

13
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

RADIOLISIS DEL ACIDO CLOROACETICO
EN SOLUCION ACUOSA A pH BASICO.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
E S T H E R F L O R E S C R U Z

MEXICO, D. F.

1992

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 está 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.

I N D I C E

	PAGINA
INTRODUCCION	1
CAPITULO I	2
RADIOLISIS DEL AGUA Y SOLUCIONES ACUOSAS	2
1.1 Efectos quimicos de la radiación ionizante	2
1.2 Radiolisis del agua	3
1.3 Algunas propiedades del electrón hidratado, del radical hidróxilo y del átomo de hidrógeno	6
1.4 Efecto indirecto	7
1.5 Compuestos "atrapadores"	7
1.6 Cinética por competencia	7
CAPITULO II	10
ANTECEDENTES SOBRE EL ACIDO CLOROACETICO	10
2.1 Antecedentes radiolíticos del ácido cloroacético	10
2.2 Mecanismo de reacción	14
CAPITULO III	17
PARTE EXPERIMENTAL	17
3.1 Preparación de muestras	17
3.2 Fuentes radiactivas	18
3.3 Análisis	19

CAPITULO IV	27
RESULTADOS Y DISCUSION	27
4.1 Determinación de cloruros	27
4.2 Acidos policarboxílicos	30
4.3 Productos gaseosos	34
CONCLUSIONES	37
BIBLIOGRAFIA	38

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

Los estudios del ácido cloroacético en solución acuosa han servido para dar una mejor comprensión sobre la radiólisis del agua por diferentes tipos de energía ionizante. Todos estos estudios (4) se enfocan a la cuantificación de las especies primarias formadas por el agua.

Sin embargo como consecuencia de esta interacción de especies con el ácido cloroacético se originan radicales libres de este ácido. Por ello el objetivo principal de esta investigación es el de identificar y cuantificar los productos no volátiles de la radiólisis del ácido cloroacético con el electrón hidratado en medio básico. Establecer la proporción relativa de esos productos, proponiendo además su mecanismo de formación, adicionando al sistema un atrapador de átomos de hidrógeno y radicales hidróxilo.

RADIOLISIS DEL AGUA Y SOLUCIONES ACUOSAS

Para comprender el comportamiento de un sistema bajo irradiación como sería una solución diluida del ácido cloroacético, es necesario tomar en cuenta los efectos producidos por la radiación ionizante en el agua, que es el componente principal.

1.1 EFECTOS QUIMICOS DE LA RADIACION IONIZANTE.

En química de radiaciones se estudian los efectos causados por la radiación ionizante en su paso a través de la materia.

Se llama radiólisis de un compuesto a la descomposición de una sustancia inducida o causada por la radiación ionizante.

Desde que apareció el primer trabajo sobre la radiólisis del agua y de las soluciones acuosas, se han estudiado un gran número de sistemas y descubierto nuevas especies reactivas (4).

La radiación ionizante agrupa a la radiación electromagnética que comprende a los rayos X, rayos gamma, partículas alfa, beta, electrones, neutrones y fragmentos de fisión.

El principal efecto de la absorción de cualquier tipo de radiación ionizante en la materia es la ionización, excitación y disociación de moléculas. El proceso de absorción presenta tres tipos de interacción con la materia:

a) Efecto Fotoeléctrico.

El fotón incidente interacciona con el absorbedor como un paquete de energía que es completamente absorbido, ya que imparte toda su energía a un sólo electrón orbital. La energía del fotón incidente se divide en: la energía cinética necesaria para vencer la energía de unión del electrón orbital y así expulsarlo de su orbital y en la energía que adquiere el fotoelectrón expulsado. El núcleo a su vez, al perder un electrón queda cargado positivamente y forma un par iónico. El efecto fotoeléctrico es más factible que se lleve a cabo con energías del fotón incidente del orden de 0.1 Mev.

b) Efecto Compton.

Sucede con mayor probabilidad cuando el fotón incidente tiene una energía desde 0.6 hasta 5 Mev, e interacciona con un electrón orbital arrancándolo de su orbital sin gastar toda su energía en este proceso. El fotón incidente es dispersado y puede sufrir varias colisiones hasta ser finalmente absorbido por efecto fotoeléctrico. Este efecto es el más importante de la radiólisis del agua y de compuestos orgánicos.

c) Formación de Pares.

Este proceso es el menos frecuente, pues el fotón incidente debe tener un mínimo de 1.02 Mev de energía, de esta forma interacciona con el campo eléctrico del núcleo o con un electrón produciendo un par electrón-positrón. Cualquier exceso de energía cinética que le reste a este fotón incidente es transformado a energía cinética de las dos partículas creadas, el electrón produce ionización y el positrón desaparece al interaccionar con un electrón produciendo dos rayos gamma de 0.51 Mev cada uno.

1.2 RADIOLISIS DEL AGUA.

En la actualidad, la radiólisis del agua esta bien estudiada (4). El mecanismo de su descomposición y de las soluciones acuosas es complejo, por ello es necesario conocer la distribución espacial, los caminos de formación, los rendimientos y las reacciones de los intermediarios responsables de los proceso finalmente observados. La secuencia de la descomposición del agua se puede observar por tres etapas principales:

a) Etapa Física:

Tiene lugar de 10^{-16} a 10^{-14} segundos después de incidir la radiación gamma sobre las moléculas de agua, teniendo como resultado la excitación y/o ionización de éstas.

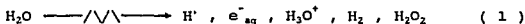
b) Etapa Fisicoquímica:

Tiene lugar de 10^{-14} hasta 10^{-12} segundos, durante esta etapa ocurre la combinación de moléculas ionizadas con una no ionizada, las moléculas excitadas se disocian cediendo energía, produciendo radicales y el electrón liberado durante la ionización se solvata.

c) Etapa Química:

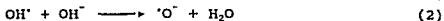
Esta etapa consiste en la combinación y recombinación de los electrones, iones y radicales formados desde 10^{-12} a 10^7 segundos.

La expresión que resume los procesos de la radiólisis del agua es la siguiente:



Que son las especies obtenidas en ausencia de soluto, efectuando la radiólisis a dosis moderadas, libres de oxígeno y a pH neutro. Las especies son diferentes dependiendo del pH del sistema:

-A pH de 11 a 14, el radical hidróxilo se encuentra en equilibrio con el ion hidróxilo para producir O^\cdot y H_2O .



