetro cromatográfico que se calculó para obtener las óptimas condiciones de la separación de los productos radiolíticos del 2-naftol fue la resolución entre los picos.

La resolución entre los picos fue calculada con la fórmula para anchura de pico a la mitad de su altura máxima indicada en la sección 7.3 del capítulo I.

Productos radiolíticos	Resolución
2,6-dihidroxi-naftaleno y 1,2-naftoquinona	2.5
1,2- naftoquinona y 1,6-dihidroxi-naftaleno	2.0
1,6-dihidroxi-naftaleno y 2,7-dihidroxi-naftaleno	3.6
2,7- dihidroxi-naftaleno y 1,7-dihidroxi-naftaleno	9.1
1,7- dihidroxi-naftaleno y 1,3- dihidroxi-naftaleno	2.5
1,3- dihidroxi-naftaleno y 2,3- dihidroxi-naftaleno	1.5

Tabla 1. Muestra la resolución entre los diferentes compuestos obtenidos de la radiólisis del 2-naftol.

Podemos ver que la resolución (tabla 1) es mayor o igual a 1.5 en todos los casos, lo que nos indica que tenemos una buena y confiable separación entre los picos de los compuestos, lo cual permite cuantificar cada compuesto sin ambigüedad.

Bajo estas condiciones para los productos radiolíticos se consiguió un tiempo aproximado de análisis de 40 minutos, ya que el compuesto 2-naftol tiene un t<sub>r</sub> de 38 min.

La eficiencia de la columna se muestra en la tabla 2.

Compuesto	Eficiencia (número de platos teóricos)
1. 2-6 dihidroxi-naftaleno	6.327 x 10 <sup>3</sup>
2. 1,2- naftoquinona	6.562 x 10 <sup>3</sup>
3. 1,6- dihidroxi-naftaleno	1.610 x 10 <sup>4</sup>
4. 2,7- dihidroxi-naftaleno	1.515 x 10 <sup>4</sup>
5. 1,7- dihidroxi-naftaleno	1.049 x 10 <sup>4</sup>
6. 1,3- dihidroxi-naftaleno	2.017 x 10 <sup>4</sup>
7. 2,3- dihidroxi-naftaleno	1.528 x 10 <sup>4</sup>

Tabla 2. Muestra la eficiencia para cada uno de los 7 productos radiolíticos del 2-naftol.

La eficiencia se calculó con la formula indicada en la página 17.

### 5. Curva de calibración.

Para la cuantificación de los productos radiolíticos del 2-naftol se realizaron diluciones de una solución patrón de cada compuesto. Se inyectaron en el cromatógrafo de líquidos de alta resolución y se integraron los picos bajo la curva para graficar las áreas obtenidas en función de la concentración.

Las curvas de calibración se realizaron por lo menos tres veces para cada compuesto y se calculó su promedio.

A continuación se muestra un ejemplo de una curva de calibración para el 1,6-dihidroxi-naftaleno.

