

42
209

**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS



**"EFECTO DE LA RADIACION GAMMA
SOBRE MUESTRAS DE AGUA CONTAMINADA
QUE CONTIENE DIFERENTES DISOLVENTES"**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
F I S I C O
P R E S E N T A
VICTOR MANUEL PEREZ CARRILLO

DIRECTOR DR. VICTOR MANUEL CASTAÑO MENESES



MEXICO, D.F.

**FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR**

1997

**TESIS CON
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 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
P r e s e n t e

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:
"Efecto de la Radiación Gamma sobre muestras de agua contaminada que contiene
diferentes disolventes"

realizado por VICTOR MANUEL PEREZ CARRILLO

con número de cuenta 8351435-5 , pasante de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario

DR. VICTOR MANUEL CASTAÑO MENESES

Propietario

DR. EDUARDO ANDRADE IBARRA

Propietario

M. EN C. RAUL WAYNE GOMEZ GONZALEZ

Suplente

M. EN C. GONZALO MARTINEZ BARRERA

Suplente

FIS. EPIFANIO CRUZ ZARAGOZA

Consejo Departamental de Física

DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA
Coordinador de Licenciatura

FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer de manera muy especial a mi director de tesis Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses su confianza, el apoyo incondicional y la dedicación de su tiempo en la realización de esta tesis, por compartir sus conocimientos y experiencias sin las cuales éste trabajo no se hubiera realizado.

Va mi agradecimiento al M. en C. Gonzalo Martínez Barrera, por su ayuda desinteresada, durante todo el tiempo que duró el trabajo, por su asesoría tanto en la parte teórica como experimental y con quien pude intercambiar innumerables pláticas de éste trabajo y de otras áreas científicas.

Al M. en C. Raúl Gómez González y al Fis. Manuel Quintana García, del laboratorio de Física Atómica y Molecular (FAM) de la Facultad de Ciencias por el apoyo prestado durante los estudios de espectroscopía realizados.

Al Fis. Epifanio Cruz Zaragoza por su ayuda en el manejo del irradiador Gamma del Instituto de Ciencias Nucleares (ICN), con el cual fueron irradiadas las muestras.

Al Dr. Eduardo Andrade Ibarra por su participación como sinodal de ésta tesis, por su tiempo dedicado, comentarios y sugerencias al revisar el manuscrito.

A mis colegas de trabajo, Fis. Alfonso Estrada García, Fis. Francisco García Flores y Fis. Isaac Miranda Zamora del Departamento de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (FATA) y al Fis. César Arzate Trujillo del Departamento de Física Experimental, ambos del Instituto de Física, por las facilidades prestadas del equipo de cómputo y de sus instalaciones para la realización de este trabajo.

Al P. de Ing. Abraham Barajas Ocaña, por su apoyo académico en la preparación de muestras en el Instituto de Física.

A la Sra. Guadalupe Zarza, por la ayuda prestada en cuanto a mecanografía y material de papelería, para la elaboración del trabajo.

INDICE

INTRODUCCION

CAPITULO 1

- 1.1 Desintegración radiactiva
- 1.2 Interacción de la radiación con la materia
- 1.3 Atenuación de los rayos X y γ
- 1.4 Unidades de protección radiológica
- 1.5 Detectores

CAPITULO 2

- 2.1 Propiedades físico - químicas del agua
 - 2.2 Propiedades físico - químicas del thinner
- 1) Acetona
 - 2) Alcohol isopropílico
 - 3) Alcohol metílico
 - 4) Benceno
 - 5) Butil celosolve
 - 6) Dietilén glicol
 - 7) Hexano
 - 8) Tolueno
 - 9) Xileno
 - 10) m - Xileno
 - 11) o - Xileno

CAPITULO 3

- 3.1 Espectroscopía Raman:
 - 3.1.1 Descripción fenomenológica
 - 3.1.2. Aspectos experimentales
- 3. Desarrollo experimental

CAPITULO 4

- 4.1 FT- Raman de las diferentes concentraciones Thinner - agua
- 4.2 Frecuencias de grupo y asignación de bandas
- 4.3 Resultados del análisis por FT- Raman
- 4.4 Conclusiones

APENDICE I

BIBLIOGRAFIA

INTRODUCCION

En la actualidad los grados de contaminación ambiental han avanzado tanto, que prácticamente cualquier lugar sufre daños irreparables. Los contaminantes se han dispersado de tal forma que se encuentran en lugares muy alejados del lugar donde se producen. Una de las fuentes más contaminadas es el agua, tanto superficial como subterránea, esto debido en parte a los productos que día con día son arrojados a la atmósfera por diferentes medios: basura, residuos industriales, productos de combustión, etc. Pensando en esto y analizando los métodos tradicionales para la purificación del agua, se plantea la necesidad de implementar métodos alternativos más eficaces para erradicar al máximo los contaminantes presentes en agua, tanto de consumo humano como residual.

Mediante una revisión bibliográfica, se encontró que la mayoría de los contaminantes tóxicos de aguas residuales parte de los elementos constitutivos del *Thinner* (disolventes de origen industrial).

En el presente trabajo se desarrolla una técnica alternativa para la purificación de aguas contaminadas que contienen diferentes disolventes, utilizando radiación gamma proveniente de una fuente de ^{60}Co .

La cuantificación de esta técnica se lleva a cabo utilizando **Espectroscopia Raman**.

Los objetivos que se pretenden son:

- a) La purificación del agua contaminada con diferentes disolventes mediante radiación gamma.
- b) Dosis óptima de radiación gamma para lograr la purificación del agua.
- c) Evaluación de la efectividad de la espectroscopia Raman como medio de analisis.

Para llevar a cabo los objetivos anteriores, en el primer capítulo se presenta la revisión bibliográfica referente a la física de radiaciones, que comprende una pequeña introducción histórica, seguida de las diferentes formas de desintegración radiactiva, así como de la interacción de la radiación con la materia, la atenuación de los rayos x y γ , las unidades de protección radiológica y los detectores de radiación más comunes.

En el capítulo dos se analizan las propiedades físico - químicas del agua, así como de los diferentes disolventes contenidos en el thinner, para los cuales se da su nombre genérico y formulación, usos, datos técnicos, diagnóstico y tratamiento a partir de los efectos biológicos en el hombre: toxicidad, patología, signos y síntomas, etc.

En el capítulo tres, se da una descripción fenomenológica de la espectroscopía Raman, así como los aspectos experimentales, fuentes de excitación, monocromadores, sistemas de colección de luz, sistemas de detección, preparación de muestras y la espectroscopía Raman de fases condensadas. Al final de este capítulo se plantea el desarrollo experimental, la preparación de muestras y el manejo del espectrómetro Raman.

En el capítulo cuatro, se analiza por FT - Raman las diferentes concentraciones Thinner en el agua, los fenómenos de grupo y asignación de bandas. Como punto final se plantean, a partir de los resultados obtenidos las conclusiones del trabajo de tesis.

CAPITULO I

INTRODUCCION:

El descubrimiento de la radiactividad y de los elementos radiactivos naturales a fines del siglo pasado marcaron el inicio del cambio de la idea que se tenía sobre la estructura de la materia.

En 1896 el físico Henri Becquerel descubrió la radiación emitida por los minerales de uranio, consecuentemente la emitida por el radio y otros elementos inestables, Marie Curie la llamó "radiactividad".

Hacia 1911, Rutherford realizó experimentos que lo llevaron a proponer un modelo nuclear del átomo, modelo que sentó las bases del conocimiento sobre la estructura de la materia. En los años treinta fueron descubiertos el electrón positivo, el neutrón, la radiactividad artificial y la fisión nuclear.

En la radiación debido a la fuerza nuclear el núcleo pierde energía, está energía al interactuar con materia puede ocasionar diferentes fenómenos físicos. Los núcleos pueden transformarse unos en otros, o bien pasar de un estado energético a otro, dando consecuencia a un decaimiento radiactivo o desintegración radiactiva.

No todos los núcleos de la naturaleza son radiactivos. El decaimiento nuclear solo sucede cuando hay un exceso de masa-energía en el núcleo. Los decaimientos radiactivos de los diferentes núcleos se caracterizan por: el tipo de emisión, su energía y la rapidez de decaimiento.

1.1 DESINTEGRACION RADIATIVA

a) tipos de emisiones:

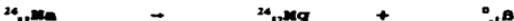
En general cada tipo de núcleo tiene su propio modo de decaimiento. A continuación se describen los más importantes.

DECAIMIENTO ALFA (α): Un grupo importante de elementos pesados puede decaer emitiendo partículas alfa, que consisten en un agregado de dos protones y dos neutrones. Estas partículas son idénticas a los núcleos de helio (${}^4\text{He}$), por lo que su carga es $+2e$ y su número de masa es 4. Cuando un núcleo emite una partícula alfa, pierde dos unidades de carga y cuatro de masa, transformándose en otro núcleo, como lo indica el siguiente ejemplo:



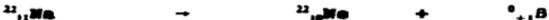
DECAIMIENTO BETA (β): Existen dos tipos de decaimiento beta, el de la partícula negativa y el de la positiva.

i) La partícula beta negativa que se emite es un electrón, con su correspondiente carga y masa, y es indistinguible de los electrones de las capas atómicas. La explicación de esta emisión es que un neutrón del núcleo se convierte en un protón y un electrón; el protón resultante permanece dentro del núcleo y el electrón escapa como partícula beta. El número de masa del núcleo resultante es el mismo que el del núcleo original, pero su número atómico se ve aumentado en uno, conservándose así la carga, como lo muestra el siguiente ejemplo:



En todo decaimiento beta, se emite también una nueva partícula, el neutrino. Esta no tiene carga ni masa y, por lo tanto, no afecta el balance de la ecuación anterior. Por esta razón, no se incluye en la ecuación. Sin embargo, se lleva parte de la energía total resultante en el proceso, quedando la partícula beta con sólo una parte de ésta.

ii) Algunos núcleos emiten partículas beta positivas (positrones), que tienen la misma masa que los electrones, y carga +e. Estos son las antipartículas de los electrones, y se crean en el núcleo cuando un protón se convierte en un neutrón. El nuevo neutrón permanece en el núcleo y el positrón (junto con otro neutrino) es emitido. En consecuencia, el núcleo pierde una carga positiva, como se observa en el siguiente ejemplo:



DECAIMIENTO GAMMA (γ). Los rayos gamma son fotones, esto es, paquetes de radiación electromagnética. No tienen masa ni carga y solamente constituyen energía emitida en forma de onda, así que, cuando un núcleo emite un rayo gamma, se mantiene como el mismo núcleo, pero en un estado de menor energía.

CAPTURA ELECTRONICA. En general cuando en el núcleo uno de sus protones se transforma en un neutrón, se disminuye el número atómico. El núcleo atrapa un electrón orbital, de carga negativa, que generalmente proviene de la capa K, dejando con esto una vacancia, que es cubierta cuando un electrón más externo pasa a ocupar la vacancia, emitiéndose de manera simultánea un fotón de rayos X, que es característico del nuevo átomo, como se muestra en el siguiente ejemplo:



Existen otros procesos de menor importancia:

Hay fuentes radiactivas que emiten neutrones, pero estos provienen de reacciones nucleares secundarias, ya que ningún núcleo emite neutrones espontáneamente, salvo en el caso poco común de la fisión nuclear.

b) Energía de emisión:

La energía de decaimiento entre dos estados dados es siempre la misma e incluso puede servir para identificar elementos.

Las radiaciones α y γ cumplen con esta regla. Las betas, sin embargo, deben compartir la energía disponible con el neutrino, por lo que tienen un espectro continuo de energías. Las radiaciones nucleares tienen normalmente energías del orden de MeV.

c) Rapidez de decaimiento:

Si el proceso es rápido, el isótopo original pronto se agota y si es lento, puede durar hasta miles de millones de años.

En una muestra con N núcleos radiactivos, la emisión de radiación por unidad de tiempo, (llamada actividad (A)) es proporcional a N .

$$A = \lambda N$$

donde λ es la constante de decaimiento, y es característica de cada elemento y cada tipo de emisión. Representa la probabilidad de que exista una emisión en un tiempo dado (fig. 1.1).

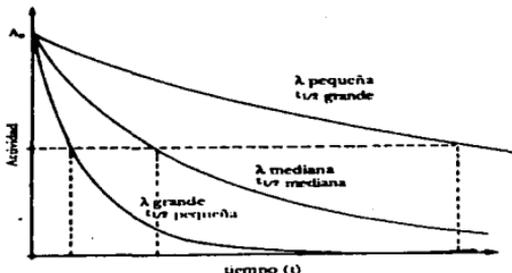


Fig. 1.1 Ley de decaimiento exponencial.

La actividad A se mide en desintegraciones por unidad de tiempo. La unidad aceptada internacionalmente es el Becquerel (Bq), que equivale a una desintegración por segundo.

También se ha usado tradicionalmente el Curie (Ci), igual a 3.7×10^{10} desintegraciones/segundo. Es claro que un Ci = 3.7×10^{10} Bq.

De acuerdo a la fig. 1.1 es:

$$A = A_0 \exp(-\lambda t)$$

Donde $A_0 = \lambda N_0$, es la actividad inicial de la muestra. La actividad disminuye con el tiempo en la misma forma que el número de núcleos. El valor de la constante de decaimiento λ determina qué tan rápidamente cae la curva.

Para representar la duración de las fuentes radiactivas se define el concepto de vida media, y se representa como $t_{1/2}$. Al transcurrir una vida media, la actividad se reduce a la mitad, al transcurrir dos vidas medias, se reduce a la cuarta parte, al transcurrir tres vidas medias, la actividad se reduce a una fracción $1/2^3$ del valor original, como se muestra en la fig. 1.2.

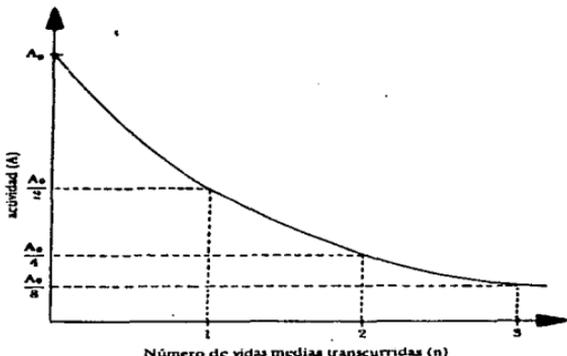


Fig. 1.2 Actividad vs vida media.

Si λ es grande, la vida media es corta, y viceversa. Existe una relación inversa entre la constante de decaimiento y la vida media, a saber:

$$t_{1/2} = 0.693 / \lambda$$

Las vidas medias de los isótopos pueden ser desde fracciones de segundo hasta miles de millones de años.

1.2 INTERACCION DE LA RADIACION CON LA MATERIA

La presencia de la radiación en general no es evidente si no se cuenta con detectores especiales, cuya función es hacernos notar los efectos que la radiación les induce. Si se hace incidir en un material alguna de las radiaciones antes descritas, los efectos más comunes son la ionización y la excitación atómica del material; menos numerosos son los cambios estructurales o químicos.

Las partículas cargadas que inciden en un material depositan energía en el medio; su penetración está en función de la energía que porten, así como de la densidad del material con el cual interactúan. En la tabla 1.1 se observa la transferencia lineal de energía (LET) por centímetro recorrido en agua, para diferentes partículas cargadas.

