



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**ESTUDIO DEL EFECTO DIRECTOR DEL SUSTITUYENTE CH₃ EN LA OXIDACIÓN DE LOS
XILENOS POR PARTE DEL RADICAL OH**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

LIC. JUAN SERGIO MUNGUÍA HERNÁNDEZ



TUTOR: DRA. GUADALUPE ALBARRAN

AÑO: 2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, a mis padres, sin cuyo esfuerzo, apoyo y sacrificio la vida tal como la conozco en éste momento no sería posible, y por tanto, tampoco éste trabajo.

Asimismo, a toda mi extensa familia, hermanos, tíos y tías, primos y mi abuela que en paz descansa; por el gran apoyo brindado y la confianza que me han tenido.

A la Dra. Guadalupe Albarrán por haber tenido la paciencia y sabiduría de dirigirme a lo largo de éste proyecto.

A todos los maestros que tuve durante el transcurso de la Maestría y que dejaron una gran parte de sus conocimientos en mí.

Al Fís. Francisco García el apoyo en la irradiación de mis muestras y al Sr. Salvador Ham por la elaboración de los viales de vidrio para la realización de ésta tesis.

A la UNAM por haberme acogido y permitido desarrollarme en una nueva faceta.

A CONACYT (Fondo SEP-CONACYT 78853) y DGAPA (proyecto IN202308) por el apoyo económico otorgado durante el desarrollo del proyecto.

Y finalmente, a ti que te tomas la molestia en leer éste trabajo.

ABREVIATURAS UTILIZADAS

BTEX	Mezcla de benceno, tolueno, xilenos y etilbenceno
CLAR	Cromatografía Líquida de Alta Resolución
CMEC	Cromatografía Micelar Electrocinética
ECAR	Electroforesis Capilar de Alta Resolución
ECZ	Electroforesis capilar de zona
FEO	Flujo Electroosmótico
keV	Kilo electrón-volt
MeV	Mega electrón-volt
mUA	Miliunidades de absorbancia
TLE	Transferencia lineal de energía
UV	Ultravioleta

INDICE

Resumen	1
I. INTRODUCCION	
1. Xilenos	3
1.1 Propiedades físicas	3
1.2 Propiedades químicas	5
1.3 Impacto ambiental y toxicidad.....	7
2. Conceptos básicos en Química de Radiaciones	7
2.1 Definiciones	8
2.2 Interacción de la radiación con la materia	10
2.2.1 Efecto fotoeléctrico	12
2.2.2 Efecto Compton	13
2.2.3 Producción de pares	14
2.3 Radiólisis del agua	16
2.3.1 Mecanismo de la radiólisis del agua	16
2.3.2 Clasificación de productos de radiólisis del agua	19
2.3.3 Rendimientos de los productos de radiólisis del agua	19
2.3.4 Etapas de la radiólisis del agua	20
2.3.4.1 Etapa física	20
2.3.4.2 Etapa fisicoquímica	21
2.3.4.3 Etapa química	21
2.3.5 Reacciones de los radicales $\bullet\text{OH}$	23

2.3.6	Secuestrantes	25
2.4	Dosimetría	26
2.4.1	Dosímetro de sulfato cúprico – ferroso	28
2.5	Radiólisis de compuestos aromáticos	31
2.5.1	Benceno	31
2.5.2	Fenol	32
2.5.3	Tolueno	34
2.5.4	Cresoles	36
2.6	Xilenos	38
3.	Electroforesis Capilar de Alta Resolución	40
3.1	Principios	40
3.1.1	Flujo electroosmótico	41
3.2	Modos de electroforesis	42
3.2.1	Electroforesis capilar de zona	42
3.2.2	Cromatografía micelar electrocinética	42
3.3	Componentes	43
a)	Columna	
b)	Buffer	
c)	Surfactante	
d)	Campo eléctrico	
e)	Inyectores	

II. OBJETIVOS	
1. Objetivo general	46
2. Objetivos particulares	46
III. PARTE EXPERIMENTAL	
1 Materiales	47
1.1 Reactivos	48
1.2 Preparación de muestras	49
1.3 Irradiación de las muestras	50
1.4 Dosimetría	51
1.5 Métodos analíticos	52
1.5.1 Condiciones experimentales para CLAR	52
1.5.2 Condiciones experimentales para CMEC	53
1.6 Fuente de irradiación	54
IV. RESULTADOS Y DISCUSION	
1. Orto-xileno	55
1.1 Cromatografía líquida de alta resolución	56
1.1.1 Patrones y concentraciones	56
1.1.2 Irradiación y rendimientos de productos radiolíticos	59
1.2 Electroforesis capilar	64
1.2.1 Patrones y concentraciones	64
1.2.2 Irradiación y rendimientos de productos radiolíticos	66
2. Para-xileno	69
2.1 Cromatografía líquida de alta resolución	70

2.1.1	Patrones y concentraciones	70
2.1.2	Irradiación y rendimientos de los productos radiolíticos	73
2.2	Electroforesis capilar	77
2.2.1	Patrones y concentraciones	77
2.2.2	Irradiación y rendimientos	79
3.	Meta-xileno	81
3.1	Cromatografía líquida de alta resolución	82
3.1.1	Patrones y concentraciones	82
3.1.2	Irradiación y rendimientos	84
3.2	Electroforesis capilar	87
3.2.1	Patrones y concentraciones	87
3.2.2	Irradiación y rendimientos	88
4.	Resolución y eficiencia	91
5.	Discusión de resultados	94
5.1	Comparación de resultados	94
V.	CONCLUSIONES	99
VI.	BIBLIOGRAFIA	101

Indice de tablas

Indice de figuras

RESUMEN

El efecto director del grupo CH_3 para la adición del radical OH en anillos aromáticos es estudiado, utilizando a los isómeros de xileno como ejemplo.

Los rendimientos y distribuciones de los dimetil fenoles producidos en la radiólisis de soluciones acuosas de los xilenos, con ferricianuro de potasio como oxidante, se estudian mediante 2 técnicas analíticas distintas.

Los derivados principales de la radiólisis γ de soluciones acuosas de los xilenos se separan mediante el uso de Cromatografía Líquida de Alta Resolución y Electroforesis Micelar Electrocinética.

La identificación y cuantificación se realiza mediante el uso de detectores de arreglo de diodos (UV-Vis) acoplados en ambos equipos.

Debido a que el radical OH es muy reactivo, se adiciona preferentemente a los sitios con mayor densidad electrónica del anillo aromático.

Se demuestra que en los casos de m- y o-xileno, los derivados radiolíticos primarios obtenidos con mayor rendimiento son producto de la adición a posiciones para- y orto- favorecidas por los sustituyentes metílicos.

Como resultado, los rendimientos obtenidos de cada producto de radiólisis reflejan las diferencias en densidad electrónica de cada sitio.

Los rendimientos obtenidos se expresan como valores G, que representan el número de moléculas de derivados radiolíticos primarios producidos por cada 100 eV.

Para el caso del p-xileno, el valor G total fue de 3.44 en CMEC y 3.45 en CLAR; para el o-xileno fue 3.58 en CMEC y 3.43 en CLAR; y en m-xileno fue 3.99 en CMEC y 4.09 en CLAR.

SUMMARY

The directing effect of the group CH_3 for the addition of the radical OH to aromatic rings is studied, using xylene isomers as example.

The yields and distributions of the dimethyl phenols produced by radiolysis of the aqueous solutions of xylenes, with potassium ferricyanate as oxidant, are studied using 2 different analytical techniques.

The main derivatives of the γ radiolysis of the aqueous solutions of xylenes are separated by HPLC and Micellar Electrokinetic Chromatography (MEKC).

Identification and quantitation are done by Uv-Vis detectors coupled with both instruments.

Due to the high reactivity of the OH radical, it mainly adds to sites with high electronic density on the aromatic ring.

For m- and o-xylene, the primary radiolytic products obtained with higher yields are those resulting from addition to the ortho- and para- positions favored by the methylic substituents.

As a result, the yields obtained for each radiolytic product show the differences in electronic density at each position.

The yields are expressed as G values, which represent the number of molecules of primary radiolytic products obtained for each 100 eV.

For p-xylene, the G value is 3.44 in MEKC and 3.45 in HPLC; for o-xylene these are 3.58 and 3.43 respectively, and for m-xylene the G values are 3.99 and 4.09.

I. INTRODUCCIÓN

1. Xilenos

Los xilenos son compuestos aromáticos con fórmula estructural C_8H_{10} , con peso molecular de 106.17 u.m.a. [1], sus moléculas son anillos bencénicos sustituidos con 2 grupos metilo CH_3 . Debido a la simetría del anillo aromático, existen 3 isómeros del xileno: para-xileno (1,4-dimetil benceno) orto-xileno (1,2-dimetil benceno) y meta-xileno (1,3-dimetil benceno):

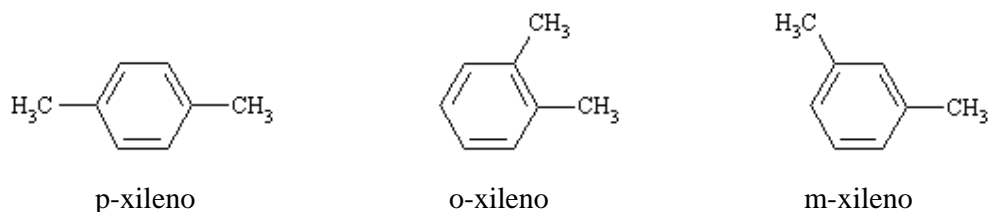


Figura 1. Isómeros de xileno

La principal fuente de obtención de xilenos es el petróleo. Se cuentan entre los 30 principales productos químicos producidos a nivel mundial.

La mezcla de los 3 isómeros se conoce comúnmente con el nombre de xilol, y se usa como solvente en las industrias plástica, de imprenta y peletera [2].

El p-xileno se utiliza como materia prima para la obtención de ácido tereftálico, el cual a su vez se utiliza como monómero para la producción de polímeros plásticos [3].

Los xilenos también son usados como solventes y agentes adelgazadores de pinturas y barnices.

1.1 Propiedades físicas

Los xilenos son líquidos incoloros de olor aceitoso característico, inflamables, con un intervalo de ebullición de 137 a 140 ° C, densidad media de 0.86 g / cm³ en el intervalo de temperaturas de 4 a 20 ° C, siendo peligrosa su inhalación por causar daño a tejidos renales y hepáticos [1]. Sus propiedades se resumen en la Tabla I.

TABLA I . Propiedades de los isómeros de xileno [4]

Producto	Aspecto	Densidad (g/cm ³) a 20° C	Punto de fusión (° C)	Punto de ebullición (° C)	Solubilidad
o-xileno	Líquido incoloro	0.8801	-25	144	Muy insoluble en agua Miscible en etanol, éter y otros solventes orgánicos
m-xileno	Líquido incoloro	0.8684	-47.4	139	Muy insoluble en agua Miscible en etanol, éter y otros solventes orgánicos
p-xileno	Líquido ó prismas incoloros volátiles	0.8611	13	138	Muy insoluble en agua Miscible en etanol, éter y otros solventes orgánicos

Espectroscopía

Espectroscopía Ultra Violeta (UV) - Los xilenos, al igual que todos los compuestos aromáticos, presentan absorción fuerte de radiación ultravioleta de longitudes de onda en el intervalo de 190 a 215 nm. Esta absorción es atribuida a transiciones electrónicas en el sistema aromático, y se denominan “bandas E” [5].

Como se observa en la figura 2, los xilenos presentan una pequeña banda de absorción característica a longitudes de onda de 270 a 275 nm, que se conoce como “banda B” [5]. A continuación se presenta como ejemplo el espectro UV del p-xileno:

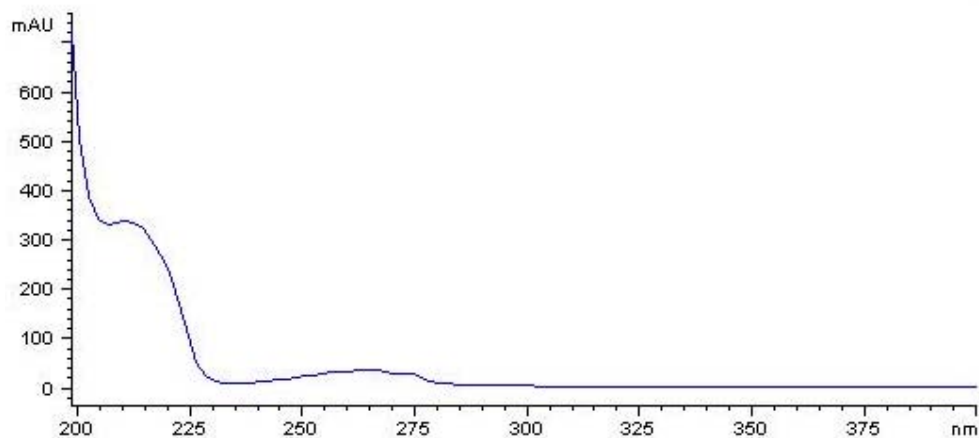


Figura 2. Espectro ultravioleta del p-xileno

1.2 Propiedades químicas

Los xilenos, al ser compuestos aromáticos, presentan como reacción típica la sustitución electrofílica aromática, con los grupos metilo unidos al anillo aromático orientadores hacia las posiciones orto- y para- [6,7].

La preferencia de adición en las posiciones ya mencionadas se explica mediante las estructuras de resonancia de los intermediarios (Figuras 4 y 5), que muestran que la estabilización de éstos últimos sólo es posible con un sustituyente orto- ó para- al electrófilo que va a agregarse al anillo [6,7].

A continuación se muestran dos estructuras canónicas en una reacción de sustitución electrofílica, para 2 de los isómeros de xileno:

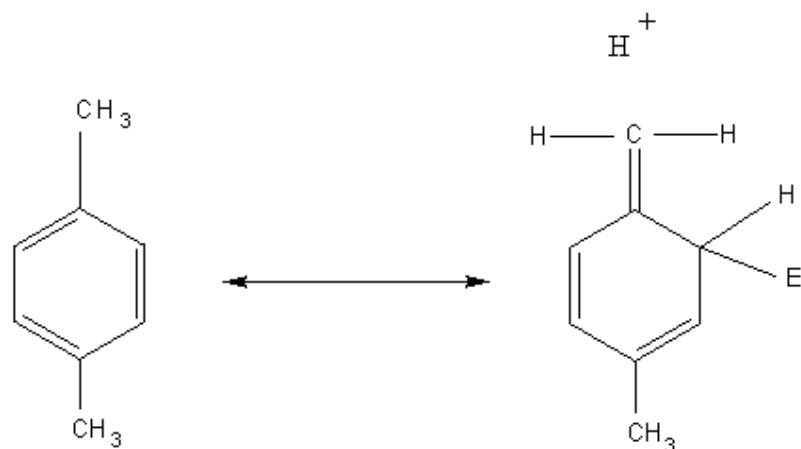


Figura 3. Formas resonantes de adición electrofílica en para-xileno. E representa al electrófilo que se agrega al sistema aromático

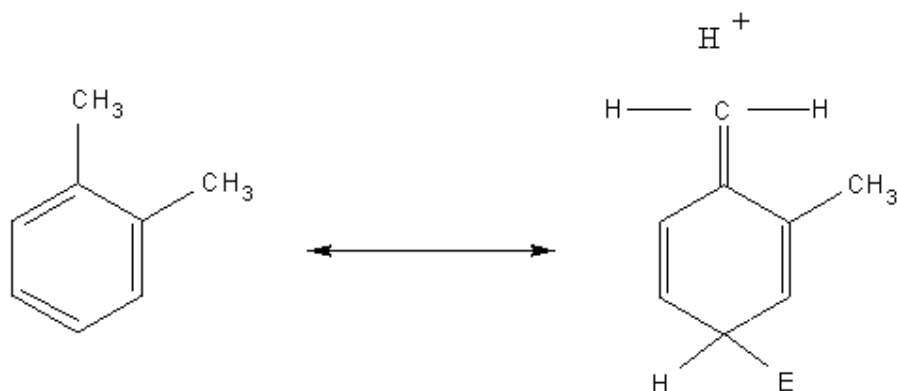


Figura 4. Formas resonantes de adición electrofílica en orto-xileno.

En el m-xileno hay 2 posiciones que son orto- a cada uno de los grupos metilo y una posición para- a cada uno de ellos, presentándose la sustitución electrofílica en esas 2 posiciones equivalentes. Puede haber un poco de sustitución en el carbono intermedio a ambos, pero dicha posición está impedida estéricamente y es menos reactiva que las 2 posiciones activadas, la adición en meta- no es favorecida en comparación a las otras posiciones.

El o-xileno tiene 2 pares de posiciones de reacción equivalentes, obteniéndose por tanto 2 productos distintos de sustitución.

El p-xileno presenta reactividad equivalente en todos los átomos de carbono del anillo (todos son orto- respecto a los 2 metilos sustituyentes) y presenta solamente un producto de sustitución.

En el caso de un ataque del radical $\cdot\text{OH}$ en los grupos metílicos de los xilenos, los productos de éstas adiciones son alcoholes bencílicos.

1.3 Impacto ambiental y toxicidad

Los xilenos entran directamente al ambiente por combustión de gasolina y otros combustibles fósiles [2]. Cuando los recipientes y contenedores que contienen xilenos sufren derrames, los xilenos pueden infiltrarse al subsuelo donde es posible que contaminen depósitos acuíferos subterráneos.

Los xilenos se desprenden del agua en cuestión de horas, el tiempo en que hacen esto depende del cuerpo de agua; si es agua de río la volatilización ocurre en 2 a 3 horas, si es agua estancada el tiempo puede ser mayor a 100 hr [4].

Debido a su naturaleza volátil, los xilenos que entran al medio ambiente tienen como destino final la atmósfera, donde son degradados mediante reacciones fotoquímicas con los radicales $\cdot\text{OH}$ presentes en la atmósfera. El tiempo que tardan en ocurrir éstas reacciones depende de la estación del año, pues en verano la mayor intensidad de radiación solar favorece las reacciones fotoquímicas y la degradación de los xilenos ocurre en tan sólo 2 horas, mientras que en invierno se necesitan de más de 10 horas [4].

En ratas y ratones se han determinado las dosis de efecto neurológico (letargia , parálisis) y mortal, siendo la primera de 710 mg/kg/día [1].

También se han detectado como efectos de la exposición crónica a xilenos los siguientes:

- alteración del peso
- daño al hígado y riñones
- malformaciones en la descendencia

En animales superiores, la biotransformación de los xilenos que llegan a ingresar al organismo produce como metabolitos resultantes ácido metil benzoico y ácido metil hipúrico [4].

2. Conceptos básicos en Química de Radiaciones

2.1 Definiciones

Química de Radiaciones

Estudio de los efectos químicos producidos en un sistema por la interacción con radiación ionizante [8,9].

Estos cambios pueden causar modificaciones tanto en las propiedades físicas como químicas del material involucrado, como por ejemplo, generación de calor, excitación electrónica de átomos y moléculas y ruptura de enlaces químicos [8].

Radiación ionizante

Son aquellas ondas de radiación electromagnética con energía suficiente para ionizar la materia con la que interactúan [8].

Esta radiación se manifiesta mediante partículas nucleares y radiación electromagnética de alta energía.

Irradiación

Exposición de un material al efecto de la radiación ionizante

Dosis

Cantidad de energía originada en una fuente de irradiación que es absorbida por unidad de masa de la muestra.

Unidades

Las siguientes unidades son de uso común en Química de Radiaciones:

a) *Electrón-volt (eV)* – Unidad energética que representa la aceleración que sufre un electrón al ser sometido a una diferencia de potencial de 1 Volt [9,10].

b) *Becquerel (Bq)* - Unidad de actividad radiactiva definida como la actividad de una cantidad de material radiactivo en la cuál un núcleo decae por segundo [11].

c) *Gray (Gy)* – Unidad energética de dosis, que representa la absorción de 1 Joule de energía de radiación por 1 kg de materia:

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

Y su equivalencia en electronvolts es:

$$1 \text{ Gy} = 6.245 \times 10^{15} \text{ eV} \quad [11]$$

Transferencia Lineal de Energía (TLE)

Tasa lineal de pérdida de energía por parte de una partícula ó radiación energética [8].

Radiólisis

Reacción de ruptura de enlaces en una molécula debida a la acción energética de la radiación ionizante.

Producto radiolítico

Especie química originada a partir de la radiólisis de moléculas expuestas a la acción de la radiación ionizante [9].

Producto radiolítico primario

Especie química generada en una muestra irradiada a consecuencia de la transferencia de energía de la radiación sobre las moléculas [8,12].

Producto radiolítico secundario

Especie química producida en una muestra irradiada a partir de un producto radiolítico primario [8,12].

Valor G

El valor G es una medida de la relación entre la energía absorbida por un material sujeto a una irradiación, y el efecto químico en el material irradiado [13].

La determinación del valor G es un método muy común de expresar rendimientos radiolíticos de los productos de radiólisis, y es un concepto común en la Química de Radiaciones. El valor G indica el número de moléculas del material que han sufrido algún cambio (formación de nuevas especies químicas a partir de las moléculas presentes inicialmente, ó destrucción de éstas últimas) por cada 100 eV de energía absorbida [8,9]. Las unidades del valor G son mol / J [11].

$$\text{Valor G} = \frac{\text{no. de moléculas transformadas}}{\text{dosis de irradiación}} \times 100 \quad (1)$$

2.2 Interacción de la radiación con la materia

Los fotones de radiación electromagnética ionizante tienden a perder una cantidad relativamente pequeña de energía, en comparación con las partículas energéticas como protones y partículas α [8].

Los rayos γ interactúan con los electrones de los átomos del material irradiado transfiriendo energía a algunos de ellos, causando así fenómenos de ionización y excitación [9].

La probabilidad de ocurrencia de ambos fenómenos es dependiente de la energía del rayo γ [14].

No todos los fotones incidentes interaccionan con la materia. Muchos fotones pasan sin perder energía alguna, de tal forma que el efecto total de un material expuesto a una irradiación es el de reducir la intensidad de radiación que pasa a través de él [8,9].