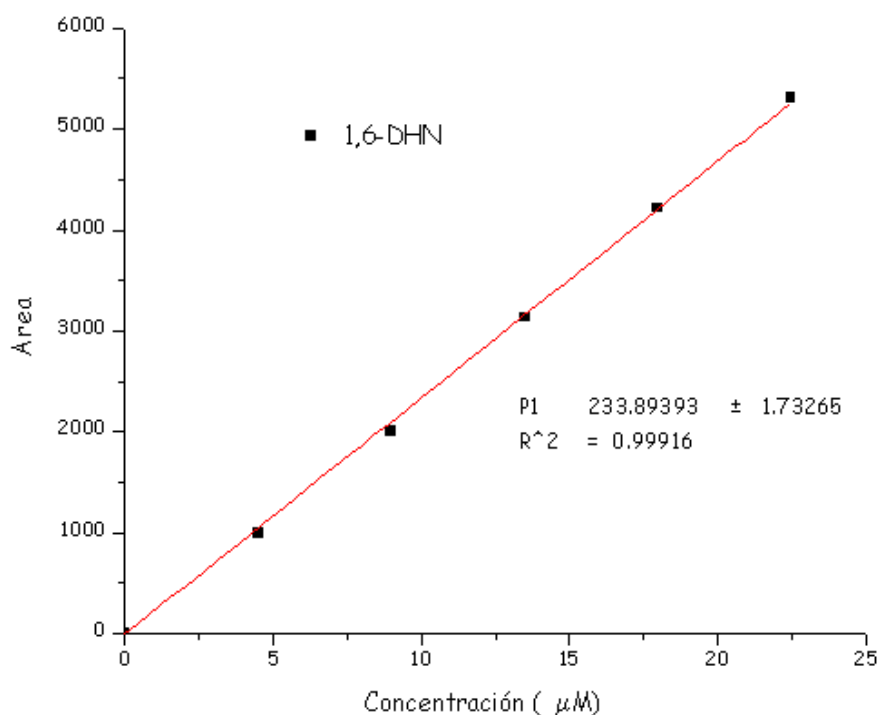


Figura 13. Curva de calibración del compuesto 1,6- dihidroxi-naftaleno.

Compuesto	pendiente	r <sup>2</sup>
2,6-dihidroxi-naftaleno	94.049 ± 0.822	0.998
1,2-naftoquinona	249.0548 ± 0.5419	0.999
1,6-dihidroxi-naftaleno	233.894 ± 1.734	0.999

2,7-dihidroxi-naftaleno	292.006 ± 1.253	0.999
1,7-dihidroxi-naftaleno	303.997 ± 0.991	0.999
1,3-dihidroxi-naftaleno	339.222 ± 3.2523	0.998
2,3-dihidroxi-naftaleno	279.533 ± 0.8365	0.999

Tabla 3. Muestra las pendientes de las curvas de calibración para cada producto radiolítico del 2-naftol, así como su respectiva  $r^2$ .

En esta tabla se observa que las curvas de calibración cumplen con el requisito de ser lineales y tener una  $r^2$  muy cercana a 1, lo que significa que son confiables para nuestra cuantificación de los productos.

Cabe mencionar que estas curvas también se determinaron a la longitud de onda elegida para cada compuesto que fue de 240 y 252 nm para todos los dihidroxi-naftalenos y para la naftoquinona respectivamente.

## 6. Dosimetría.

Para determinar la dosis de irradiación se realizaron tres mediciones colocando el dosímetro químico de Fricke<sup>30</sup> en la posición descrita en la sección 4.1 de la parte experimental (43 cm. de altura y 133 cm. del vértice de la fuente) para cada tiempo de irradiación indicados en la figura 20.

La dosis absorbida se calculó con la fórmula indicada en la sección 4.1 de la parte experimental (15 cm. de altura y 133 cm. del vértice).

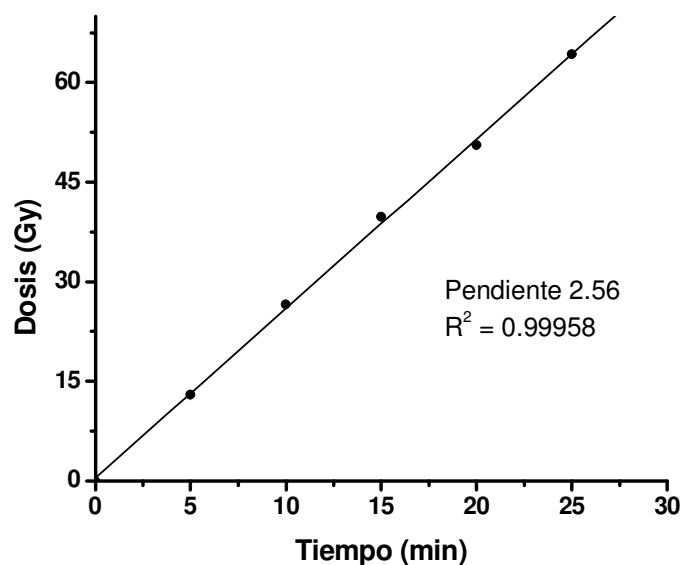


Figura 14. Gráfico de dosis (gray) vs. tiempo de irradiación (minutos)

La figura 14 muestra un ejemplo del resultado obtenido de una de las determinaciones de la razón de dosis.

El resultado del promedio de las tres determinaciones efectuadas fue de:  
Dosis de irradiación de 2.56 Gy/min.