Partícula	Masa ^a	Carga	Energía (MeV)	Velocidad (cm/s)	LET (MeV/cm)	Alcance (micras)
Electrón	1	-1	0.01	0.59×10^{10}	23.20	2.5
			0.1	1.64×10^{10}	4.20	140
			1.0	2.82×10^{10}	1.87	4300
			10.0	3.00×10^{10}	2.00	48800
			100.0	3.00×10^{10}	2.20	325000
Protón	1835	+1	1.0	1.4×10^9	268.0	23
			10.0	4.4×10^9	47.0	1180
			100.0	1.3×10^{10}	7.4	75700
Alfa	7340	+2	1.0	0.7×10^9	1410.0	7.2
			5.3	1.6×10^9	474.0	47

^a La masa es relativa a la masa del electrón.

Tabla 1.1 Transferencia lineal de energía en agua.

La forma detallada en que se produce ionización es diferente para cada tipo de radiación y su energía, que generalmente depende del número atómico. Se han considerado cuatro grupos según su interacción con la materia:

a) Las partículas pesadas cargadas positivamente, que incluyen partículas alfa, protones e iones pesados energéticos. Son de corto alcance, trayectoria rectilínea, sufren frenamiento gradual y provocan ionización.

b) Las partículas ligeras cargadas, como electrones, betas y positrones. Son de alcance mediano, trayectoria quebrada y se frenan gradualmente provocando ionización.

c) Las radiaciones electromagnéticas, incluyendo rayos X y gammas. Tienen gran alcance, desaparece el fotón en cada evento y provocan ionización mediante los electrones secundarios.

d) Los neutrones. Son de gran alcance, trayectoria quebrada, frenamiento en pasos bruscos y provocan ionización mediante los iones secundarios.

DESCRIPCION: a) Las partículas α , al igual que otros iones pesados, tienen carga positiva y masa grande. Al penetrar la materia atraen a su paso eléctricamente a los electrones cercanos, produciendo ionización de estos átomos. Pierden una pequeña fracción de energía y velocidad en cada ionización producida para finalmente detenerse.

Su trayectoria es esencialmente recta, sólo muy ocasionalmente chocan con un núcleo que hace perder su energía cinética rápidamente. El alcance es mayor mientras mayor es la energía de la partícula; en sólidos es típicamente de unas micras. Para estimar el alcance de partículas α en aire se utiliza:

$$R (\text{aire}) = 0.318 E^{3/2}$$

Donde el alcance (R) está dado en centímetros y la energía E en MeV. El alcance en sólidos se obtiene a partir de el alcance en aire conforme a:

$$R (\text{sólido}) = 3.2 \times 10^{-4} R (\text{aire}) (A/\rho)^{1/2}$$

Donde A es el número de masa del sólido y ρ su densidad en g/cm³. Resulta del orden de una diezmilésima del alcance en aire.

b) Los electrones energéticos al igual que las betas negativas, tienen carga eléctrica, y su masa es la misma que la de los electrones atómicos que se encuentran a su paso. De hecho son indistinguibles de los electrones del material. Así como las partículas α , van avanzando y perdiendo energía al ionizar y excitar los átomos del material, hasta frenarse totalmente, pero con la diferencia de que sus trayectorias no son líneas rectas y por lo tanto, su alcance no está tan bien definido como en el caso de las alfas. Esto se debe a que al chocar partículas de la misma masa puede haber desviaciones importantes de la dirección inicial del proyectil.

El alcance de electrones de MeV de energía en sólidos, es típicamente de unos milímetros, y en el aire es de unas decenas de centímetros. Cuando han perdido toda su energía se detienen, constituyendo entonces una carga eléctrica extra colocada dentro del material, confundándose con los demás electrones. Como las betas provenientes de una fuente radiactiva no son monoenergéticas (por la energía que se lleva el neutrino), su alcance es variado.

Cuando un electrón energético se acerca a un núcleo, es desviado bruscamente por la gran carga eléctrica del núcleo. Esto provoca la emisión de un fotón de rayos X, la cual se denomina **radiación de frenamiento o bremsstrahlung**, y es un mecanismo considerable de pérdida de energía de los electrones. El desvío es más importante entre mayor sea la energía de los electrones y entre mayor sea el número atómico Z del material frenador.

Los positrones siguen esencialmente el mismo proceso de frenado que los electrones negativos, salvo al final de su trayectoria, siendo antimateria, no pueden existir por mucho tiempo y en virtud de tener carga positiva, se asocian temporalmente a un electrón del material, formando un "átomo" llamado positronio, donde el electrón y el positrón giran uno alrededor del otro. El positronio tiene una vida media del orden de 10^{-10} segundos al cabo del cual se emite radiación electromagnética (rayos gamma).

Las masas del electrón y del positrón son de 0.51 MeV cada uno, así que hay 1.02 MeV disponibles al aniquilarse. Normalmente se emiten dos rayos γ , cada uno de 0.51 MeV; llamada radiación de aniquilación.

c) Los rayos γ provienen de transiciones de núcleos atómicos entre dos estados energéticos, mientras que los rayos X resultan de transiciones entre dos estructuras electrónicas de un mismo átomo. Como ambas son radiaciones electromagnéticas totalmente idénticas, desde cualquier punto de vista, lo que se diga en lo sucesivo para los rayos gamma es válido también para los rayos X.

Un haz de radiación gamma está constituido por fotones que viajan a la velocidad de la luz, cada uno con una energía dada por la relación de Plank.

$$E_{\gamma} = h\nu = hc/\lambda,$$

en donde h es la constante de Plank, c es la velocidad de la luz, ν y λ la frecuencia y la longitud de onda, respectivamente, de la radiación.

La interacción de los rayos gamma con la materia es más compleja que la de los rayos alfa y beta; en general, la interacción directa da lugar a la liberación de electrones secundarios. Esta primera interacción directa (fig. 1.3) puede efectuarse por cualquiera de los tres procesos siguientes: i) efecto fotoeléctrico; ii) efecto Compton; y iii) creación de pares.

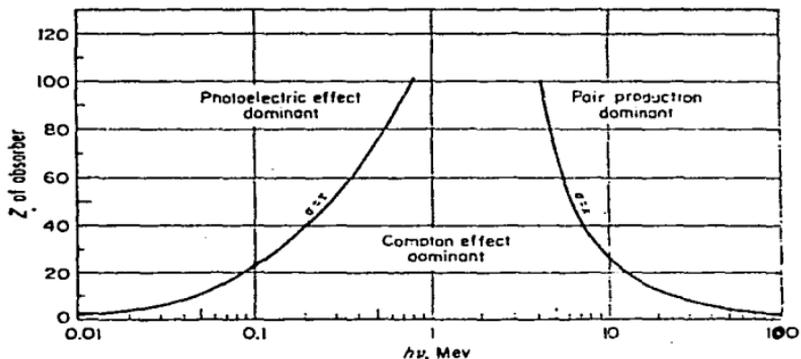


Fig. 1.3 Tipos de interacción de rayos gamma con la materia.

1) En el efecto fotoeléctrico, el rayo gamma es completamente absorbido y toda su energía es comunicada a un electrón, el cual escapa del átomo al que estaba ligado, con una energía cinética, igual a la diferencia entre la del rayo gamma y su energía de ligadura del átomo. El efecto fotoeléctrico, no es posible por interacción de un rayo gamma con un electrón libre, ya que debe intervenir otra partícula, para que se conserve la cantidad de movimiento.

El proceso de conversión fotoeléctrica es más probable cuando más fuertemente esté ligado el electrón. La probabilidad de que tenga lugar el efecto fotoeléctrico es notablemente mayor a energías bajas. Para gammas con energía menor de 100 KeV, varía como $1/E^3$; para energías entre 100 y 500 KeV como $1/E^2$, y sobre los 500 KeV $1/E$.

Por otra parte, cuando la energía E , se hace igual a la de ligadura de alguna de las capas electrónicas de los átomos de la sustancia atravesada, aumenta notablemente la probabilidad de absorción del fotón. Cuando tiene lugar la interacción fotoeléctrica de un rayo gamma con un electrón de la capa K de un átomo, inmediatamente tiene lugar la emisión de un rayo X, como consecuencia de la ocupación del hueco resultante en dicha capa por otro electrón de una capa más periférica.

Si la interacción por efecto fotoeléctrico con un electrón de la capa L tuviese lugar, habría la emisión de un rayo X de energía correspondiente a la de dicha capa, así como de un electrón con energía cinética igual a la diferencia entre las energías de ligadura de las capas K y L. Siguiendo así el proceso, puede resultar liberada una familia de fotoelectrones de energías progresivamente decrecientes, la suma de las cuales será igual a la energía del rayo gamma incidente.

ii) En el efecto Compton, el fotón gamma incidente solo cede parte de su energía al electrón libre con el que choca, convirtiéndose en otro fotón gamma de menor energía y, por tanto de menor frecuencia, desviado además de su trayectoria inicial.

Así mismo la suma de las energías del fotón dispersado y del electrón liberado equivale a la energía del fotón incidente.

iii) En la creación de pares, el fotón gamma desaparece totalmente y es su lugar aparecen un electrón y un positrón; se trata de una transformación de energía en materia. Como la suma de las masas en reposo de electrón y positrón equivalen a una energía de 1.02 MeV, esta es la mínima energía de radiación gamma requerida para la creación de pares.

El núcleo, prácticamente no absorbe energía en el proceso, con lo cual el rayo gamma de 1.02 MeV es comunicado en forma de energía cinética al electrón y al positrón. El electrón y el positrón resultantes pierden rápidamente su energía cinética por la interacción con las partículas circundantes. Por otra parte, los positrones son partículas inestables en presencia de materia e interaccionan rápidamente con un electrón para aniquilarse mutuamente, con ello dan lugar a la creación de un par de rayos gamma, cada uno con una energía de 0.51 MeV, que parten en direcciones opuestas para cumplir con el principio de conservación de movimiento. Debe indicarse que uno o ambos rayos gamma pueden sufrir un proceso de conversión fotoeléctrico o de dispersión Compton.

iv) Los neutrones tienen masa casi igual a la del protón, pero no tienen carga eléctrica, sin embargo, se ven afectados por la fuerza nuclear. El único efecto que pueden producir es chocar directamente con los núcleos; como esto es poco probable, los neutrones pueden recorrer distancias de algunos centímetros sin sufrir ninguna colisión.

Cuando llegan a incidir directamente sobre un núcleo, puede suceder o la dispersión elástica, o reacción nuclear; (que incluye dispersión inelástica, captura radiactiva y fisión nuclear).

La dispersión elástica que produce el mayor efecto en el hombre es la siguiente:



En esta dispersión el neutrón puede transferir la totalidad de su energía al protón (${}^1\text{H}$). En las reacciones nucleares el neutrón es absorbido por el núcleo, emitiéndose después otras radiaciones. Si sucede la llamada dispersión inelástica, el núcleo residual queda en estado excitado, y el neutrón emitido pierde una parte considerable de su energía.

Cuando se trata de captura radiactiva, la emisión es un rayo γ , desapareciendo el neutrón. En los elementos pesados como el uranio, los neutrones pueden inducir la fisión nuclear, con la cual se emiten dos fragmentos pesados de fisión y varios nuevos neutrones.

Los neutrones pueden inducir otros tipos de reacción nuclear, emitiéndose, por ejemplo, protones, partículas alfa, deuterones y combinaciones de éstos. La reacción nuclear inducida por neutrones que mayor daño produce en el hombre, sucede principalmente a bajas energías del neutrón:



En la mayoría de las reacciones productoras de neutrones, éstos son emitidos con energías del orden de varios MeV, denominándose rápidos. Al incidir en cualquier material, los **neutrones rápidos** sufren preferentemente dispersiones elásticas con los núcleos. Van rebotando de núcleo en núcleo, perdiendo cada vez una fracción de su energía inicial, hasta que después de muchos choques su velocidad promedio es comparable con las velocidades térmicas de las moléculas (**neutrones térmicos**), con energías del orden de 1/40 de eV. Los neutrones térmicos sufren más reacciones nucleares que los rápidos.

1.3 ATENUACION DE LOS RAYOS X Y GAMMA

Al enviar un haz delgado de intensidad I_0 (número de fotones) de rayos X o γ monoenergéticos sobre un material de espesor x , éste es atenuado llegando al detector sólo la cantidad I , menor que I_0 (fig. 1.4).

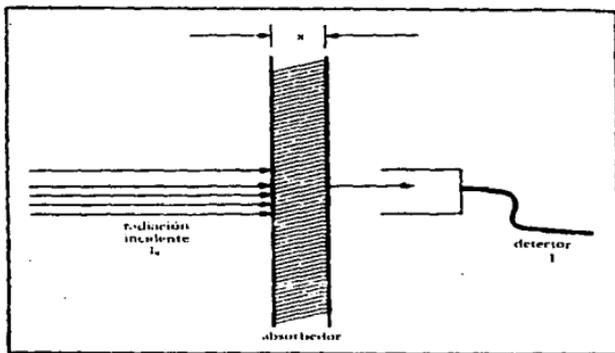


Fig. 1.4 Atenuación de un haz. El número de radiaciones depende del espesor x del absorbente.

Si al absorbente se le agrega una capa delgada de espesor dx , entonces la intensidad medida en el detector se ve disminuida por una cantidad dI . Esta disminución es proporcional al coeficiente lineal de atenuación μ , a la intensidad misma, y al espesor dx :

$$dI = -\mu I dx$$

de donde

$$I = I_0 \exp -(\mu x)$$

Como la atenuación se puede deber a una combinación de los tres efectos (fotoeléctrico, Compton y la producción de pares), el coeficiente lineal de atenuación puede representarse como una suma de tres coeficientes lineales, quedando:

$$I = I_0 \exp -(\mu_{ef} + \mu_{ec} + \mu_{pp}) x = I_0 \exp -(\mu_{ef} x) \exp -(\mu_{ec} x) \exp -(\mu_{pp} x)$$

En ciertos casos puede haber atenuación debida a diversos materiales, por ejemplo aire y agua. En estos casos se numeran los materiales, es decir:

$$I = I_0 \exp -(\mu_1 x_1) \exp -(\mu_2 x_2)$$

Donde μ_1 y μ_2 son los coeficientes lineales de atenuación y x_1 y x_2 los espesores de los materiales 1 y 2 respectivamente.

En analogía con la vida media, se puede definir la capa hemirreductora $X_{1/2}$ como el grueso del absorbedor que reduce la intensidad inicial a la mitad. Dos capas hemirreductoras la reducen a una cuarta parte, y así sucesivamente, n capas hemirreductoras la reducen por un factor de $1/2^n$. La capa hemirreductora está relacionada con el coeficiente lineal de atenuación según la ecuación:

$$X_{1/2} = 0.693 / \mu$$

También se define la capa decimorreductora $X_{1/10}$, como el espesor que reduce la intensidad a una décima parte. Dos de estas reducen a un centésimo y n capas decimorreductoras la reducen en un factor de $1/10^n$. La capa decimorreductora se relaciona con μ según la ecuación:

$$X_{1/10} = 2.303 / \mu$$

Una cantidad que se usa normalmente es el coeficiente másico de atenuación μ_m , que se obtiene al dividir el coeficiente lineal entre la densidad ρ de la sustancia atravesada.

$$\mu_m = \mu / \rho$$

Cuyas unidades son cm^2 / g , y su valor correspondiente a varias energías para agua, aluminio, hierro y plomo viene dado en la tabla 1.2, siendo este coeficiente independiente del estado en que se encuentra la sustancia atravesada (sólido, líquido o gaseoso).