La expresión matemática para la atenuación de la radiación propagada a través de un medio es:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2)$$

En la figura siguiente se muestra un esquema general de la interacción entre materia y radiación:

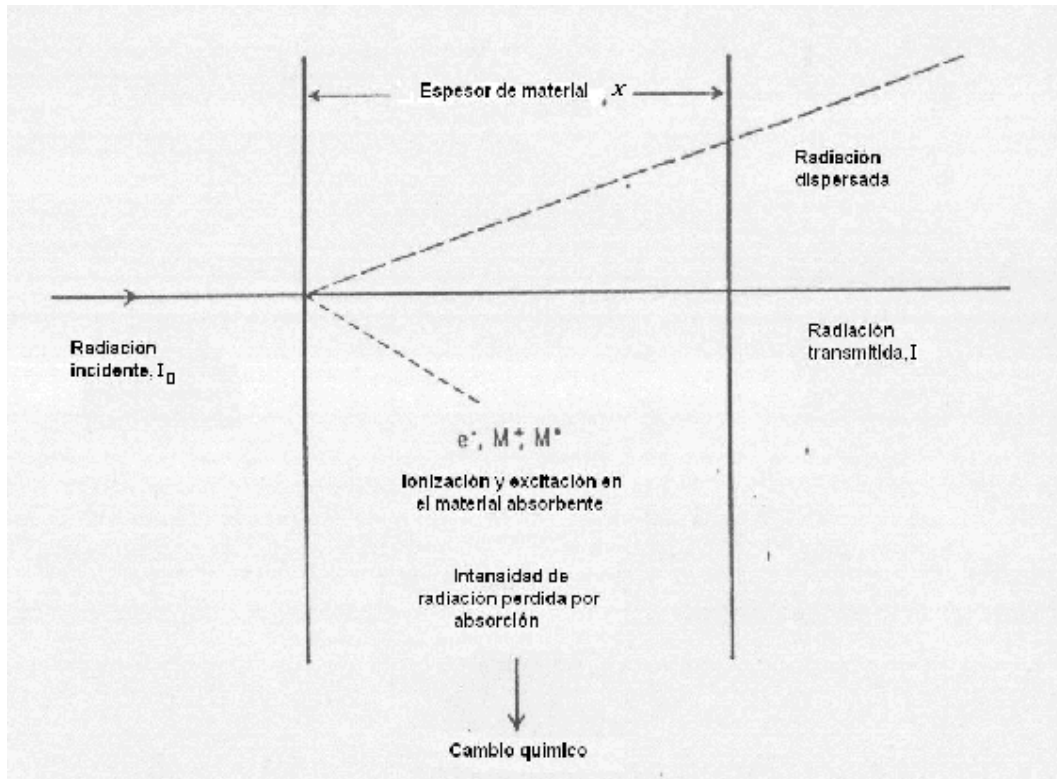


Figura 5. Interacciones de la radiación con la materia [8]

En la ecuación (2), μ es el coeficiente lineal de absorción (propiedad constante para un material y una radiación dadas) x el espesor de materia, I_0 la intensidad de radiación incidente e I la intensidad de radiación saliente.

La relación (2) indica que, a mayor intensidad inicial de la radiación de incidencia, mayor será la intensidad de salida, y a mayor espesor del material, menor será la intensidad de salida de la radiación.

El coeficiente de absorción total μ_T es la suma de los coeficientes parciales que representan varios procesos de absorción, siendo los más importantes para el caso de la radiación γ los efectos fotoeléctricos, Compton y la producción de pares [8,9].

La expresión matemática del coeficiente de absorción total, μ_T , es:

$$\mu_T = \mu_C + \mu_F + \mu_P \quad (3)$$

En la ecuación (3), μ_T representa al coeficiente de absorción total, μ_C al coeficiente de absorción debido al efecto Compton, μ_F al coeficiente de absorción por efecto fotoeléctrico y μ_P al coeficiente de absorción por producción de pares [8].

Tanto la energía de los rayos γ incidentes como la clase de material impactado determinan cuál de los 3 mecanismos tendrá prevalencia.

2.2.1 Efecto fotoeléctrico

Los fotones γ de baja energía (menor a 10 keV) interaccionan con la materia, principalmente por efecto fotoeléctrico [9,15].

En este fenómeno, la energía entera del fotón se transfiere a un electrón atómico, el cuál es expulsado con una energía E_e igual a

$$E_e = E_f - E_a \quad (4)$$

Donde E_f es la energía del fotón antes del impacto con el electrón y E_a es la energía de enlace del electrón al núcleo atómico al que está ligado.

De esta ecuación (4) se establece que E_e es la diferencia entre la energía de enlace del electrón y la energía del fotón [9].

La conservación de energía se mantiene mediante la expulsión del electrón energizado y la vibración causada en el núcleo atómico al que pertenece el electrón expulsado.

Debido a lo anterior, el efecto fotoeléctrico no ocurre con electrones libres, teniendo necesariamente que estar unidos los electrones a átomos [9].

Para materiales de bajo número atómico Z (por ejemplo, H_2O) las energías involucradas son bajas (alrededor de 500 eV) y los electrones expulsados y radiación secundaria creada tendrán energías bajas y serán absorbidos en las cercanías del medio.

Pero en materiales de alto Z , los rayos X secundarios tendrán energías mayores que pueden viajar más, antes de ser absorbidos.[8,16].

La posibilidad de que ocurra el efecto fotoeléctrico es mayor en las siguientes situaciones:

- fotones γ de baja energía

- materiales de alto Z

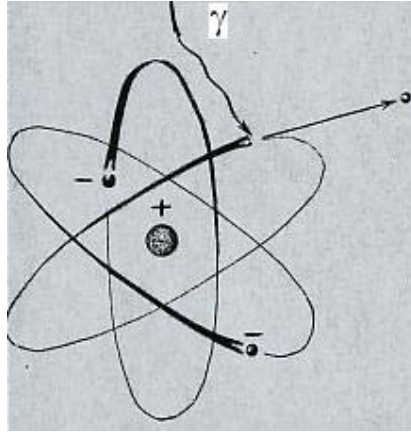


Figura 6. Esquema del efecto fotoeléctrico [15]

2.2.2 Efecto Compton

En el efecto Compton el fotón γ incidente interactúa con un electrón, que puede ser libre ó estar ligado a un átomo, de tal forma que el electrón es acelerado y el fotón desviado con su energía reducida [9,10].

El fotón que ha sido desviado puede volver a colisionar con más electrones, volviéndose a repetir el fenómeno ya descrito, así sucesivamente hasta que el fotón disipe toda su energía .

La energía E_e del electrón impactado por el fotón es igual a la diferencia entre las energías de incidencia E_f y resultante E_r :

$$E_e = E_f - E_r \quad (5)$$

Una característica propia de estas interacciones es que los coeficientes de absorción del efecto Compton son independientes del número Z de cada material involucrado, pues sólo se afectan a los electrones y no hay ninguna interacción con los núcleos atómicos.

Las interacciones Compton predominan a energías del fotón de 1 a 5 MeV en materiales de alto Z .

Para materiales ligeros como el agua, el intervalo de ocurrencia del efecto Compton es más amplio, de 30 keV a 20 MeV.

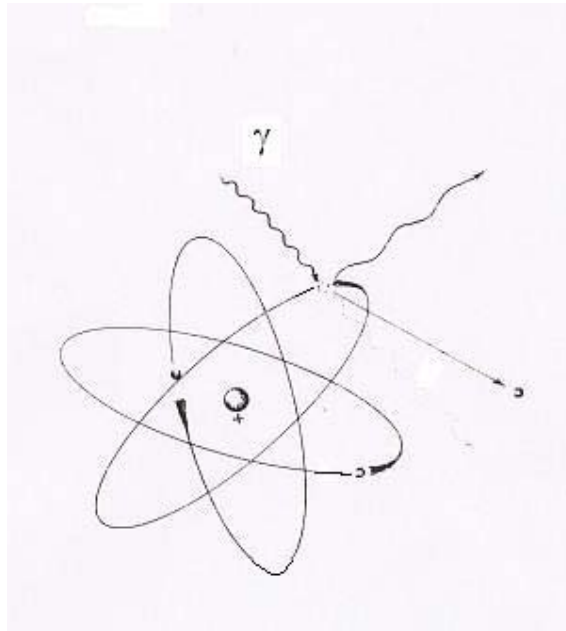


Figura 7. Esquema del efecto Compton [15]

2.2.3 Producción de pares

La producción de pares es el tercer mecanismo que consideraremos para la interacción de la radiación γ con la materia.

Este fenómeno solamente se presenta a altas energías de irradiación (del orden de 1.02 MeV o superiores) [9,15].

El fotón γ se absorbe en la cercanía de los núcleos atómicos y mediante esta absorción se producen dos partículas, una positiva (positrón) y una negativa (electrón) cada una con energía de 0.51 MeV. El positrón, al encontrarse con un electrón, se aniquila de inmediato produciendo 2 rayos γ , que se emiten en direcciones opuestas a la posición de aniquilación [15].

La producción de pares, a diferencia de los efectos anteriores, sí es afectada por el número atómico del material, pues aquí si se tiene una interacción con el núcleo atómico.

Por ello se tiene que a altos Z , se verá favorecida la existencia de este fenómeno.

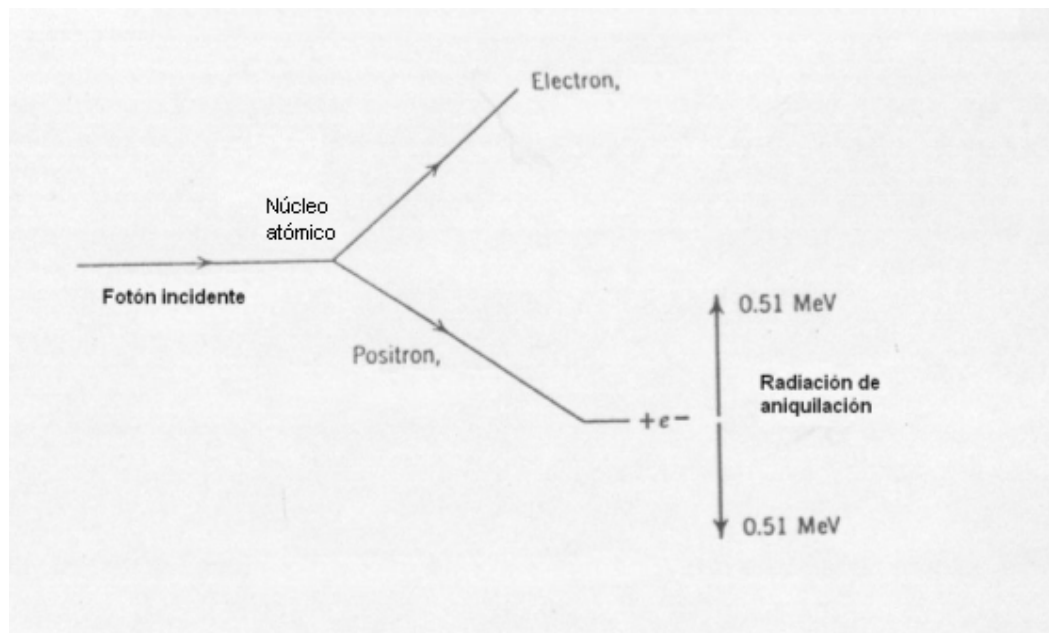


Figura 8 . Producción de pares [8]

2.3 Radiólisis del agua

La radiólisis del H₂O está ya bastante estudiada, por lo que se dispone de bases muy firmes para explicar los fenómenos que ocurren, como en el caso del libro escrito por Draganic y Draganic sobre éste tema [8].

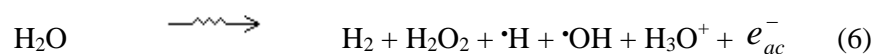
2.3.1 Mecanismo de la radiólisis del agua

El resultado inicial de la interacción de la radiación γ con el H₂O es la excitación e ionización de un gran número de moléculas de agua a lo largo de las trayectorias de penetración de la radiación [14].

De inmediato se genera toda una serie de especies químicas, las cuales están conformadas por productos radiolíticos moleculares y radicales libres [9,12].

La descomposición radiolítica del agua sucede a partir de la ionización inicial de las moléculas de H₂O y la consecuente formación de radicales $\cdot\text{OH}$ y $\cdot\text{H}$.

La reacción global de radiólisis es:



El término e_{ac}^- en la reacción (6) representa un electrón hidratado (rodeado de moléculas de agua).

El esquema siguiente nos da un panorama general de la radiólisis del agua:

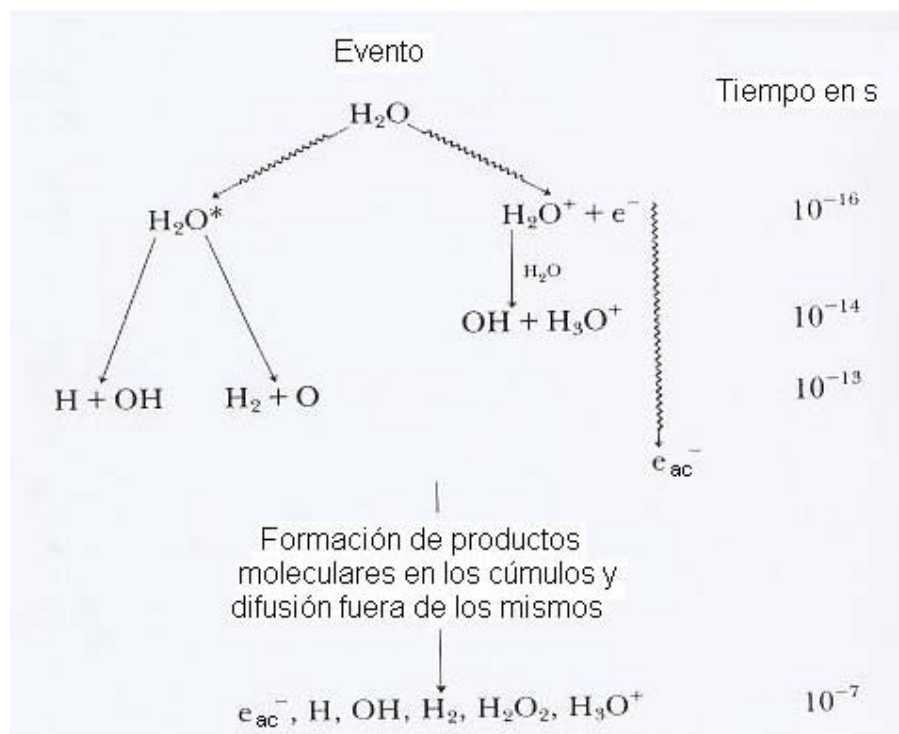
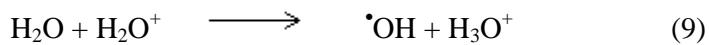


Figura 9. Radiólisis del agua [14]

La secuencia de reacciones que dan como resultado estos productos son:



Las moléculas de agua excitadas también pueden sufrir ruptura homolítica para dar como resultado radicales libres:



Sin embargo, se ha logrado establecer que la contribución de la reacción (11) a la radiólisis del agua, es de menor importancia, en comparación con las reacciones originadas a partir de la ionización de las moléculas de agua [8], pues es posible que el exceso de energía en moléculas de agua excitadas, se disipe mediante conversiones energéticas internas, ó mediante colisiones entre moléculas, de tal forma que las moléculas permanecen intactas [9,14].

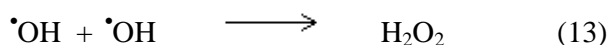
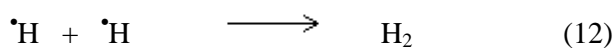
Los productos iniciales son H_2O^+ y e_{ac}^- , resultado de la ionización directa del agua, y pequeñas concentraciones de $\cdot\text{OH}$ y $\cdot\text{H}$ [12,14].

También se ha informado acerca de la presencia de otros iones como O^- , OH^- y OH^+ , como producto de la interacción inicial de la radiación con el medio acuoso, pero sus concentraciones suelen ser demasiado bajas como para tener algún efecto de importancia sobre el curso posterior de la radiólisis [8,14].

La energía de la irradiación γ se pierde heterogéneamente en el medio acuoso, creando zonas de alta concentración de iones y radicales en pequeños cúmulos, ubicados a lo largo de la trayectoria de la radiación γ en el medio acuoso [9].

Los radicales libres producto de la radiólisis del agua se agrupan en éstos cúmulos que tienen en promedio un radio de 10 a 20 Angstroms, y tienden a difundirse al interior del medio acuoso para reaccionar con los productos de radiólisis que estén presentes [10,14].

Debido a su alta concentración (hasta de 1 M) en los cúmulos, un número considerable de radicales libres en estas zonas pueden combinarse entre sí, para generar productos moleculares como resultado de las siguientes reacciones [9,14]:



También algunos radicales $\cdot\text{H}$ y $\cdot\text{OH}$ se pueden combinar para dar H_2O como producto.

2.3.2 Clasificación de productos de radiólisis del agua

Hay varias formas de clasificar los productos de radiólisis del agua, según sus propiedades. Se pueden clasificar entre productos radicales (átomos de $\cdot\text{H}$ y radicales $\cdot\text{OH}$) y H_2 y H_2O_2 como productos moleculares [9,14].

También se pueden clasificar en oxidantes ($\cdot\text{OH}$, H_2O_2) y reductores (e_{ac}^- , $\cdot\text{H}$) de acuerdo a cómo reaccionan frente a compuestos orgánicos e inorgánicos, oxidándolos o reduciéndolos respectivamente.

Para el caso de soluciones acuosas diluídas, se han observado tanto oxidación como reducción de las sustancias en solución acuosa y se ha propuesto como principal mecanismo para ambos fenómenos la presencia y acción de radicales libres [9].

2.3.3 Rendimientos radiolíticos (valor G) de los productos de radiólisis del agua

Los rendimientos de los productos moleculares y radicales al término de la radiólisis del agua han sido estimados previamente [8,9,14].

En la tabla II se enlistan los valores G de los principales productos de radiólisis en soluciones acuosas a pH neutro:

TABLA II. Valores G para productos de la radiólisis γ del agua

G (-H ₂ O)	G(H ₂)	G(H ₂ O ₂)	G($\cdot\text{H}$)	G($\cdot\text{OH}$)	G(e_{ac}^-)
4.08	0.45	0.68	0.55	2.72	2.65

La primera columna expresa la cantidad de moléculas de agua descompuestas a radicales y productos moleculares a partir de 100 eV, de ahí el signo negativo.

Los valores anteriores están estimados para una TLE de 0.23 eV / nm , que es la cantidad considerada para radiación γ procedente de una fuente de ^{60}Co [14].

Para el caso de la irradiación con rayos γ , se produce una cantidad relativamente grande de radicales y una pequeña cantidad de productos moleculares [8], esto se debe a que la concentración de los radicales en los cúmulos, es muy alta respecto al medio circundante, por lo que la difusión de estos radicales al interior de la solución es rápida, dando como resultado que la probabilidad de reacción entre radicales libres para generar productos moleculares disminuya [14].

Para el caso de soluciones acuosas, los solutos en la solución reaccionan con los radicales, siendo el resultado de estas reacciones la disminución de la concentración de radicales acuosos y la generación de radicales libres de los solutos [9,16].

2.3.4 Etapas de la radiólisis del agua

La radiólisis del agua ha sido dividida en 3 etapas de acuerdo a la clase de fenómeno que predomina en el medio acuoso. Conforme transcurre el tiempo, estas etapas son, en orden de ocurrencia: física, fisicoquímica y química [8,9,14].

2.3.4.1 Etapa física – En esta etapa inicial, el medio acuoso es expuesto a la radiación γ y hay un contacto físico de la radiación con el agua.

Además, hay una transferencia de energía al medio acuoso y a lo largo de la trayectoria de la radiación se generan los cúmulos donde se concentran las moléculas de agua afectadas [8].

Se estima que la etapa física tiene una duración del orden de 10^{-14} a 10^{-17} s, y los principales eventos que ocurren dentro de la misma son:

- Recorrido de la radiación γ en el medio acuoso
- Excitación de algunas moléculas de agua
- Ionizaciones sucesivas a lo largo de la trayectoria de irradiación
- Generación de electrones por efecto de la ionización del agua

Las reacciones que ocurren durante esta etapa son las de ionización y excitación inicial del agua ya vistas con anterioridad (reacciones 7 y 8):



También ocurre la reacción ión-molécula, entre el ión positivo generado por la ionización y las moléculas de agua, para producir radicales libres $\cdot\text{OH}$:



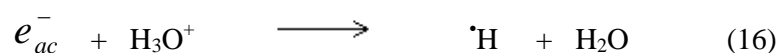
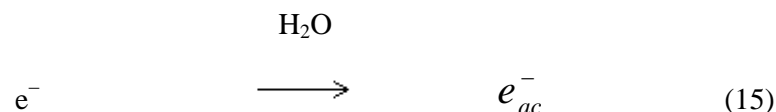
2.3.4.2 Etapa fisicoquímica – Esta etapa tiene una duración de 10^{-14} a 10^{-8} s, y se caracteriza principalmente por la disipación de la energía transferida por la radiación al medio acuoso, mediante procesos como solvatación de electrones y colisiones entre moléculas de agua en

estado excitado [9,14]. Estos procesos ocurren sobre todo en las zonas de impacto de la radiación y sus respectivas trayectorias y cúmulos.

Los principales eventos de la etapa fisicoquímica son:

- Disociación de moléculas de agua excitadas
- Conversión interna de estados excitados a estados energéticos más bajos
- Los electrones resultantes de la ionización inicial (reacción 7) se rodean de moléculas de agua dando origen al electrón hidratado e_{ac}^-
- Pérdida de energía de los electrones generados en la etapa física

Las reacciones representativas de esta etapa son:



2.2.4.3 Etapa química – La tercera y última etapa del proceso de radiólisis, consiste de una serie de reacciones entre los iones y radicales generados en la etapa fisicoquímica, así como con los productos moleculares que se irán acumulando en esta etapa, y con los solutos presentes si se trata de una solución acuosa [8,14].

Al final de la etapa química queda restablecido el equilibrio del sistema irradiado, pues las especies químicas altamente reactivas producidas en las etapas anteriores generan productos más estables.

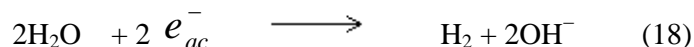
Las reacciones que ocurren en esta etapa tienen como reactivos contribuyentes a los productos iniciales de radiólisis ($\cdot\text{H}$, $\cdot\text{OH}$, H_3O^+ , e_{ac}^-).

Para soluciones acuosas diluidas, las reacciones con los solutos suceden gracias al fenómeno de difusión, pues los iones y radicales se difunden desde los cúmulos de la trayectoria de irradiación hacia el interior de la solución.

Los principales eventos de la etapa química son:

- Formación de productos moleculares
- Reacción de radicales con solutos presentes en soluciones acuosas
- Reacción de radicales con productos moleculares
- Difusión de productos moleculares y radicales al interior de la solución acuosa

Como reacciones representativas de esta etapa se tienen las siguientes:



En soluciones acuosas diluídas, se generan además productos de los radicales con los solutos de la solución acuosa.

Como ejemplo, se han escrito únicamente algunas reacciones, las cuales son más comunes y se llevan a cabo en estas etapas, ya que realmente se conocen alrededor de 90 reacciones distintas en la radiólisis del agua.

2.3.5 Reacciones de los radicales $\cdot\text{OH}$

El radical $\cdot\text{OH}$ es el radical diatómico más sencillo, es un poderoso agente oxidante, capaz de oxidar una gran variedad de compuestos y iones tanto orgánicos como inorgánicos [17].

En soluciones con pH neutro, el radical $\cdot\text{OH}$ es el principal agente oxidante en la radiólisis del agua.

Su interacción con otras sustancias químicas se agrupa en 3 esquemas de reacción generales:

Transferencia electrónica – Los radicales $\cdot\text{OH}$ actúan como aceptores de electrones en estas reacciones, siendo ésta la forma principal de interacción con los cationes y aniones inorgánicos [17,18].

La forma general de estas reacciones es :



En el esquema de reacción anterior, el efecto de la transferencia electrónica al radical $\cdot\text{OH}$ es de aumentar en +1 la carga de la especie química S.

Una reacción típica de transferencia electrónica es la que ocurre en el dosímetro de Fricke:

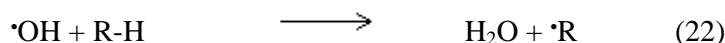


Al reaccionar con aniones se produce un radical libre a partir del anión:



Abstracción de H – El radical $\cdot\text{OH}$ es un radical de alta energía que puede abstraer átomos de H de una variedad de sustancias orgánicas [14,19], dando como producto un radical con la estructura básica del compuesto original.

El esquema de reacción es el siguiente:



Y un ejemplo es la reacción con metanol:



El radical orgánico $\cdot\text{R}$ suele reaccionar posteriormente con O_2 ó dimerizarse, de tal forma que se obtienen dímeros y peróxidos del radical orgánico, como productos [12].