## 7. Determinación de la concentración de ferricianuro de potasio.

Para obtener la mejor concentración del agente oxidante se prepararon soluciones de 2-naftol (~1mM) eliminando el aire de la solución con  $N_2O$  y saturando esta. Se adicionó concentraciones de 0, 0.1, 0.25, 0.5, 1.0 y 2.5 mM de  $K_3Fe(CN)_6$ , y posteriormente se irradiaron las muestras por 15 minutos a una dosis de 2.56 Gy/min.

Inmediatamente después de la irradiación se inyectó cada solución en el cromatógrafo de líquidos con las condiciones previamente descritas. Los resultados se presentan en la figura siguiente:

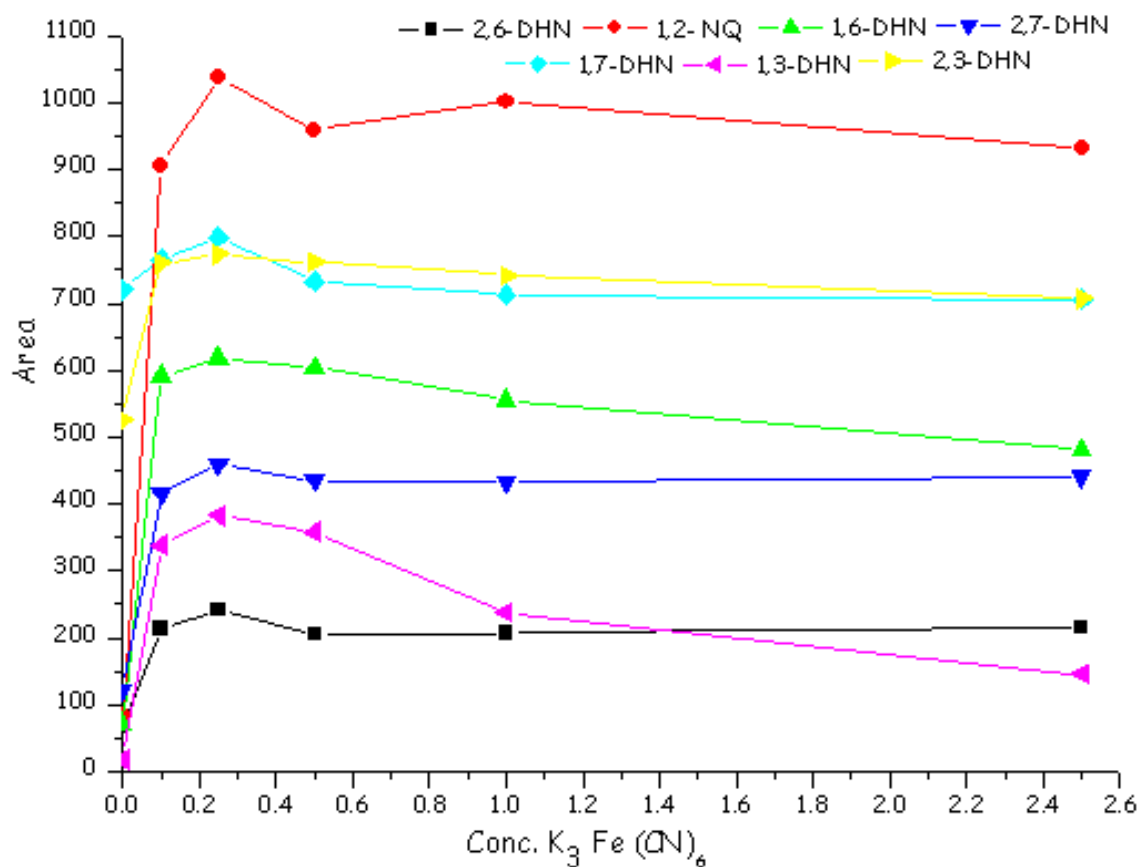


Figura 15. Grafica de área de pico vs. concentración de ferrocianuro de potasio de 0, 0.1, 0.25, 0.5, 1.0 y 2.5 mM en soluciones de 2-naftol 1mM a una dosis de 38.4 Gy.

De la figura 15 se observa que a una concentración de 0.25 mM de  $K_3Fe(CN)_6$  se obtienen los máximos en áreas que corresponden a las concentraciones de los dihidroxi-naftalenos obtenidos. Por ello se eligió la concentración de 0.25 mM para nuestra investigación.