Energía (Mev)	Agua	Aluminio	Hierro	Plomo
0.5	0.099	0.085	0.087	0.15
1.0	0.067	0.059	0.056	0.068
1.5	0.057	0.052	0.051	0.050
2.0	0.048	0.044	0.042	0.05
3.0	0.038	0.033	0.038	0.041
4.0	0.033	0.030	0.034	0.042
5.0	0.030	0.027	0.030	0.042

Tabla 1.2 Coeficiente de absorción másica en cm^2/g para gammas de distintas energías en agua, aluminio, hierro y plomo.

Así que, si existe una fuente radiactiva de ^{60}Co emitiendo gammas de energías entre (1.17 y 1.33) Mev, de la tabla 1.2 se deduce que basta un espesor aproximado de 1.5 cm. de plomo o 12 cm. de agua, para reducir a la mitad la intensidad de la radiación gamma incidente.

Si se emplea el coeficiente másico de atenuación, la ley de atenuación queda como:

$$I = I_0 \exp -\mu_m \lambda x$$

Los coeficientes lineal y másico de atenuación difieren de un material a otro, según sean buenos o malos absorbedores de rayos X y γ . También sus valores dependen de la energía de la radiación.

La figura 1.5 muestra un ejemplo de la variación del coeficiente másico de atenuación para un absorbedor, el agua, según la energía. En la figura se puede observar la contribución relativa que ofrecen cada uno de los tres efectos a la atenuación. La absorción de energía por el material está relacionada con la atenuación.

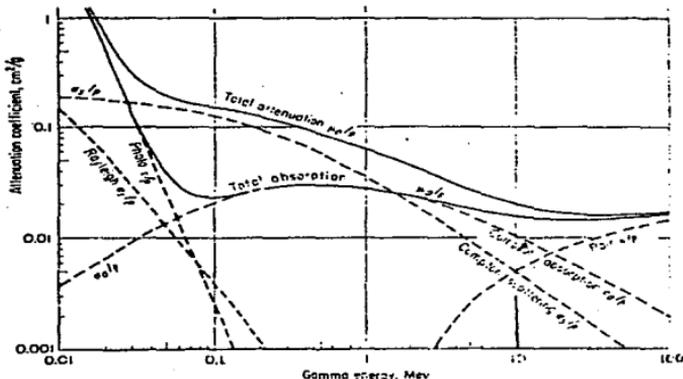


Fig. 1.5 Coeficiente másico de atenuación de rayos X y gamma en agua de acuerdo con la energía del fotón.

La atenuación en un experimento como el de la figura 1.4 implica absorción de energía si se trata de efecto fotoeléctrico; los otros dos efectos, implican absorción de sólo una parte de la energía de los fotones. Se define entonces un coeficiente de absorción μ_a , que siempre es menor o igual al de atenuación.

1.4 UNIDADES DE PROTECCION RADIOLOGICA

Los efectos dañinos de la radiación ionizante en un organismo vivo se cuantifican de la energía absorbida por tejidos que producen descomposición química de las moléculas presentes.

La Comisión Internacional de Unidades de Radiación (CIUR) se ha abocado a la tarea de definir un sistema de unidades aceptado internamente. Estas unidades en el sistema internacional (S.I.) incluyen el Becquerel, el Gray y el Sievert, y su definición se basa en el sistema MKS. vienen a substituir al Curie, al rad y el rem. que son las unidades tradicionales.

EXPOSICION: Es una medida de la ionización producida por una radiación; su unidad es el Roentgen. Un Roentgen (R) es la exposición (X o γ) recibida por un kilogramo de aire en condiciones estándar de presión y temperatura (CSPT) si se produce un número de pares de iones equivalente a 2.58×10^4 Coulombs. Como la carga de un ión es 1.602×10^{-19} Coulombs, esto equivale a que se produzcan 1.61×10^{15} pares de iones/kilogramo de aire.

Esta definición es totalmente equivalente a la antigua, en que se tomaba 0.001293 gramos (1 cm^3) de aire en vez de un kilogramo, y una unidad electrostática de carga en vez de un Coulomb.

DOSIS ABSORBIDA: En vista de que el Roentgen deposita diferentes cantidades de energía según el material que recibe la exposición, resulta más cómodo definir la dosis absorbida (D), como la energía depositada por unidad de masa. En el S.I. la unidad es el Gray (Gy), definido como:

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg.}$$

La unidad antigua de dosis absorbida es el rad, definido como:

$$1 \text{ rad} = 0.01 \text{ J/kg.}$$

Como se puede ver: $1 \text{ rad} = 0.01 \text{ Gy} = 1 \text{ cGy.}$

DOSIS EQUIVALENTE: Aunque todas las radiaciones ionizantes son capaces de producir efectos similares. Una cierta dosis absorbida puede producir efectos de magnitudes distintas, según el tipo de radiación de que se trate. Esta diferencia de comportamiento ha llevado a definir una cantidad llamada factor de calidad (Q). El factor de calidad es una medida de los efectos biológicos producidos por las distintas radiaciones, comparados con los producidos por los rayos X y γ .

TIPO DE RADIACION	Q
RAYOS X , γ	1
ELECTRONES	1
NEUTRONES TERMICOS	2.3
NEUTRONES RAPIDOS	10
PROTONES	10
PARTICULAS α	20

Así, por ejemplo, un Gray de partículas alfa produce efectos biológicos 20 veces más severos que un Gray de rayos X. El factor de calidad Q depende de la densidad de ionización de las diferentes radiaciones. La dosis equivalente se define tomando en cuenta el factor de calidad, en el S.I. es el Sievert (Sv), definido como:

$$1 \text{ Sv} = 1 \text{ Gy} \times Q$$

La unidad antigua es el rem = 1 rad \times Q.
 Nótese que 1 rem = 0.01 Sv = 1 cSv.

TASA O RAZON DE DOSIS: Las unidades de dosis absorbida y dosis equivalente expresan la cantidad total de radiación recibida (dD/dt) en una exposición dada.

$$D = (dD / dt) t$$

Donde D = dosis recibida, t = tiempo de exposición, y (dD/dt) = tasa o razón de dosis que es muy importante ya que con esta se pueden controlar los riesgos de radiación.

1.5 DETECTORES

Puesto que la radiación ionizante en general no es perceptible por los sentidos, es necesario valerse de instrumentos apropiados para detectar su presencia. Se han desarrollado muchos tipos de detectores de radiación, cada clase de detector es sensible a cierto tipo de radiación y a cierto intervalo de energía.

Los métodos de detección más utilizados se basan en el uso de:

- a) Placas fotográficas
- b) Detectores por ionización de gases (Geiger Muller, cámara de ionización y proporcional)
- c) Centelladores
- d) Detectores semiconductores
- e) Detectores de neutrones, termoluminiscentes, etc.

El diseño de los detectores está basado en el conocimiento de la interacción de las radiaciones con la materia.

CAPITULO 2

2.1 PROPIEDADES FISICO - QUIMICAS DEL AGUA

Cuando se habla de disoluciones, se hace en términos de disolvente y soluto. La sustancia presente en mayor cantidad, recibe el nombre de disolvente, en tanto que la otra u otras presentes en menor cantidad, se les llama soluto.

Una solución es una mezcla homogénea de especies químicas, dispersas a escala molecular, la cual puede ser gaseosa, sólida o líquida. En términos del modelo de sólido - líquido, las sustancias en las cuales las fuerzas intermoleculares o iónicas son semejantes, tienen más probabilidad de mezclarse. Mientras mas homogéneas sean las partículas, mas probabilidades tendrán de intercambiar posiciones. La partícula de soluto debe encontrar un sitio de acomodo en el disolvente, o bien ser rechazada.

El agua se compone de moléculas polares ligadas por enlaces de hidrógeno, así como el amoniaco, el alcohol etílico y el fluoruro de hidrógeno, los cuales son totalmente miscibles en agua. Por el contrario, el monóxido de carbono y el octano, con moléculas no polares que no participan en el enlace de hidrógeno, no son miscibles. Sólo el agua y otros disolventes muy polares son capaces de disolver apreciablemente compuestos iónicos. Por definición una molécula polar tiene un extremo positivo y otro negativo; por lo que existe atracción electrostática: entre un ión positivo (o negativo) y el extremo negativo (o positivo) de una molécula de disolvente, llamadas enlaces ión - dipolo.

Cada enlace ión - dipolo es relativamente débil, pero en conjunto aportan suficiente energía para vencer las fuerzas interiónicas en el cristal. En la solución, cada ión está rodeado por muchas moléculas de disolvente, por lo que dice que esta solvatado; si el disolvente es agua se dice que el ión esta hidratado.

Para que un disolvente pueda disolver compuestos iónicos, debe tener una constante dieléctrica elevada, que hace disminuir la atracción entre iones de carga opuesta, toda vez que se encuentran solvatados. En parte el agua debe sus relevantes propiedades como disolvente de sustancias iónicas a su elevada constante dieléctrica. Sin embargo, hay líquidos con altas constantes dieléctricas y momentos dipolares considerables pero muy pobres como disolventes de compuestos iónicos. Lo que se requiere es poder de solvatación, que se determina, entre otros observando la estructura del disolvente.

El poder de solvatación del agua es debido a su grupo -OH: éste solvata fuertemente a los cationes mediante los pares de electrones no compartidos del oxígeno, y a los aniones, por medio de los puentes de hidrógeno.

Los disolventes como el agua y el metanol se denominan disolventes **próticos**: contienen hidrógeno unido a oxígeno o nitrógeno, de modo que son apreciablemente ácidos. Tales disolventes solvatan los cationes, mediante pares no compartidos y los aniones por medio de puentes de hidrógeno. Recientemente se ha observado el desarrollo y uso extenso de disolventes **apróticos**: disolventes altamente polares de constante dieléctrica moderadamente elevada, que no contienen hidrógenos ácidos, con momentos dipolares varias veces mayores que el agua; estos disuelven compuestos iónicos (principalmente mediante la solvatación de cationes), teniendo una acción que difiere de la de los disolventes próticos: son incapaces de formar puentes de hidrógeno con los aniones.

El agua disuelve muy bien sustancias iónicas, pero es un mal disolvente para la mayoría de las sustancias orgánicas, dificultad que puede ser vencida, agregando un segundo disolvente como el metanol. El -OH hidrófilo del metanol lo hace miscible en agua. Y por medio de su CH_2 -lipófilo, permite la disolución de compuestos orgánicos. De hecho, se usa a menudo metanol o bien etanol sólo para disolver sustancias tanto iónicas como no iónicas. No obstante lo anterior el agua y los alcoholes son disolventes próticos; solvatan aniones fuertemente mediante puentes de hidrógeno. Dentro de los disolventes próticos se incluyen los componentes del thinner.

2.2 PROPIEDADES FISICO - QUIMICAS DEL THINNER

El thinner es una mezcla balanceada de varias sustancias volátiles y es considerado como un disolvente. La formulación del thinner, incluye:

1)	ACETONA.	7)	HEXANO.
2)	ALCOHOL ISOPROPILICO.	8)	TOLUENO.
3)	ALCOHOL METILICO.	9)	XILENO.
4)	BENCENO.	10)	m-XILENO.
5)	BUTIL CELOSOLVE.	11)	o-XILENO.
6)	DIETILEN GLICOL.		

Los agentes químicos mencionados se conocen también como disolventes industriales orgánicos, que pertenecen a un grupo numeroso y heterogéneo de sustancias altamente volátiles con propiedades para disolver o dispersar productos de naturaleza orgánica natural o sintética insolubles en agua.

A continuación se presentan las propiedades fisicoquímicas de estos disolventes, a saber:

1) **ACETONA**

SINONIMOS: Dimetilcetona, beta-cetopropano, 2-propanona, éter piroacético.

FORMULA: CH₃COCH₃.

CARACTERISTICAS: Hidroscópica, olorosa, olor agradable, sabor a menta, muy volátil, altamente inflamable.

USOS: Solvente para acetileno, mezclas de adhesivos, pieles y perfumes artificiales, alcanfor, resinas, limpiadores, tintes, desinfectantes, explosivos, se usa como medio de extracción, pinturas y barnices, medicinas, combustibles, ceras, esmaltes, en la industria de los plásticos.

DATOS TECNICOS:

PESO MOLECULAR: 59.1

PUNTO DE FUSION: -94.6°C

PUNTOS DE EBULLICION: (55.8 a 56.6)°C a 760 mmHg

INDICE DE REFRACCION: 1.3591

TENSION SUPERFICIAL: en dinas/cm
26.2 a 0.0 °C
23.3 a 16.8 °C
23.7 a 20 °C
18.6 a 60 °C

VISCOSIDAD: centipoises (cp)
0.331 cp a 20°C
0.316 cp a 25°C

INTERVALO DE INFLAMABILIDAD: (% de volumen en el aire)
2.15 a 3.0 límite inferior
11.00 a 13.0 límite superior

PUNTO DE INFLAMABILIDAD: -9.5°C abierto
-17.8°C cerrado

CALOR ESPECIFICO: (Cal/ g°C) líquido
0.3468 de 26 a 100°C
0.3740 de 27 a 199°C
0.4125 de 129 a 233°C

CALOR DE VAPORIZACION: 124.6 Cal/g a 56.1°C

CALOR DE FUSION: 23.4 Cal/g
CALOR DE COMBUSTION: 7.373 Cal/g
426.8 Kcal/g (líquido)

CONCENTRACION MAXIMA PERMISIBLE: 1000 ppm (partes por millón) en aire.

DIAGNOSTICO Y TRATAMIENTO A PARTIR DE LOS EFECTOS BIOLOGICOS EN EL HOMBRE:

TOXICIDAD:

- i) ABSORCION.- Inhalación, ingestión.
- i) PATOLOGIA.- irritación, depresión del sistema nervioso central.

SIGNOS Y SINTOMAS: Eczema, conjuntivitis y erosión corneal, faringitis y bronquitis, dolor de cabeza, desvanecimiento gastritis con náuseas y vómitos, obnubilación, narcosis.

TEST DE DIAGNOSTICO.- Lavado de ojos con agua, lavado con agua y jabón de las partes contaminadas del cuerpo, lavado gástrico si se ha ingerido, seguido de un purgante salino, sintomático y de fortalecimiento general.

SECUELAS.- No se ha consignado ningún efecto permanente.

2) ALCOROL ISOPROPILICO

SINONIMOS: Dimetilcarbinol, isopropanol, 2-propanol, pseudopropil alcohol.

FORMULA: CH₃CHOHCH₃.

CARACTERISTICAS: Tiene un olor semejante al de la acetona con una nota afrutada, sabor a manzana e inflamable.

USOS: Disolvente de alcaloides, gomas, aceites, lacas, varios compuestos orgánicos y para saborizantes de alimentos, germicida, antiséptico, linimento, síntesis orgánicas, disolvente de celulosas ésteres.