Una característica importante del radical $\cdot\text{OH}$ en este tipo de reacciones, es que no es selectivo y es altamente reactivo [17].

Adición – La existencia de un sistema insaturado ó aromático en una molécula, favorece la adición del radical $\cdot\text{OH}$ a la misma [17].

Estas reacciones son especialmente importantes en sistemas aromáticos, donde la adición al anillo predomina sobre cualquier abstracción de átomos de hidrógeno [19].

El esquema general de estas reacciones es:



En este caso, el radical $\cdot\text{OH}$ se agrega al anillo aromático (representado por Ar) dando como resultado un radical llamado hidroxiciclohexadienilo:

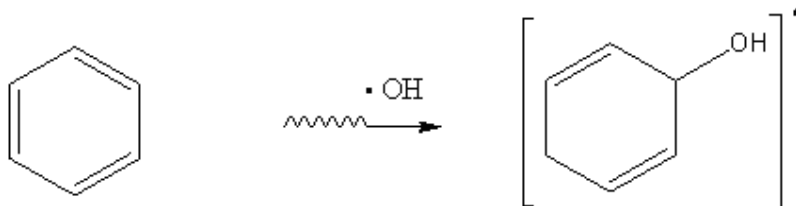


Figura 10. Adición a anillos aromáticos

2.3.6 Secuestrantes ó atrapadores

En Química de Radiaciones se conoce como secuestrante a aquella sustancia añadida a una solución antes de su irradiación con la finalidad de capturar especies reactivas tales como radicales libres, ó el electrón acuoso, que se producen en el transcurso de la radiólisis [9]. De esta forma, estas sustancias disminuyen tanto la concentración de radicales libres en solución como el rendimiento de ciertos productos moleculares de la radiólisis, cuya formación depende de la presencia de los radicales libres [14].

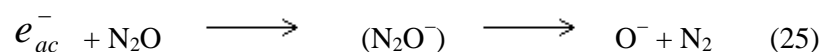
Las sustancias utilizadas como secuestrantes reaccionan con radicales libres para dar compuestos estables, por ejemplo:

G (H_2O_2) es reducido por la acción de KNO_2 y Br^-

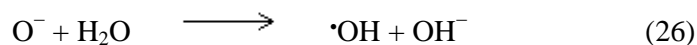
G (H_2) es reducido por la acción de CuSO_4 , N_2O , O_2 y H_2O_2 [8,10].

Para disminuir la concentración de la principal especie reductora en medio acuoso neutro,

e_{ac}^- , y favorecer así la presencia del radical $\cdot\text{OH}$; se usa N_2O , que reacciona con el electrón acuoso de la siguiente manera:



El O^- así obtenido, reacciona con moléculas de agua del medio:



Como se observa, uno de los productos de esta secuencia de reacciones es el radical $\cdot\text{OH}$. El N_2O también reacciona con los radicales $\cdot\text{H}$, aunque mas lentamente, de tal forma que los radicales libres presentes en una solución acuosa neutra y saturada de N_2O , son 90% $\cdot\text{OH}$ y $\cdot\text{H}$ en un 10% [14].

2.4 Dosimetría

Los estudios cuantitativos en Química de Radiaciones requieren que se tenga un conocimiento de la cantidad de energía absorbida por el material irradiado [10].

La determinación de esta cantidad de energía es el campo de estudio de la Dosimetría de Radiación.

Un dosímetro es un sistema físico ó químico cuyo cambio frente a la radiación se puede medir [9].

En Dosimetría de Radiación existen 2 magnitudes de suma importancia:

Dosis absorbida – Energía transferida a la materia por la radiación ionizante por unidad de masa del material irradiado [20]. Esta cantidad es la que se busca conocer en todos los estudios de dosimetría de radiaciones. La unidad de dosis absorbida es el Gray (Gy).

Razón de dosis – Radiación absorbida por el material irradiado por unidad de tiempo, sus unidades son Gy / unidad de tiempo [20].

Las técnicas de medición de radiación ionizante son muy variadas, pueden utilizarse calorímetros, cámaras de ionización, sistemas químicos ó detectores centelleantes, pero se clasifican en métodos primarios ó absolutos y secundarios, que corresponden respectivamente a métodos físicos y químicos [8,21].

Para la mayor parte de los propósitos de química de radiaciones es conveniente comparar el avance de la reacción en la solución estudiada, con el cambio químico ocurrido en un sistema estándar, cuyo rendimiento radiolítico haya sido cuidadosamente calculado con el uso de estándares primarios [10].

Los métodos absolutos se basan en la medición de cambios en las propiedades físicas del sistema de medición, tales como cambios en temperatura ó conductividad, siendo estos métodos de gran precisión en la determinación de la cantidad de energía absorbida.

La gran desventaja de estos métodos es que no son aptos para su uso rutinario, al contrario de los dosímetros secundarios ó químicos [20,21].

En dosimetría química, la dosis de radiación se determina a partir del cambio químico producido en un sustrato adecuado.

Los dosímetros químicos son ideales para determinaciones de rutina, pues son más simples, baratos y fáciles de preparar.

Otra ventaja de los dosímetros químicos es que es posible escoger un sistema similar al de la solución que se va a irradiar, de tal forma que la determinación de la dosis de radiación será más precisa debido a la semejanza entre ambas soluciones [8].

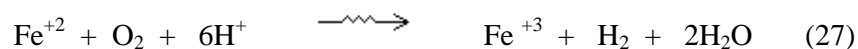
Un sistema de referencia químico para dosimetría deberá de cubrir idealmente las siguientes características :

- a) El cambio químico detectado en el sustrato, debe ser directamente proporcional a la dosis absorbida
- b) Las variaciones en las condiciones experimentales, tales como acumulación de productos de radiólisis y cambios en el pH no deben afectar la sensibilidad del sustrato
- c) Debe ser un método simple pero preciso de determinación de dosis de radiación absorbida
- d) Las variaciones en temperatura, energía y TLE de la radiación no deben de afectar su respuesta

En realidad, ningún dosímetro cubre al 100% todos los requerimientos anteriores, pero entre ellos el más satisfactorio y el de más amplia utilización, es el dosímetro de Fricke [9].

Este consiste en una solución de sulfato ferroso en ácido sulfúrico, con NaCl, y la reacción que ocurre es la oxidación del ión ferroso a férrico, en presencia de O₂ y bajo la influencia de la radiación [20,21].

A continuación se presenta la reacción general del dosímetro de Fricke:



El dosímetro de Fricke está constituido prácticamente en su totalidad por H₂O, así que la radiación y interacciona casi por completo con moléculas de agua.

La única gran desventaja del dosímetro de Fricke en relación a los demás dosímetros químicos, es su relativamente estrecho intervalo de medición de dosis, 40 a 400 Gy, siendo el

límite superior especialmente problemático pues las fuentes de radiación potentes no se pueden medir con este sistema.

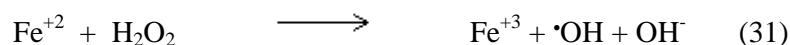
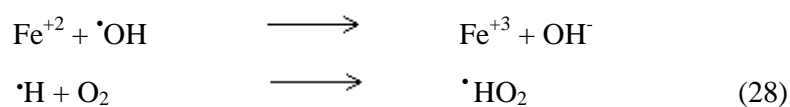
2.4.1 Dosímetro cúprico - ferroso

En este trabajo, se utilizó una variante del dosímetro de Fricke, llamado dosímetro cúprico-ferroso, cuya composición es a base de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y H_2SO_4 .

Se utilizó este dosímetro debido a que su intervalo de medición de dosis, es mayor que el de Fricke (de 1000 a 10^5 Gy) [9].

Esto se debe a que el rendimiento radiolítico (valor G) del ión Fe^{+3} disminuye, de 15.6 para el dosímetro de Fricke a 0.66 para el dosímetro usado.

A continuación se muestra la secuencia de reacciones del dosímetro de Fricke estándar:



Y como comparación se presentan las del dosímetro cúprico-ferroso que se muestran a continuación:



Las reacciones (32) a (35) nos indican que en el dosímetro de sulfato cúprico-ferroso, cada ión cuproso formado consume un ión férrico, de tal manera que el rendimiento total de este último se reduce [9].

En soluciones acuosas, las impurezas orgánicas son el principal problema de interferencias, por lo que el material con el que se prepara y contiene la solución, debe ser cuidadosamente limpiado y estar libre de cualquier impureza orgánica [22]. Obviamente, esto implica que la limpieza del material usado para el ensayo de dosimetría no debe hacerse con alcohol, acetona ó alguno de los solventes orgánicos más usuales, sino con soluciones de sales inorgánicas, como KMnO_4 [21].

La determinación de la concentración de ión férrico generado, se hace mediante la diferencia de lecturas de las muestras de solución irradiada y un blanco de solución sin irradiar en un espectrofotómetro UV, a una longitud de onda de 304 nm. Esta longitud de onda es aquella a la cuál el ión férrico presenta una absorbancia máxima y el ión ferroso presenta absorción despreciable, pudiendo así determinar el primero sin que el ión ferroso interfiera [9,10].

La dosis absorbida, expresada en Gy, se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$D \text{ (Gy)} = \frac{N \Delta OD}{\epsilon 10^3 G (\text{Fe}^{+3}) f \rho l} \quad (36)$$

donde

N = número de Avogadro , 6.022×10^{23}

Δ (OD) = diferencia en la densidad óptica (como absorbancia) entre la solución irradiada y la misma solución sin irradiar

ϵ = constante de absortividad para el sistema, que es de $2197 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 25° C

Valor $G (\text{Fe}^{+3})$ = rendimiento radiolítico de ión férrico por cada 100 eV de energía absorbida, 0.66

ρ = densidad de la solución del dosímetro, que es de 1.024 g/mL

l = longitud de la celda de medición de absorción UV, en cm

f = factor de conversión de eV / g a Gy, su valor es de 6.245×10^{15}

Diversos estudios han logrado establecer el valor G para el ión férrico generado en el dosímetro utilizado, para radiación γ originada en una fuente de ^{60}Co , en 0.66 ± 0.02 [8].

Todos los valores de la ecuación anterior son constantes, excepto por la diferencia en la densidad óptica medida Δ (OD).

2.5 Radiólisis de compuestos aromáticos

La reacción característica del radical $\cdot\text{OH}$ con compuestos aromáticos es la de adición al sistema insaturado del anillo, pero si existen sustituyentes en la estructura molecular, éstos también pueden ser atacados [9,23]. Las posiciones exactas y las proporciones de adición del $\cdot\text{OH}$, dependerán de la naturaleza directora de los sustituyentes presentes en el anillo aromático [24].

La adición de los radicales $\cdot\text{OH}$ a un anillo aromático, en una solución acuosa es un proceso que ocurre por difusión controlada y produce intermediarios que tienen una estructura aproximada a un radical hidroxiciclohexadienilo, (Fig. 11), el cual tiene un electrón desapareado, que está deslocalizado.

Los radicales hidroxiciclohexadienilo son aductos; esto es, especies químicas producidas en una reacción de adición, donde el producto no ha sufrido la pérdida de ningún átomo, en comparación con los reactivos [25].

Estos radicales intermediarios son oxidados a los fenoles correspondientes por una gran variedad de oxidantes [26], de los que se sabe que el $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ causa una oxidación altamente eficiente y cuantitativa [27].

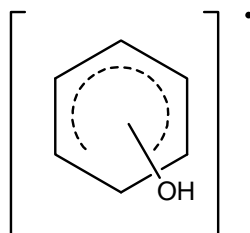


Figura 11. Estructura del radical intermediario hidroxiciclohexadienilo

2.5.1. Benceno

El compuesto aromático más simple es el benceno, tiene poca solubilidad en agua (5×10^{-3} M) [23] y sin embargo, esta concentración se considera alta para química de radiaciones.

Si la irradiación de benceno se lleva a cabo en presencia de oxígeno, se tendrán además del fenol otros derivados más complejos como bifenilo, 3-fenilfenol y 4-fenilfenol [23,28].

Si la irradiación γ se lleva a cabo en una solución acuosa de benceno libre de oxígeno y en presencia de N_2O (como secuestrante del electrón acuoso); el radical $\cdot OH$ reacciona adicionándose al anillo aromático para producir el radical hidroxiciclohexadienilo [27] :

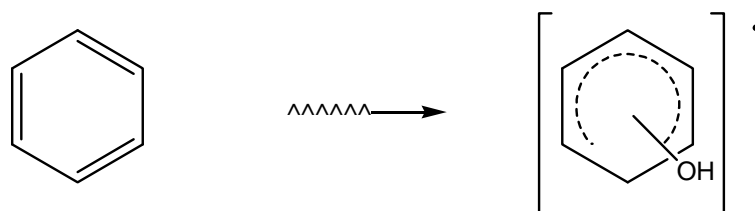


Figura 12 . Adición del radical $\cdot OH$ al benceno

Este radical intermediario es oxidado posteriormente a fenol, de tal manera que el resultado de la irradiación γ de una solución acuosa de benceno, en la condiciones descritas en el párrafo anterior, es la producción de fenol [15], como se muestra en la reacción global y en la figura 13:

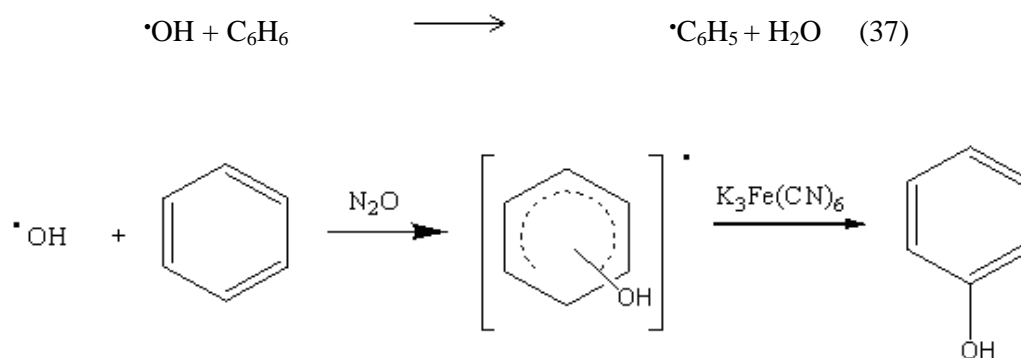


Figura 13 . Reacción global de benceno con el radical $\cdot OH$

El rendimiento radiolítico del fenol a partir del benceno se ha reportado como 5.94 [27,30].

2.5.2. Fenol

Para el caso del fenol, el grupo hidroxilo sustituyente influye en la orientación de la adición del radical $\cdot\text{OH}$ al anillo aromático; por ejemplo, se halló que la proporción de adición a los sitios ipso, orto, meta y para del fenol son respectivamente 0.08, 0.48, 0.088 y 0.36 [31], mientras que los estudios sobre los rendimientos relativos en los sitios orto-, meta- y para- dan valores proporcionales de 0.68, 0.13 y 1, con un rendimiento total $G_{\text{fenol}} = 5.54$ [27]. El aducto intermediario es en este caso el radical dihidroxiciclohexadienilo:

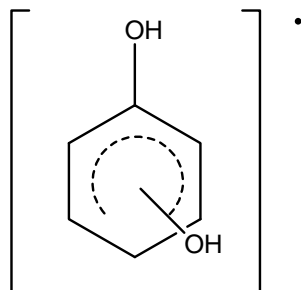


Figura 14. Radical intermediario de la radiólisis del fenol

El resultado de la irradiación γ de fenol en solución acuosa desoxigenada y en presencia de N_2O es la producción de los derivados hidroxilados del fenol: catecol, resorcinol e hidroquinona [32], en las proporciones que ya han sido indicadas.

La causa de que los productos en orto-(catecol) y para-(hidroquinona) presenten mayor rendimiento es que el grupo hidroxilo, al ser un grupo funcional electrodonador sobre el anillo aromático, favorece las reacciones de adición en las posiciones orto- y para-, y esto se ve reflejado en las proporciones en las que se obtienen los productos de radiólisis.

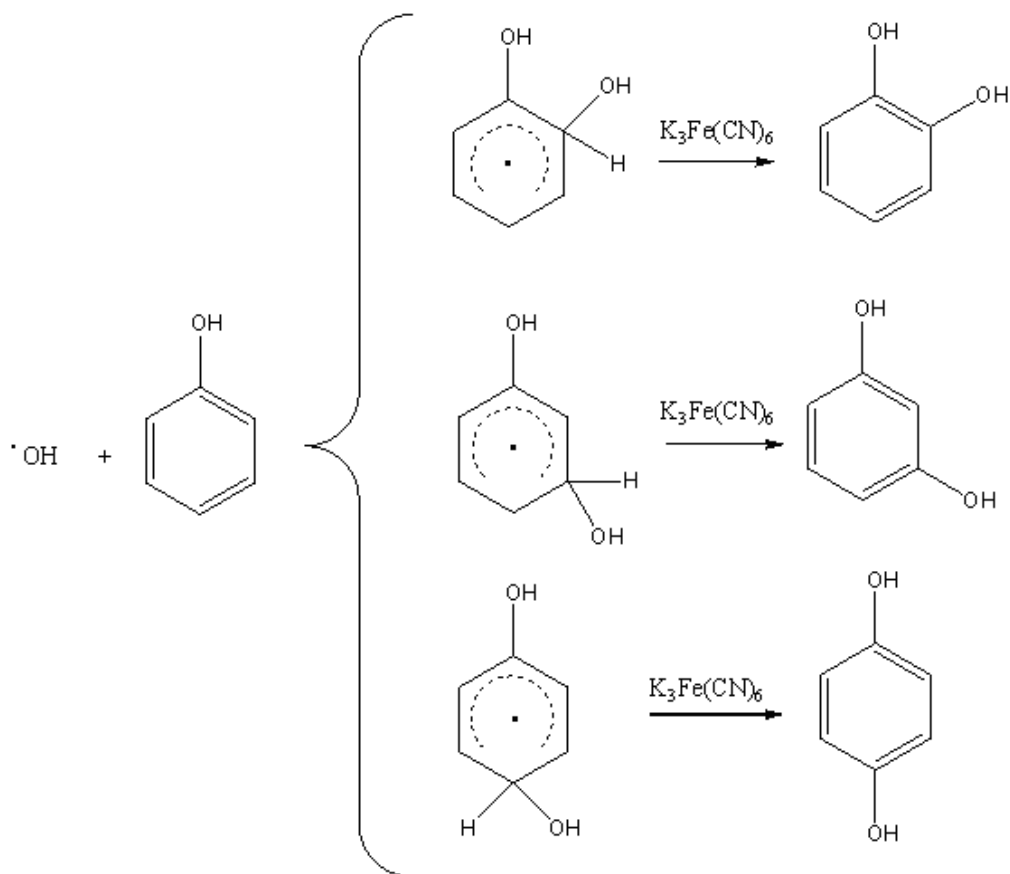


Figura 15. Esquema de radiólisis del fenol y sus productos radiolíticos

Un estudio reciente (33) indica que el rendimiento radiolítico producido por la adición del radical $\cdot\text{OH}$ al fenol es de 1.48, 0.24 y 2.01 moléculas por cada 100 eV de energía absorbida por el sistema, en las posiciones orto, meta y para respectivamente.

2.5.3. Tolueno

El tolueno presenta como sustituyente en el anillo aromático un grupo metilo CH_3 que es un director orto- y para- débil (comparado con el grupo $-\text{OH}$, que es un director fuerte hacia las mismas posiciones), por lo que se espera que en solución acuosa deoxigenada y en presencia de N_2O sus productos radiolíticos sean preferentemente o- y p-cresol.

Efectivamente ésto es lo que ocurre, pero además se ha publicado que también se producen en menor proporción m-cresol y una cantidad aún menor de alcohol bencílico, producto de la reacción sobre el carbono bencílico del tolueno [24,32].

El rendimiento total de los derivados radiolíticos del tolueno es de $G = 5.84$ [32]

En la radiólisis del tolueno, el radical intermediario que participa en la formación de los derivados hidroxilados, es el que se muestra en la siguiente figura. Este intermediario es el radical metil hidroxiciclohexadienilo:

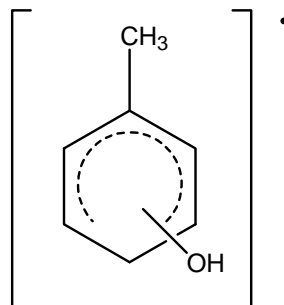


Figura 16 . Radical intermediario de la radiólisis del tolueno

A continuación se presentan los principales productos de radiólisis γ , de soluciones acuosas diluídas de tolueno :

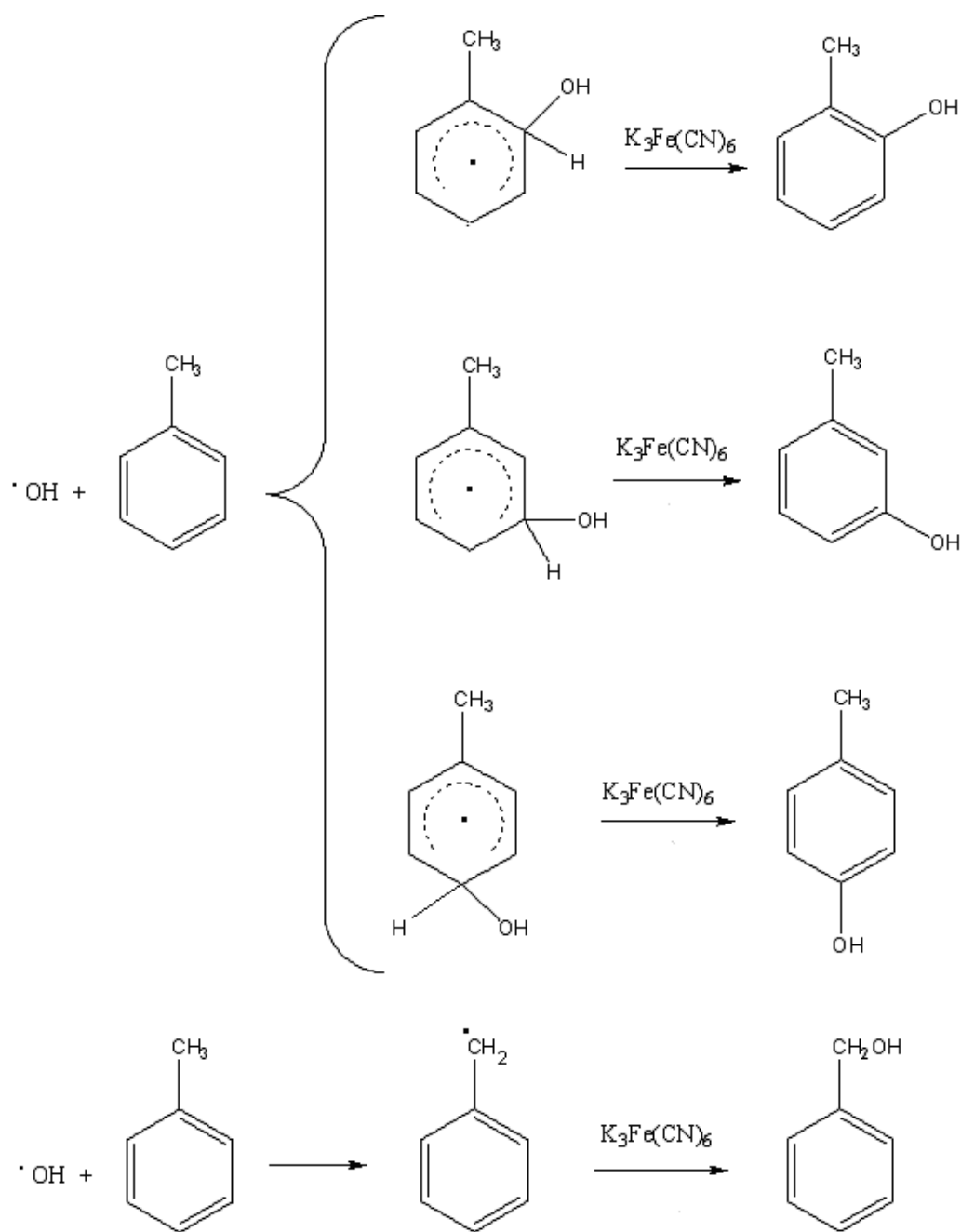


Figura 17. Esquema de radiólisis del tolueno

2.5.4. Cresoles

Los cresoles presentan un grado de complejidad mayor en su estructura molecular, respecto a los compuestos que hemos revisado hasta ahora, por lo que se espera una mayor variedad de productos radiolíticos.