-A pH ácido el electrón hidratado se convierte rápidamente en átomos de hidrógeno según la siguiente ecuación:



La radiólisis del agua puede ser expresada por una ecuación estequiométrica, en la cual el número de moléculas descompuestas es expresado en términos del número de moléculas de las especies formadas, utilizando para ello el concepto del valor G, que es número de moléculas transformadas por cada 100 eV de energía absorbida por el sistema. De esta manera la ecuación de balance de masa es:

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = G_{\text{H}^\cdot} + 2G_{\text{H}_2} + G_{\text{e}_{\text{aq}}^-} = G_{\text{OH}^\cdot} + G_{\text{H}_2\text{O}_2}$$

el rendimiento radioquímico (G) de los productos obtenidos en la radiólisis del agua con rayos gamma se encuentra en la tabla siguiente:

TABLA 1

VALOR G DE LOS PRODUCTOS RADIOLITICOS DEL AGUA

ESPECIE	pH	G
e_{aq}^-	7	2.6
H_3O^+	7	2.6
H^\cdot	7	0.6
OH^\cdot	7	2.58
H_2	7	0.45
H_2O_2	7	0.7

La tabla (2) resume las reacciones químicas más importantes de las especies primarias.

TABLA 2
ALGUNAS REACCIONES DE LOS RADICALES LIBRES
EN EL AGUA IRRADIADA*

REACCIÓN	pH	VEL. M ⁻¹ S ⁻¹
$e_{aq}^- + e_{aq}^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-$	13.3 10 - 13 11	5.5×10^9 5.0×10^9 6.0×10^9
$e_{aq}^- + H^+ \longrightarrow H_2 + OH^-$	10.5 10.9	2.5×10^{10} 3.0×10^{10}
$e_{aq}^- + OH^+ \longrightarrow OH^-$	11	3.0×10^{10}
$e_{aq}^- + O^+ \longrightarrow 2OH^-$	13	22.2×10^{10}
$e_{aq}^- + H_2O^+ \longrightarrow H + H_2O$	4 - 5	2.36×10^{10}
$e_{aq}^- + H_2O_2 \longrightarrow OH^+ + OH^-$	7 11	1.23×10^{10} 1.36×10^{10}
$e_{aq}^- + HO_2^+ \longrightarrow O^+ + OH^-$	13	3.5×10^9
$e_{aq}^- + H_2O \longrightarrow H^+ + OH^-$	8.3 - 9	16
$H^+ + H^+ \longrightarrow H_2$	2 - 3 3	1.25×10^{10} 7.75×10^9
$H^+ + OH^+ \longrightarrow H_2O$	0.4 - 3	3.2×10^{10}
$H^+ + OH^- \longrightarrow e_{aq}^-$	11.5 11 - 13	1.8×10^7 2.2×10^7
$H^+ + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + OH^-$	2	9.0×10^7
$OH^+ + OH^+ \longrightarrow H_2O_2$	0.4 - 3 7	6.0×10^9 4.0×10^9
$O^+ + O^+ \xrightarrow{H_2O} HO_2 + OH^-$	13	1.0×10^9
$OH^+ + OH^- \longrightarrow O^+ + H_2O$	-	3.6×10^8
$OH^+ + H_2O_2 \longrightarrow HO_2 + H_2O$	7 0.4 - 3	4.5×10^7 1.2×10^7
$O^+ + HO_2^+ \longrightarrow O_2^+ + OH^-$	13	7.0×10^8
$OH^+ + H_2 \longrightarrow H^+ + H_2O$	7	6.0×10^7
$O^+ + H_2 \longrightarrow H^+ + OH^-$	13	8.0×10^7
$H_2O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O$	-	14.3×10^{10}

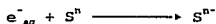
*Tomado de Draganic y Draganic, (1971) (4).

1.3 ALGUNAS PROPIEDADES DEL ELECTRON HIDRATADO, DEL RADICAL HIDROXILO Y DEL ATOMO DE HIDROGENO.

Siendo el electrón hidratado, el radical hidróxilo y el átomo de hidrógeno las especies reactivas formadas en la radiólisis del agua, su comportamiento ante el soluto va a ser determinado por sus propiedades químicas. Son estas especies las causantes directas de los cambios químicos observados en el ácido cloroacético o cualquier otro soluto.

a) Propiedades del Electrón Hidratado.

El electrón hidratado se puede visualizar como un electrón rodeado de moléculas de agua, que se comporta como un nucleófilo. Por su potencial de reducción estándar igual a -2.9 volt, reacciona rápidamente con especies que tienen un potencial de reducción estándar más positivo. De este modo sus reacciones se representan como un proceso de transferencia de carga



donde n es la carga (+) del soluto.

El electrón hidratado es un buen nucleófilo al reaccionar con compuestos orgánicos. Su reactividad se mejora cuando hay anillos aromáticos, dobles enlaces o sustituyentes atrayentes de electrones.

b) Propiedades del Radical Hidróxilo.

El radical hidróxilo es la especie oxidante en la radiólisis del agua, su potencial de reducción estándar en medio neutro es de 1.8 volt. La reacción de este radical con una molécula dada representa un proceso de transferencia de carga:



donde n es la carga del ion.

Por lo tanto el OH^\cdot es un electrófilo que se adiciona a centros de insaturación. También son importantes las reacciones de abstracción y adición.

c) Propiedades del Atomo de Hidrógeno.

El átomo de hidrógeno es el ácido conjugado del electrón hidratado y es la principal especie reductora en medio ácido, su

potencial de reducción estándar es de -2.3 volt, por lo tanto es más reactivo que el electrón hidratado.

El átomo de hidrógeno reacciona con los compuestos orgánicos por dos vías: la primera, abstrayendo átomos de hidrógeno de moléculas saturadas; la segunda, adicionando átomo de hidrógeno a centros de insaturación.

1.4 EFECTO INDIRECTO.

Se conoce como efecto indirecto a los cambios químicos observados si en una solución acuosa la absorción de energía ionizante incide primero en el agua y las especies radiolíticas formadas reaccionan con el soluto. Se hablaría de un efecto directo si la absorción de energía ionizante incide primero en el soluto, siendo este proceso más importante tanto más concentrada es la solución.

1.5 COMPUESTOS "ATRAPADORES".

El término "atrapador" se aplica a la adición intencional de un compuesto en una reacción con el objeto de que interaccione con el posible intermediario de esta. Este atrapador puede reaccionar preferentemente con los radicales libres del agua en competencia con nuestro soluto. Esto es con el objeto de determinar la constante de velocidad relativa del soluto en estudio con la especie activa.

El rendimiento de los radicales libres producidos en sistemas irradiados se determina midiendo el cambio de concentración al adicionar un atrapador durante la radiólisis. Los compuestos usados como atrapadores incluyen: radicales estables, compuestos que eliminan radicales por transferencia de electrones o compuestos que reaccionan para dar radicales libres relativamente estables en lugar de radicales activos que se presentan originalmente.

Entre los atrapadores más utilizados se encuentran por ejemplo: difenilpicrilhidrazil que es un radical libre estable; cloruro férrico, compuestos insaturados (estireno, ciclohexeno) y los alcoholes que con frecuencia se adicionan como atrapadores de átomos de hidrógeno y radicales hidróxilo.