DATOS TECNICOS:

PESO MOLECULAR: 60.1

PUNTOS DE FUSION: (de -89.5 a -81.0)°C

PUNTO DE EBULLICION: 82.3°C a 760 mmH

GRAVEDAD ESPECIFICA:

0.7862 (20/20)

0.7854 (20/4)

INDICE DE REFRACCION: de 1.3757 a 1.3780

TENSION SUPERFICIAL: 21.7 dinas/cm a 20°C

VISCOSIDAD: 0.0215 p a 24.4 °C

INTERVALO DE INFLAMABILIDAD: 21.12°C abierto
13.4 °C cerrado

CALOR ESPECIFICO: 0.595 cal/g°C a 20°C (líquido)

CALOR DE VAPORIZACION: 159.2 cal/g

CALOR DE FUSION: 21.4 cal/g

CALOR DE COMBUSTION: 7950 cal/g (líquido)

SOLUBILIDAD: Infinita en agua, alcohol, éter. Miscible con disolventes ordinarios de lacas.

DATOS ADICIONALES:

Temperatura de autoignición: 852°C

Densidad de vapor: 2.07

Conductividad eléctrica: 35×10^7 ohms a 25°C

DIAGNOSTICO Y TRATAMIENTO A PARTIR DE LOS EFECTOS BIOLÓGICOS EN EL NOMBRE:

TOXICIDAD:

i) Inhalación: Irritación del tracto respiratorio, dolor de cabeza, náuseas.

ii) Ingestión: Vértigo, dolor de cabeza, disminución de la presión sanguínea, náuseas, vómitos, hematemesis, anuria y uremia, hepatomegalia, anemia.

TEST DE DIAGNOSTICO: Alcohol isopropílico en el aire espirado, alcohol isopropílico y acetona en orina.

TRATAMIENTO: Lavado de ojos con agua, lavado con agua y jabón de las partes contaminadas del cuerpo, lavado gástrico, si se ha ingerido, seguido de un purgante salino, sintomático y de fortalecimiento general.

SECUELAS: No se han consignado lesiones permanentes.

MEDIDAS PREVENTIVAS: Ventilación adecuada, gafas protectoras, mascarilla con absorbente químico, guantes de goma.

3) ALCOHOL METILICO

SINONIMOS: metanol, hidróxido de metilo, hidrato de metilo, carbinol.

FORMULA: CH₃OH.

CARACTERISTICAS: venenoso

USOS: Disolvente de nitratos de celulosa, lacas, gomas, resinas y cera, tintes, curtidos, plásticos, combustible.

DATOS TECNICOS:

PUNTO DE FUSION: -97.8°C

PUNTO DE EBULLICION: 64.65°C a 760 mmHg
64 a 66°C a 760 mmHg

GRAVEDAD ESPECIFICA: 0.7660 a 15°C
0.7924 (20/20)
0.7928 (20/4)

INDICE DE REFRACCION: 1.33118 a 14.5°C
1.329 a 20.0°C

TENSION SUPERFICIAL: 22.6 dinas/cm

VISCOSIDAD ABSOLUTA: 5.93 mp a 20°C

INTERVALO DE INFLAMABILIDAD: (% vol. de aire)
6.7 mínimo
36 máximo

PUNTO DE INFLAMABILIDAD: 15.6°C abierto
(12.3 a 13.9)°C cerrado

CALOR ESPECIFICO: en (cal/g°C)
0.566 a 0°C
0.600 a 20°C
0.645 de (25 a 43)°C líquido

CALOR DE VAPORIZACION: 262.8 cal/g a 64.5°C

CALOR DE FUSION: 16.4 cal/g

CALOR DE COMBUSTION: 5334 cal/g líquido

CONCENTRACION MAXIMA PERMISIBLE: 200 ppm en aire

SOLUBILIDAD: Infinita en agua, alcohol y éter.

DATOS ADICIONALES: Coeficiente de expansión: 0.00117/°C
Presión crítica: 78.7 atm.
Temperatura crítica: 240°C
Constante dieléctrica: 31.2 a 20°C
Conductividad eléctrica: 4.4×10^7 ohms
Densidad de vapor: 1.11
Temperatura de autoignición: 470°C

DIAGNOSTICO Y TRATAMIENTO A PARTIR DE LOS EFECTOS BIOLÓGICOS EN EL HOMBRE:

TOXICIDAD:

i) **ABSORCIÓN:** Inhalación, ingestión, percutáneo

ii) **PATOLOGÍA:** Se metaboliza dando formaldehído y ácido fórmico, depresivo del sistema nervioso central, edema cerebral, neuritis óptica y atrofia, necrosis focal del hígado, congestión renal, edema pulmonar.

SIGNOS Y SINTOMAS: Dermatitis eczematosa, conjuntivitis, euforia, incoordinación muscular, dolor de cabeza, vértigo, náuseas, vómitos, retortijones abdominales, sudoración, debilidad, traqueítis, bronquitis, narcosis, delirio, coma, fallo respiratorio, cianosis, depresión cardíaca, neuritis periférica, acidosis, albuminuria, convulsiones.

PERTURBACIONES VISUALES: Constricción concéntrica de los campos visuales, disminución de la agudeza visual, pupilas que no responden, dilatadas, dolor, fotofobia, ceguera.

TEST DE DIAGNOSTICO: Alcohol metílico en el aire espirado, orina y sangre, ácido fórmico en orina.

TRATAMIENTO: Lavado de ojos con agua, lavado con agua y jabón de las partes contaminadas del cuerpo, (hospitalizar, combatir el shock, oxígeno, y estimulantes si se indican), lavado gástrico, si se ha ingerido, con solución de bicarbonato sódico al 4%. Bicarbonato sódico: 5-10 g por vía oral cada hora, lactato sódico m/6:20 cc/kg de peso del cuerpo por vía intravenosa, si es necesario. Sedación, si se indica, el sulfato de morfina se puede emplear para el dolor, si la depresión respiratoria no es grave. El alcohol etílico por vía oral o intravenosa parece retardar el metabolismo del alcohol metílico, se han empleado también tiaminas y vitamina C, sintomático y de fortalecimiento general.

ACIDOSIS: Determinar el poder de combinación con CO₂ o acidez en orina a intervalos de una hora.

SECUELAS: La ceguera y el daño de la función renal pueden ser permanentes.

MEDIDAS PREVENTIVAS: Ventilación adecuada, gafas protectoras o pantallas para la cara, mascarilla con absorbente químico, guantes, delantales y botas de goma, reconocimiento médico y del personal expuesto cada seis meses, incluyendo test de función visual, cuidadosa evaluación neurológica y estudios de las funciones del hígado y riñón. Excluir de la exposición a los individuos con enfermedades de ojos, riñones, hígado y pulmones.

4) **BENCENO**

SINONIMOS: Benzol, nafta del alquitrán de hulla, hidruro de fenilo.

FORMULA: C_6H_6 .

CARACTERISTICAS: Líquido incoloro inflamable.

USOS: Solvente para pieles artificiales, celulosa, aceites, resinas, ceras, blanqueador, desinfectante intermediario en tintes, gasolinas, lacas, limpiador textil, medicinas, removedor de pinturas, perfumes, fenol, películas fotográficas, corcho, explosivos, detergentes, fumigantes.

DATOS TECNICOS:

PESO MOLECULAR: 78.1

PUNTOS DE FUSION: (de 5.4 a 5.5)°C

PUNTO DE EBULLICION: 80.1°C a 760 mmHg

INDICE DE REFRACCION: (de 1.5014 a 1.5016) a 29°C

TENSION SUPERFICIAL: en dinas/cm

	(aire)	(vapor)
	28.9 a 20°C	29.0 a 20°C
	1.3 a 80°C	18.8 a 100°C

VISCOSIDAD:

0.763 cp	a	10°C
0.654 cp	a	20°C
0.567 cp	a	30°C
0.498 cp	a	40°C
0.44 cp	a	50°C

INTERVALO DE INFLAMABILIDAD:
Límite inferior: 1.4
Límite Superior: 6.9 a 8.0

PUNTOS DE INFLAMABILIDAD: (de -11.11 a -12.20)°C cerrado

CALOR DE VAPORIZACION: 94.4 cal/g

CALOR DE FUSION: 30.1 cal/g a 15°C

CALOR DE COMBUSTION: 782.3 Kcal/g (líquido)

CONCENTRACION MAXIMA PERMISIBILE: 25 ppm en aire.

SOLUBILIDAD: 0.06 g/100 ml en agua
0.07 en agua a 22°C

Es infinitamente soluble en, alcoholes, éter, ácido acético, acetona, tolueno. Soluble en, cloroformo, disulfuro de carbón, tetracloruro de carbono y aceites.

DENSIDAD LIQUIDA: (a 760 mmHg y 15.6°C)
0.881 g/ml,
0.0113 g-mol,

DENSIDAD GASEOSA: (a 760 mmHg ; a 15.3°C)
34.6 ft-vapor/gas. en forma líquida
267 vol. gas. en forma líquida

DIAGNOSTICO Y TRATAMIENTO A PARTIR DE LOS EFECTOS BIOLÓGICOS EN EL HOMBRE:

TOXICIDAD:

i) **ABSORCION:** Inhalación, ingestión percutánea.

ii) **PATOLOGIA:** El benceno se oxida en el cuerpo produciendo fenol, hipoplásia de médula ósea en exposiciones de menos de un año; las exposiciones mayores pueden producir hiperplasia, necrosis central del hígado, depresivo del sistema nervioso central, leucemia.

SIGNOS Y SINTOMAS:

i) **AGUDOS:** Euforia, excitación, dolor de cabeza, vértigo, discurso incoherente, narcosis, excitación del sistema nervioso central, depresión y muerte por parálisis de las vías respiratorias, irritación respiratoria y edema pulmonar, gastroenteritis con vómitos y cólicos, irritación de la piel; eritema y vejigas.

ii) **CRONICOS:** Anorexia y náuseas, pérdida de peso, fatiga y debilidad, dolor de cabeza, vértigos, nerviosismo e irritabilidad.

MANIFESTACIONES HEMORRAGICAS: Palidez, espitaxis, petequias y púrpura, perturbaciones menstruales.

CAMBIOS HEMATOLOGICOS: Anemia aplásica, macrositosis, leucopenia, trombocitopenia, hemólisis.

TEST DE DIAGNOSTICO: Fenol en orina por encima de 100 mg en toma de 24 hrs. Sulfato de Fenol en orina. Disminución de sulfatos inorgánicos en orina en un 15 % o más.

TRATAMIENTO:

i) AGUDO: Lavado de ojos con agua, lavado con agua y jabón de las partes contaminadas del cuerpo, lavado gástrico si se ha ingerido seguido de un purgante salino, respiración artificial y oxígeno. En caso de ser necesario, estimulantes respiratorios (nada de adrenalina), sintomático y de fortalecimiento general.

ii) CRONICO: Tratamiento ordinario para las dicrasias de sangre, extracto hepático, transfusiones, cortisona.

SECUELAS: La recuperación de la exposición aguda generalmente es rápida y completa, la incapacidad permanente, como consecuencia de la exposición crónica es rara.

MEDIDAS PREVENTIVAS: Ventilación adecuada con evacuación local de corriente de aire descente cuando sea posible, tomas de muestra semanales de la atmósfera, rotación del personal expuesto, mascarilla con absorbente químico, trajes de goma protectores, determinación de sulfatos inorgánicos en orina a intervalos semanales o mensuales, recuento completo de sangre cada mes; eliminación de la exposición a los que tengan glóbulos blancos por debajo de 5,000 o glóbulos rojos por debajo de 4,000,000 en dos análisis sucesivos, excluir de la exposición a los individuos con historia o evidencia de enfermedades crónicas de la sangre.

5) BUTIL CELOSOLVE

SINONIMOS: 2-butoxi-1-etanol, eter monobutilico del etilenglicol, 0-butiletilenglicol, butilglicol, etilenglicol-monobutiléter.

FORMULA: $C_4H_9OCH_2CH_2OH$.

USOS: Disolvente de lacas, albuminas, esmaltes, grasas, nitrocelulosas, aceites, resinas, limpiador de telas, disolvente y removedor de barnices, excelente disolvente de aceites minerales.

DATOS TECNICOS:

PESO MOLECULAR: 118.2

PUNTOS DE EBULLICION: (de 166°C a 173°C) a 760 mmHg

PRESION DE VAPOR: (0.06 a 20°C, 2 a 30°C) a 760 mmHg

GRAVEDAD ESPECIFICA: 0.9019 (20/20)
0.903 (20/4)
0.9188 (15/15)

INDICE DE REFRACCION: 1.4190 a 20°C

TENSION SUPERFICIAL: 31.5 dinas/cm a 25°C

VISCOSIDAD: 3.318 cp a 25°C

PUNTOS DE INFLAMABILIDAD: 73.9°C abierto
60.5°C cerrado

CALOR ESPECIFICO: 0.583 (Cal/g°C) líquido

SOLUBILIDAD: infinita en alcoholes. agua y aceites.

DATOS ADICIONALES:

coeficiente de expansión: 0.00087 de 10°C a 30°C
temperatura de autoignición: 244.5°C
densidad de vapor: 4.07

6) DIETILEN GLICOL

SINONIMOS: 2,2' - o β , β -dihidroxi dietil éter, 2-2' - oxidietanol, diglicol, di-2-hidroxi etil éter, glicol éter.

FORMULA: $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

CARACTERISTICAS: Prácticamente inoloro, higroscópico, sabor dulce.

USOS: Disolvente de nitrocelulosa, gomas, aceites, compuestos orgánicos, resinas, lacas y plásticos. Se utiliza en síntesis orgánicas, anticongelante para refrigeradores, lubricante y agente limpiador de telas, en la manufactura de resinas y explosivos.

DATOS TECNICOS:

PESO MOLECULAR: 106.1

PUNTOS DE FUSION: (-10.5 a -6.5)°C

PUNTOS DE EBULLICION: (de 230 a 250)°C a 760 mmHg
164°C a 50 mmHg.

GRAVEDAD ESPECIFICA: 1.132 a 0°C
1.1177 a 20°C ;

INDICE DE REFRACCION: 1.4475-1.4416 a 25°C

TENSION SUPERFICIAL: 48.5 dinas/cm a 25°C

VISCOSIDAD: 0.5 p a 15°C
0.38p a 20°C
0.30p a 25°C

PUNTO DE INFLAMABILIDAD: (135 a 143.4) °C abierto
123.9 °C cerrado

CALOR ESPECIFICO: 0.550 Cal/g °C (líquido) a 20 °C

CALOR DE VAPORIZACION: 150 Cal/g al punto de ebullición

SOLUBILIDAD: infinita en agua y cloroformo, soluble en alcohol, etilenglicol, éter, acetona e insoluble en benceno, tolueno y tetracloruro de carbono.

DATOS ADICIONALES: Temperatura de autoignición: 228.9 °C
Tem. aparente de autoignición en el aire 350.5 °C
Conductividad eléctrica 0.586 x 10⁶ ohms
Punto de combustión 145 °C
Densidad de vapor 3.66

7) HEXANO

SINONIMOS: metil n-butil metano. El hexano normalmente puede contener un 4% de metil ciclopentano, el n-hexano comercial contiene alrededor de 75% n-hexano y 25% de metilciclopentano, algunas veces contiene otros hidrocarburos, su contenido de sólidos no excede de un 0.008% en peso.

FORMULA: CH₂(CH₂)₄CH₃.

CARACTERISTICAS: volátil, olor débil.