### 8. Concentración de los productos radiolíticos del 2-naftol.

La concentración de los productos radiolíticos fue obtenida mediante la interpolación de las áreas bajo la curva del pico correspondiente a cada compuesto.

A continuación se muestra la gráfica de la concentración de los productos radiolíticos primarios de la oxidación radiolítica del 2-naftol en función del tiempo de irradiación

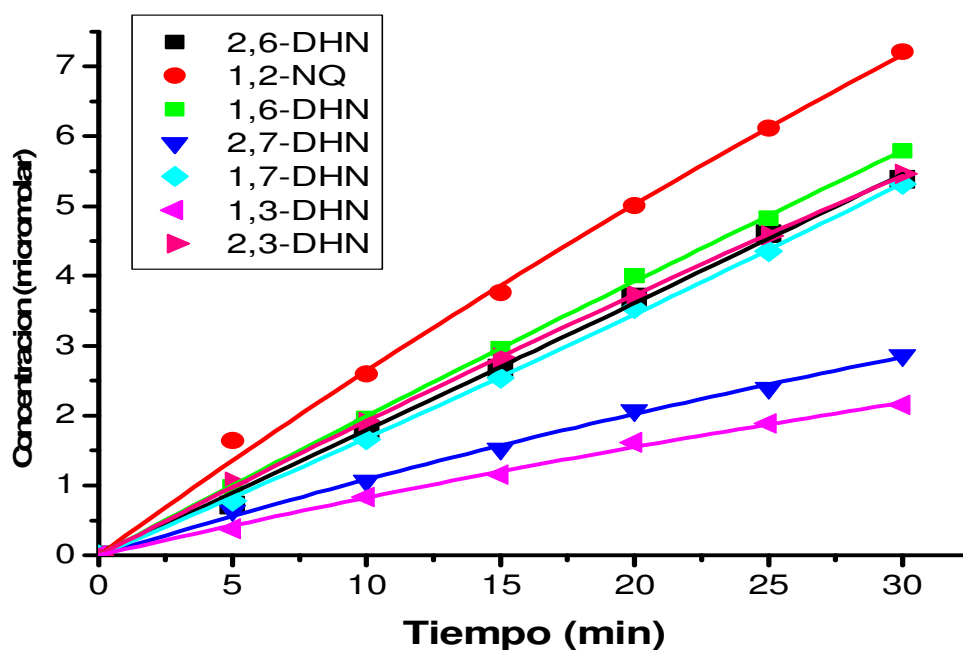


Figura 16. Gráfica de concentración de los productos radiolíticos del 2-naftol en función del tiempo.

### 9. Rendimiento radiolítico (Valor G).

El rendimiento radiolítico de los compuestos formados a partir de la radiólisis del 2-naftol fue calculado de la concentración de cada uno de los productos formados. A continuación se presentan los valores G para cada uno de los productos radiolíticos así como el rendimiento radiolítico total:

Compuesto	Valor G
2,6-dihidroxi-naftaleno	0.67



1,2-naftoquinona	1.05
1,6-dihidroxi-naftaleno	0.76
2,7-dihidroxi-naftaleno	0.44
1,7-dihidroxi-naftaleno	0.71
1,3-dihidroxi-naftaleno	0.33
2,3-dihidroxi-naftaleno	0.75
Total	4.71

Tabla 4. Rendimientos radiolíticos de cada compuesto y el total en la oxidación radiolítica en solución acuosa saturada con  $N_2O$  del 2-naftol.

El rendimiento total de los productos del 2-naftol fue 4.71. En la figura 17 se muestra la distribución de los rendimientos de los productos radiolíticos del 2-naftol.

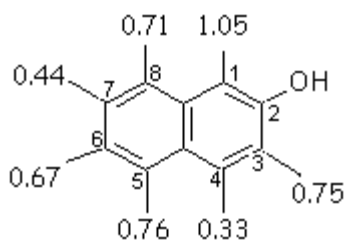


Figura 17. Distribución de los productos radiolíticos de la reacción del 2-naftol con los radicales OH.

La consideración general en química orgánica del efecto de los sustituyentes en compuestos aromáticos es que en el naftaleno monosustituido con un grupo activante (donador de electrones, como lo es el -OH) tiende a dar como producto compuestos que se sustituyan en el mismo anillo.