1.6 CINÉTICA POR COMPETENCIA

Aunque hay métodos directos para determinar las constantes de velocidad para reacciones muy rápidas, éstos métodos en un principio son simples, pero después están limitados por la producción y desaparición de reactivos, muchos de ellos son más sensibles y requieren de equipo de laboratorio muy sofisticado. Uno

de los métodos usados consiste en adicionar a la solución en estudio una sustancia, la cual compete con el soluto por las especies de la radiólisis del agua.

Observando un producto de la reacción a diferentes proporciones de concentración del soluto y el atrapador, se determina la constante de velocidad relativa de los radicales libres.

Si la naturaleza del proceso es simple, la expresión matemática usada en cinética por competencia, también lo es.

Considerando la competencia de las sustancias: A como el soluto en estudio, B como el atrapador y R un radical tenemos:



donde P_A y P_B son los productos correspondientes. La probabilidad de que un radical R pueda reaccionar con la sustancia A esta dada por la siguiente expresión:

$$\text{PROBABILIDAD} = \frac{K_A [A]}{K_A [A] + K_B [B]}$$

donde K_A y K_B son las constantes de velocidad de la reacción del radical R con la sustancia A y B. Si expresamos este término como el valor del rendimiento radioquímico del producto formado G_{PA} en función de G_R , tenemos:

$$G_{PA} = G_R \frac{K_A [A]}{K_A [A] + K_B [B]}$$

Para representar los datos experimentales en forma gráfica del valor G_{PA} a diferentes proporciones de (A)/(B) de las sustancias utilizadas como atrapadores de radicales R, la expresión se reduce adecuadamente para transformarse en una ecuación del tipo

$$y = b + ax :$$

$$\frac{1}{G_{PA}} = \frac{1}{G_R} + \frac{1}{G_R} \frac{K_B (B)}{K_A (A)}$$

De aquí se observa que el rendimiento del producto ($1/G_{PA}$) es una variable que depende de la proporción de concentración de ($[B]/[A]$). La ordenada es $1/G_R$ y la pendiente es $1/G_R (K_B/K_A)$.

Conociendo G_R , G_{PA} y una de las k , la otra puede ser calculada o bien determinada del valor de la pendiente (Fig. 1.1).

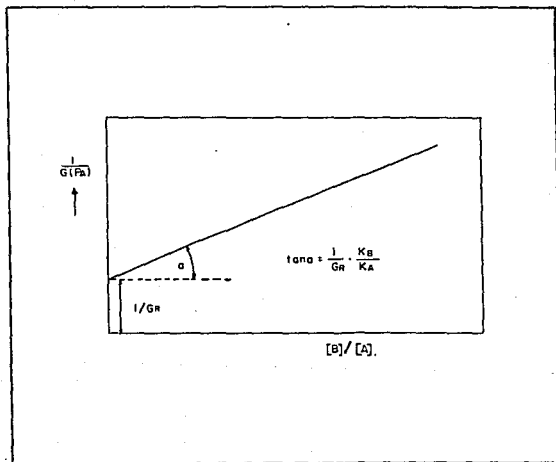


FIG. 1.1 Gráfica para determinar constantes de velocidad relativa

ANTECEDENTES DEL ACIDO CLOROACETICO.

2.1 ANTECEDENTES SOBRE LA RADIOLISIS DEL ACIDO CLOROACETICO.

Los estudios sobre el comportamiento radiolítico del ácido cloroacético se han enfocado a la dilucidación del proceso radiolítico en el agua.

Por mucho tiempo se consideró que en el modelo de la radiólisis del agua sólo existía una especie reductora: el átomo de hidrógeno. A partir de 1960, los estudios realizados utilizando el ácido cloroacético, revelaron la existencia de una segunda especie reductora en la descomposición del agua: el electrón hidratado.

Para este propósito se estudiaron diferentes sistemas con el ácido cloroacético, variando concentraciones de soluto, pH y tipos de irradiación. (2,10,12,13)

De las investigaciones realizadas sobre la radiólisis del ácido cloroacético, en solución acuosa, libres de oxígeno e irradiadas con rayos X (9), se determinó y cuantificó la producción de hidrógeno, ion cloruro, peróxido de hidrógeno, formaldehído, ácido glioxálico, trazas de monóxido de carbono y dióxido de carbono.

Las figuras 1 y 2 presentan los resultados más importantes observados. Estos indican el rendimiento de los productos en función del tiempo de irradiación en soluciones 0.1 M de ácido cloroacético a pH=1. Estos productos se formaron linealmente con la dosis recibida por el sistema (9).

La Figura 3 muestra el efecto de la concentración del ácido cloroacético con el rendimiento de los productos más abundantes en las soluciones del ácido cloroacético a pH=1.

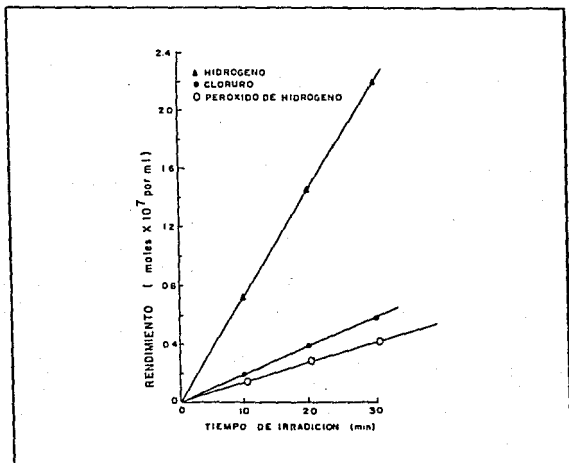


FIG. 1 Efecto de la dosis en el rendimiento de soluciones acuosas del ácido cloroacético (0.1 M, pH=1), irradiadas con rayos X (200 Kv), (9)

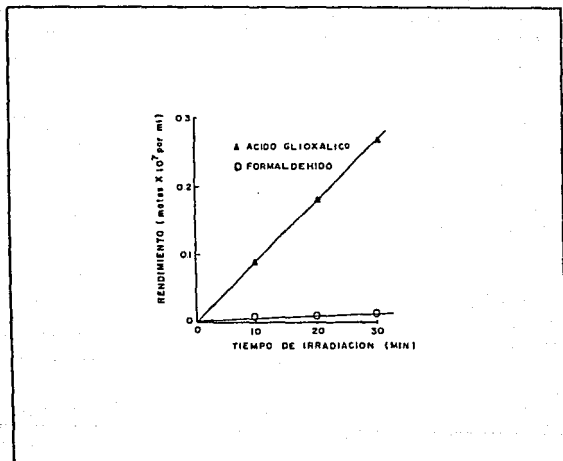


FIG. 2 Efecto de la dosis en el rendimiento de soluciones acuosas del ácido cloroacético (0.1 M, pH=1), irradiadas con rayos X (200 Kv), (9)