USOS: Disolvente

DATOS TECNICOS:

PESO MOLECULAR: 86.2

PUNTOS DE FUSION: (-94.3 a -95.3) °C

PUNTOS DE EBULLICION: (de 66 a 71 °C) a 760 mmHg

GRAVEDAD ESPECIFICA: 0.6603 (20/4)
0.659 (20/4)
0.65937 (20/4)

INDICE DE REFRACCION: 1.37486; 1.37536

TENSION SUPERFICIAL: (dinas/cm)
20.5 a 0 °C
18.4 a 20 °C

VISCOSIDAD: 0.4012 cp. a 0°C
0.3258 cp. a 20°C
0.2708 cp. a 40°C
0.248 cp. a 50°C
0.2288 cp. a 60°C

RANGO DE INFLAMABILIDAD: 1.25 % vol. de aire, límite inferior.
6.90 % vol. de aire, límite superior.

PUNTO DE INFLAMABILIDAD: -25.8°C abierto
-21.7°C cerrado

CALOR ESPECIFICO: 1.26×10^3 cal/g a punto de ebullición
 1.37×10^3 cal/g a 25°C

CALOR DE FUSION: 36.7 Cal/g a 15°C

CALOR DE COMBUSTION: 989.8 KCal/mol líquido

SOLUBILIDAD: (g/100 ml)
0.0138 en agua a 15.5°C
50.0 en alcohol a 33°C
Soluble en éter y muy soluble en cloroformo

DATOS ADICIONALES: Peso de vapor puro: 3800 mg/l
Densidad de vapor : 2.97
gravedad específica: (gas ideal) aire = 1.0, 3.4592
temperatura crítica: 234.8°C
presión crítica : 29.6 atm.
coeficiente de expansión: 0.00075 de 32 a 30°C
Tem. de autoignición: 247.3°C

g) TOLUENO

SINONIMOS: Metilbenceno, Fenilmetano, Toluol.

FORMULA: $C_6H_5CH_3$.

CARACTERISTICAS: Inflamable, incoloro, destilado del alquitrán de hulla.

USOS: Intermediario de tintes, esmaltes, explosivos, extracción de alcoholes, síntesis orgánica, perfumes sintéticos, caucho, cementos, solvente para lacas, gomas, pinturas, resinas, esmaltes sintéticos, varios tipos de celulosa y éters.

DATOS TECNICOS:

PESO MOLECULAR: 92.1

PUNTO DE FUSION: -96.0°C

PUNTO DE EBULLICION: 110.5 a 110.8°C a 760 mmHg
109 a 111 °C a 760 mmHg

GAVEDAD ESPECIFICA: 0.8680 (20/4)
0.86234 (25/4)
0.869 a 0.873

INDICE DE REFRACCION: 1.4962 a 20.0°C
1.49782 a 16.4°C

INTERVALO DE INFLAMABILIDAD: (% vol. en aire)
7.0 límite superior
1.27 límite inferior

PUNTO DE INFLAMABILIDAD: 4.5°C cerrado
7.32°C abierto

CALOR ESPECIFICO: 3.534×10^{-4} cal/g a 20°C

CALOR DE VAPORIZACION: 86.5 cal/g

CONCENTRACION MAXIMA PERMISIBLE: 200 ppm en aire

SOLUBILIDAD: (gramos/100 g de solución)
0.047 a 16°C en agua
0.05 agua en tolueno
soluble en acetona, ácido acético glacial y
cloroformo, infinitamente soluble en alcohol y éter.

DATOS ADICIONALES: Densidad de vapor: 3.14
Coeficiente de expansión: 0.00107 a 10 (30°C)
Temperatura de autoignición: 552.3°C
Temperatura crítica: 320.6°C
Presión crítica: 41.6 atms.

DIAGNOSTICO Y TRATAMIENTO A PARTIR DE LOS EFECTOS BIOLOGICOS EN EL HOMBRE:

TOXICIDAD:

i) ABSORCION: Inhalación

ii) PATOLOGIA: Irritante, depresivo del sistema nervioso central, lesión del hígado.

SIGNOS Y SINTOMAS: Dermatitis, bronquitis y neumonitis, anorexia, náuseas, vómitos, hematomegalia, fatiga y debilidad, dolor de cabeza, vértigo, incoordinación, irritabilidad, parestesias, narcosis, se ha consignado la anemia, conjuntivitis y quemaduras de la córnea, lesiones vacuolares finas de la cornea.

TEST DE DIAGNOSTICO: Tolueno en sangre, aumento de ácido hipúrico en orina, ácido benzoico por encima de 2g en orina en 24 horas indica exposición.

TRATAMIENTO: Lavado de ojos con agua, lavado con agua y jabón de las partes contaminadas del cuerpo, sintomático y de fortalecimiento general.

SECUELAS: No se han consignado lesiones permanentes.

MEDIDAS PREVENTIVAS: Ventilación adecuada, gafas protectoras, mascarilla con absorbente químico, guantes de goma, reconocimiento médico anual del personal expuesto, con especial atención en los ojos y sistema nervioso e incluyendo recuento de sangre completo y estudios de la función hepática. Excluir de la exposición a los individuos con enfermedades del sistema nervioso central e hígado.

9) XILENO

SINONIMOS: Tres isómeros, orto, meta, para. Xilol, dimetilbenceno.

DESCRIPCION: Líquido incoloro, ligero, inflamable, procedente de alquitran de hulla.

USOS: Aviación, síntesis química, fotografía, desengrasantes, impresión, plásticos, insecticidas, lacas, cuero, disolventes, resinas sintéticas, cementos de goma, pinturas, combustibles.

DATOS TECNICOS:

CONCENTRACION MAXIMA PERMISIBLE: 200 ppm en aire.

DIAGNOSTICO Y TRATAMIENTO A PARTIR DE LOS EFECTOS BIOLÓGICOS EN EL NOMBRE:

TOXICIDAD:

i) **ABSORCION:** Inhalación, percutáneo.

ii) **PATOLOGIA:** Irritante, depresivo del sistema nervioso central, posible lesión del hígado y riñones.

SIGNOS Y SINTOMAS: Conjuntivitis, dermatitis, irritación del tracto respiratorio, disnea, anorexia, náuseas, vómitos, fatiga, dolor de cabeza, vértigo, incoordinación, irritabilidad, narcosis, anemia, queratitis del pulidor, lesiones vacuolares finas de la córnea, parestesias de manos y pies.

TEST DE DIAGNOSTICO: Acido tolúrico en orina, aumento de ácido hipúrico en orina, anemia macrocítica y leucopenia.

TRATAMIENTO: Lavado de ojos con agua, lavado con agua y jabón de las partes contaminadas del cuerpo, oxígeno si se indica, sintomático y de fortalecimiento general.

SECUELAS: No se han consignado lesiones permanentes.

MEDIDAS PREVENTIVAS: Ventilación adecuada, gafas protectoras, mascarilla con absorbente química, guantes de goma, recocimiento médico anual del personal expuesto, con atención especial a los ojos y al sistema nervioso central, e incluyendo recuento completo de sangre y estudios de las funciones hepática y renal.

Excluir de la exposición a los individuos con enfermedades del sistema nervioso central, hígado, riñones y sangre.

10) m - XILENO

SINONIMOS: 1,3 Dimetilbenceno, m-xilol

FORMULA: $C_6H_4(CH_3)_2$.

DATOS TECNICOS:

PESO MOLECULAR: 106.2

PUNTOS DE FUSION: $-53.6^{\circ}C$ y $-47.9^{\circ}C$

PUNTOS DE EBULLICION: 138.8 y 139.1 (a 760 mmHg)

GRAVEDAD ESPECIFICA: 0.8684 a $15^{\circ}C$
0.8641 (20/40)
0.8670 (17/4)
0.86412 (20/4) al vacío

INDICE DE REFRACCION: 1.49962 a $14.9^{\circ}C$
1.49715 a $20.0^{\circ}C$

CALOR ESPECIFICO: 3.4×10^{-4} cal/g a $2.3^{\circ}C$

CALOR DE VAPORIZACION: en cal/g
 1.28×10^{-3} a punto de ebullición
 1.5×10^{-3} a $25^{\circ}C$

SOLUBILIDAD: Insoluble en agua, muy soluble en alcohol y éter.

DATOS ADICIONALES: Gravedad específica en gas ideal;
(aire=1) 3.6650
Temperatura crítica: $343.7^{\circ}C$
Presión crítica: 526 psi

11) o - XILENO

SINONIMOS: 1,2 - dimetilbenceno, o - xilol.

FORMULA: $C_6H_4(CH_3)_2$.

DATOS TECNICOS:

PUNTOS DE FUSION: de -29 a -25.2°C

PUNTO DE EBULLICION: 14.4°C a 760 mmHg

GRAVEDAD ESPECIFICA: 0.8745 (20/4)
0.881 (20/4)
0.88005 (20/4) en vacio

INDICE DE REFRACCION: 1.50777 a 15.5°C
1.50523 a 20.0°C

CALOR ESPECIFICO: 3.6×10^{-8} cal/g a 22.2°C

CALOR DE VAPORIZACION: 1.30×10^3 cal/g apunto de ebullición
 1.38×10^3 cal/g a 25°C

SOLUBILIDAD: Insoluble en agua, muy soluble en alcohol y éter.

INTERVALO DE INFLAMABILIDAD: (% volumen en aire)
1.0 límite inferior
6.0 límite superior

PUNTO DE FLASHEO: 63°F cerrado, 75°F abierto.

DATOS ADICIONALES: Temperatura de autoignición: 495.6°C
Densidad de vapor: 3.66 a 3.7
Gravedad específica de gas ideal
(aire=1.0), 3.6650
Temperatura crítica: 358.4°C
Presión crítica: 542 psi
Coeficiente de expansión líquido: 0.00054
de (0 a 40)°C

CAPITULO 3

3.1' ESPECTROSCOPIA RAMAN

La espectroscopía Raman, surge a mediados de los años veinte y ha venido a ser uno de los principales métodos de análisis no destructivo después de la segunda guerra mundial.

En 1923 Smekal predijo que las " moléculas frías " esparcen luz inelástica y sugirió que su polarización cambia cuando ocurre en ellas una vibración particular, es decir cuando hay cambio de las frecuencias de la luz dispersada respecto de la incidente.

En 1939 un estudio de las características vibracionales de compuestos demostró que la espectroscopía Raman resulta ser mejor que la infrarroja, ya que se pudieron analizar un basto grupo de líquidos, algunos gases, uno que otro polímero y cristales.

El vidrio transparente es utilizado en el láser visible, así como para observar la disipación de la luz Raman y es relativamente fácil construir celdas de estos para el estudio de muestras bajo una gran variedad de condiciones. En general, en espectroscopía Raman no se requiere de una preparación especial de muestras, ya que, por ejemplo, muchas de las reacciones químicas comunes ocurren en presencia de soluciones acuosas. La espectroscopía infrarroja del agua produce un espectro muy opaco y en Raman un espectro muy débil, por lo cual se debe seleccionar un disolvente adecuado para obtener resultados satisfactorios.

El moderno Raman láser es un instrumento de alta sensibilidad y la manipulación por computadora de los datos es registrada de una manera inmejorable.

3.1.1 DESCRIPCION FENOMENOLOGICA

Al incidir un haz de luz de frecuencia (ν) definida sobre un material, ocurren varios fenómenos observables a simple vista: reflexión, refracción y absorción.

Si la transición puede realizarse mediante un mecanismo de dipolo eléctrico, magnético, cuadripolo, etc. parte de la luz será más o menos absorbida; de lo contrario casi la mayor parte atravesará el medio sin más pérdidas importantes que las de reflexión a la entrada y a la salida. El análisis de la luz transmitida o absorbida, en función de su frecuencia, constituye el fundamento de las espectroscopías de absorción en las zonas del espectro visible, ultravioleta (UV) o infrarrojo.

No obstante, cuando la luz atraviesa un material ocurren otros fenómenos no siempre fáciles de observar a simple vista, como los de esparcimiento o dispersión, en donde una pequeñísima fracción de la luz que interacciona con el medio, abandona su trayectoria inicial y se dispersa en todas direcciones.

El proceso de colisión entre la luz y los átomos, moléculas o iones que constituyen el material es, en algunos casos, elástico y en otros, por el contrario, existe transferencia (ganancia o pérdida) de energía. Mas aún, para que la energía global se conserve, los intercambios de energía con un medio material implican necesariamente transiciones entre los distintos estados energéticos del medio, por lo cual, la luz esparcida inelásticamente modifica su frecuencia respecto a la diferencia existente entre los niveles de energía del medio.

La dispersión Raman brinda información espectral sobre el medio material que la produce y su análisis constituye la espectroscopia Raman. A diferencia de las espectroscopías de absorción, en este caso no es necesario que la radiación incidente sea resonante con el medio, es decir que su energía coincida con alguna diferencia de energía entre niveles del mismo. Si esto ocurre por añadidura, el fenómeno de dispersión es resonante y se denomina espectroscopia Raman resonante. En la fig. 3.1 se muestran los procesos espectroscópicos mencionados.

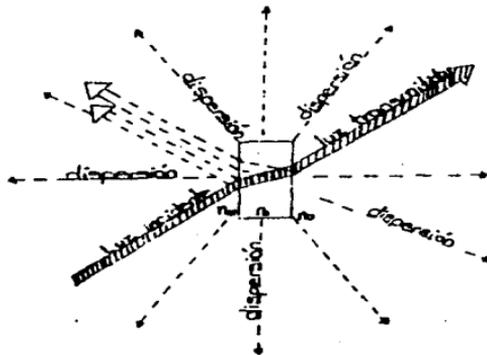


Fig. 3.1 Cuando una radiación luminosa incide en un material de índice de refracción n_1 , circundado de un medio de índice de refracción n_2 , parte es reflejada en las fronteras, parte absorbida, parte transmitida y parte dispersada (dispersión Rayleigh o Raman).

En el proceso de absorción, la energía (frecuencia) de la radiación incidente debe coincidir con la diferencia de energías entre dos niveles de la muestra (apendice I).

a) La radiación que emerge de la muestra conserva la frecuencia, pero ha disminuido su amplitud (intensidad) debido a que parte de su energía ha sido transferida a la muestra.

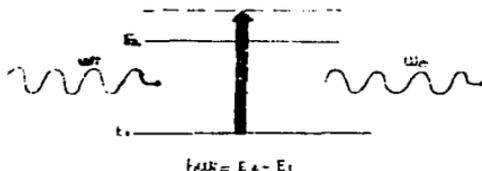


Fig. 3.2 Absorción

En los procesos de dispersión Raman, la frecuencia (energía) de la radiación incidente es típicamente entre 5 y 25 veces mayor que la correspondiente a la transición $E_2 - E_1$.

b) En el proceso Raman Stokes la muestra inicialmente en el estado E_1 , pasa al estado E_2 (apendice I), tomando la energía necesaria para ello de una pequeña parte de la radiación incidente que pasa de la frecuencia ω_i a la ω_s , sin que se altere el resto de la radiación incidente.

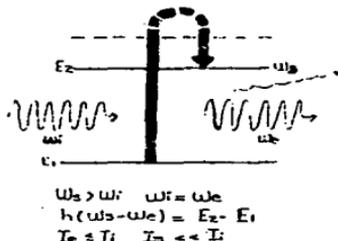


Fig. 3.3 Dispersión Raman Stokes.

c) En el proceso Raman antistokes es análogo al inciso anterior, pero con transferencia de energía del material a la radiación.