En los cresoles es necesario considerar el efecto conjunto de los sustituyentes -OH y -CH₃ para poder saber qué productos radiolíticos se obtendrán, así como la proporción aproximada en que se producirán éstos.

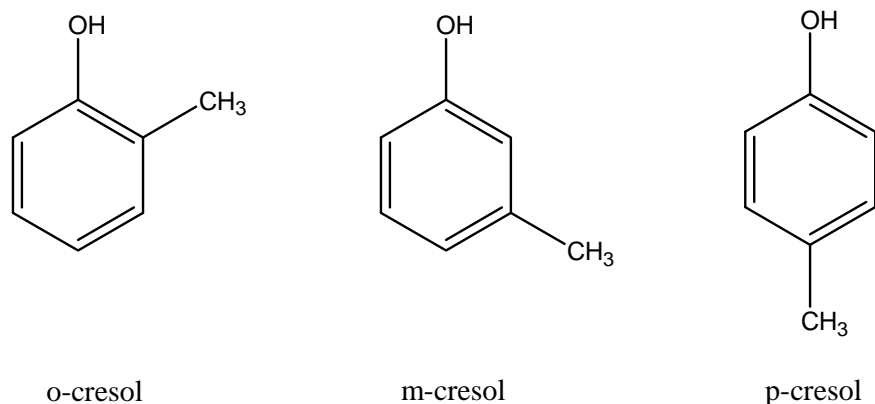


Figura 18 . Isómeros del cresol

La irradiación γ de soluciones acuosas deoxigenadas de cresoles en presencia de N₂O, produce dihidroxitoluenos como productos radiolíticos principales [24], con mayor proporción de adición en los sitios orto- y para- respecto al sustituyente -OH del cresol.

Igual que en el caso de tolueno y fenol, los grupos -OH y -CH₃ son directores orto- para-; sin embargo, el grupo -OH es un director más fuerte en comparación con el grupo -CH₃ [6], por lo que la proporción de los productos de radiólisis se ve influenciada en mayor grado por el grupo -OH.

El carácter reactivo del radical $\cdot\text{OH}$ provoca que éste se vea atraído a sitios ricos en electrones, tales como las posiciones orto- y para- respecto a los grupos -OH y -CH₃.

La radiólisis γ de soluciones acuosas de cresoles presenta 2 particularidades:

- La presencia del grupo -CH₃ influye ante todo en el mayor rendimiento del producto de la adición del radical $\cdot\text{OH}$ a los sitios meta- respecto al -OH fenólico del p- y o-cresol. Los rendimientos de adición a estos sitios son hasta 3 veces mayores en comparación con la adición a la misma posición del fenol.

- En el caso de p-cresol y o-cresol se genera un derivado primario resultado del ataque del radical $\cdot\text{OH}$ al átomo de carbono que sostiene el grupo $-\text{CH}_3$, el $-\text{OH}$ fenólico se oxida a un grupo carbonilo dando como producto compuestos conocidos como dienonas:

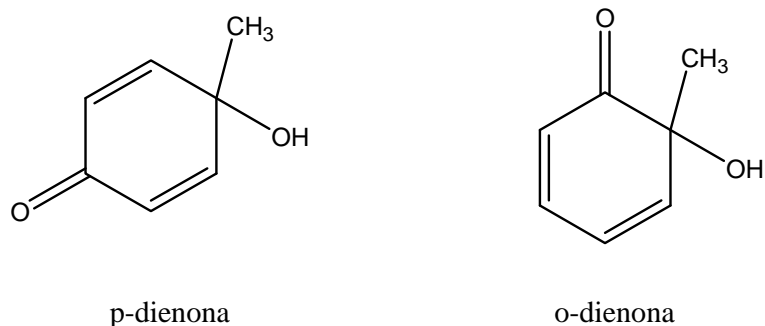


Figura 19. Dienonas

Al igual que sucede con el tolueno, también se produce una pequeña cantidad del derivado alcohólico en posición bencílica, siempre en muy pequeña proporción en comparación con los demás productos primarios.

Así, para el m-cresol, el derivado bencílico es indetectable [24].

Para los alcoholes bencílicos, los rendimientos en el o-cresol ($G = 0.32$) y p-cresol ($G = 0.55$) respecto a los demás productos primarios de radiólisis son los más bajos.

El derivado alcohólico se produce a partir del ataque del radical $\cdot\text{OH}$ al carbono bencílico del grupo metilo, este derivado también aparece en la radiólisis del tolueno, aunque en ambos casos su rendimiento es muy bajo (0.32 a 0.55 en el caso de los cresoles).

2.6 Xilenos

No se hallaron referencias acerca de estudios de la radiólisis γ de xilenos ni de la identificación y cuantificación de sus derivados radiolíticos primarios.

Debido a su toxicidad e impacto ambiental, los xilenos han sido analizados mediante diversas técnicas y en una gran variedad de muestras.

Los xilenos suelen hallarse junto con benceno, tolueno y etilbenceno; en una mezcla que se conoce con el nombre de BTEX (por las iniciales de cada uno de sus componentes) y que ya ha sido analizada mediante técnicas de muestreo y análisis como Cromatografía de gases y Extracción en fase sólida (34), Cromatografía de gases con espectrometría de masas (35,36), Electroforesis Capilar de Alta Resolución (37), Cromatografía de fluidos supercríticos (38) y Espectrometría con interfaz de membrana (39).

Los análisis se han llevado a cabo en muestras tan diversas como sangre (34), aire (35), orina (37), agua (39), aerosol atmosférico (40) y suelos contaminados (41).

De los componentes de la mezcla BTEX, se ha hallado que la separación de los isómeros del xileno puede ser deficiente en Cromatografía Líquida de Alta Resolución, debido ante todo a la gran afinidad química existente entre ellos.

Recientemente, se ha aplicado la técnica de Electroforesis Capilar de Alta Resolución, para separar adecuadamente los 3 isómeros del xileno, con las ventajas adicionales de menor gasto de solventes y menor necesidad de muestra para análisis (37,42).

3. Electroforesis Capilar de Alta Resolución

Electroforesis se define como el transporte de partículas eléctricamente cargadas bajo la influencia de un campo eléctrico [43].

Bajo el nombre de electroforesis se agrupa una serie de técnicas de separación que se distinguen por el uso de un campo eléctrico a lo largo de un medio (como un gel ó una solución en un capilar), para lograr la separación de mezclas complejas, en base a las diferencias en las propiedades eléctricas de los analitos [43,44].

La electroforesis tradicional se realiza en geles de poliacrilamida, y se desarrolló fundamentalmente para la separación de proteínas; pero no es fácil lograr su automatización, y la cuantificación analítica es problemática.

La introducción de columnas capilares como medio de soporte, junto con sus diversas variantes y su acoplamiento a detectores como UV y espectrometría de masas, causó una revolución en la técnica, que pasó a ser altamente competitiva en cuanto a rapidez, versatilidad y resolución [43,45].

3.1 Principios

La electroforesis capilar se lleva a cabo en tubos muy delgados, debido a que la disipación del calor generado por efecto Joule (que es el calentamiento de un conductor eléctrico a medida que la corriente fluye a través de él) es más eficaz que en tubos de diámetro mayor [44,45].

El capilar contiene una solución amortiguadora cuyas funciones son: transmitir la corriente eléctrica y servir como medio de migración para los analitos.

Dependiendo de la naturaleza de cada analito, éstos migran a velocidades distintas en la solución, según su relación carga/masa; de tal manera que las moléculas pequeñas y con carga relativamente grande se mueven con mayor velocidad [43,45].

El factor determinante para la separación es una magnitud llamada movilidad electroforética (μ), que relaciona la carga q de una molécula de analito, con su tamaño (representado por el radio molecular R) y con la viscosidad η del medio, de la siguiente forma:

$$\mu = q / 6 \pi \eta R \quad (38)$$

Para moléculas de tamaño moderado (no biológicas) se puede asumir que su forma es esférica y así es válida la utilización de la ecuación (38).

Cada sustancia tiene μ distinta y esta diferencia es la que hace posible la separación [46].

3.1.1 Flujo electroosmótico

La separación electroforética es auxiliada por un fenómeno llamado flujo electroosmótico (FEO), cuya explicación es la siguiente:

Los grupos silanol de la sílica que constituye el capilar, son ionizados a pH superior a 3 [43,44,45] :



Las condiciones de ionización del capilar son favorecidas por el paso de una solución básica (por ejemplo de NaOH) antes del análisis para lograr así, el establecimiento de una capa de cationes que cubre los grupos ionizados de la pared capilar y se solvatan con el buffer.

Al aplicar corriente eléctrica, esta capa de cationes solvatados avanza hacia el cátodo, arrastrando consigo la solución y los analitos contenidos en ella, aún si éstos últimos tienen carga negativa [43,44].

El FEO permite la separación efectiva de cationes y aniones, siempre que la μ efectiva de los aniones que tienden a avanzar hacia el ánodo sea menor a aquella del flujo electroosmótico [46]. El FEO no contribuye a la difusión de los analitos ni al ensanchamiento de las bandas de los mismos, ya que su perfil de velocidad en el capilar es, a excepción de las zonas muy cercanas a las paredes, casi plano:

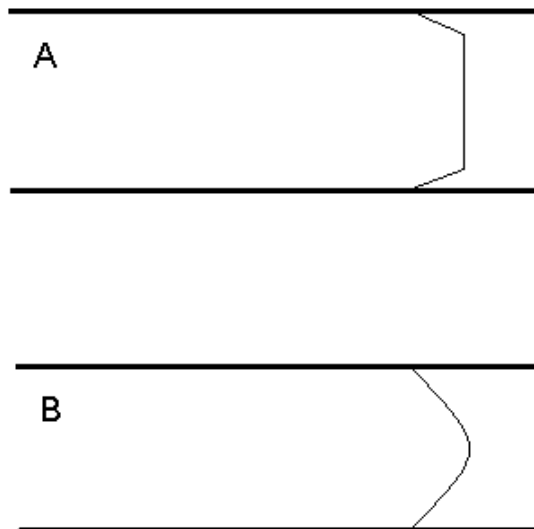


Figura 20 . Comparación de los perfiles de flujo de electroforesis con FEO (A) y sin éste fenómeno (B) [46]

3.2 Modos de electroforesis

Existen varios modos de electroforesis capilar, de los cuales se describirán los siguientes:

3.2.1 Electroforesis capilar de zona (ECZ) – Este es el modo más simple de electroforesis, para el cual resulta válida toda la exposición hecha hasta ahora.

En ECZ los analitos son impulsados por el FEO, además de presentar movilidad propia. El resultado de ambos fenómenos es que se forman zonas ó bandas donde se concentran las moléculas de un mismo componente [44].

Los analitos neutros también migran arrastrados por el FEO, pero no se separan pues no hay diferencia en sus movilidades electroforéticas, ya que no presentan carga alguna [45].

3.2.2 Cromatografía micelar electrocinética (CMEC) – Los analitos que no presentan carga no se pueden separar por ECZ, por lo que se ha desarrollado una técnica llamada Cromatografía Micelar Electrocinética (CMEC) [44].

La separación de los analitos neutros en CMEC ocurre por la interacción diferencial de éstos con un aditivo agregado [43]. La sustancia que se adiciona a la fase móvil debe poseer carácter surfactante, con la finalidad de crear una fase pseudoestacionaria (en referencia a las fases estacionarias usadas en CLAR), en la que los analitos neutros se puedan distribuir, logrando

con ello la separación de sustancias no cargadas que en el modo de electroforesis normal resulta muy difícil separar [44].

La separación de sustancias neutras se logra gracias a que éstas no presentan movilidad electroforética propia, y se aprovechan entonces las diferencias en hidrofobicidad de los analitos neutros para obtener separación de los mismos, pues las sustancias neutras se reparten de manera distinta en el aditivo usado [45].

Los aditivos utilizados son generalmente tensoactivos que tienen la capacidad de formar micelas (agregados de varias moléculas del tensoactivo) en las que los analitos se separan por sus diferencias en hidrofobicidad, atracciones iónicas y formación de puentes de H [44,46].

La CMEC no sólo se usa para la separación de analitos neutros, sino también para separar analitos ionizados que poseen movilidades electroforéticas distintas, pero no muy solubles en agua [45].

3.3 Componentes

a) Columna – Las columnas capilares utilizadas son de sílica fundida debido a que éste material presenta las siguientes características:

- Es maleable
- No interfiere en la detección con detectores UV-Vis al ser transparente
- Soporta temperaturas de operación compatibles con la intensidad de campo eléctrico suministrado (que puede ser hasta de 30 kV)
- Permite la existencia del FEO

Para dar flexibilidad a los capilares, se recubren éstos con una capa externa de poliimida. Las dimensiones utilizadas habitualmente son de 30 a 100 cm de longitud, 50 a 100 μm de diámetro interno y 300 a 400 μm de diámetro externo. La capa de recubrimiento de poliimida tiene usualmente un espesor de 12 μm [46].

b) Buffer – El buffer utilizado debe solubilizar adecuadamente a los analitos y no debe interferir en la detección de los mismos [46].

La concentración usada del buffer debe ser tal que minimice posibles efectos de interacción iónica entre analitos y grupos cargados negativamente en la pared capilar; y que no cause un exceso de calentamiento por efecto Joule.

Existen buffers tanto de carácter aniónico como catiónico que cubren amplios intervalos de pH, pero uno de los más utilizados (y el usado en nuestros análisis) es el de borato, que tiene un pH básico de 9.24.

Para el caso de la CMEC, se desea un buffer que también sea compatible con el surfactante utilizado.

c) Surfactantes- El uso de surfactantes es indispensable en el modo de CMEC, pues éstos generan una fase micelar pseudoestacionaria que ayuda en la separación de analitos sin carga. El surfactante se agrega en una cantidad superior a la cuál forma micelas (ésta concentración se conoce como Concentración Micelar Crítica, CMC) [43,44,45].

Generalmente, las moléculas de un surfactante tienen una cadena hidrocarbonada larga, que es hidrofóbica y un grupo iónico hidrofílico en un extremo de su estructura.

Las moléculas que constituyen las micelas se disponen de tal modo que sus partes hidrofílicas quedan expuestas al medio acuoso y las partes hidrofóbicas quedan alejadas del mismo, en el interior de la micela.

Uno de los surfactantes más utilizados es el Dodecil Sulfato de Sodio (DSS, fórmula $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$), que forma micelas a pH superior a 3.

Cada micela de DSS contiene un promedio de 60 moléculas y las micelas comienzan a generarse a partir de concentraciones de 8.3 mM de DSS [44,46].

A continuación se presentan la estructura de una molécula de DSS y de una micela:

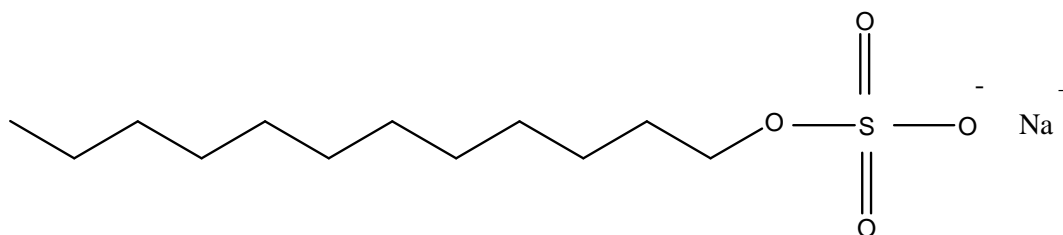


Figura 21. Estructura del Dodecil Sulfato de Sodio

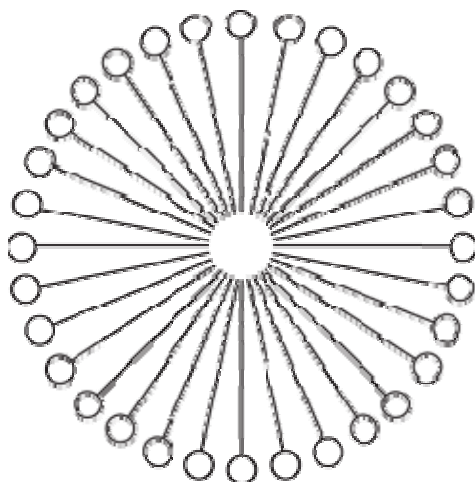


Figura 22. Esquema de una micela de Dodecil Sulfato de Sodio

d) Campo eléctrico – Es deseable usar el voltaje más alto posible para lograr separaciones más rápidas y eficientes, además de mejorarse la resolución [44].

Obviamente, debe contarse con un sistema de control de temperatura para el capilar que evite sobrecalentamiento del mismo.

Usualmente se disipa el calor generado en el capilar por la corriente eléctrica, enfriándolo con aire ó con un disipador de calor en contacto físico con el capilar.

e) Inyectores – Los volúmenes de inyección de muestra en electroforesis son muy pequeños (de menos de 100 nL), puesto que el volumen mismo del capilar es pequeño (del orden de μL).

Para introducir la muestra al capilar, se cuenta con 2 maneras distintas:

En la inyección electrocinética, la muestra se introduce por efecto de una migración electroforética de corta duración, colocando el capilar y un electrodo en el vial que contiene la muestra y aplicando una corriente eléctrica [43].

Para el caso de la inyección hidrodinámica, la muestra se introduce por efecto de presión aplicada; también puede hacerse por gravedad, colocando el vial con la muestra a una altura superior al vial que contiene el cátodo [44].

II. OBJETIVOS

1. Objetivo general

- Estudiar el efecto director del sustituyente $-CH_3$ en la reacción del radical $\bullet OH$, producido radiolíticamente, con los 3 isómeros del xileno en solución acuosa.

2. Objetivos particulares

Se tienen como objetivos particulares los siguientes:

- Utilizando métodos analíticos de Cromatografía Líquida de Alta Resolución y Electroforesis Micelar Electrocinética, separar los productos primarios de radiólisis del orto-, meta- y para- xileno,
- Identificar los productos primarios de radiólisis γ para los 3 isómeros de xileno en solución acuosa.
- Determinar la concentración de cada uno de los productos primarios de radiólisis.
- Calcular el rendimiento radiolítico (expresado como valores G) para cada uno de los productos obtenidos.
- Estimar el rendimiento radiolítico total.
- Comparar los resultados obtenidos mediante ambos métodos analíticos.
- Determinar la distribución parcial relativa por posición de la adición del radical $\bullet OH$ a los xilenos.

III. PARTE EXPERIMENTAL

1. Materiales

Todo estudio de Química de Radiaciones requiere de una limpieza profunda del material utilizado, así como de alta pureza en los reactivos usados, pues las especies químicas que se determinan están en concentraciones de micromoles, ó incluso menores y toda posible contaminación ó interferencia debe ser eliminada en lo posible [9]. Todo el material de vidrio utilizado fue tratado para su limpieza con suficiente jabón, agua destilada y por último enjuagado con agua desionizada y secado en estufa.

En el caso de los viales que contenían las soluciones acuosas a irradiar, además del tratamiento anterior, fueron horneados cada uno durante 2 horas y media a 250 ° C previamente a su utilización. Cada determinado número de irradiaciones, los viales se trataron con mezcla sulfonítrica caliente.

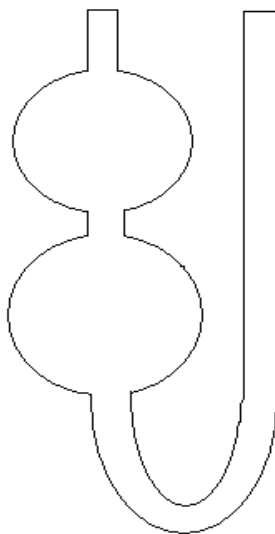


Figura 23. Vial para irradiar, en cada uno de los cuales se colocó 3 mL de muestra.

Para los análisis cromatográficos y de electroforesis se utilizaron los frascos de 2 mL correspondientes a cada equipo.

1.1 Reactivos

El agua utilizada para preparar todas las soluciones fue desionizada, se obtuvo a partir de un equipo de filtración marca Millipore modelo SimPak 01.

Los reactivos usados para irradiar fueron:

o-xileno (98%) de Sigma-Aldrich

m-xileno (99+%) de Sigma-Aldrich

p-xileno (99+%) de Sigma-Aldrich

Se utilizaron las siguientes sustancias puras como referencia, para cada uno de los derivados radiolíticos primarios esperados de los 3 isómeros de xileno.

2,5-dimetil fenol (99+%) de Sigma-Aldrich

4-metil bencil alcohol (98%) de Sigma-Aldrich

2,3-dimetil fenol (99%) de Sigma-Aldrich

3,4-dimetil fenol (99%) de Sigma-Aldrich

2-metil bencil alcohol (98%) de Sigma-Aldrich

3-metil bencil alcohol (98%) de Sigma-Aldrich

2,6-dimetil fenol (99.5+%) de Sigma-Aldrich

3,5-dimetil fenol (99+%) de Sigma-Aldrich

2,4-dimetil fenol (98%) de Sigma-Aldrich

Como agente oxidante de los radicales libres derivados de los xilenos formados en solución acuosa, se utilizó el ferricianuro de potasio [$K_3Fe(CN)_6$] de Sigma Aldrich.

Con la finalidad de tener mayor concentración del radical $\cdot OH$ en las soluciones a irradiar, se usó N_2O grado absorción atómica de Praxair (la reacción 25 indica la obtención del radical

$\cdot OH$ a partir de e_{ac}^-).

Como componentes de la fase móvil de cromatografía, se utilizaron metanol grado cromatográfico de JT Baker y una solución acuosa al 1% de ácido acético (98%) de Merck.

Para la electroforesis capilar, se utilizó como amortiguador una solución de boratos 50 mM de pH 9.3 de Agilent y el surfactante usado fue dodecil sulfato de sodio (99+%) de Sigma Aldrich.

En cuanto a los reactivos utilizados para el análisis de dosimetría, fueron los siguientes:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	(99%)	de Sigma-Aldrich
$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(99.5%)	de Sigma-Aldrich
H_2SO_4	(99+%)	de Sigma-Aldrich

El amortiguador de electroforesis se cambió cada 4 análisis debido a que el paso continuo de corriente eléctrica lo va degradando y esto puede llegar a alterar los tiempos de migración de los analitos.

Previamente a cada cambio, el nuevo amortiguador se burbujeó durante 10 minutos con He de Praxair grado Ultra pureza, para expulsar el aire en la solución amortiguadora y reducir así el nivel de ruido que causa en el detector del equipo.

1.2 Preparación de muestras

Para las muestras a irradiar se preparó una solución 2.5 mM de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, en agua desionizada.