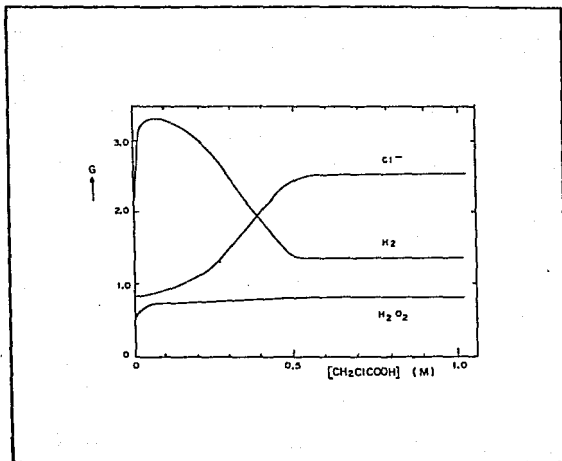


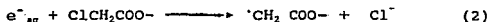
FIG. 3 Efecto de la concentración del ácido cloroacético con el rendimiento de los principales productos formados en soluciones de ácido cloroacético a pH=1. (9)

Paralelamente otra investigación de la radiólisis del ácido cloroacético en medio alcalino (12), utilizó átomos de hidrógeno generados por descargas eléctricas de hidrógeno gaseoso, el cual se bombeaba a través de la solución.

Se siguió la reacción de la descomposición del ácido cloroacético por formación del ion cloruro. Se observó un aumento de este ion a pH básico y lo atribuyeron a la interacción del átomo de hidrógeno y el ion hidróxilo que producía al electrón hidratado según la siguiente reacción:



siendo favorecida la reacción de abstracción de cloro del ácido cloroacético por el electrón hidratado:



Este cambio de rendimiento entre los productos del hidrógeno y el ion cloruro, se explicaba por la presencia de alguna de las especies reductoras.

En medio ácido prevealecía el átomo de hidrógeno, que abstraía el átomo hidrógeno del ácido cloroacético, por lo tanto aumentaba el rendimiento de hidrógeno molecular.

En un medio básico dominaba el electrón hidratado y favorecía la reacción de desclorinación, aumentando de esta manera el rendimiento del ion cloruro

2.2 MECANISMO DE REACCION

Descubierto el electrón hidratado como la segunda especie reductora, se observó su reactividad y selectividad para reaccionar con diferentes compuestos orgánicos. (6)

Para proponer el mecanismo de reacción del electrón hidratado con estos compuestos, se utilizó como técnica experimental, la determinación de las constantes de velocidad de diversos ácidos halogenados (2). En este sistema de estudio se trabajó a pH básico, con metanol para minimizar la reacción del electrón hidratado con los átomos de hidrógeno y radicales hidróxilo.

Los datos de las constantes de velocidad de los diferentes alquilhaluros indicaban que su reactividad hacía el electrón hidratado aumentaba en la serie de los halógenos según el orden:



La reactividad del electrón hidratado con el ácido halogenado depende del tamaño del halógeno, que aumenta al mismo tiempo la probabilidad de acomodar un electrón adicional.

Considerando las velocidades de reacción del electrón hidratado con la serie $X - CH_2 - COOH$ dados en la siguiente tabla 2.1

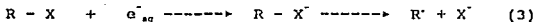
Tabla 2.1

$X-CH_2-COOH$	VELOCIDAD $M^{-1} S^{-1}$	POLARIZABILIDAD X 10^{-24} cm
$F-CH_2-COOH$	2.0×10^8	0.30
$Cl-CH_2-COOH$	1.2×10^9	2.28
$Br-CH_2-COOH$	6.2×10^9	3.34
$I-CH_2-COOH$	1.15×10^{10}	5.11

Se puede afirmar que existe una mayor velocidad de reacción si aumenta la polarización del enlace $C - X$.

Con estos resultados se concluyó que el mecanismo de reacción del electrón hidratado con los ácidos halogenados era del tipo de sustitución nucleofílica bimolecular (SN2).

Siendo el electrón hidratado el nucleófilo más simple en solución acuosa, atacando al átomo del halógeno, formando como producto primario un intermediario que se descompone en un radical y un ion halogenuro, representando este proceso la siguiente reacción:



SUSTRATO NUCLEOFILO INTERMEDIARIO PRODUCTO
 donde X = F, Cl, Br ó I.

Sin embargo, todos los estudios realizados con anterioridad no consideran la formación de productos no volátiles. Por esta razón en la investigación se estudiarán soluciones acuosas de ácido cloroacético, en medio básico. Se determinarán y cuantificarán los productos no volátiles, adicionando al sistema metanol para proponer un mecanismo de formación de los productos.

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 PREPARACION DE LAS MUESTRAS.

A - Material de Vidrio

El material de vidrio que se usa en química de radiaciones debe estar perfectamente limpio y libre de impurezas, para ello, se lavó con una mezcla sulfonítrica caliente y se enjuagó con agua tridestilada, se secó en una mufla a 400 °C durante 4 horas. (4)

B - Reactivos

Con el fin de evitar la interferencia de impurezas en la radiólisis del ácido cloroacético, se utilizó agua tridestilada.

El agua es purificada por medio de una destilación triple que consiste de las siguientes etapas:

- La primera en una solución alcalina de permanganato de potasio.
- La segunda en una solución ácida de dicromato de potasio.
- La tercera sin agregar reactivos.

Los reactivos y solventes fueron de la mayor pureza existentes en el mercado (Baker Analyzed, Merck y Sigma Chemical Company).

C - Soluciones y Celdas para Irradiar.

Se prepararon soluciones acuosas de ácido cloroacético 0.01 M a pH=11, ajustando con una solución de hidróxido de sodio 0.01 M. Las soluciones se prepararon por duplicado, debido a que una de ellas se le adiciona metanol 0.04 M como atrapador de radicales hidróxilo y átomos de hidrógeno.

Con el propósito de tener las soluciones libres de oxígeno se utilizaron dos técnicas, dependiendo de la celda de irradiación:

- a) Degasamiento al vacío, para ampolletas de vidrio.
- b) Degasamiento con argón, para jeringas de vidrio de 50 ml.

3.2 FUENTES RADIATIVAS.

Para llevar a cabo la irradiación de las soluciones se utilizaron dos fuentes de Cobalto 60 (^{60}Co) ubicadas en el Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México.

a) GAMMACELL 200

Consta de una fuente fija de ^{60}Co dentro de un contenedor de plomo y una cámara de irradiación móvil. Presentó en enero de 1990 una intensidad de dosis de 4.59 Gy/min. Se realizó la dosimetría con un Fricke modificado.

b) GAMMABEAN 651 PT

Consta de nueve fuentes móviles de ^{60}Co alojadas en un cuarto de irradiación y que esta en una alberca con agua altamente purificada la cual funciona como blindaje. La intensidad de dosis depende de la posición de las muestras dentro del cuarto de irradiación. La intensidad de dosis en estos experimentos fue de 0.276 KGy/hora.

La dosis de irradiación que recibieron las soluciones de ácido cloroacético fueron de 0.690 KGy hasta 19.32 KGy y se realizaron a temperatura ambiente.