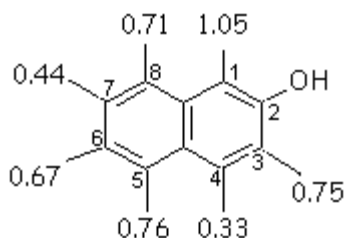
Podemos ver de la figura 17 que el rendimiento más alto se encuentra en el mismo anillo donde se encuentra el sustituyente.

De acuerdo con química orgánica un grupo activante (como el -OH) en el naftaleno monosustituido en la posición 2 tiene preferencia a que un electrófilo se sustituya en la posición 1 y 3 debido a que este grupo (-OH) es orientador orto.<sup>32</sup>

En el caso del 2-naftol podemos ver que la adición a la posición 1 tiene un rendimiento de 1.05 y la posición 3 tiene un rendimiento de 0.75 que son los más altos para ese anillo.

## V. CONCLUSIONES

- Las condiciones cromatográficas encontradas permitieron la separación de los productos radiolíticos primarios (compuestos estándar) del 2-naftol en solución acuosa con una resolución igual o mayor a 1.5 para cada par de compuestos adyacentes.
- Utilizando cromatografía de líquidos de alta resolución con detector de arreglo de diodos, se lograron identificar los siete productos de la oxidación radiolítica del 2-naftol (2,6-DHN, 1,7-DHN, 1,6-DHN, 2,7-DHN 2,3-DHN 1,3-DHN 1,2- naftoquinona) mediante la comparación de sus espectros de UV y tiempos de retención.
- Se encontró la concentración del oxidante (ferricianuro de potasio) con la cual se obtuvo las mayores concentraciones de los productos radiolíticos del 2-naftol (0.25mM).
- En la cuantificación de los productos primarios se concluye que:  
Para el C-1 y C-3 se encontraron los rendimientos radiolíticos más altos en el anillo aromático donde se encuentra el sustituyente y en el segundo anillo se encontró rendimientos radiolíticos altos en C-5 y C-8.
- El rendimiento de cada uno de los productos de la oxidación radiolítica del 2-naftol en solución acuosa saturada con  $N_2O$  con ferricianuro de potasio (0.25mM) se presenta en el siguiente esquema:



El valor G total fue de 4.71 moléculas oxidadas formadas por cada 100 eV de energía absorbida por la solución acuosa de 2-naftol (a saturación) conteniendo 0.25mM de  $K_3Fe(CN)_6$  y saturada con  $N_2O$ .

## VI. BIBLIOGRAFÍA

1. Vives I., Grimalt J., Guitart R. (2001). Los hidrocarburos aromáticos policíclicos y la salud humana. *Apuntes de Ciencia y Tecnología* (3) 45-51.
2. Getoff N. (1996). Radiation-induced degradation of water pollutants-state of the art. *The Journal of Physics Chemistry* (47) 581-593.
3. Getoff N. (1999). Radiation chemistry and the environment. *Radiation. Physics and Chemistry* (54) 377-384.
4. Cooper W., Nickelsen m., Green R., and Cols. (2002). The removal of naphthalene from solutions usisng high-energy electron beam irradiation. *Radiation Physics Chemistry* (65) 571-577.
5. The Merck Index and encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals. (2001). Treceava edición , Merck & Co. New Jersey.
6. Lide D.R. (2002). Handbook of Chemistry and Physics 2002-2003. 83<sup>ba</sup> edición. Washington D.C. CRC press.
7. Farhataziz, M.A.J. Rodgers. (1987). Radiation Chemistry. Principles and Applications. VCH publisher, New York.
8. Spinks J. W. T., and Woods R. J. (1990) An Introduction to Radiation Chemistry. 3., John Widely & Sons, Inc., New York.
9. Rickards C. J., Cameras R. R., (2002). Las radiaciones II. El manejo de las radiaciones nucleares. La ciencia para todos 94. Primera edición. Fondo de Cultura Económica. México D.F.
10. Draganić I.G. & Draganić Z.D., (1971). The Radiation Chemistry of Water. Academic Press, New York and London.
11. Burton M. & Magee J., (1971). Advances in Radiation Chemistry. Vol I. John Widely & sons. Inc., New York.
12. Eberhard J. Schuler R. (1892). Rate Constant for Scavenging  $e_{ac}^-$  in  $N_2O$  Saturated Solution. *Journal of Physics Chemistry*. (86) pp. 2078-2084.
13. Land L., Hanrahan R., (2004). Exhaustive radiolysis of 11 mM aqueous benzene solutions: effect of added oxygen. *Radiation Physics and Chemistry* (69). 401-410.