De esta solución se añadieron 3 mL a cada vial de irradiación (6 viales en total, uno para cada uno de los tiempos de irradiación), se taparon las boquillas con tapones de goma cilíndricos y se burbujearon con N_2O un tiempo de 10 minutos, para saturar la solución con este gas y así eliminar el aire contenido en la muestra.

Una vez terminado el tratamiento con N_2O , se utilizó una jeringa de precisión (marca Hamilton) para poner en cada vial 10 μL del isómero de xileno requerido, y se llevó a irradiar el tiempo correspondiente.

Posterior a la irradiación, se extrajo rápidamente la muestra irradiada de cada vial para el análisis por cromatografía de líquidos y por electroforesis capilar.

1.3 Irradiación de las muestras

Las irradiaciones se realizaron a 35 cm del vértice y 45 cm de altura a partir de las fuentes de irradiación de ^{60}Co (figura 24).

La dosis de irradiación considerada a lo largo de este trabajo fue de 37.5 Gy/min.

Los tiempos de irradiación para cada muestra fueron de 10, 20, 30, 40, 50 y 60 minutos, dando una dosis acumulada para cada tiempo que se especifica en la siguiente tabla:

TABLA III. Dosis de radiación absorbida

Tiempo de irradiación (min)	Dosis (Gy)
10	375
20	750
30	1125
40	1500
50	1875
60	2250

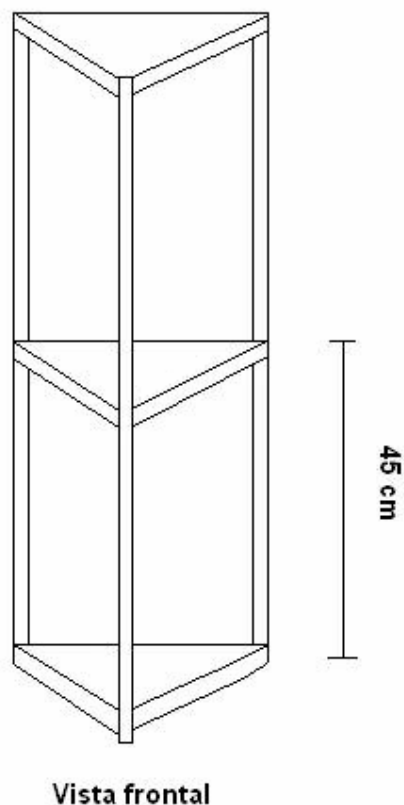


Figura 24. Esquema de la posición de irradiación

1.4 Dosimetría

Este ensayo es uno de los más importantes en cualquier estudio de Química de Radiaciones, por las razones ya descritas con anterioridad.

El objetivo del análisis de dosimetría es conocer de forma precisa la dosis que está recibiendo la muestra a las distancias y tiempos que se utilizan.

La composición del dosímetro utilizado (sulfato cúprico – ferroso) es de 0.25 mM de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 2.5 mM de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en una solución 1.313 mM de H_2SO_4 .

Una vez hecha la solución, se vacían 5 mL de la misma en tubos de ensayo y éstos se exponen a la fuente de irradiación, a la distancia que se requiera conocer la dosis.

Los tubos se irradián durante un tiempo determinado, siendo los tiempos usados en nuestro análisis de dosimetría los siguientes: 10,15, 25, 35 y 45 minutos.

Una vez que la solución en los tubos ha sido irradiada el tiempo requerido, se leen en un espectrofotómetro UV-visible, para determinar el cambio en la absorbancia de las soluciones para cada uno de los tiempos de irradiación.

El blanco para obtener el cero de absorbancia será en este caso solución sin irradiar.

La longitud de onda de lectura de las soluciones irradiadas es de 304 nm.

1.5 Métodos analíticos

Se utilizaron CLAR (Cromatografía Líquida de Alta Resolución) y CMEC para la separación e identificación de los principales derivados de la radiólisis de las soluciones acuosas de los 3 isómeros del xileno.

1.5.1 Condiciones experimentales para CLAR

Se utilizó un equipo Agilent serie 1100, constituido por un desgasificador, una bomba cuaternaria, un inyector automático y un detector UV-visible con arreglo de diodos, y una computadora con el programa Chemstation que permite manejar al equipo, almacenar y dar tratamiento a los datos.

La columna utilizada para análisis de los productos radiolíticos del orto- y para-xileno fue Hypersil ODS C18, marca Thermo con dimensiones de 150 mm de longitud y 4.5 mm de diámetro interno, con un diámetro de partícula de 3 micras.

La columna utilizada para análisis de los productos radiolíticos de m-xileno fue Platinum C18 marca Alltech con dimensiones de 150 mm de longitud y 4.6 mm de diámetro interno, diámetro de partícula de 3 micras.

Los volúmenes de inyección de muestras irradiadas y estándares fueron de 50 a 100 μL .

Los flujos utilizados en los análisis cromatográficos fueron de 1 a 2 mL /min ; y las presiones que se generaron fueron del orden de 7×10^6 a 14×10^6 pascales (que equivalen a un intervalo de 70 a 140 bares).

La composición de la fase móvil para el análisis de los productos de m-xileno fue: metanol 55% y 45% de una solución acuosa de ácido acético al 1%.

La composición de fase móvil para el análisis de los productos de o- y p-xileno fue: metanol 50% y 50% de una solución acuosa de ácido acético al 1%.

Para la detección de los derivados esperados se utilizó una longitud de onda específica para cada uno de los productos radiolíticos esperados (se detallará esto en la sección de resultados para cada isómero del xileno).

1.5.2 Condiciones experimentales para CMEC

El equipo usado fue un sistema de electroforesis marca Agilent 1600 3D equipado con un detector de arreglo de diodos (en una celda de alta sensibilidad con una longitud de 1.2 mm), y una columna de sílice.

La columna usada tiene dimensiones de 72 cm de longitud efectiva, con 75 μ de diámetro interno.

La solución amortiguadora usada fue de 10 mM de boratos, a la que se agregó una solución 50 mM de dodecil sulfato de sodio como modificador surfactante de la fase móvil.

El voltaje aplicado fue de 25 kV.

El tipo de inyección para la introducción de muestra, fue hidrodinámica, con duración de 4 s.

El equipo de EC está acoplado a un sistema de cómputo con el programa Chemstation, lo cual permite tanto manejar al equipo como los datos obtenidos.

Los picos obtenidos en los cromatogramas y electroferogramas fueron identificados por su espectro y su tiempo de retención ó migración. Las concentraciones se determinaron a partir de la integración del área bajo la curva del pico medido a una longitud de onda apropiada.

El tratamiento estadístico y gráfico de los datos fue realizado mediante el programa ORIGIN PRO 7.

1.6 Fuente de irradiación

La fuente de irradiación utilizada contiene el isótopo radiactivo ^{60}Co , el cuál tiene una vida media de 5.27 años.

El ^{60}Co decae al isótopo estable ^{60}Ni . Durante su decaimiento, el ^{60}Co emite un electrón con energía de hasta 315 keV y 2 rayos γ con energías de 1.17 y 1.33 MeV [48].

IV. RESULTADOS

1. Orto-xileno

El o-xileno, como se ha mencionado anteriormente, presenta 3 posibles sitios de adición para el radical $\bullet\text{OH}$.

La reacción inicial del proceso de radiólisis del o-xileno en solución acuosa es la de producción del radical intermediario 1,2 dimetil-hidroxiciclohexadienilo, tal como se ilustra en la figura 25:

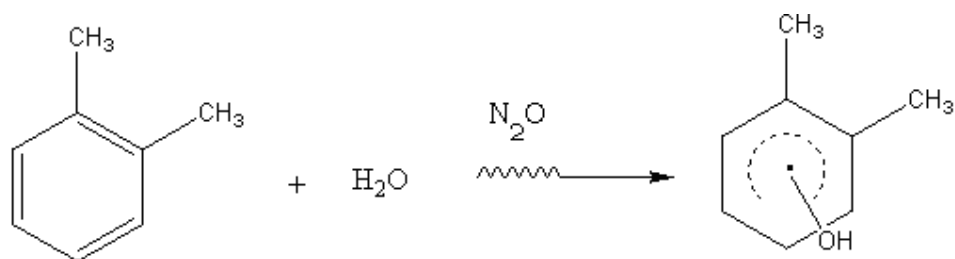


Figura 25. Reacción de producción del radical 1,2-dimetilhidroxiciclohexadienilo

En ésta reacción, la energía suministrada por la radiación γ excita a las moléculas de agua, que producen el radical $\bullet\text{OH}$ (tal y como se describió en la sección de Radiólisis del agua de esta tesis), el cuál reacciona con las moléculas de o-xileno, produciendo así, el radical 1,2-dimetil-hidroxiciclohexadienilo.

Los productos radiolíticos obtenidos del o-xileno (los 2 primeros a partir del radical 1,2-dimetil hidroxiciclohexadienilo y el alcohol bencílico a partir del ataque de $\bullet\text{OH}$ al grupo metilo) se muestran en la siguiente figura :

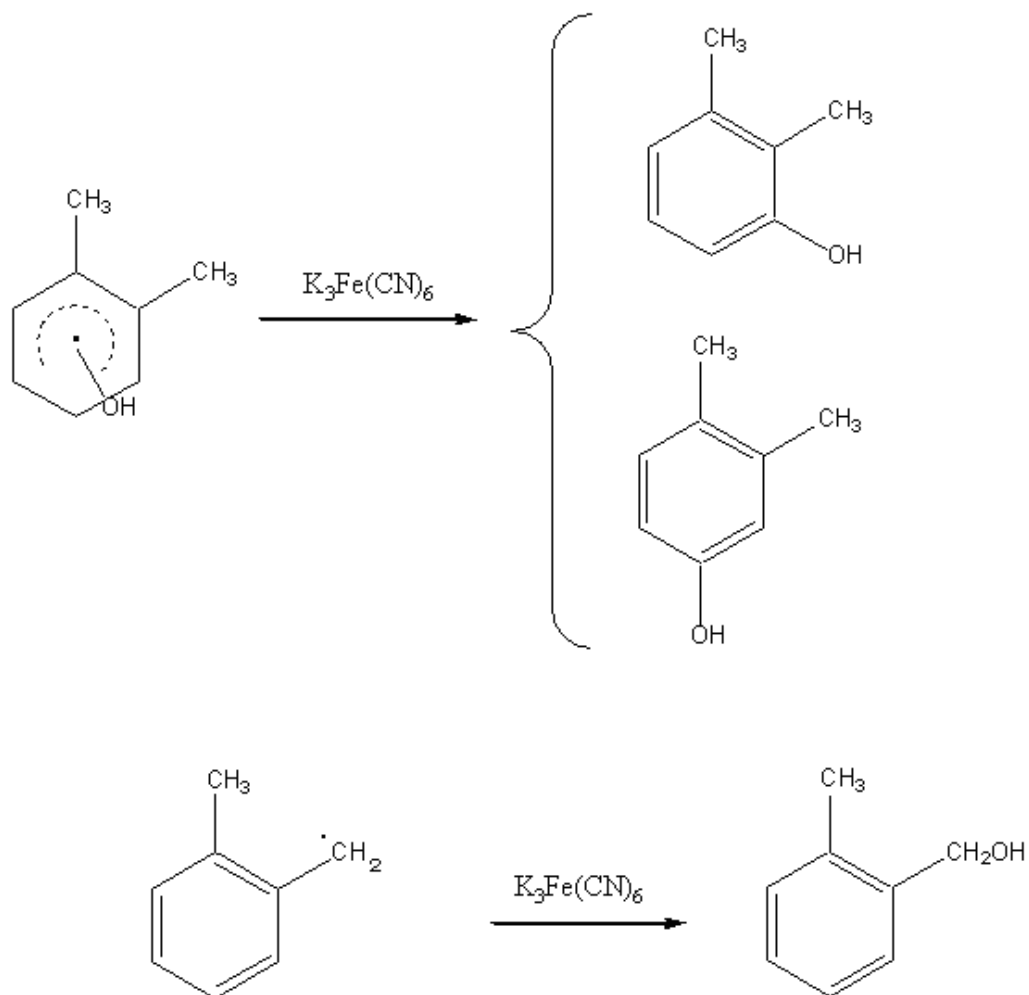


Figura 26. Esquema de derivados primarios de la radiólisis γ del o-xileno en solución acuosa

1.1 Cromatografía líquida de alta resolución

1.1.1 Patrones y concentraciones

Para los derivados radiolíticos de o-xileno, las concentraciones utilizadas de cada uno de los patrones para la elaboración de las soluciones de referencia fueron las siguientes:

0.45 mM de 2,3-dimetil fenol

0.4 mM de 3,4-dimetil fenol

0.25 mM de 2-metil bencil alcohol

A continuación se muestra un gráfico con las curvas de calibración obtenidas a partir de las diluciones de las soluciones de referencia de cada compuesto:

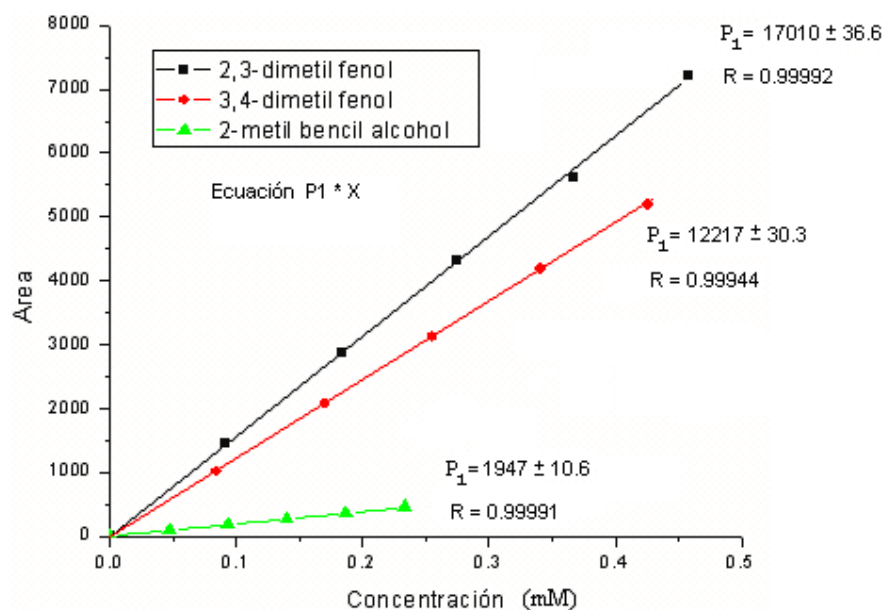


Figura 27. Curvas de calibración de patrones de productos radiolíticos primarios del *o*-xileno

La figura 28 es un cromatograma de una mezcla de soluciones de referencia de los 3 productos radiolíticos primarios, realizado a las mismas condiciones cromatográficas que las muestras irradiadas, condiciones ya descritas en la parte de Materiales y Métodos de esta tesis:

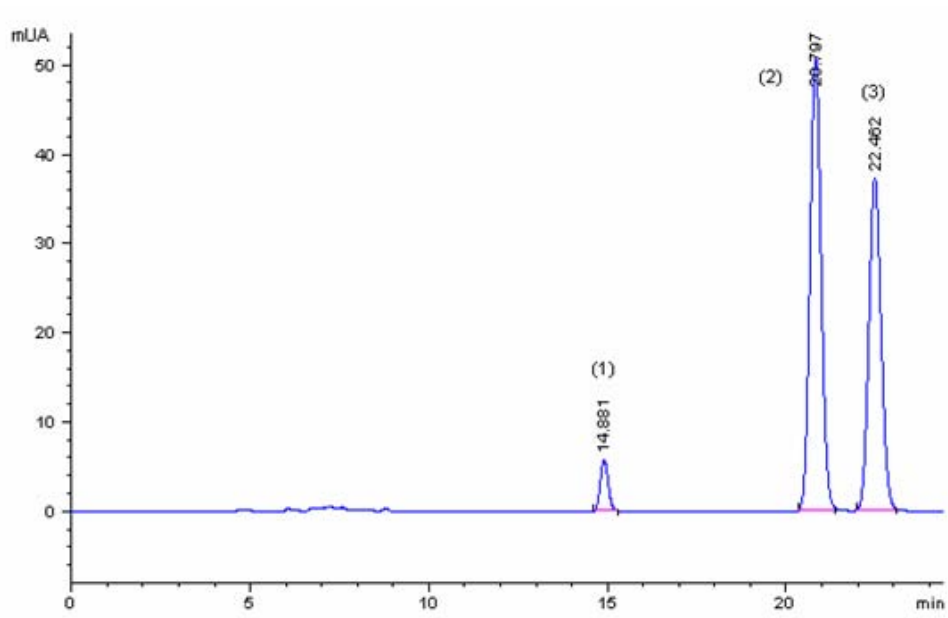


Figura 28. Cromatograma de una mezcla de soluciones patrón de productos primarios de radiólisis del *o*-xileno en solución acuosa
 (1) 2-metil bencil alcohol (2) 2,3-dimetil fenol (3) 3,4-dimetil fenol

En el cromatograma se aprecia claramente que existe una buena separación entre los 3 patrones con las condiciones cromatográficas establecidas, esperándose entonces que no exista solapamiento en los productos primarios de radiólisis del *o*-xileno en los análisis por cromatografía de las muestras irradiadas.

A continuación se muestran los espectros de absorción en la región UV, de cada uno de los productos primarios de radiólisis del *o*-xileno:

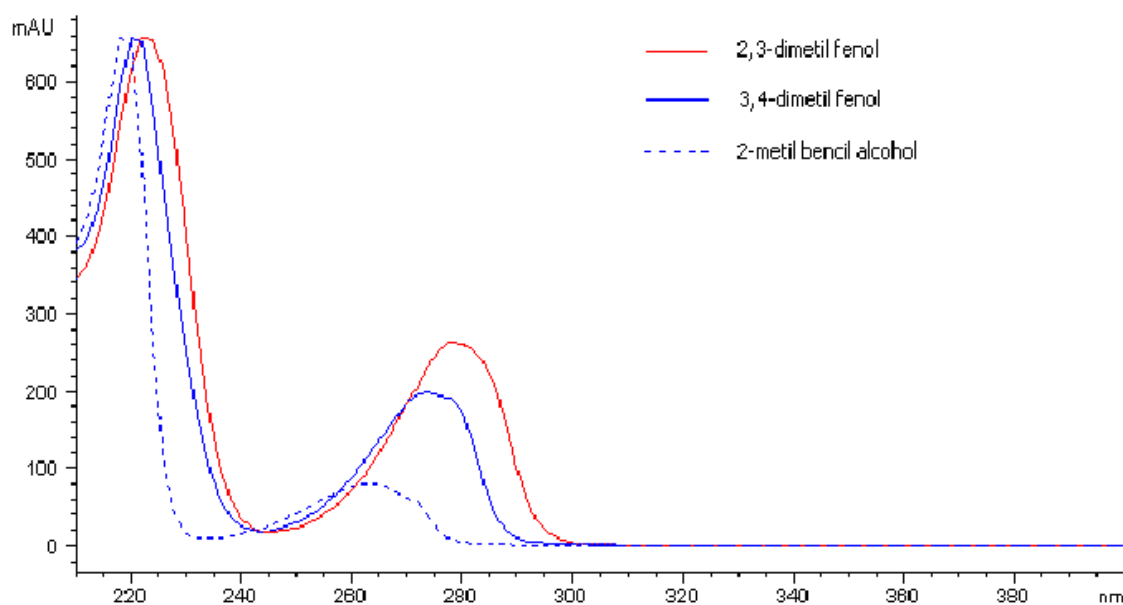


Figura 29. Espectros UV en CLAR de los derivados radiolíticos primarios de la irradiación de soluciones acuosas de o-xileno

Las mediciones de absorbancia para cada uno de los anteriores compuestos se llevó a cabo a las siguientes longitudes de onda:

TABLA IV. Longitudes de onda de detección de los derivados primarios de radiólisis del o-xileno

Compuesto	Longitud de onda (λ) de medición
2,3-dimetil fenol	278 nm
3,4-dimetil fenol	274 nm
2-metil bencil alcohol	264 nm

1.1.2 Irradiación y rendimientos de los productos radiolíticos

La irradiación se realizó tal como se describió anteriormente, en la sección de Materiales y Métodos.

A continuación se muestra un cromatograma de una solución acuosa de o-xileno irradiada:

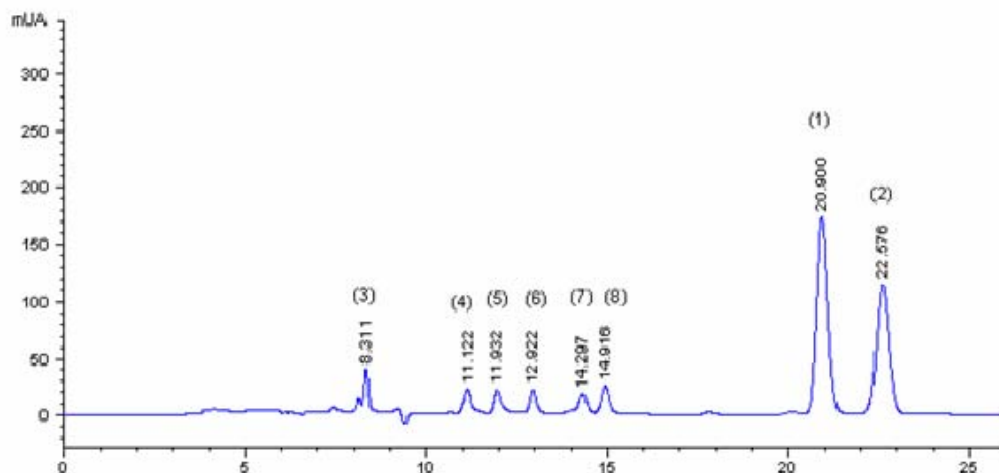


Figura 30. Cromatograma de una solución acuosa de *o*-xileno irradiada 60 min, con 2.5 mM de $K_3Fe(CN)_6$ y saturada con N_2O

(1) 2,3-dimetil fenol (2) 3,4-dimetil fenol (3) a (8) son derivados secundarios de radiólisis

La irradiación representada en la figura anterior corresponde a una dosis absorbida de 2.25 kGy.

En la figura 30, los primeros 6 picos (3 a 8) corresponden a productos secundarios de radiólisis.

No fue posible calcular el rendimiento radiolítico del 2-metil bencil alcohol, pues en el tiempo de elución que corresponde al pico de este compuesto, aparecen sobrepuestos en el cromatograma picos que corresponden a derivados secundarios generados durante la irradiación del *o*-xileno. Además de que este alcohol bencílico se espera que se produzca en una muy pequeña cantidad, basado en los experimentos de la radiólisis del tolueno.

De la figura anterior, se observa que se detectan varios productos radiolíticos secundarios, los cuales ven aumentada su concentración a mayores tiempos de irradiación, de una manera que se explica a continuación.

Los derivados radiolíticos secundarios se verificaron por el comportamiento de su concentración al irradiar muestras del *o*-xileno en solución acuosa a diferentes dosis.

A diferencia de los productos primarios, los secundarios presentan una curva de comportamiento cuadrática, que refleja el hecho de que son generados a partir de los productos primarios.