3.3 ANALISIS.

El esquema general del análisis seguido con las muestras irradiadas se muestra en la figura 5.

DIAGRAMA DE FLUJO DEL METODO DE ANALISIS

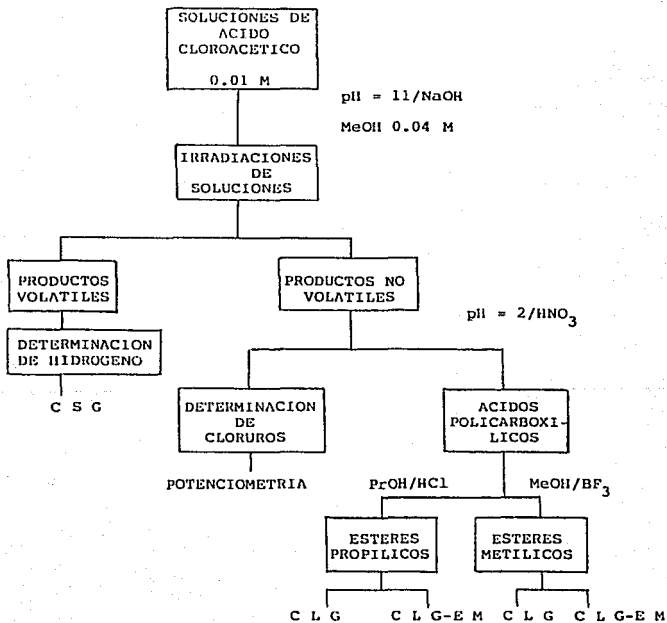


Fig.5

A. DETERMINACION DE CLORUROS.

Para cuantificar cloruros se utilizó un electrodo selectivo para el ion cloruro. (El electrodo de cloruro Modelo 94-17 B con un electrodo de referencia Modelo 90-02, ambos Marca Orion).

El electrodo funciona junto con otro de referencia, el cual esta constituido por dos cámaras:

-Una interna que contiene una solución saturada de AgCl.

-Otra externa llena con una solución de KNO₃ al 10 %.

El electrodo de medición de cloruros tiene un elemento epoxi sensible a la solución del ion cloruro, desarrollándose así un cambio de potencial que va a depender de la cantidad del ion cloruro libre en solución.

La técnica utilizada fué la de incrementos en volúmen para un nivel bajo de medición en soluciones con una alta fuerza iónica y concentración de cloruros menor a 10⁻⁴ M.

Para usar este electrodo se tiene que elaborar una curva de calibración para la medición potenciométrica de la actividad de los iones, obteniéndose una relación lineal entre el potencial y el logaritmo de la actividad del ion cloruro.

El funcionamiento del electrodo de cloruro se basa en la ecuación de Nerst:

$$E = E_0 + S \log A$$

donde: A = Cloruro en solución

E = Potencial medido

E = Potencial de referencia constante

S = Pendiente del electrodo

El potencial medido corresponde a los iones cloruros en solución, donde A es la actividad efectiva del ion cloruro libre en solución y esta se relaciona con la concentración de cloruro por la ecuación siguiente:

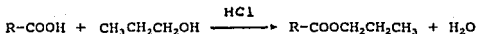
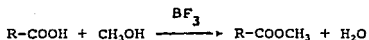
$$A = \Gamma C_f$$

donde gamma (Γ) es el coeficiente de actividad que depende de la fuerza iónica.

Para determinar la cantidad de cloruro en las soluciones irradiadas, tanto con metanol como sin él, se elaboró la curva de calibración con un sistema igual (sin irradiar), adicionándole incrementos en volúmen de una solución estándar de NaCl 0.01 M, se ajustó el pH=2, se leyó su potencial y se interpola en la curva para obtener el logaritmo de la concentración del cloruro.

B. DETERMINACION DE PRODUCTOS NO VOLATILES.

B.1 Los ácidos carboxílicos que pudieran ser producidos de la radiólisis del ácido cloroacético se identificaron y cuantificaron por cromatografía de gases. Para este análisis los ácidos fueron transformados a sus correspondientes esteres metílicos y propílicos.



Para mantener el equilibrio de la reacción hacia la derecha, se debe usar un exceso de alcohol y evitar la presencia del agua.

Para el proceso de esterificación se tomó la solución recién irradiada y se evaporó a sequedad en rotavapor a aproximadamente 30°C.

El residuo sólido se transfirió a un tubo de cultivo por dos técnicas:

- a) Mediante su disolución con aproximadamente 4 mililitros de metanol/trifluoruro de boro para la reacción de los esteres metílicos.

La mezcla de reacción se calentó durante una hora a baño maría (aproximadamente 80°C). Al terminar el tiempo de calentamiento, la mezcla se dejó enfriar.

Para extraer los esteres metílicos, se le adicionó 1 ml de agua y 4 ml de benceno, repitiendo esta operación cuatro veces. El

extracto orgánico se filtró a través de sulfato de sodio anhidro para eliminar el agua. Finalmente la cantidad de benceno se redujo con una corriente de aire seco aproximadamente a 1 ml.

- b) Mediante disolución con aproximadamente 4 ml de propanol/ácido clorhídrico para la reacción de los estere propílicos. La mezcla de reacción se realizó a las mismas condiciones que para los esteres metílicos.

Para extraer los esteres propílicos, se reduce el volúmen con una corriente de aire seco, aproximadamete a 1 ml.

- c) Análisis por Cromatografía de Gases

Al extracto orgánico se le adicionó sulfato de sodio anhidro para eliminar el agua. Obtenidos los esteres, se analizaron en un cromatógrafo de gases Varian Aerograph serie 3700, equipado con un detector de ionización de flama usando una columna de acero inoxidable de 50 cm de largo por 3.175 mm de diámetro empacada con OV 17 sobre Chromosorb G. H. P. (Malla 100/120) (Tabla 3.1.).

Tabla 3.1 Condiciones cromatográficas para los productos no volátiles.

CONDICIONES CROMATOGRÁFICAS	
TEMPERATURA DEL INVECTOR	250°C
TEMPERATURA DEL DETECTOR	250°C
TEMPERATURA DE LA COLUMNA	PROGRAMA DE 60 A 200°C CON INCREMENTOS DE 4°C/min
GAS ACARREADOR	N ₂ 30 ml/min
FLUJO DE AIRE	300 ml/min
FLUJO DE HIDROGENO	30 ml/min
VELOCIDAD DEL PAPEL	0.5 cm/min
ATENUACION	16 x 10 ⁻¹⁰

En todas las determinaciones cromatográficas se utilizó un integrador Hewlett-Packard terminal 3388A. Los esteres también se analizaron mediante la técnica acoplada de cromatografía de gases-espectrometría de masas HP 5890 acoplada a un detector de masas modelo 5970.