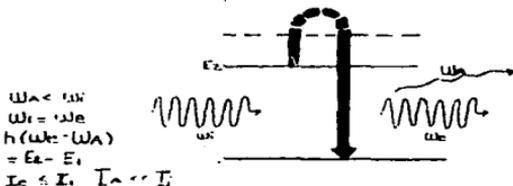


Fig. 3.4 Dispersión Raman antistokes.

d) Por último en el proceso de dispersión Rayleigh, la muestra conserva su estado, pero la trayectoria de una parte de la luz varía, aunque sin modificar su frecuencia, en un proceso similar a un choque elástico.

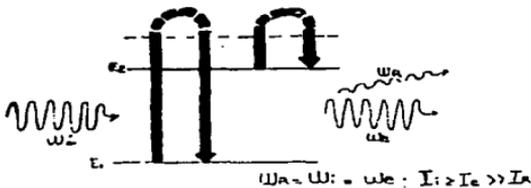


Fig. 3.5 Dispersión Rayleigh.

Al observar la luz dispersada por una muestra, una fracción conservará la frecuencia de la luz incidente (dispersión elástica o Rayleigh) y otra tendrá diferente frecuencia (dispersión Raman, inelástica), bien por haber cedido energía al medio (dispersión Stokes), o bien por haber tomado energía de él (dispersión antistokes).

La fig. 3.6, representa el espectro Raman de una molécula hipotética en fase líquida.

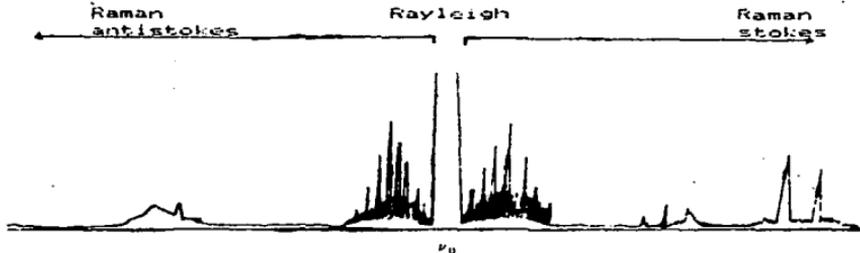


Fig. 3.6

En el centro aparece una banda mucho más intensa que el resto del espectro; esta corresponde a la dispersión Rayleigh a la frecuencia ν_0 de excitación. A la derecha de esta banda (frecuencias menores que ν_0), se encuentran las bandas correspondientes a la dispersión Raman Stokes y a la izquierda (frecuencias mayores que ν_0) las correspondientes a la dispersión Raman antistokes. Las bandas más próximas a ambos lados de ν_0 corresponden a transiciones entre niveles rotacionales del mismo nivel de vibración. Las bandas más alejadas corresponden a la transición entre distintos niveles vibracionales. En la práctica resulta difícil observar bandas antistokes cuyo desplazamiento Raman exceda los 10^3 cm^{-1} .

La relación de intensidades de una banda Stokes y la correspondiente antistokes, depende exclusivamente de la temperatura de la muestra. La medición de esta relación constituye, un método preciso para determinar dicha temperatura.

3.1.2. ASPECTOS EXPERIMENTALES

En el espectro Raman es posible observar bandas debidas a transiciones de diferente naturaleza. Esta técnica se usa para obtener información acerca de la vibración molecular (apendice I). Además se pueden obtener parámetros del espectro rotacional de algunas moléculas e incluso, en casos como el de las moléculas diatómicas homonucleares que carecen de momento dipolar, el efecto Raman brinda la única posibilidad para observar de manera directa el espectro de rotación pura.

Cuando la molécula es moderadamente pesada, la técnica Raman pierde su eficacia para el estudio del espectro rotacional.

FUENTES DE EXCITACION

La espectroscopia Raman requiere una fuente de luz monocromática para la obtención del espectro. Inicialmente se emplearon con tal finalidad lámparas de mercurio de baja presión. La aparición de los láseres iónicos de Ar⁺ y Kr⁺ en los sesentas desplazó definitivamente esas lámparas. Los láseres de Ar⁺ emiten varias líneas entre el violeta y el verde, los de Kr⁺ entre el azul y el rojo; ambos emiten también pocas líneas en el ultravioleta cercano. La emisión se efectúa en onda continua con potencias típicas comprendidas entre los 50 mW y 15 W de acuerdo al modelo y las líneas de emisión.

Las principales características de estos láseres respecto a la espectroscopia Raman son:

a) Emisión bien colimada de un diámetro típico de 1.5 mm que permite un foco bien definido de unos cuantos micrometros de diámetro.

b) Anchura de línea típica de 0.15 cm⁻¹ (en caso necesario mucho menos si se utilizan etalones), que resulta muy adecuada para la capacidad de resolución de los monocromadores comúnmente empleados.

c) Polarización bien definida, lo que hace posible la medición precisa de grados de despolarización en gases y líquidos.

d) Distintas líneas de emisión, que permiten escoger la frecuencia más adecuada para evitar que la muestra se quemé si esta muy coloreada, o bien para impedir la fluorescencia.

También se suelen emplear como fuentes de excitación láseres de colorante en onda continua, excitados por láseres iónicos. En cuyo caso se ve magnificado en varios órdenes de magnitud, el espectro Raman de resonancia.

MONOCROMADORES

El problema principal que presenta la espectroscopia en el análisis de la señal reside en la necesidad de distinguir entre la dispersión Rayleigh y la Raman. Para resolver este problema se suelen emplear dos, e incluso tres monocromadores en serie, ya sea aditivamente o sustractivamente. En los monocromadores modernos los elementos dispersivos son redes de difracción grabadas holográficamente con aproximadamente 3600 líneas por mm. En general, los monocromadores efectúan el barrido de frecuencias girando sincrónicamente las redes, que van enviando sucesivamente los distintos elementos espectrales sobre la rendija del detector. Con instrumentos de este tipo se obtienen resoluciones típicas máximas del orden de 0.5 cm⁻¹.

Cuando se pretende muy alta resolución se emplean espectrómetros de distancia focal larga, con redes fijas que envían el espectro dispersado sobre placas fotográficas. Este tipo de espectrómetros es poco frecuente en la espectroscopia Raman rutinaria.

SISTEMAS DE COLECCION DE LUZ

El láser, con el que se excita el efecto Raman, se focaliza sobre la muestra con una lente de distancia focal corta, típicamente entre 2 y 3 cm, lo que produce un punto luminoso de unas pocas decenas de μm de diámetro si la muestra es sólida o una zona focal casi cilíndrica, del mismo diámetro y una longitud (rango de Rayleigh fig. 3.7) de pocos mm en el caso de un gas o un líquido.

La mayor parte de la luz emitida por esta zona focal debe ser llevada hasta el detector a través de las rejillas y redes de difracción del espectrómetro. Para ello se emplean colectores lentos de gran relación de apertura, f/d (fig. 3.7), típicamente entre 0.75 y 1.2; así se consigue un gran ángulo luminoso. Generalmente la luz colectada por esta primera lente es enviada a la primera red de difracción de modo que cubra toda su superficie, para ello se suele utilizar una segunda lente cuya relación de apertura corresponde con la del espectrómetro fig. 3.7.

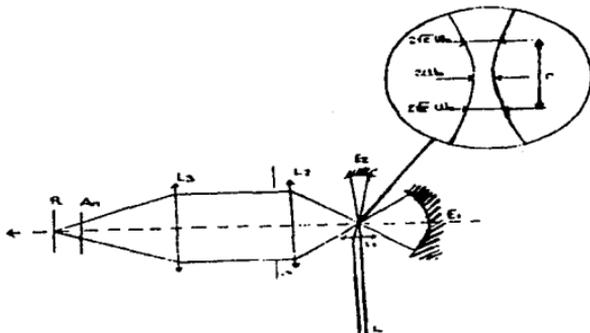


Fig. 3.7 Esquema del dispositivo experimental comúnmente empleado para la espectroscopia Raman.

L =láser; L_1 =lente de enfoque del láser; L_2 =lente colectora; L_3 =lente condensadora; A =apertura; A_1 =analizador; R =rejilla del espectrógrafo; E_1 =espejo recolector; E_2 =espejo de reenfoque del láser; w_0 =diámetro del láser en el foco; r =rango de Rayleigh.

Los esquemas de colección de luz son muy luminosos, lo cual es importante para observar un efecto tan débil como el Raman.

Para incrementar la cantidad de luz colectada, a menudo se coloca un espejo detrás de la muestra (E_1), si ésta es un gas o un líquido. Cuando este espejo se ajusta cuidadosamente, la señal detectada se puede aumentar en un factor próximo a dos. Para aumentar la señal se emplean sistemas multipasos contruidos con un par de espejos cóncavos que hacen pasar la luz del láser una y otra vez por la muestra, siempre que esta sea transparente.

SISTEMAS DE DETECCION

En espectroscopía Raman se emplean fotomultiplicadores como detectores, además de algunos otros.

PREPARACION DE MUESTRAS

Los métodos espectroscópicos son de análisis no destructivos. Esta denominación es especialmente adecuada en el caso de espectroscopía Raman. La cantidad precisa de muestra a analizar depende del tamaño del foco del láser. Se pueden hacer espectros con cantidades ínfimas en el interior de capilares.

Cuando se realizan espectros de líquidos o sólidos en disolución es importante que estén limpios con el fin de evitar dispersión de luz por las pequeñas partículas que pudieran contener en suspensión. Es conveniente filtrarlos (en filtros de poros muy finos), o destilarlos. Estas precauciones han de adoptarse cuando se deseen registrar bandas a muy baja frecuencia que pueden ser oscurecidas por la luz difusa a frecuencia ν_0 .

El empleo de cualquier disolvente transparente puede ser adecuado, incluyendo el agua. Las celdas se suelen construir de vidrio, ya que este material es transparente a la luz visible. Solo cuando se intenta detectar bandas muy débiles se emplean materiales de baja fluorescencia.

ESPECTROS RAMAN DE FASES CONDENSADAS

Al comparar el espectro vibracional de una molécula en fase gaseosa con el de una en fase líquida, lo primero que se observa es la intensidad global por molécula del espectro en fase líquida, esto debido a la presencia de materia que circunda a la molécula estudiada. Ya que la constante dieléctrica del líquido es mayor que la del vacío (o del gas), el campo eléctrico efectivo que siente la molécula líquida es de mayor magnitud que el que sentiría en el vacío.

Con modelos geométricos de la distribución de las moléculas en un compuesto, se obtienen expresiones en forma de coeficientes de corrección que permiten relacionar las intensidades en el líquido con las del gas (a baja presión por mol).

En la fig. 3.8 se aprecian algunas diferencias bastante significativas, en los diferentes tipos de espectro, aun cuando el aspecto general de los espectros es semejante.

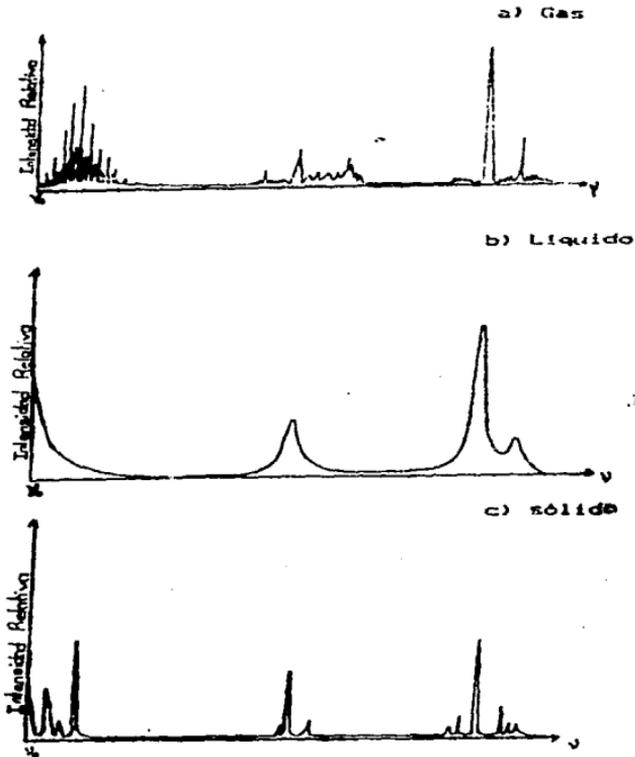


Fig. 3.8 Comparación de los espectros Raman de una molécula.

Se aprecia el cambio en la forma de las bandas, en el gas aparece, por lo general, una compleja estructura debida a las transiciones entre los distintos subniveles de rotación de los niveles vibracionales. En los líquidos, las bandas se ensanchan considerablemente, ya que las fuerzas intermoleculares insignificantes a presiones moderadas, impiden la rotación molecular libre. Así, la rotación queda amortiguada y se manifiesta en el espectro como " alas " despolarizadas en torno a la dispersión Rayleigh.

La frecuencia de las bandas en el espectro del líquido no coincide con las correspondientes en el gas, y las intensidades y grados de despolarización se alteran de modo bastante notable. Estas variaciones se deben a interacciones entre moléculas contiguas. Las moléculas con momento dipolar tienden a ordenarse precariamente en torno a posiciones de menor energía. En algunos casos, esta ordenación puede provocar la formación de dímeros o polímeros, pero aun cuando no llegue a esto es suficiente para causar las pequeñas alteraciones.

La característica principal del estado sólido es la presencia de una acentuada ordenación de los átomos, moléculas e iones que lo constituyen. Si una ordenación tan precaria como la existente en la fase líquida es causa de cambios apreciables en el espectro, no es de extrañar que la pronunciada ordenación de los sólidos (incluso los amorfos) origine cambios radicales en sus espectros, en contraste de los que se obtienen en fase gaseosa.

3.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

SOLUCION FRIKE: Los dosímetros químicos, son sustancias que cambian gradualmente al absorber una dosis de radiación.

Preparación de la solución .8 Normal (N) de H_2SO_4 en H_2O : Se vierte medio litro de agua tridestilada en un matraz volumétrico aforado de un litro, y mediante una bomba de succión con la bureta se agrega 12.5 ml de ácido sulfúrico concentrado. Se tapa el matraz y se agita, para homogeneizar la mezcla. Se afora nuevamente con agua tridestilada y se tapa el matraz para agitar nuevamente.

Preparación de la solución Frike: En un matraz de medio litro aforado, se vierte un cuarto de litro de solución .8 N, se agrega 0.196 gr de sulfato ferroso amoniacal, 0.29 gr de cloruro de sodio, se agita (con cuidado) la mezcla, para después aforar con la solución .8 N y agitar nuevamente.

Para medir la densidad óptica de la solución Frike se requiere una lámpara de Deuterio que proporciona la luz que utiliza el Espectrofotómetro (en posición Ultravioleta Sensible), además de dos celdas de cuarzo para las soluciones .8 N y Frike.

En este caso se uso una longitud de onda de 305 nm, así como la solución .8 N (como base) para medir la absorbancia. Esta medición realizada antes de irradiar la solución Frike es fundamental para saber si después de un tiempo t cambia la densidad óptica de la solución, lo cual se comprobó a la semana siguiente.