Las siguientes gráficas ilustran el comportamiento distinto de productos radiolíticos primarios y secundarios:

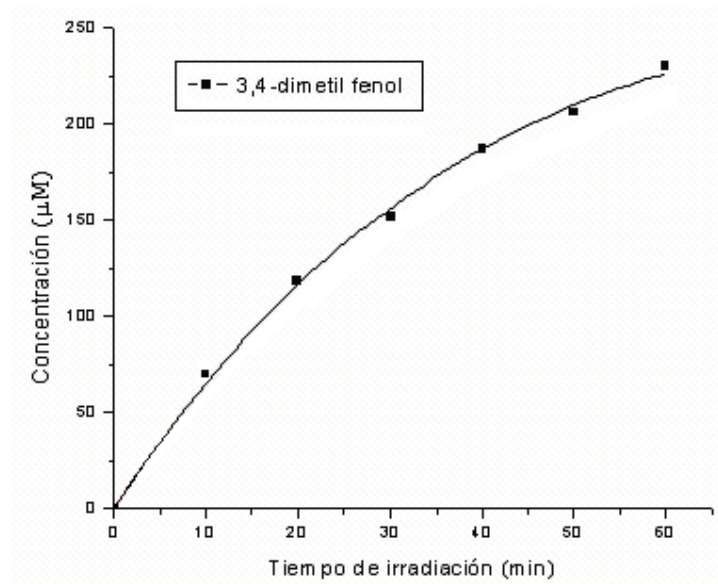


Figura 31 . Comportamiento de la concentración de un producto primario de radiólisis en función del tiempo de irradiación.

La figura 31 representa a un producto primario, con comportamiento lineal a bajas dosis y logarítmico a tiempos progresivamente mayores de irradiación. Todos los productos primarios de la radiólisis de compuestos aromáticos se comportan de la misma manera.

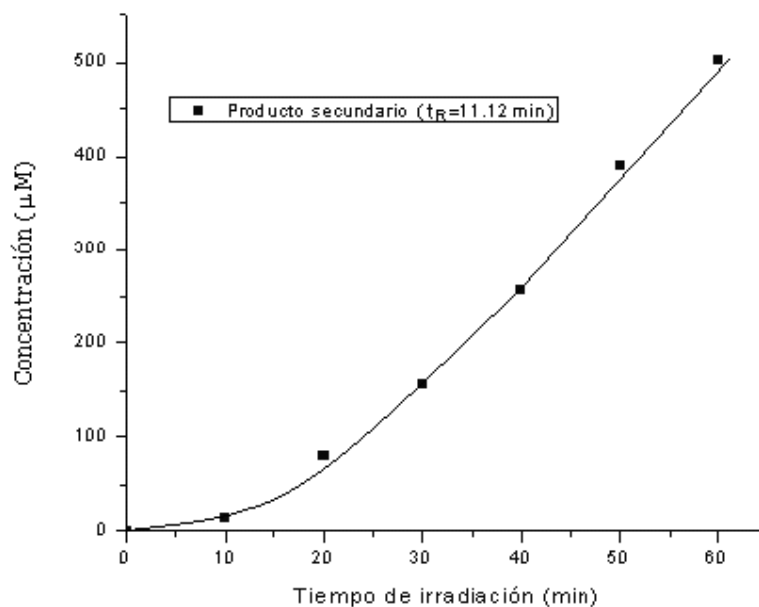


Figura 32. Comportamiento de la concentración de un producto secundario de radiólisis en función del tiempo de irradiación

La figura 32 muestra el gráfico de un producto secundario, con comportamiento cuadrático a través del tiempo.

La formación de los productos secundarios es la causa de la curvatura característica de las gráficas de concentración de productos primarios, en función de dosis de irradiación absorbida.

Todos los productos secundarios de la radiólisis de compuestos aromáticos se comportan de la misma manera.

Una manera de distinguir entre los alcoholes bencílicos derivados de las radiólisis hechas y los productos secundarios que coeluyeron con los primeros, es comparando el espectro del pico obtenido durante el análisis con el de un estándar del alcohol bencílico puro.

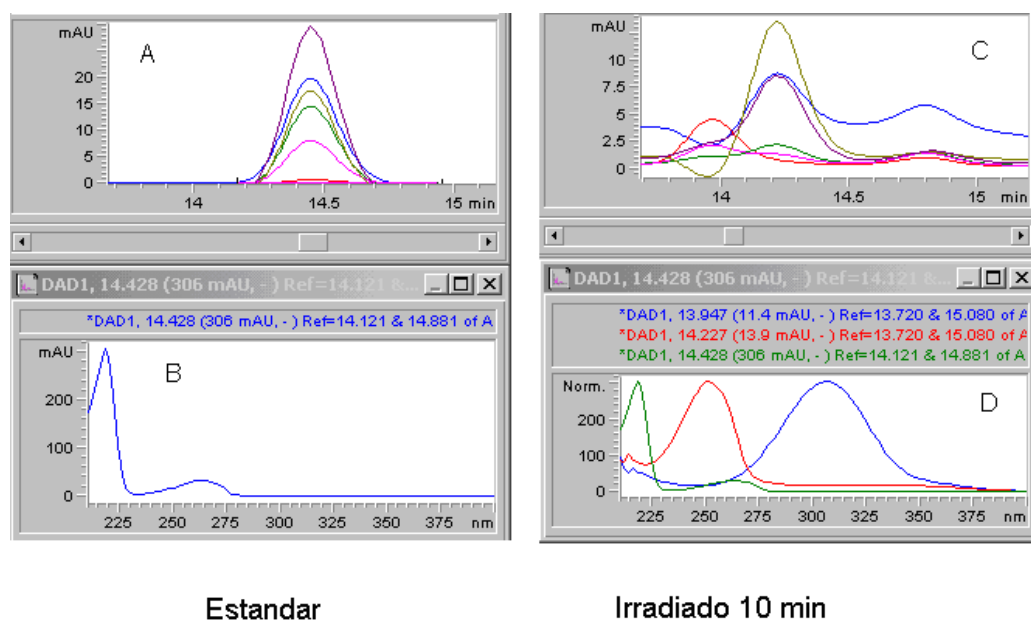


Figura 33. Comparación de espectros de 2-metil bencil alcohol en un estándar e irradiado 10 min

- A) Pico obtenido del 2-metil bencil alcohol (patrón) a diferentes longitudes de onda. B) Espectro UV (por arreglo de diodos) del 2-metil bencil alcohol. C) Fracción del cromatograma donde eluye el 2-metil bencil alcohol. D) Espectros de compuestos que coeluyen junto con el 2-metil bencil alcohol.

Se observa que en la muestra irradiada a dosis de 375 Gy eluyen otros compuestos a tiempos de retención muy similares a los del alcohol.

Una vez realizados todos los análisis cromatográficos, se trazó en una gráfica el tiempo de irradiación contra la concentración obtenida de productos radiolíticos primarios, en μM .

Un gráfico se muestra a continuación:

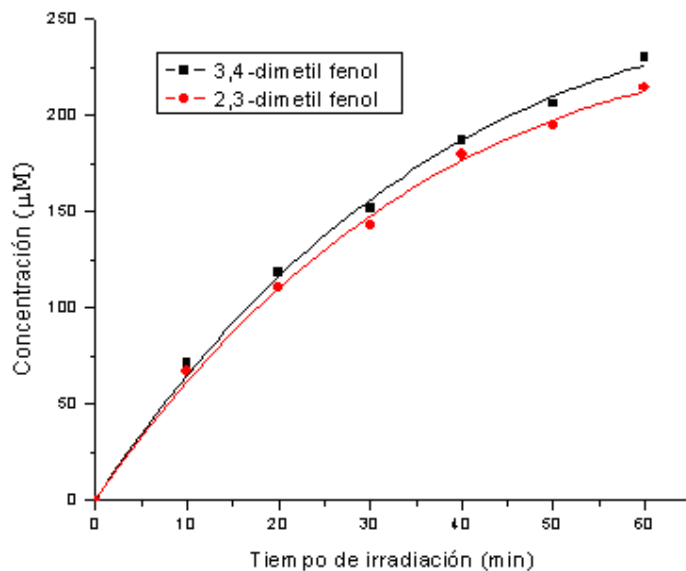


Figura 34. Comportamiento de la concentración de productos primarios de radiólisis γ del o-xileno en CLAR en función del tiempo de irradiación

En la tabla siguiente se muestran los rendimientos obtenidos (como valor G, ver definición en apéndice) para cada uno de los productos de radiólisis del o-xileno, la cantidad reportada es el promedio de al menos 10 repeticiones hechas.

TABLA V. Rendimiento radiolítico de los productos primarios de la radiólisis de o-xileno en solución acuosa

Producto	Valor G
2,3-dimetil fenol	1.61 \pm 0.1
3,4-dimetil fenol	1.82 \pm 0.02
TOTAL	3.43

El 2-metil bencil alcohol se intentó separar de los productos secundarios de radiólisis que impedían su determinación, mediante la variación de la composición de la fase móvil y reducción del flujo utilizado en el bombeo. Sin embargo, en ningún caso se logró evitar el solapamiento, además de que el tiempo de análisis aumentó considerablemente. Este compuesto se detectó desde los 10 minutos de irradiación, sin embargo, a medida que la dosis aumenta, los productos secundarios aumentan más y fue imposible observarse a dosis absorbidas mayores de 10 minutos de irradiación (375 Gy).

1.2 Electroforesis Capilar

Cromatografía micelar electrocinética

El modo de separación utilizado fue el de Cromatografía Micelar Electrocinética (CMEC).

1.2.1 Patrones y concentraciones

A continuación se presentan las curvas de calibración para los patrones de cada derivado radiolítico primario de o-xileno:

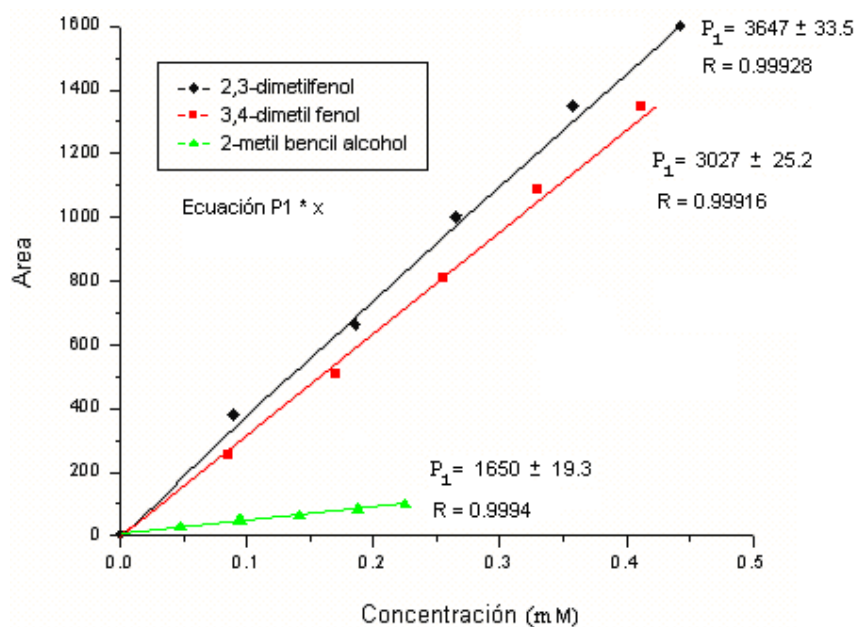


Figura 35. Curvas de calibración de patrones de productos radiolíticos primarios del o-xileno

Una mezcla de los 3 patrones de la figura 35 se inyectó en el equipo para determinar tiempos de migración y para identificar los picos obtenidos:

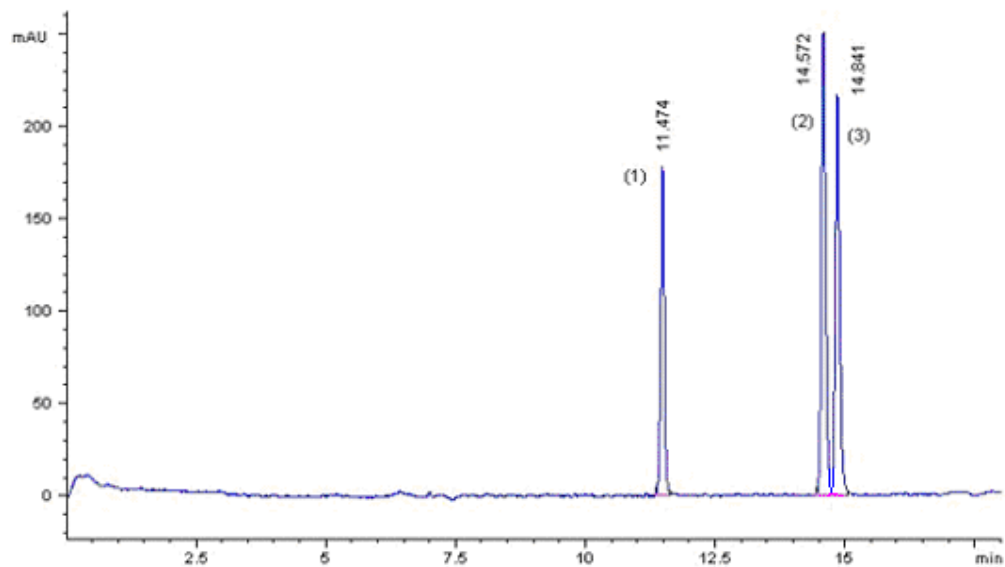


Figura 36. Electroferograma de una mezcla de patrones de productos primarios de la radiólisis γ del *o*-xileno en solución acuosa (1) 2-metil bencil alcohol (2) 2,3-dimetil fenol (3) 3,4-dimetil fenol

La separación obtenida es buena para los 3 compuestos analizados, y a continuación se presentan los espectros obtenidos en CMEC para estos patrones:

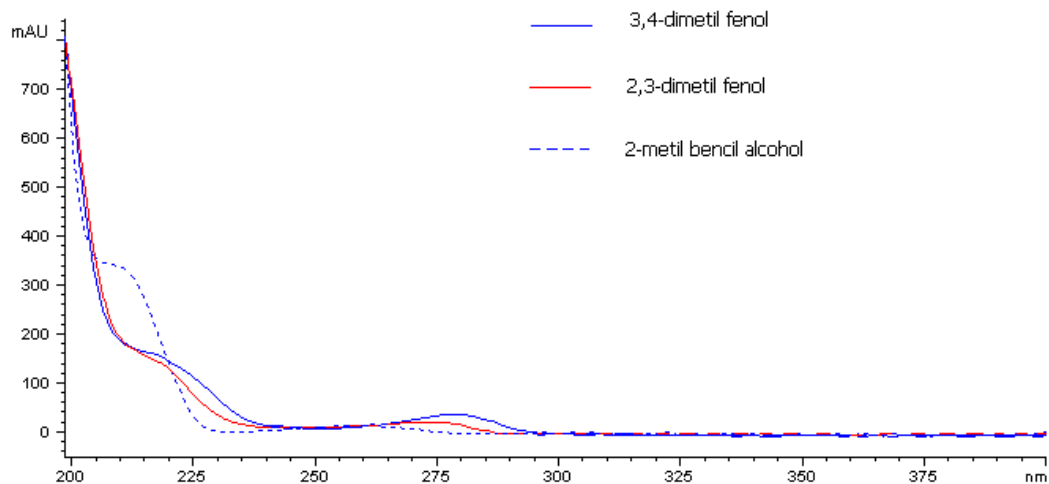


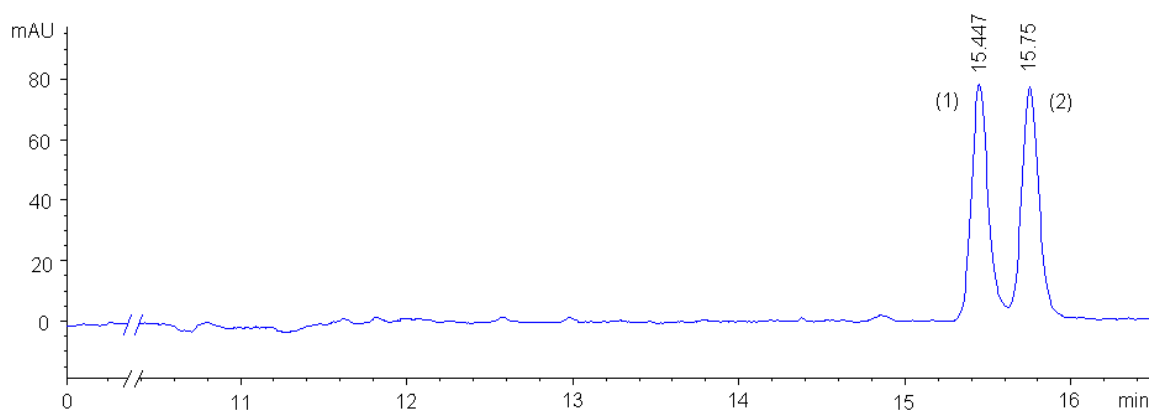
Figura 37. Espectros UV en CMEC para derivados radiolíticos primarios de la radiólisis y de soluciones acuosas de *o*-xileno

Los espectros en CLAR y CMEC para los derivados de los xilenos son diferentes, debido a que en cromatografía se utilizan condiciones ácidas, y en electroforesis se usan condiciones básicas.

A diferencia de la detección en CLAR, no se tenían picos libres de ruido en los máximos de absorbancia para los estándares analizados. Se realizó la detección a la misma longitud de onda (215 nm) para todos, pues en esta λ se detectan picos más fáciles de evaluar, con señales más intensas, donde el ruido no interfiere tanto.

1.2.2 Irradiación y rendimientos de productos radiolíticos

Una vez establecido que los 3 productos radiolíticos se separan efectivamente, se procedió a realizar el análisis de las muestras irradiadas:



*Figura 38. Electroferograma de una solución acuosa de o-xileno irradiada 60 min, conteniendo 2.5 mM de $K_3Fe(CN)_6$ y saturado con N_2O
(1) 2,3-dimetil fenol (2) 3,4-dimetil fenol*

La irradiación representada en la figura 38 corresponde a una dosis absorbida de 2.25 kGy. El 2-metil bencil alcohol tiene una señal muy débil como para ser detectada con certeza, en este caso aún a λ de 215 nm el nivel de ruido llega a alterar la débil señal del alcohol bencílico, también se observa al menos un producto radiolítico secundario cuyo tiempo de migración es muy cercano al del alcohol, como se aprecia a continuación:

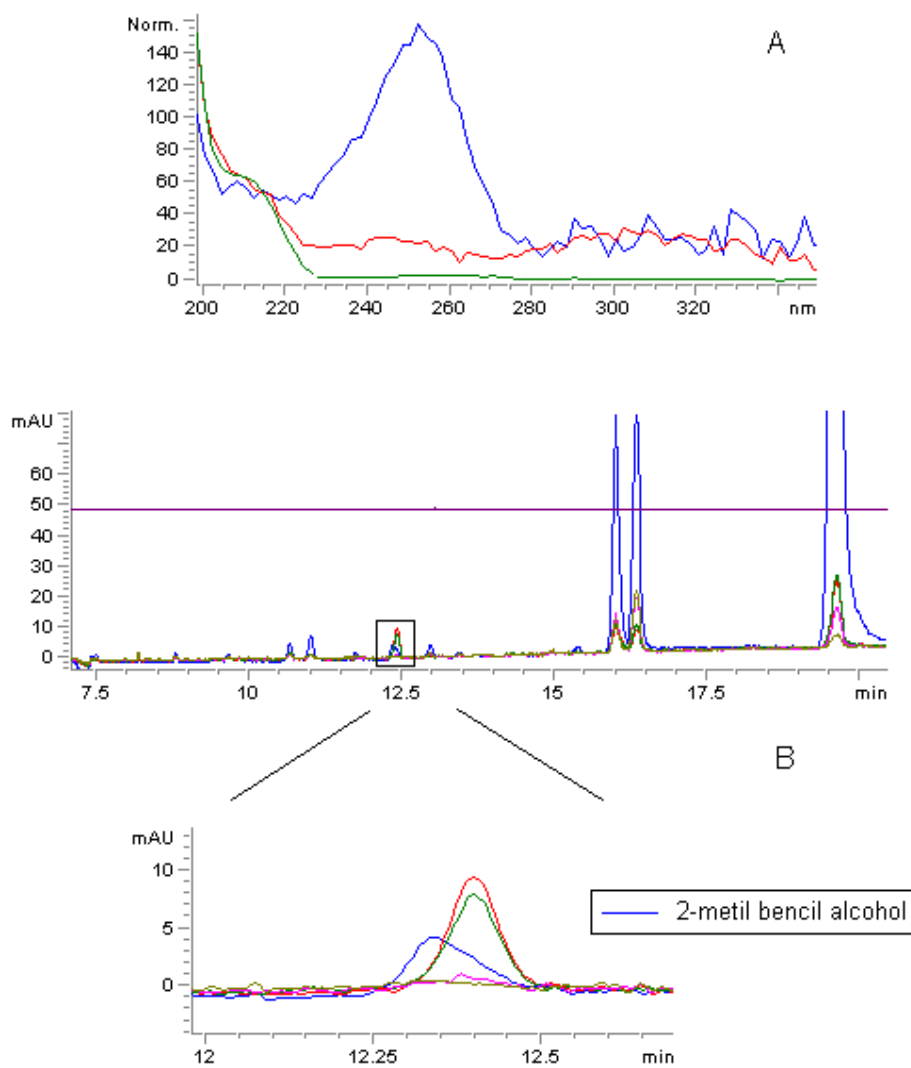


Fig 39. Solución acuosa de *o*-xileno irradiada 50 min (dosis 1.875 kGy).
 A) Espectros donde se observa el 2-metil bencil alcohol. (verde solución patrón, rojo de la solución irradiada, azul compuesto secundario)
 B) Ampliación del pico donde eluye el 2-metil bencil alcohol

A continuación se muestra una gráfica donde se comparan los 2 principales productos radiolíticos primarios del *o*-xileno a lo largo de la irradiación:

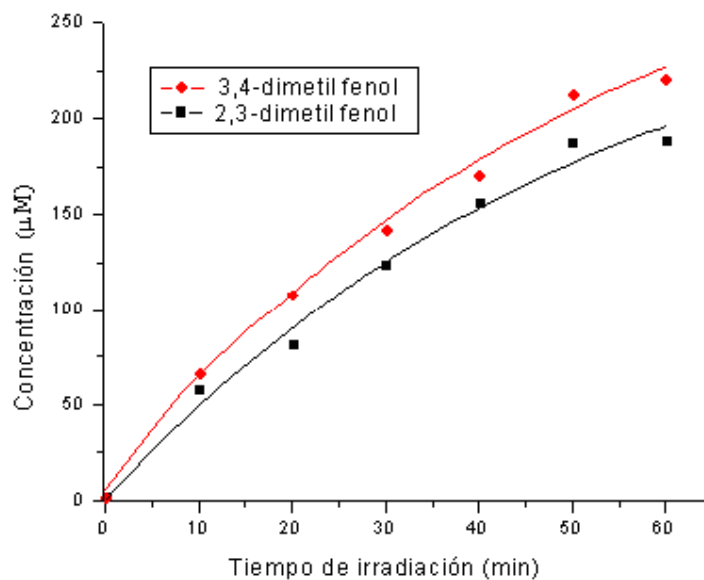


Figura 40. Comportamiento de la concentración de productos primarios de radiólisis γ del o-xileno en CMEC en función del tiempo de irradiación

Se observa que los 2 productos primarios de radiólisis presentan una tendencia hacia un comportamiento logarítmico a medida que se incrementan los tiempos de irradiación. La tabla siguiente es una síntesis de los rendimientos (como valores G) de los productos primarios de radiólisis del o-xileno por CMEC :

TABLA VI. Rendimiento radiolítico de los productos primarios de la radiólisis de o-xileno en solución acuosa

Producto	Valor G
2,3-dimetil fenol	1.63 \pm 0.12
3,4-dimetil fenol	1.95 \pm 0.15
TOTAL	3.58

Estos valores son el promedio de al menos 8 diferentes experimentos.