Para este análisis se usó una columna HP1 (goma de metil silicón) de 12m X 0.2 mm de diámetro y 0.33 (µm) de espesor de la membrana. El cromatógrafo utilizó una corriente de 70 eV, Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Condiciones cromatográficas para determinar la masa de los productos no volátiles.

CONDICIONES	CROMATOGRÁFICAS
TEMPERATURA DEL INYECTOR	250°C
TEMPERATURA DEL DETECTOR	250°C
TEMPERATURA DE LA COLUMNA	PROGRAMA 70 - 210°C CON INCREMENTOS DE 6°C/min
GAS ACARREADOR	He 2 ml/min

C. DETERMINACION DE PRODUCTOS VOLATILES.

C.1 GASES

El hidrógeno producido en la radiólisis del ácido cloroacético, se determinó utilizando un cromatógrafo de gases Aerograph serie 1400 equipado con un detector de conductividad térmica, usando una columna de gel de sílice, según la técnica de Negrón y col. (14).

Para lograr la inyección de la muestra se acopló una Bomba Toepler modificada para la extracción de hidrógeno y de esta manera transferir cuantitativamente el gas al cromatógrafo de gases por medio de una llave de cuatro pasos (Tabla 3.3).

Tabla 3.3 Condiciones cromatográficas para el H₂.

CONDICIONES	CROMATOGRAFICAS
TEMPERATURA DEL INYECTOR	240 ^o C
TEMPERATURA DEL DETECTOR	200 ^o C
TEMPERATURA DE LA COLUMNA	ISOTERMA A 40 ^o C
GAS ACARREADOR	Ar CON UN FLUJO DE 30 ml/min
CORRIENTE DEL DETECTOR	75 mA
ATENUACION	x 1

D. CURVAS DE CALIBRACION.

Cloruros y Acidos Carboxilicos

La Figura 3.1 muestra una curva de calibración del ion cloruro, utilizando una solución estándar de NaCl 0.01 M y midiendo su potencial para diferentes concentraciones de cloruro.

E. CALCULOS.

Interpolando en la curva de calibración los potenciales de las muestras irradiadas, se obtiene la concentración del ion cloruro. El balance del material del ion cloruro producido, se determinó obteniendo su valor G, construyendo gráficas de concentración del ion cloruro contra dosis de irradiación en eV/ml. Para cuantificar la proporción relativa de los productos no volátiles principales, se considera el área de los picos cromatográficos, calculando un área relativa a partir de un área total, por cada una de las dosis de irradiación

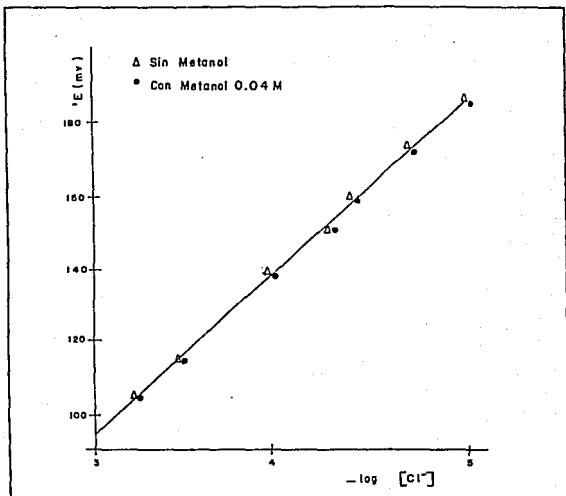


FIG. 3.1 Curva de calibración de cloruros de una solución estándar de NaCl 0.01 M, pH=2.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 DETERMINACION DE CLORUROS.

En la cuantificación del ion cloruro formado en la radiólisis del ácido cloroacético en soluciones acuosas, 0.01 M en ausencia y presencia de metanol 0.04 M a pH=11, se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla siguiente:

Tabla 4.1 Valor de G_{Cl}

ESPECIE	G	METANOL
Cl ⁻	0.3299	+
Cl ⁻	0.3545	-

Las figuras 4.1 y 4.2 representan las gráficas del rendimiento del ion cloruro con las dosis recibida en los sistemas estudiados.

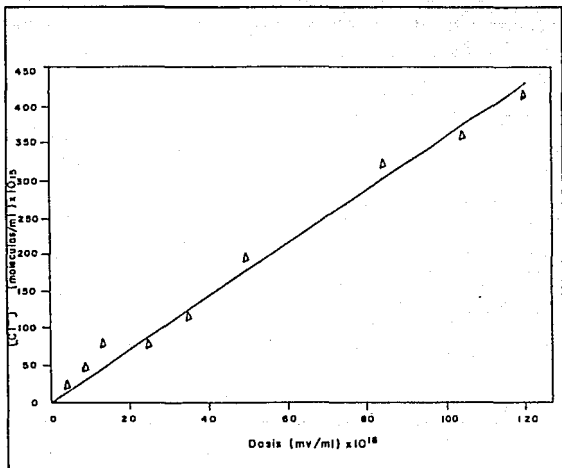


FIG. 4.1 Efecto del rendimiento del Cloruro con la dosis recibida, en soluciones acuosas de ácido cloroacético 0.01 M, pH=11.

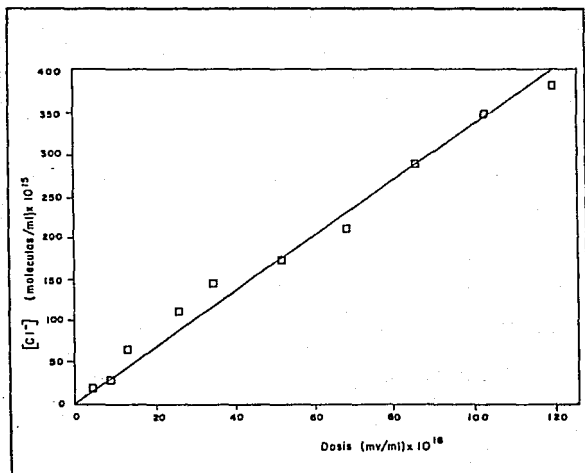


FIG. 4.2 Efecto del rendimiento del Cloruro con la dosis recibida, en soluciones acuosas de ácido cloroacético 0.01 M, pH=11 con adición de MeOH 0.04 M.

4.2 ACIDOS POLICARBOXILICOS.

Los productos no volátiles producidos por la descomposición del ácido cloroacético, identificados por cromatografía de gases y la técnica acoplada de cromatografía de gases -Espectrometría de masas- están representadas en la tabla 4.2.

TABLA 4.2 Acidos formados durante la radiólisis del Acido Cloroacético 0.01 M a pH = 11.

ACIDO	SIN MeOH 0.04 M	CON MeOH 0.04 M
SUCCINICO	+	+
CLOROSUCCINICO	+	-
DICLOROSUCCINICO	+	-
TRICARBALLILICO	+	-
CARBOXISUCCINICO	+	-

Un cromatograma típico de la forma de estos ácidos en presencia y ausencia de metanol se presentan en las figuras 4.3a y 4.3b.