Las muestras de solución Frike, se vierten en tubos de ensayo numerados para irradiar a diferentes tiempos cada uno de ellos. Hecho lo anterior se procedió a medir la densidad óptica de las muestras irradiadas utilizando como base la solución Frike sin irradiar. La dosis esta en función de la absorbancia de la solución así como del tiempo de exposición, con lo cual se obtiene la TASA DE DOSIS DEL IRRADIADOR GAMMA.

$$dD/dt = 210 \text{ rad / min}$$

Para el experimento se utiliza como dosímetro la solución Frike, que cambia su estructura molecular, de ferrosa a férrica. La oxidación esta relacionada con la capacidad de absorber luz por parte de la substancia. Al medir la densidad óptica de la substancia antes y después de ser expuesta a una fuente radiactiva, se observa un cambio, que es directamente proporcional a la radiación absorbida, lo cual sirve para calcular la tasa de exposición (dosis) del irradiador gamma. El intervalo en que funciona la solución Frike es de 40 a 400 Gray (4000 a 40,000)rad.

ELABORACION DE MUESTRAS

Se prepararon dos muestras con 2 ml. en ampolletas de vidrio, una con agua pura (Electropura) y otra con thinner; ambas fueron irradiadas a diferentes dosis, con gammas de ^{60}Co . Los cambios en su estructura fueron observados por espectroscopia Raman, al ser comparados con muestras no irradiadas.

Posteriormente, se prepararon muestras tomando agua y thinner a diferentes concentraciones, las cuales fueron irradiadas con las mismas condiciones de las anteriores.

Se hizo la comparación de los espectros obtenidos para todo el conjunto de muestras.

ESPECTROSCOPIA RAMAN

Equipo y material:

Espectrómetro¹ RAMAN marca Nicolet FT-IR 800
Cinco tubos para RMN con tapón, probados para no producir fluorescencia.

¹. Consta de un láser (YAG:Nd) que es enfriado con agua desmineralizada, la cual debe cambiarse cada semana. Posee un detector de germanio el cual es enfriado por nitrógeno líquido. Trabaja a una longitud de onda de 1064nm (infrarrojo). Utiliza un detector de Silicio que trabaja a temperatura ambiente (sirve para alinear el sistema). La vida útil del láser es de 10³hr.

PROCEDIMIENTO: Antes de poner en funcionamiento el láser, se inicia la recirculación de agua y se requiere de media hora para llevar el detector de germanio a la temperatura de operación de 25°C. Luego se comprueba la producción de un buen interferograma, para ello se coloca un alto dispersor Raman (azufre) en el compartimiento de muestras, y se alinea el sistema de tal modo que el láser atraviese la muestra por el centro, lo cual se comprueba al observar en pantalla un espectro bien definido.

Hecho lo anterior, la muestra a analizar es colocada en los tubos de RMN, que se introducen en el compartimiento para muestras. Enfocando el láser de tal forma que atravesase la muestra por el centro y se observe solamente un punto rojo. Antes de obtener los espectros se utiliza un programa de "entonamiento" que sirve para buscar el máximo del interferograma y así obtener los mejores espectros. Finalmente se obtienen cada uno de los espectros deseados, auxiliándose con el sistema de cómputo conectado al espectrógrafo Raman.

Para identificar cada uno de los espectros obtenidos en las muestras de agua contaminada con diferentes concentraciones de thinner, se tomaron los espectros característicos del agua pura, así como del thinner sin ser irradiados y por comparación con las muestras irradiadas se obtuvieron resultados.

CAPITULO 4

4.1 FT-RAMAN DE LAS DIFERENTES CONCENTRACIONES THINNER- AGUA

Una de las técnicas usuales para la caracterización de la estructura molecular de los compuestos orgánicos es la espectroscopía Raman. En términos de la teoría cuántica y la de Orbitales moleculares, las moléculas tienen energías vibracionales cuantizadas de diferentes magnitudes. De la interacción entre las moléculas y la dispersión Raman resulta una transición de niveles de energía, absorbiendo o emitiendo una onda electromagnética característica de este fenómeno, por lo que el espectro Raman para cierto tipo de moléculas es único, ya que los niveles de energía molecular para cada tipo de molécula están bien determinados. De esta manera es posible identificar una sustancia desconocida a partir de su espectro de dispersión Raman.

Una prueba preliminar de la espectroscopía Raman para el thinner (exclusivamente) muestra la facilidad de detectar los distintos elementos que lo conforman, de acuerdo a las bandas características de su espectro fig. 4.1. Este hecho permite emplear la técnica para estudiar los efectos de la radiación gamma en agua contaminada a diferentes concentraciones de thinner.

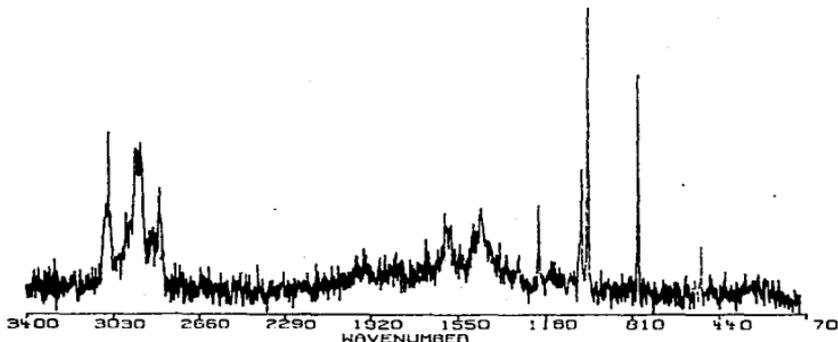


Fig. 4.1 Espectro Raman del Thinner.

En esta sección se introduce primero los conceptos de las frecuencias de grupo y la asignación de bandas, y posteriormente se presentan los resultados del análisis por espectroscopía Raman de las mezclas en cuestión.

4.2 FRECUENCIAS DE GRUPO Y ASIGNACION DE BANDAS

De la observación de los espectros Raman de compuestos que contienen en común cierto grupo de átomos, se encuentra que, independientemente del resto de la molécula, el grupo funcional común absorbe en un intervalo estrecho de frecuencias, llamada frecuencia de grupo, la cual es sumamente útil puesto que permite la identificación de un compuesto y de su estructura molecular.

El concepto de la frecuencia de grupo proviene de la hipótesis en la cual se señala que las vibraciones de un grupo particular son relativamente independientes de las del resto de la molécula. Todos los núcleos de la molécula se comportan como osciladores armónicos en una vibración normal. Análogamente, las vibraciones de los grupos que contienen enlaces múltiples pueden ser independientes de los demás átomos de la molécula si los grupos no pertenecen a un sistema conjugado.

En la práctica, otro aspecto importante en la asignación de bandas es la identificación de los distintos tipos de movimiento de un grupo de átomos en las moléculas poliatómicas. Existen, en realidad, vibraciones de estiramiento, simétricas y asimétricas, de deformación, de doblamiento en el plano de enlace, de tijera o de sacudida, y de deformación fuera del plano, balanceo o torsión. En la fig. 4.2 se muestra las gráficas de estas vibraciones.

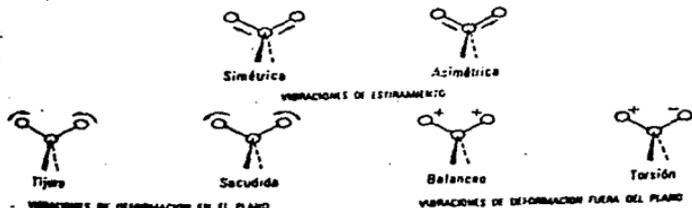


FIG. 4.2 Los distintos modos de vibraciones moleculares.

4.3 RESULTADOS

Las moléculas de agua son muy eficaces para jalar a otras moléculas diferentes y dejarlas en pares (ionización). Los iones son muy reactivos, de tal modo que el ión positivo de un par puede combinarse con el ión negativo de otro par químico diferente para formar una tercera sustancia. Así que al mezclar disolventes en agua, es posible que una sustancia tóxica se transforme en algo que es más o menos tóxico, soluble, volátil y capaz de bioconcentrarse.

La elaboración de las muestras thinner - agua a diferentes concentraciones, se realiza de la siguiente manera, primeramente se vierte la cantidad deseada de agua dentro de las ampollitas mediante una jeringa, después se vierte el thinner en la solución acuosa, con otra jeringa y se sella la parte superior de la ampollita con parafilm para evitar la evaporación de las sustancias volátiles del thinner, una vez realizado lo anterior se agita la ampollita para tratar de lograr una mezcla "homogénea", y así tomar el espectro Raman o introducirse en el irradiador gamma según se desee. Cabe señalar que se prepararon dos muestras para cada concentración, teniendo así dos lotes de muestras, uno para ser irradiado y el otro para obtener los espectros base de comparación con los irradiados.

En la fig. 4.3, se tiene el espectro Raman de una muestra de thinner sin irradiar, en la cual se aprecian las bandas características.

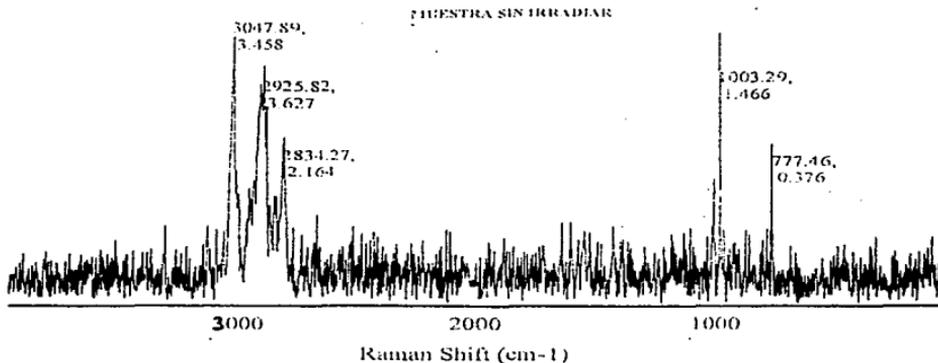


Fig. 4.3 Espectro Raman de thinner sin irradiar.

En la fig. 4.4, se tiene una muestra de thinner irradiado; en este espectro se aprecia un ligero corrimiento en las tres bandas principales de la izquierda a 6.1, 6.1 y 18.31 cm^{-1} hacia la derecha con respecto del espectro de la muestra no irradiada.

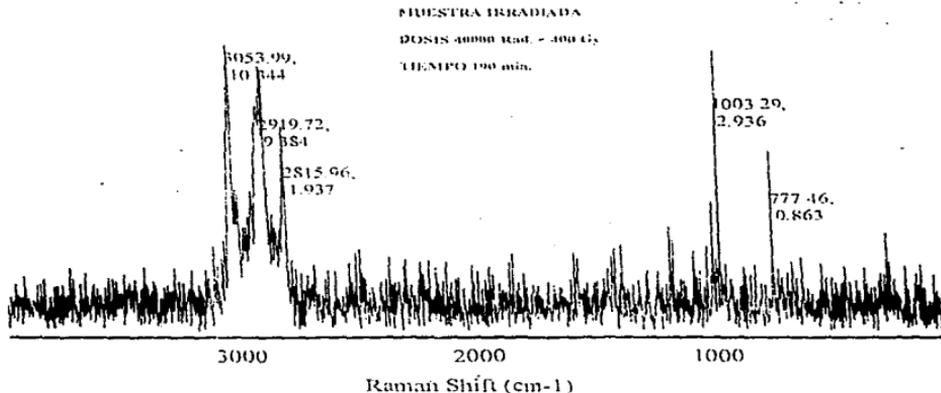


Fig. 4.4 Espectro Raman de Thinner irradiado.

En la fig. 4.5, se tiene un espectro Raman de una concentración de 12.5% - 87.5% de thinner - agua sin irradiar, en el cual se observan prácticamente las mismas bandas que en el espectro del thinner sin irradiar, por lo que es esencialmente lo mismo comparar con cualquiera de los dos espectros.

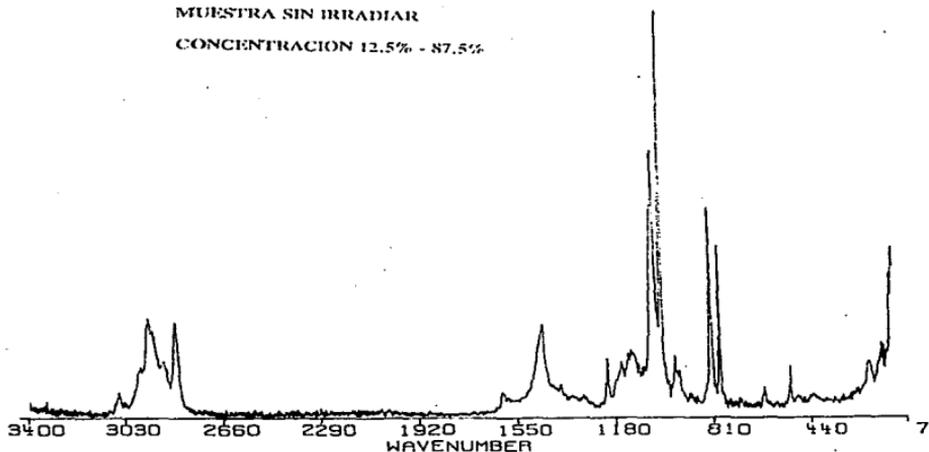


Fig. 4.5 Espectro Raman de thinner - agua sin irradiar
concentración 12.5% - 87.5%.

En la fig. 4.6, se tiene una concentración 50% - 50% de thinner - agua irradiada a una dosis de 52500 rad. Comparando con el espectro del thinner sin irradiar se observa un cambio considerable en cuanto a bandas presentes, además se puede asegurar que se han roto la mayoría de los enlaces moleculares de los elementos que conforman el thinner, ya que únicamente se observan en el espectro tres bandas sobresalientes a 2939.27, 2358.20 y 978.28 cm^{-1} .

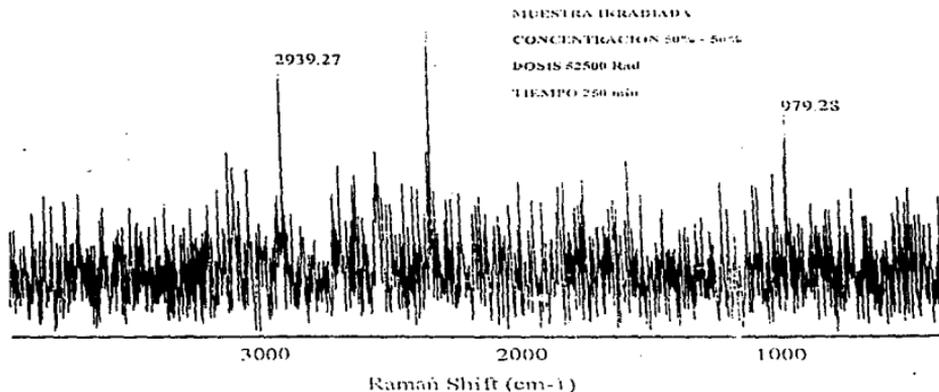


Fig. 4.6 Espectro Raman de thinner - agua irradiado a 52500 rad
concentración 50%-50%.

En la fig. 4.7, se tiene una concentración 25% - 75% de thinner - agua irradiada a una dosis de 52500 rad. En este espectro Raman se aprecia que no existen bandas sobresalientes, por lo que se puede decir que prácticamente se han roto todos los enlaces moleculares de los elementos del thinner.