La razón por la que el 3,4-dimetil fenol presenta mayor rendimiento respecto al 2,3-dimetil fenol es que la adición del radical $\cdot\text{OH}$ se ve más favorecida en la posición para- respecto a ambos sustituyentes metílicos.

2. Para-xileno

El p-xileno presenta 6 posibles sitios de adición en su molécula, con 2 posiciones equivalentes para el radical $\cdot\text{OH}$, las cuales son la posición bencílica y 4 posiciones idénticas en el anillo aromático.

La generación del radical intermediario 1,4-dimetil hidroxiciclohexadienilo a partir de la reacción del radical $\cdot\text{OH}$ proveniente de la radiólisis del H_2O con el p-xileno, es la siguiente:

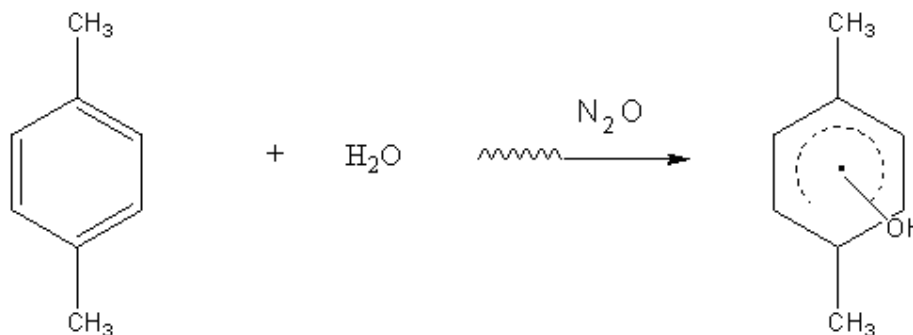


Figura 41 . Reacción de producción del radical 1,4-dimetil hidroxiciclohexadienilo

En esta reacción, la energía suministrada por la radiación γ excita a las moléculas de agua, las cuales posteriormente se rompen, formando el radical $\cdot\text{OH}$ que reacciona con las moléculas de p-xileno, produciendo el radical 1,4-dimetil hidroxiciclohexadienilo.

Los productos radiolíticos primarios obtenidos a partir de una solución acuosa de p-xileno son los siguientes:

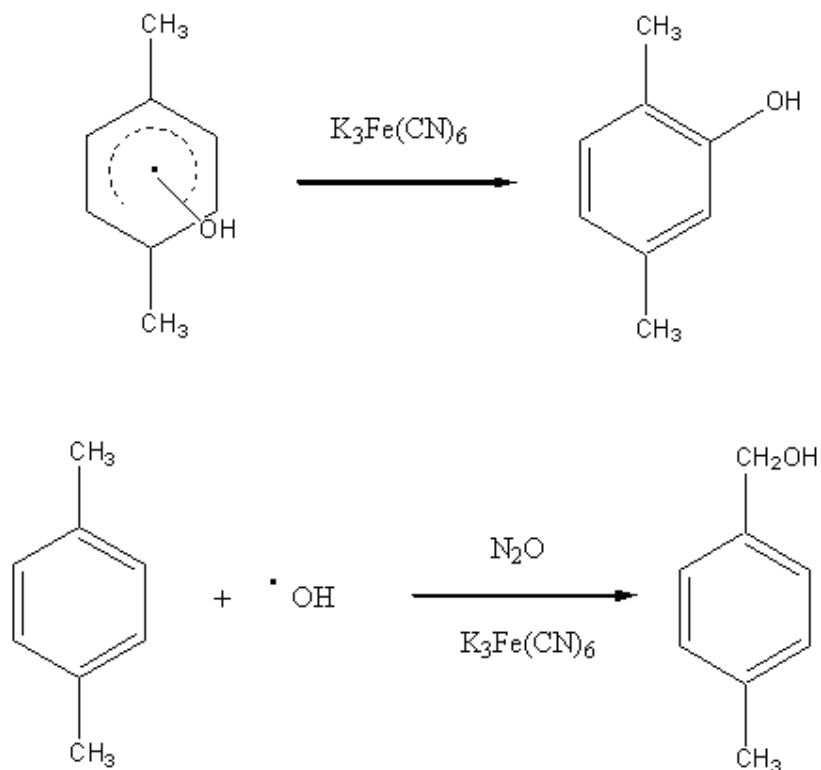


Figura 42 . Esquema de derivados primarios de la radiólisis *γ* del *p*-xileno en solución acuosa

2.1 Cromatografía líquida de alta resolución

2.1.1 Patrones y concentraciones

Las concentraciones utilizadas en las soluciones patrón, para los derivados radiolíticos primarios de *p*-xileno, fueron las siguientes:

0.35 mM de 2,5-dimetil fenol

0.20 mM de 4-metil bencil alcohol

La figura siguiente nos muestra las curvas de calibración obtenidas en base a los patrones anteriores:

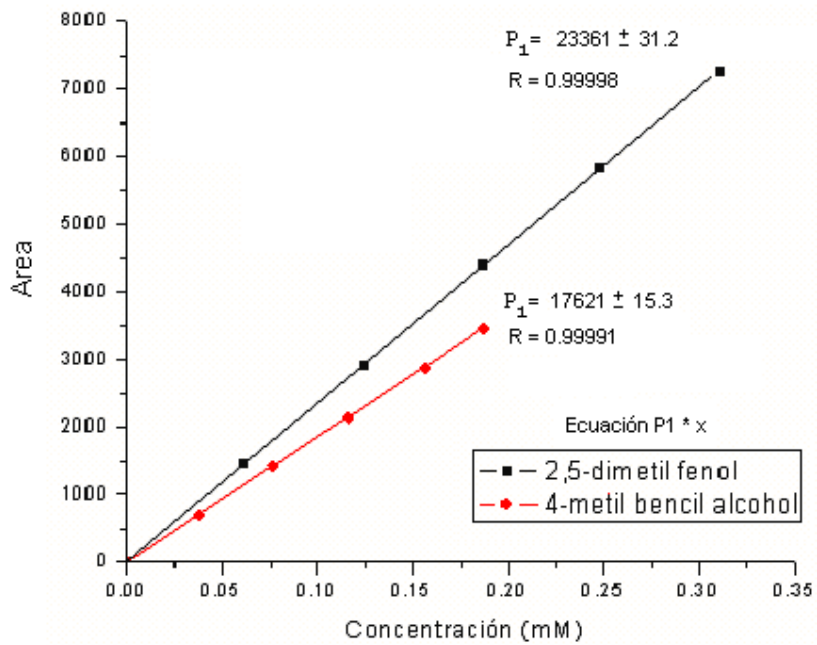
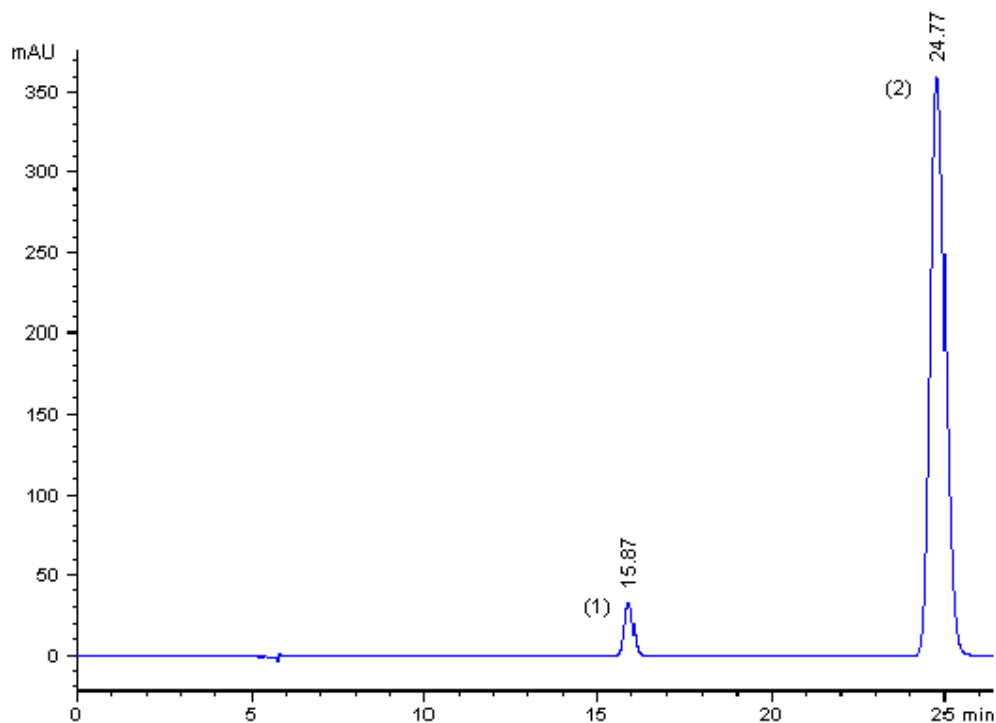


Figura 43 . Curvas de calibración de patrones de productos radiolíticos primarios del p-xileno en solución acuosa

La figura siguiente es un cromatograma de una mezcla de patrones de los 2 productos radiolíticos primarios, realizado a las mismas condiciones cromatográficas que las muestras irradiadas.



*Figura 44 . Cromatograma de una mezcla de patrones de productos primarios de radiólisis y del p-xileno en solución acuosa
(1) 4-metil bencil alcohol (2) 2,5-dimetil fenol*

En el el cromatograma (Fig. 44) se aprecia claramente que existe una resolución mayor a 1 entre los dos productos bajo las condiciones cromatográficas establecidas, se espera entonces que no exista solapamiento en los productos primarios en los análisis por cromatografía de las muestras irradiadas.

A continuación se muestran los espectros de cada uno de los productos primarios de radiólisis de una solución acuosa de p-xileno:

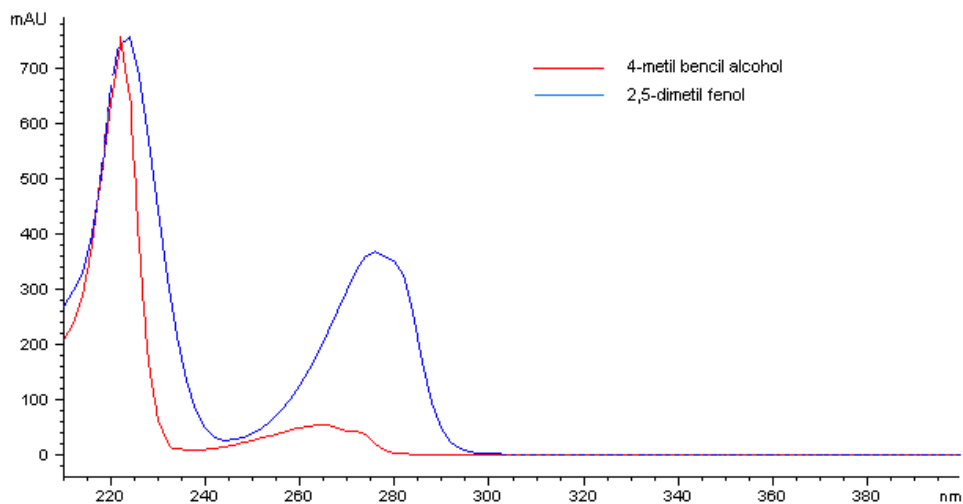


Figura 45 . Espectros UV en CLAR del 2,5-dimetil fenol y 4-metil bencil alcohol

Las mediciones de absorbancia de los compuestos anteriores se llevaron a cabo a las siguientes longitudes de onda:

TABLA VII. Longitudes de onda de detección de los derivados primarios de radiólisis del p-xileno

Compuesto	Longitud de onda (λ) de medición
2,5-dimetil fenol	276 nm
4-metil bencil alcohol	264 nm

2.1.2 Irradiación y rendimientos de los productos radiolíticos

La irradiación se realizó tal como se describió, en la sección de Materiales y Métodos. A continuación se muestra un cromatograma de una solución de p-xileno irradiada:

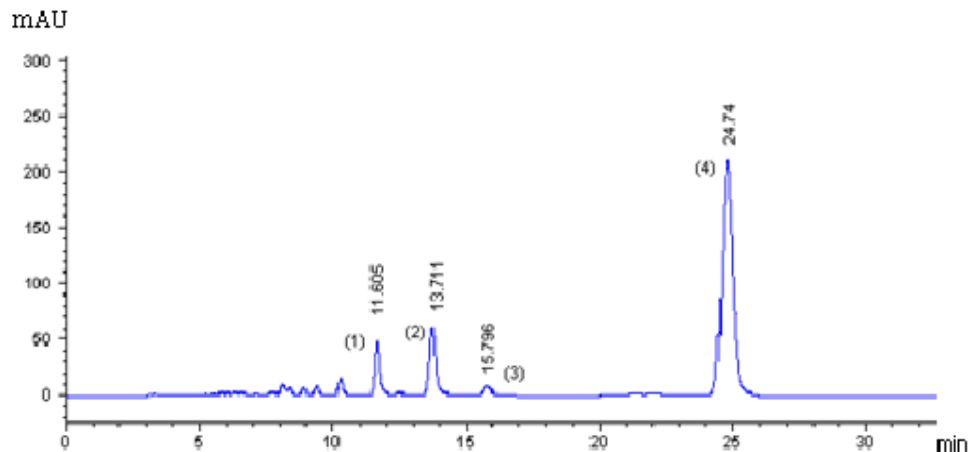


Figura 46 . Cromatograma de una solución acuosa de *p*-xileno irradiada 60 min, conteniendo 2.5 mM de $K_3Fe(CN)_6$ y saturada con N_2O .

(4) 2,5-dimetil fenol

La irradiación representada en la figura 46 corresponde a una dosis absorbida de 2.25 kGy. En la figura anterior, los primeros 3 picos corresponden a productos secundarios de radiólisis. No fue posible calcular el rendimiento del 4-metil bencil alcohol, pues en el tiempo de elución que corresponde al pico de este compuesto, aparece sobrepuesto en el cromatograma un pico que corresponde a uno de los compuestos secundarios generados durante la irradiación del *p*-xileno.

Para distinguir entre el 4-metil bencil alcohol y el derivado secundario, se compararon los espectros de absorción en UV, de muestras irradiadas:

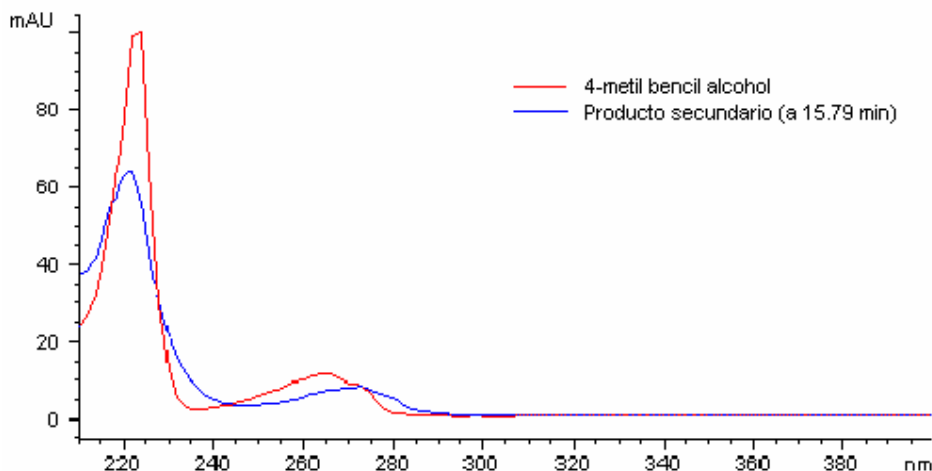
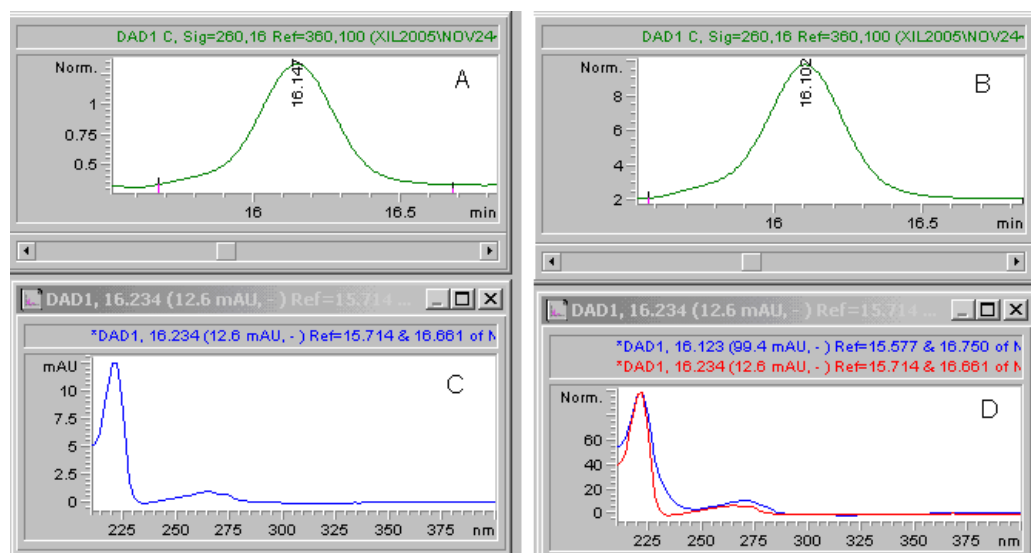


Figura 47. Comparación de espectros de 4-metil bencil alcohol y el producto obtenido para el pico que eluye a un tiempo de retención similar

La figura anterior nos permite ver que se trata de 2 compuestos distintos pues sus espectros de absorción son diferentes.



Irradiado 10 min

Irradiado 60 min

Figura 48. Comparación de espectros a $t = 16$ min, a 2 tiempos distintos de irradiación.

- A) Señal del 4-metil bencil alcohol a 10 min de irradiación
- B) Señal del 4-metil bencil alcohol a 60 min de irradiación
- C) Espectro del pico detectado en (A)
- D) Espectros de los compuestos presentes en (B)

La señal del alcohol bencílico a tiempo de irradiación de 10 min es muy débil para realizar una cuantificación adecuada, además, a tiempos mayores de irradiación (60min), se tienen derivados secundarios interfiriendo en la señal del alcohol.

Una vez realizados todos los análisis cromatográficos, se graficó el tiempo de irradiación contra la concentración obtenida (en μM).

Un gráfico típico se muestra a continuación:

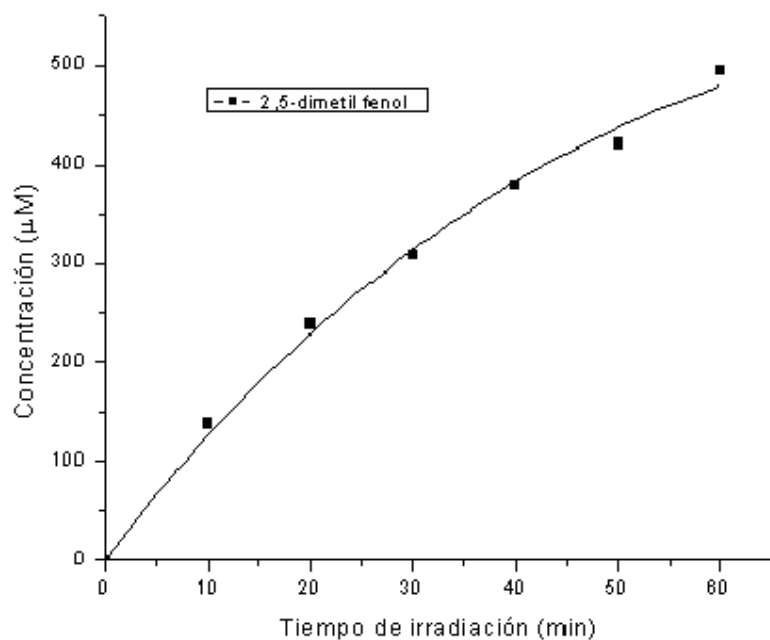


Figura 49. Comportamiento de la concentración de 2,5-dimetil fenol a lo largo del tiempo de irradiación

En la tabla siguiente se mencionan los rendimientos obtenidos para el producto de radiólisis del p-xileno, la cantidad reportada es el promedio de por lo menos 10 repeticiones realizadas.

TABLA VIII. Rendimiento radiolítico de los productos primarios de la radiólisis de p-xileno en solución acuosa

Producto	Valor G
2,5-dimetil fenol	3.45 ± 0.11

2.2 Electroforesis Capilar

Cromatografía micelar electrocinética

2.2.1 Patrones y concentraciones

Para el análisis por CMEC, se realizó primero la curva de calibración de los patrones de los 2 derivados primarios de la radiólisis del p-xileno:

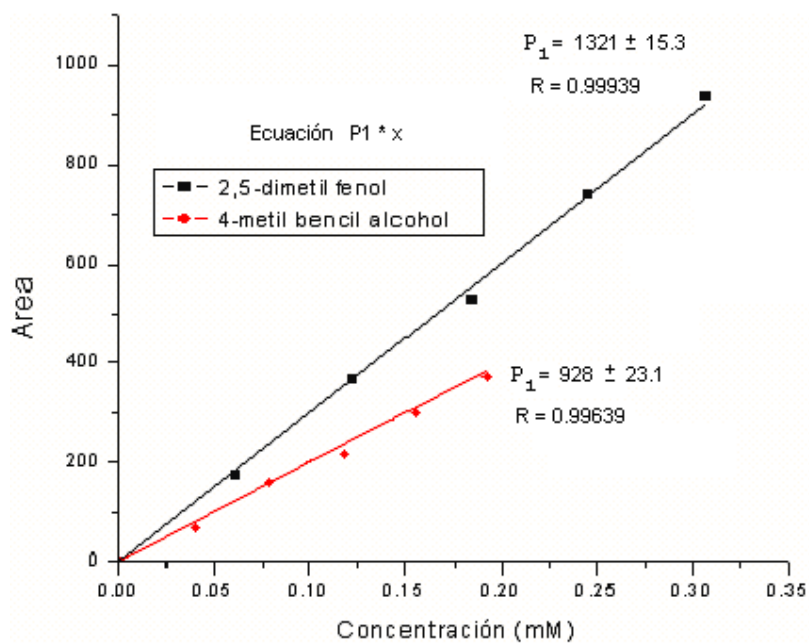
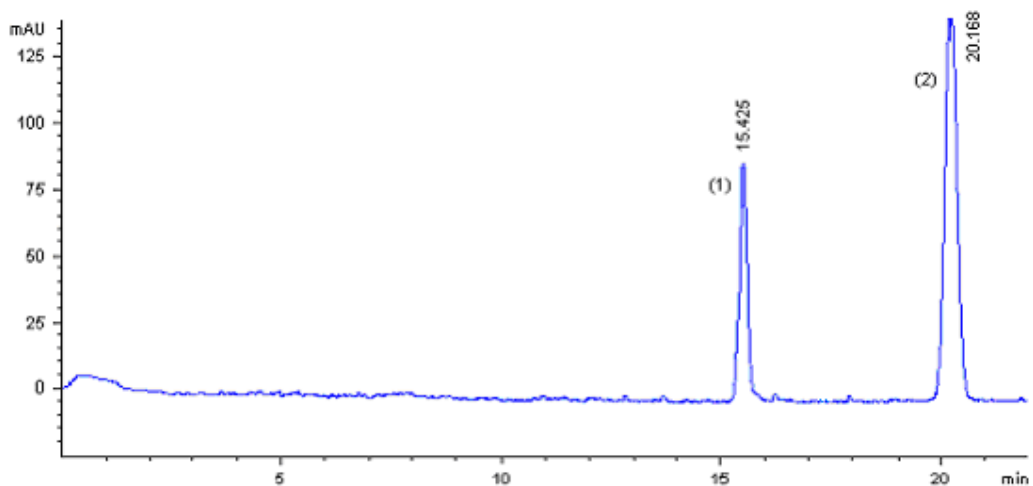


Figura 50 . Curvas de calibración de patrones de productos radiolíticos primarios del p-xileno en solución acuosa, en CMEC

Las concentraciones utilizadas para la elaboración de ésta gráfica de calibración son las mismas que para el caso de aquellas de CLAR.