El estudio cuantitativo de la variación de estos compuestos en la dosis se muestran en la figura 4.4.

Podemos observar que a la dosis de 2.5 KGy el rendimiento máximo para el ácido succínico es de 28% del total de ácidos.

El ácido clorosuccínico a esa misma dosis tiene un rendimiento máximo de 59% y el ácido diclorosuccínico en un 13% del total de ácidos.

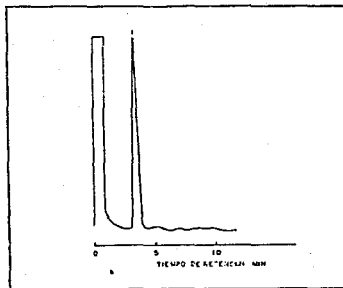


FIGURA 4.3a Cromatograma de gases del ester metílico formado al irradiar ácido cloroacético 0.01M con MeOH 0.04 M. Dosis 10 KGy.
1 - ácido succínico.

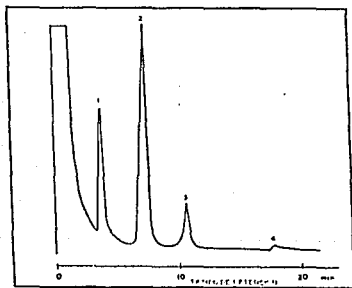


FIGURA 4.3b Cromatograma de gases de los ester metílicos formados al irradiar ácido cloroacético 0.01 M. Dosis 5 KGy.
1 - ácido succínico, 2 - ácido clorosuccínico,
3 - ácido diclorosuccínico, 4 - ácido tricarbálico

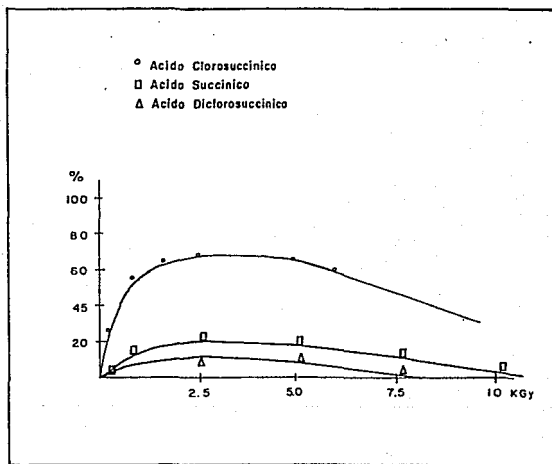


FIG. 4.4 Efecto de la dosis en el rendimiento relativo de los ácidos succínico, clorosuccínico y diclorosuccínico.

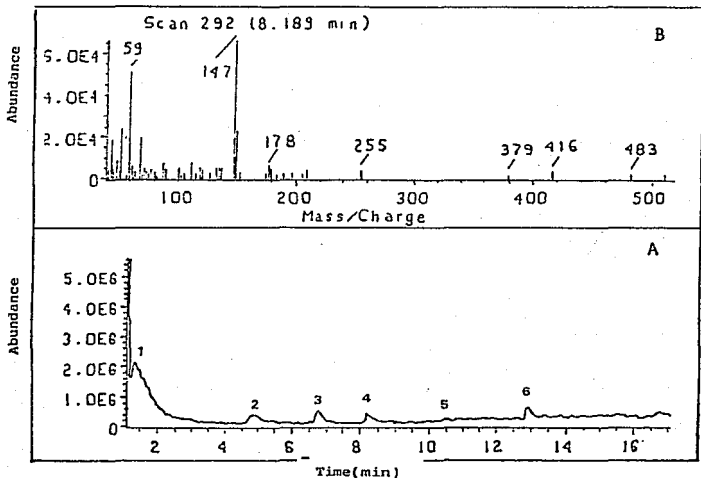


FIGURA 4.5 Espectro de masas del ácido cloroacético 0.01 M.
Dosis 0.820 KGy.

A) Espectro de masas para el ester metilico del ácido cloroacético.

- 1- benceno, 2- ácido succínico, 3- ácido clorosuccínico,
4- ácido diclorosuccínico, 5- ácido carboxisuccínico,
6- ácido tricarbálico.

B) Total de la traza de iones obtenidos a 70 eV para los esteres metilicos de los ácidos carboxílicos.

Después de esta dosis de irradiación, los rendimientos de estos ácidos carboxílicos disminuyen, debido a la descomposición que sufren y estas especies comienzan a competir con los radicales producidos en la radiólisis del agua.

Esto lo podemos asegurar porque se detectó a dosis mayores la formación de pequeñas porciones derivadas de los tres ácidos carboxílicos más abundantes que son: los ácidos carboxisuccínico, tricarbálico y diclorosuccínico que sólo se observan por Espectrometría de Masas, figura 4.5.

4.3 PRODUCTOS GASEOSOS

Entre los productos gaseosos se identificó el hidrógeno, los resultados se presentan en la Tabla 4.3.

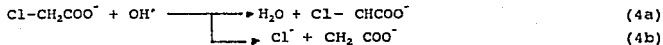
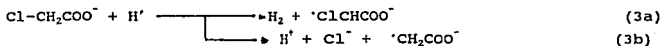
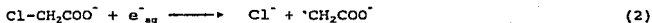
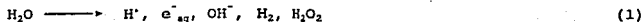
TABLA 4.3 VALOR DE G_{H_2}

COMPUESTO	G	METANOL
H_2	0.8862	+
H_2	0.7540	-

La variación de los resultados se debe a las reacciones de competencia entre el soluto y las especies; e_{aq}^- , H^+ , OH^+ . Así el rendimiento de H_2 medido debe ser una contribución dada por la G_{H_2} y parte de la G_{H_2} , en el caso del sistema con metanol, debe ser mayor la G_{H_2} medida por las reacciones 6a, 6b, 7b además de la G_H , que se verán en la sección de mecanismo de radiólisis.

4.4 MECANISMO DE RADIOLISIS

Los resultados en los dos sistemas de estudio nos permite afirmar la competencia de las especies producidas en la radiólisis del agua con el cloroacetato. De esta manera en el sistema ácido cloroacético sin adición de metanol y pH=11 tenemos las siguientes reacciones:



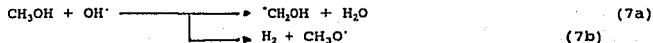
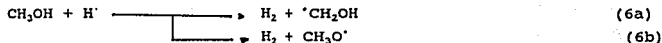
Por ser un medio altamente alcalino, se tiene además la siguiente reacción:



donde el e^-_{aq} compete eficientemente con el cloroacetato, por lo que la reacción 3a participa en menor grado.