MUESTRA IRRADIADA
CONCENTRACION 25% - 75%
DOSIS 52500 Rad
TIEMPO 250 000

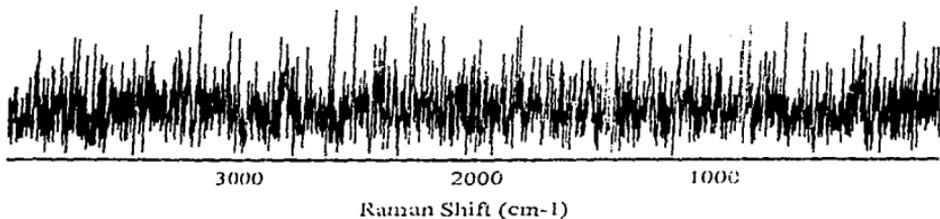


Fig. 4.7 Espectro Raman de thinner - agua irradiado a 52500 rad concentración 25% - 75%.

En la fig. 4.8 se tiene una concentración de 12.5% - 87.5% de thinner - agua irradiada a una dosis de 40 000 rad. Comparando con la muestra sin irradiar a esta misma concentración, se observa un gran cambio en cuanto a bandas presentes se refiere, además se puede asegurar que se han roto todos los enlaces moleculares de las bandas características del thinner que no aparecen en este espectro.

MUESTRA IRRADIADA

CONCENTRACION 12.5% - 87.5%

DOSIS 40 000 Rad.

TIEMPO 190 min.

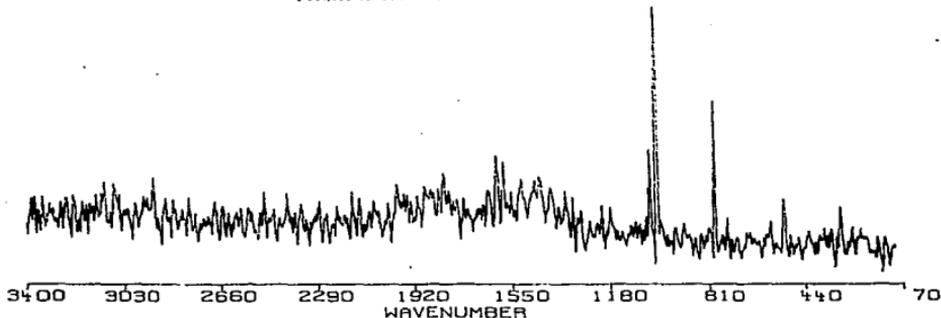


Fig. 4.8 Espectro Raman de thinner - agua irradiado a 40 000 rad concentración 12.5% - 87.5%.

Finalmente en la fig 4.9, se tiene una concentración 12.5% - 87.5% de thinner - agua irradiada a una dosis de 52500 rad. En este espectro se observa que ya no existen enlaces moleculares con el thinner, por lo que se puede concluir que esta es la dosis óptima de radiación gamma para eliminar los disolventes contenidos en el agua a la concentración arriba mencionada.

MOUESTRA IRRADIADA
CONCENTRACION 12.5% - 87.5%
DOSIS 52500 Rad
TIEMPO 250 min

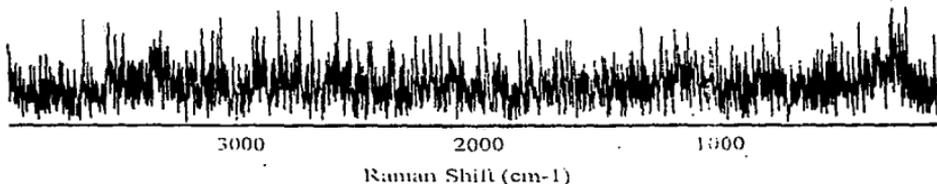


Fig. 4.9 Espectro Raman de thinner - agua irradiado a 52500 rad concentración 12.5% - 87.5%.

Comparando los espectros Raman de las mezclas irradiadas con el espectro del thinner no irradiado, o en su defecto con el espectro thinner 12.5% - agua 87.5% de la muestra no irradiada, se puede resumir lo siguiente:

La desaparición o la disminución de la intensidad de las bandas, junto con la aparición de nuevas bandas, es indicativo de la formación de un producto de reacción entre el thinner y el agua propiciado por la dosis de radiación gamma recibida. La diferencia entre la desaparición total y la disminución de las bandas indica el grado de la reacción. En otras palabras, cuando una banda desaparece se deduce que la radiación gamma reacciona totalmente con este enlace molecular, provocando su ruptura y por tanto su desaparición de la mezcla como tal; cuando la intensidad relativa de la banda disminuye, indica que la radiación gamma sólo reacciona parcialmente.

Se observa además que la desaparición o la disminución de las bandas, depende de la proporción entre porcentaje de thinner y dosis de radiación gamma recibida, esto es que a menor concentración de disolventes en el agua menor cantidad de dosis de radiación gamma se requiere para lograr la purificación de ésta.

De lo anterior se puede concluir que se da una reacción entre el thinner - agua propiciada por la radiación gamma. Sin embargo, para poder inferir de los espectros Raman, las posibles estructuras de reacción se tiene que correlacionar las nuevas bandas, con los movimientos de estiramientos asimétrico y simétrico de las diferentes estructuras de los elementos que conforman el thinner. Es evidente que los factores que afectan las separaciones entre las frecuencias de estiramiento del carbón-oxígeno son más complicadas que la de las longitudes de enlace carbón - oxígeno o el tamaño de los ángulos de O-C-O, y de igual forma para los enlaces carbón -hidrógeno.

4.4 CONCLUSIONES

Por todo lo anterior se concluye que:

1.- La espectroscopía FT-Raman es una herramienta adecuada y potencialmente muy relevante para el análisis de efecto de radiación gamma en agua con disolventes.

2.- Existen cambios mesurables en los espectros FT-Raman como función de:

- a) concentración y tipo de disolventes.
- b) condiciones de irradiación gamma.

3.- La dosis óptima de radiación gamma para una composición Thinner - agua de 12.5% - 87.5%, es de 52500rad.

4.- Se puede afirmar que si se incrementa o disminuye la concentración de disolventes en el agua, se debe incrementar o disminuir la dosis de radiación gamma, para lograr la purificación total del agua.

PRINCIPIOS DE LA ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL MOLECULAR

A.1 ORIGEN DE LOS ESPECTROS MOLECULARES

Cualquier molécula (o ión poliatómico) tiene cierta energía cinética por el movimiento que constantemente sostiene. Como primera aproximación, es posible descomponer el movimiento en tres componentes: (1) la rotación de la molécula completa, (2) las vibraciones de los átomos constituyentes, y (3) el movimiento de los electrones en la molécula. La razón por la cual se divide el movimiento, y por lo tanto la energía, de las moléculas en estos tres niveles se basa en que la velocidad de los electrones es mucho mayor que la velocidad vibracional del núcleo, la cual es a su vez mucho mayor que la velocidad rotacional de la molécula. La energía traslacional se ignora en este caso, por ser de menor magnitud que las mencionadas.

Una molécula al localizarse en un campo electromagnético de cierta frecuencia ν sufre una interacción con ésta ya que la molécula posee un dipolo eléctrico o magnético. Pero para que se de una transferencia de energía del campo electromagnético (o la luz) a la molécula, se tiene que cumplir la condición de Bohr:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (A.1)$$

donde ΔE es la diferencia de energía entre dos estados cuantizados con energía E_2 y E_1 de la molécula, h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de la luz incidente. Cuando es excitada del estado E_1 al estado E_2 , la molécula absorbe la radiación y emite una radiación de la misma frecuencia dada por la ecuación (A.1) cuando regresa a su estado original.

Por el hecho de que los niveles de energía rotacional están muy cercanos uno a otro, las transiciones entre estos niveles ocurren a bajas frecuencias (esto es, a largas longitudes de onda). En efecto, los espectros rotacionales aparecen en el intervalo del número de onda (cm^{-1}) o longitud de onda (μm) entre 1 cm^{-1} ($10^4 \mu\text{m}$) y 100 cm^{-1} ($10^2 \mu\text{m}$). En cambio la separación de los niveles vibracionales es más grande, y las transiciones ocurren a mayores frecuencias (menores longitudes de onda) que las rotacionales. Como consecuencia los espectros vibracionales se observan en el intervalo entre 100 cm^{-1} ($100 \mu\text{m}$) y $10,000 \text{ cm}^{-1}$ ($1 \mu\text{m}$).

Por último, los niveles energéticos electrónicos están en general más separados, y los espectros electrónicos se encuentran en el intervalo entre 10^4 cm^{-1} ($1 \mu\text{m}$) y los 10^8 cm^{-1} ($10^{-4} \mu\text{m}$). Por lo tanto los espectros rotacionales vibracionales y electrónicos se observan frecuentemente en las regiones que corresponden a las radiaciones microonda e infrarroja lejana, la infrarroja, y la visible y ultravioleta, respectivamente. En este trabajo nos interesan sólo los espectros vibracionales de las moléculas.

De acuerdo con la regla de selección para el oscilador armónico, las transiciones permitidas son las correspondientes a un cambio del número cuántico $\Delta n = \pm 1$. Sin embargo bajo condiciones ordinarias, sólo pueden observarse las transiciones fundamentales que originan un cambio de $n = 0$ a $n = 1$ en los estados electrónicos, esto se debe a que la mayoría de las transiciones tienen $v = 0$ en el estado inicial, de modo que a temperatura ambiente el número de moléculas en este estado es muy grande comparado con el de las que están en los estados excitados (distribución Maxwell-Boltzman). Además de la regla de selección, existe otra restricción: de todas las posibles transiciones sólo algunas son activas debido a la simetría de la molécula. Consecuentemente el número de las transiciones permitidas en las moléculas poliatómicas que son activas en el infrarrojo se reduce considerablemente.

A.2 REGLAS DE SELECCION PARA LOS ESPECTROS DE INFRARROJO Y RAMAN

Los espectros vibracionales comprenden los de infrarrojo y de Raman, aunque son de diferentes orígenes físicos. Los espectros infrarrojos provienen de las transiciones entre dos niveles vibracionales de la molécula en el estado base electrónico y se observan frecuentemente como espectros de absorción en la región de infrarrojo. Por otro lado, los espectros de Raman se originan por la polarización electrónica causada por la luz ultravioleta o visible.

De acuerdo con la mecánica cuántica, una vibración es activa en el espectro de infrarrojo si el momento dipolar de la molécula cambia, y es activo en el espectro Raman si la polarizabilidad de la molécula cambia en el proceso de vibración. Matemáticamente hablando, la regla de selección para el espectro de infrarrojo está determinado por la integral:

$$\mu_{n_1, n_2} = \int \Psi_{n_1}(Q_2) \mu \Psi_{n_2}(Q_2) dQ_2 \dots \dots \dots (A.2)$$

donde μ es el momento dipolar de la molécula μ en el estado base electrónico, Ψ es la eigenfunción vibracional, n_1, n_2 son los números cuánticos vibracionales antes y después de la transición, respectivamente. En realidad el momento dipolar μ tiene componentes en las tres dimensiones x, y e z , esto es, la ec. (A.2) se descompone en tres: $(\mu_x)_{n_1, n_2}$, $(\mu_y)_{n_1, n_2}$, y $(\mu_z)_{n_1, n_2}$. Si una de estas integrales es diferente de cero, la vibración normal asociada con Q_2 (coordenada normal) es activa en el infrarrojo. Si las tres integrales son cero, la vibración es inactiva en el infrarrojo.

Análogamente la regla de selección para el espectro de Raman está determinada por una integral. Ahora se integra sobre la polarizabilidad electrónica α .

$$\mu_{s_1, s_2} = \int \Psi_{s_1}(Q_2) \mu \Psi_{s_2}(Q_2) dQ_2 \dots \dots \dots (A.3)$$

Usando el mismo criterio, si uno de los componentes de la integral es diferente de cero, la vibración normal asociada con la coordenada Q_2 es activa en el Raman. Cuando todos los componentes de la integral son nulos, la vibración es inactiva en el Raman.

Desde el punto de vista de la simetría es posible determinar cuándo se anulan las integrales de la ec. (A.2) como se ha mencionado anteriormente, las vibraciones son fundamentales cuando ocurren las transiciones de $n = 0$ a $n = 1$.

De la forma de la eigenfunción vibracional, se puede observar que $\Psi_0(Q_2)$ es invariante bajo cualquier operación de simetría, mientras que la simetría de $\Psi_1(Q_2)$ es la misma que la de Q_2 . Por lo tanto la vibración normal asociada con la coordenada Q_2 se convierte activa en el infrarrojo cuando por lo menos uno de sus componentes del momento dipolar tiene la misma simetría que la Q_2 . Se puede llegar a tener las mismas conclusiones para el espectro Raman.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Knoll, Glenn F. Radiation Detection and Measurement.
New York. J. Willey (1979).
- 2.- Attix, Frank H. Introduction to Radiological Physics
and Radiation Dosimetry.
New York. J. Wiley (1986).
- 3.- Rickards Campell, Jorge. Las Radiaciones:
Reto y Realidades.
México: SEP: FCE. (1986).
- 4.- Rickards Campell, Jorge. Camaras Ross, Ricardo.
Las Radiaciones.
México: SEP (1991).
- 5.- Shapiro. Jacob. Radiation Protection.
Harvard University (1990).
- 6.- Report. International Comision on Radiation.
Units and Measurements.
February (1985).
- 7.- Kenet R. Kase, Bengt E, Bjarngard, Frank H. Attix.
The Dosimetry of Ionizing Radiation.
Orlando: (1985).
- 8.- Greening, John Raymond. Fundamentals of Radiation
Dosimetry.
Hilger, (1981).
- 9.- N. N. Greenwood and A. Earnshaw. Chemistry of the Elements.
Pergamon Press (1984).
- 10.- J. E. Huheey, Química Inorgánica.
2 ed. Harla (1986).
- 11.- Maron y Pruton. Fundamentos de Fisicoquímica.
México: Ed. Limusa (1980).
- 12.- John Harte, Cheryl Holdren, Richard Schneider, Chistine
Shirley. Toxics A to Z.
México: Grijalbo (1995).
- 13.- Proctor, Nick H, Hughes, James P. y Fischman, Michael L.
Chemical Hazardas of the Workplace.
2 ed. Philadelphia: J. B. L. Company (1988).
- 14.- Kanrin, M. A. Toxicology.
Chelsea: Lewis Publishing (1988).

- 15.- Loomis, Ted A. Essencials of Toxicology.
3 ed. Filadelfia: Lea and Febiger (1978).
- 16.- Klaassen, C. D, Amdur, M. O. y doull. Toxicology.
3 ed. N. York: Mcmillan (1986).
- 17.- Concern Inc. Grounwater; A comunity Action Guide.
Washington, D. C. (1984).
- 18.- Gabler, Raymond. Y los editores de Consumer Reports Books.
Is Your Water Safe to Drink ?.
N. York: Consumer Union (1988).
- 19.- Water Education Foundation. Groundwater and Toxics.
Sacramento, CA. (1986).
- 20.- Graedel, T. E. y Crutzen, P. J. The Changing Atmosphere.
Scientific American (1989).
- 21.- La Riviere, J. W. M. Threats to the World's Waters.
Scientific American (1989).
- 22.- K. Nakamoto. Infrared and Raman Spectra of Inorganic
and Coordination Compounds.
4 ed. N. York: J. Wiley (1986).
- 23.- B. P. Straughan and S. Walker. Espectroscopy.
London: Ed. Chapman and Hall (1976).