14. Bhatia k., Schuler R. (1974) Oxidation of hydroxycyclohexadienyl radical by metal ions. *The Journal of Physics and Chemistry*. (78) pp.2335-2338
15. Klein G., Schuler R. (1978). Oxidation of benzene by radiolitically produced OH radicals. *Radiation Physics and Chemistry*. (11) 167-171.
16. Albarrán G. (2000). Electroforesis capilar en el estudio de la oxidación radiolítica del benceno en solución acuosa. *Revista de la Sociedad Química de México*. (44) pp. 194-199
17. Raghavan N., Steenken S. (1980) Electrophilic reaction of the OH radical with phenol. Determination of the distribution of isomeric dihydroxycyclohexadienyl radicals. *Journal of the American Chemical Society*. (102) pp. 3495-3499
18. Chitose N., Ueta S., Seino S., Yamamoto T. (2003). Radiolysis of aqueous phenol solutions with nanoparticles. *Chemosphere*. (50) pp. 1007-1013
19. Albarrán G., Schuler R. (2002). Micellar electrophoretic capillary chromatographic analysis of the products produced in the radiolytic oxidation of toluene and phenol. *Radiation Physics and Chemistry*. (63) pp. 661-663
20. Bentley J., Albarrán G., Schuler R. (2003). Substituent effects in the reaction of OH radicals with aromatics: Toluene. *Journal Physics and Chemistry*. (107) pp. 7770-7774
21. Cooper W., Nickelsen M., Green R., Mezyk S. (2002). The removal of naphthalene from aqueous solutions using high-energy electron beam irradiation. *Radiation Physics and Chemistry* (65) pp. 571-577.
22. Kanodia S., Madhaven V., Shuler R. (1988). Oxidation of naphthalene by radiolytically produced OH radicals. *Radiation Physics and Chemistry*. (32) pp.661-664.
23. Treviño C., Negrón A., Pedraza L.J., Albarran G. (1987). Dosimetría de la Unidad Gammabeam 651PT del Centro de Estudios Nucleares, UNAM: Gammabeam-650-200 (Inf. Técnico Q-03-87).
24. Niessen W.M.A. (1999) *Chromatographic Science Series*. Segunda edición, New York. Vol. 79. Marcel Dekker.Inc.
25. Harris, D.C. (2001) *Análisis Químico Cuantitativo*. Segunda edición, Barcelona, España, Reverté.
26. Skoog D.A, Holler F.J., Nieman T.A. (2001) *Principios de Análisis Instrumental*. Quinta edición, Mc. Graw Hill.

27. Albarrán, G. (1982). Algunas técnicas de laboratorio en Química de Radiaciones de soluciones acuosas, UNAM. (Inf. Técnico Q-06-82).
28. Manual Irradiador Gammabeam 651-PT. Instituto de Ciencias Nucleares UNAM. Requerimientos industriales tipo alberca. (Inf. Técnico-ICN-UNAM-UI-1-99)
29. Manual de referencia. Agilent serie 1100. Detectores de diodos y longitud de onda múltiple, 2000.
30. Weiss J., Allen A.O., Schwarz H.A., (1956). Use of the Fricke Ferrous Sulfate Dosimeter for Gamma-Ray doses in the range 4 to 40 kr, Vol. 14. Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, New York.

## ANEXO

DHN	Dihidroxinaftaleno
eV	Electrón – volt
Gy	Gray
HAP	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
J kg <sup>-1</sup>	Joule por kilogramo <sup>-1</sup>
keV	Kilo electrón – volt
MeV	Mega electrón – volt
MPa	Mega pascales
µm	Micrómetros
mUA	Mili unidades de absorbancia
min	Minutos
NQ	Naftoquinona
ng	Nanogramos
nm	Nanometros
r <sup>2</sup>	Coefficiente de correlación
SI	Sistema internacional de unidades
t <sub>r</sub>	Tiempo de retención