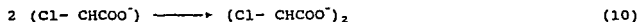
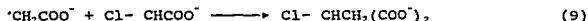
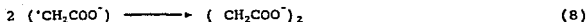
Tanto el radical H^\cdot como el OH^\cdot pueden reaccionar por dos vías (reacciones 3a, 3b y 4a y 4b), en ambos casos las reacciones 3b y 4b tienen constantes de velocidad muy bajas (3) y no contribuyen sustancialmente..

En el sistema del ácido cloroacético con la adición de metanol a $\text{pH}=11$, tenemos las siguientes reacciones:



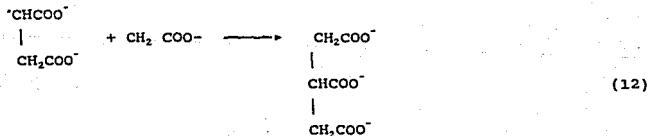
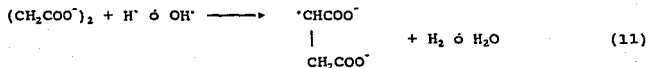
En estas reacciones el metanol compite por los radicales OH[•] y H[•], además, si la relación 'CH₂OH/CH₃O' es de 8 a 1 por ello, las reacciones 6a y 7a son las dominantes y con ello la especie que reacciona preferentemente con el ion cloroacetato es el electrón hidratado. Por lo tanto predomina la reacción 2.

Una vez formados estos radicales reaccionan entre sí. Por la abundancia de los productos se identificaron los ácidos succínico, clorosuccínico y diclorosuccínico según las siguientes reacciones:



Las reacciones 8 y 9 son las más importantes, siendo la reacción 8 la que domina en presencia de metanol, evitándose que el átomo de hidrógeno y el radical hidroxilo reaccionen con el ácido cloroacético

A dosis mayores, los dímeros empiezan a competir por los radicales libres del agua originando otros ácidos más complejos como el tricarbálico:



C O N C L U S I O N E S

Del estudio de la radiólisis del ácido cloroacético en medio básico, se tienen las siguientes conclusiones:

-Como consecuencia de la interacción de los productos radiolíticos del agua con el ácido cloroacético se producen radicales libres: $\text{CH}_2\text{COO}^\cdot$ y $\text{Cl}^\cdot\text{CHCOO}$, estas especies reaccionan preferentemente por dimerización originando los ácidos carboxílicos tales como el succínico, clorosuccínico y diclorosuccínico.

-La formación de estos productos esta en función de la dosis de irradiación, siendo máxima a 2.5 KGy.

-El rendimiento de cloruro y de hidrógeno en función de la dosis de irradiación en el intervalo estudiado, aumenta linealmente con la dosis recibida, tanto en ausencia y adición de metanol.

-En ausencia de metanol, se tienen como productos no volátiles, principalmente el ácido clorosuccínico, seguido del ácido succínico y el ácido diclorosuccínico.

-Un cambio se produce en el sistema al adicionar metanol, en donde preferentemente se forma ácido succínico, favoreciendo la reacción de desclorinación del ácido cloroacético por el electrón hidratado.

-Los ácidos carboxílicos producidos en el sistema en ausencia de metanol se deben a la competencia de las reacciones de desclorinación y deshidrogenación del ácido cloroacético por el átomo de hidrógeno, el radical hidróxilo y el electrón hidratado.

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

- 1) Anbar, M. y Hart, E. J., The Activation Energy of Hydrated Electron Reactions., J. Phys. Chem., 71, 3700, (1967).
- 2) Anbar, M., y Hart, J. E., The Reaction of Haloaliphatic Compounds with Hydrated Electron., J. Phys. Chem 69, 1, 271-274 (1965).
- 3) Buxton, G. V., Greenstock, C. L. y Helman, W. P., Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$) in Aqueous Solution., J. Phys. Chem. Ref. Data., 17, 513 (1988).
- 4) Draganic, I. G., y Draganic, Z. C., The Radiation Chemistry of Water., Academic Press, New York, (1971).
- 5) Draganic, I. G., y Draganic, Z. C., Studies on the Formation of Primary Yields of Hydrogen Peroxide and Molecular Hydrogen (GH_2O_2 and GH_2) in the γ Radiolysis of Neutral Aqueous Solutions., J. Phys. Chem, 75, 3950 (1971).
- 6) Draganic, I. G., y Draganic, Z. C., Studies on the Formation of Primary Yields of Hydroxyl Radical and Hydrated Electron in the γ Radiolysis of Water., J. Phys. Chem, 77, 765 (1973).
- 7) Hart, E. J., Gordon, S., y Fielden, E. M., Reaction of the Hydrated Electron with Water., J. Phys. Chem, 70, 150, (1966).
- 8) Hart, E. J., Gordon, S., y Tomas, J. K., Rate Constants of Hydrated Electron Reactions with Organic Compounds., J. Phys. Chem, 68, 1271, (1964).

- 9) Hayon, E. y Weiss, J., Primary Products in the Irradiation of Aqueous Solutions with X or Gamma Rays., Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva, 29, 80 (1958).
- 10) Hayon, E. y Allen, A. O., Evidence for Two Kinds of "H atoms" in the Radiation Chemistry of Water., J. Phys. Chem., 65, 2180 (1961).
- 11) Instruction Manual, Model 94-17B, Chloride Electrode and Model 96-17B Combination Chloride Electrode ORION.
- 12) Jorter, J. y Rabani, J., The Decomposition of Chloroacetic Acid in Aqueous Solutions by Atomic Hydrogen, I., Comparison with Radiation Chemical Data., J. Phys. Chem., 66, 2078 (1962).
- 13) Jorter, J. y Rabani, J., The Decomposition of Chloroacetic Acid in Aqueous Solutions by Atomic Hydrogen, II., Reaction Mechanism in Alkaline Solutions., J. Phys. Chem., 66, 2081 (1962).
- 14) Negrón Mendoza, A., Castillo Rojas, S., y Castro Galvan, E., Optimization of the Use of a Toepler Pump for the Determination of Hydrogen by Chromatography., First Buenos Aires Workshop on Analytical Chemistry., p. 125 (1990)
- 15) Scholes, G., y Simic, M., Reactivity of the Hydrogen Atoms Produced in the Radiolysis of Aqueous Systems., J. Phys. Chem., 68, 7, 1738, (1964).
- 16) Spinks, J. y R.Woods, R., An Introduction to Radiation Chemistry., John Wiley & Sons, Saskatoon, (1975).
- 17) Stockale, J. A. D., y Sangster, D. F., Relative reaction Rates of Hydrated Electrons with Krebs Cycle and Other Anions., J. Am. Chem. Soc., 88, 2907 (1966).

- 18) Vereshchinskii, I. V. y Pikaev, A., Introduction to Radiation Chemistry.
- 19) Yokohata, A., Ohmura, T. y Tsud, S., A Dechlorination Reaction in The Radiolysis of Aqueous Monochloroacetic Acid Solutions in the Presence of Nitrous Oxide., J. Phy. Chem 73, 11, 4013, (1969).