Una mezcla de los 2 patrones se inyectó en el equipo de electroforesis capilar para determinar tiempos de migración y para identificar los picos obtenidos:



*Figura 51 . Electroferograma de una mezcla de patrones de productos primarios de la radiólisis γ del p-xileno en solución acuosa
(1) 4-metil bencil alcohol (2) 2,5-dimetil fenol*

La separación observada en el electroferograma es muy buena, por lo que no se espera que haya problemas de solapamiento en la señales de los derivados radiolíticos primarios.

A continuación se presentan los espectros obtenidos en CMEC para los patrones de los productos primarios de radiólisis del p-xileno:

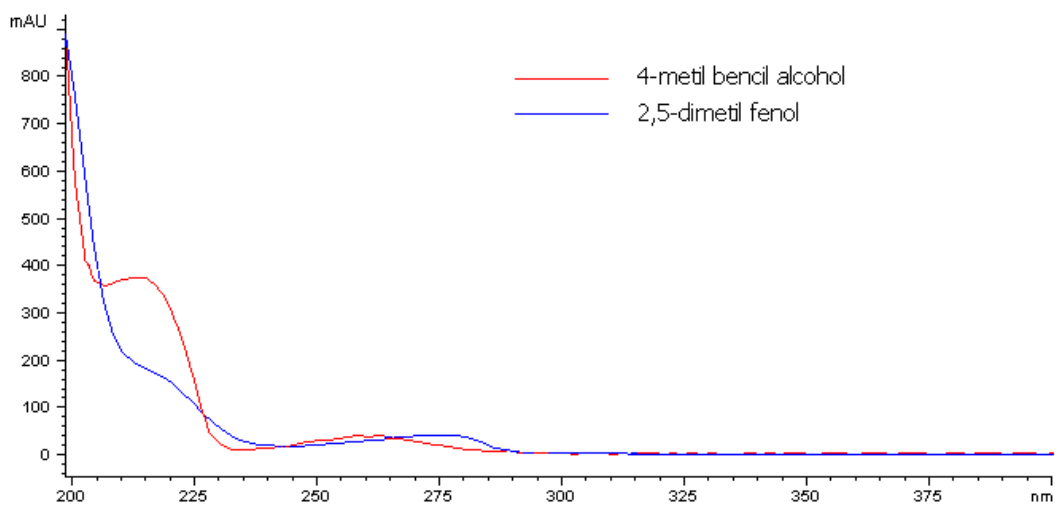
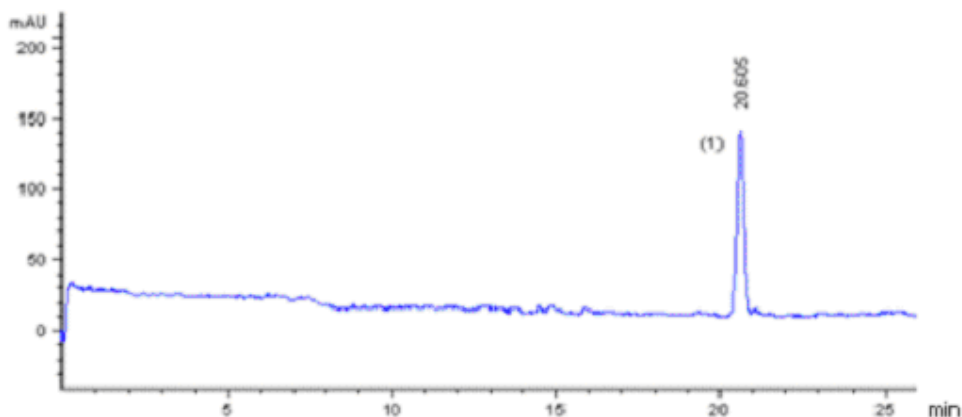


Figura 52 . Espectros UV en CMEC del 2,5-dimetil fenol y del 4-metil bencil alcohol

2.2.2 Irradiación y rendimientos

Una vez establecido que los 2 productos radiolíticos primarios se separan efectivamente, se procedió a realizar el análisis electroforético de las muestras irradiadas:



*Figura 53 . Electroferograma de una solución acuosa de p-xileno irradiada 60 min, conteniendo 2.5 mM de $K_3Fe(CN)_6$ y saturada con N_2O
(1) 2,5-dimetil fenol*

La irradiación representada en la figura 53 corresponde a una dosis absorbida de 2.25 kGy.

La figura anterior muestra que el 4-metil bencil alcohol no es detectado debido a la baja concentración con que se produce, pues en el tiempo que correspondería a su detección (poco después de 15 minutos), solamente se detecta ruido del equipo.

La gráfica siguiente nos muestra el comportamiento del 2,5-dimetil fenol a distintos tiempos de irradiación:

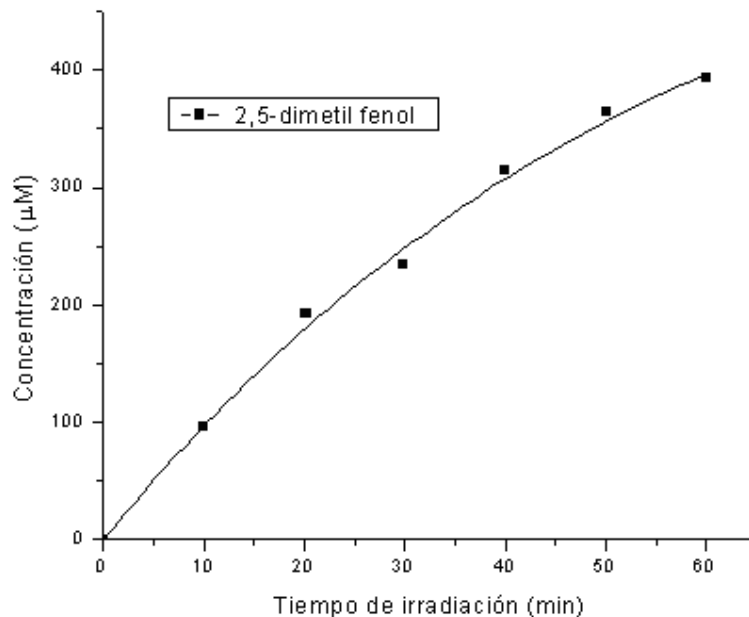


Figura 54 . Comportamiento de la concentración de 2,5-dimetil fenol en CMEC en función del tiempo de irradiación

La figura 54 es un ejemplo típico de un solo experimento, aunque se tienen los datos de más de 10 experimentos en condiciones similares.

El comportamiento del 2,5-dimetil fenol a distintos tiempos de irradiación es similar en ambos equipos.

La tabla siguiente es una síntesis del rendimiento radiolítico (como valores G) del producto primario de radiólisis del p-xileno por CMEC:

TABLA IX. Rendimiento radiolítico del producto primario de la radiólisis de p-xileno en solución acuosa

Compuesto	Valor G
2,5-dimetil fenol	3.44 ± 0.24

Al igual que ocurrió con el derivado alcohólico del o-xileno, el 4-metil bencil alcohol no se logró detectar de manera adecuada para su cuantificación.

3. Meta-xileno

La radiólisis del m-xileno inicia con la producción del radical 1,3-dimetilhidroxiciclohexadienilo, de la siguiente manera:

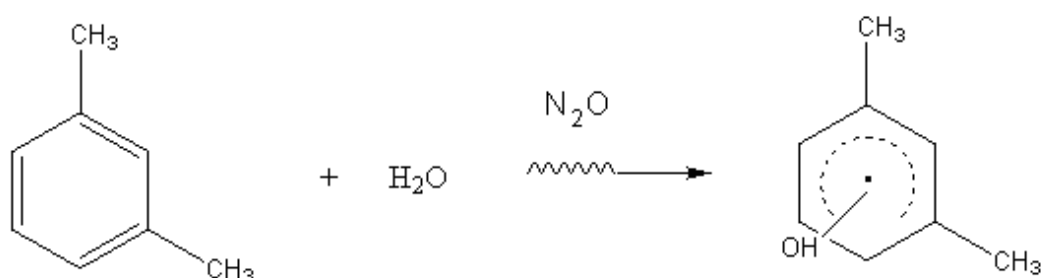


Figura 55. Reacción de producción del radical 1,3-dimetilhidroxiciclohexadienilo

En esta reacción, la energía suministrada por la radiación γ excita a las moléculas de agua, las cuales posteriormente se rompen formando radicales $\cdot\text{OH}$, que reaccionan con las moléculas de m-xileno, produciendo el radical 1,3-dimetilhidroxiciclohexadienilo.

Se esperan 3 productos radiolíticos primarios distintos a partir de la irradiación γ de una solución acuosa de m-xileno, mismos que se muestran en la figura 56.

A diferencia de los isómeros anteriores, no se espera como producto el alcohol bencílico. Desde el punto de vista de la fisicoquímica orgánica, el grupo CH₃ es un orientador orto para, así que el ataque del radical $\cdot\text{OH}$ a la posición bencílica es despreciable.

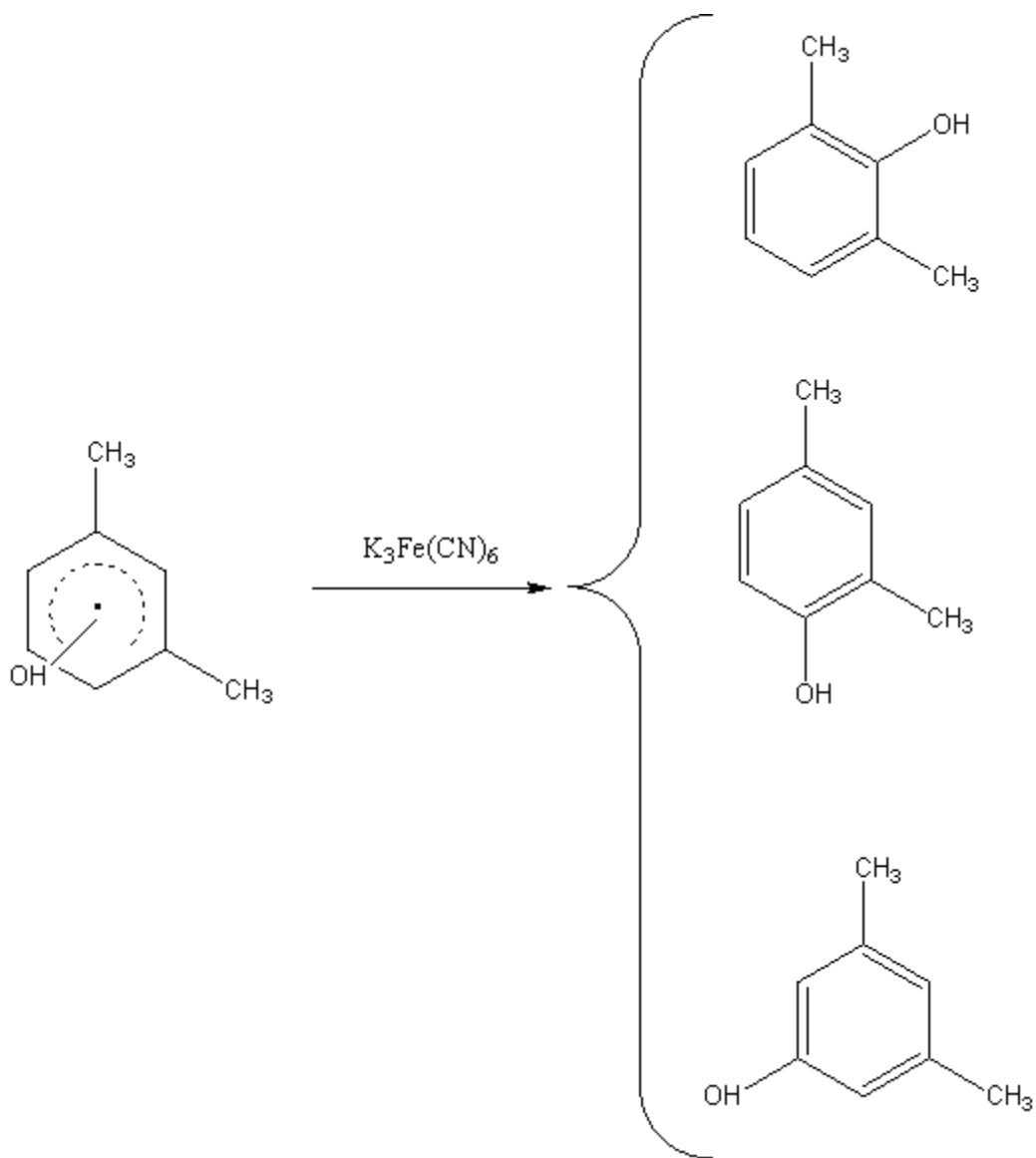


Figura 56. Esquema de derivados primarios de la radiólisis y del m-xileno en solución acuosa

3.1 Cromatografía líquida de alta resolución

3.1.1 Patrones y concentraciones

Las concentraciones utilizadas para las soluciones patrón de los productos de radiólisis de las soluciones acuosas de m-xileno fueron:

0.35 mM de 2,4-dimetil fenol

0.15 mM de 3,5-dimetil fenol

0.20 mM de 2,6-dimetil fenol

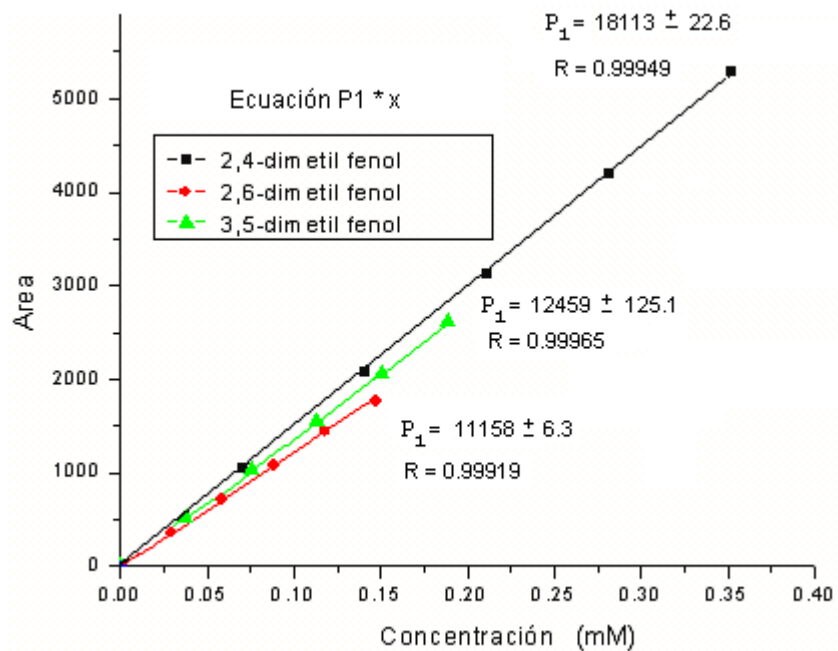


Figura 57. Curvas de calibración de patrones de productos radiolíticos primarios del m-xileno en solución acuosa

A continuación se presenta el cromatograma de la mezcla de patrones que permitió determinar los tiempos de elución de los picos correspondientes a cada compuesto:

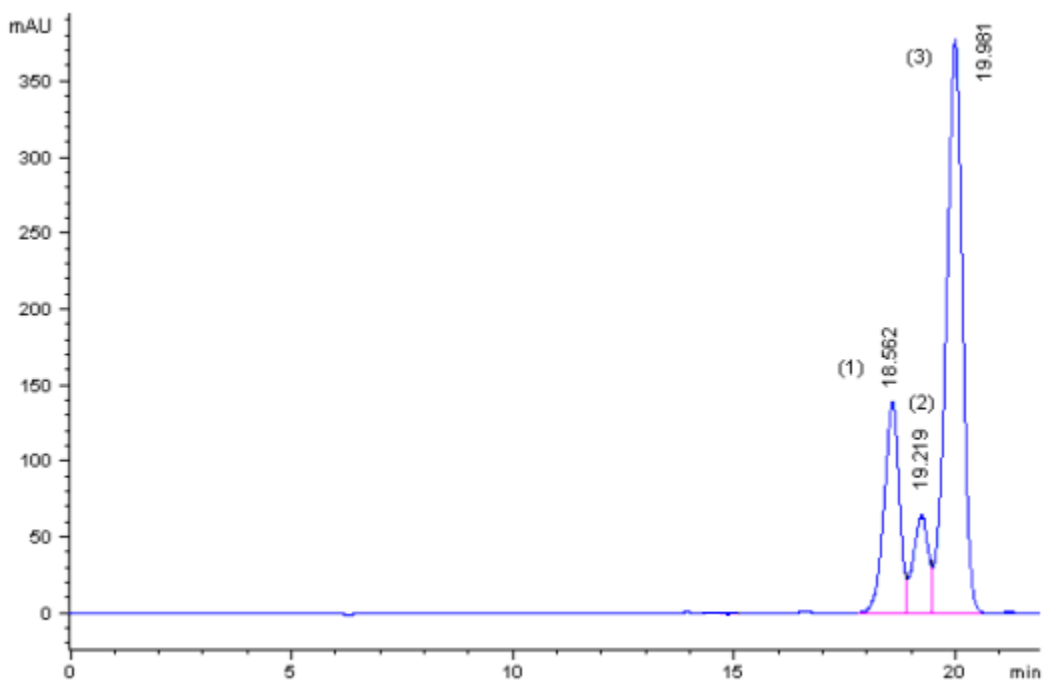


Figura 58. Cromatograma de una mezcla de patrones de productos primarios de radiólisis γ del m-xileno en solución acuosa

(1) 2,6-dimetil fenol (2) 3,5-dimetil fenol (3) 2,4-dimetil fenol

La separación de los derivados de radiólisis del m-xileno se discute posteriormente.

A continuación se muestran los espectros de cada uno de los productos primarios de radiólisis del m-xileno:

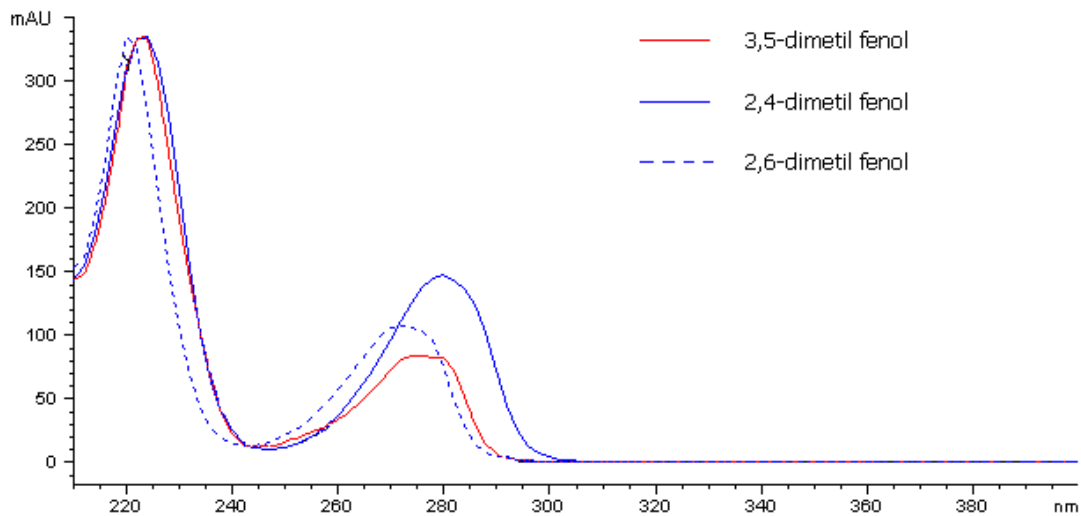


Figura 59. Espectros UV en CLAR de los derivados radiolíticos primarios del m-xileno

Las mediciones de absorbancia para cada uno de los anteriores compuestos se llevaron a cabo a las siguientes longitudes de onda:

TABLA X. Longitudes de onda de detección de derivados primarios de radiólisis del m-xileno

Compuesto	Longitud de onda (λ) de medición
2,4-dimetil fenol	280 nm
2,6-dimetil fenol	274 nm
3,5-dimetil fenol	274 nm

3.1.2 Irradiación y rendimientos de los productos radiolíticos

La irradiación se realizó tal como se describió en la sección de Materiales y Métodos.

A continuación se muestra un cromatograma de una solución acuosa de m-xileno irradiada:

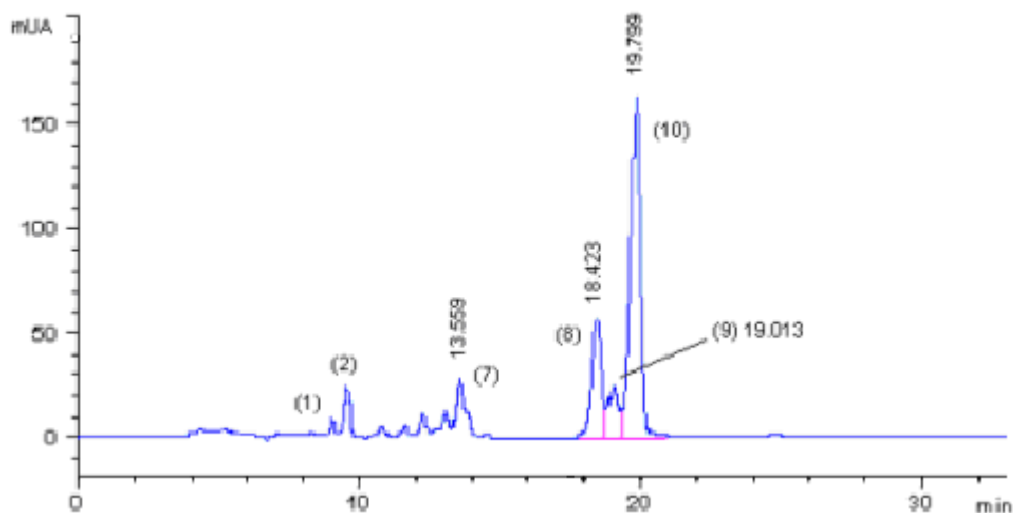


Figura 60. Cromatograma de una solución acuosa de m-xileno irradiada 60 min, conteniendo 2.5 mM de $K_3Fe(CN)_6$ y saturada con N_2O

(8) 2,6-dimetil fenol (9) 3,5-dimetil fenol (10) 2,4-dimetil fenol

Los primeros picos en aparecer corresponden a productos secundarios de la radiólisis de la solución acuosa de m-xileno, mientras que los picos (8) a (10) son los correspondientes a los productos primarios que aparecen ya identificados en la figura 60.

Posteriormente, se hizo una gráfica de la variación de las concentraciones de los productos primarios detectados en el análisis cromatográfico, en función de los tiempos de irradiación y se obtuvo la siguiente figura:

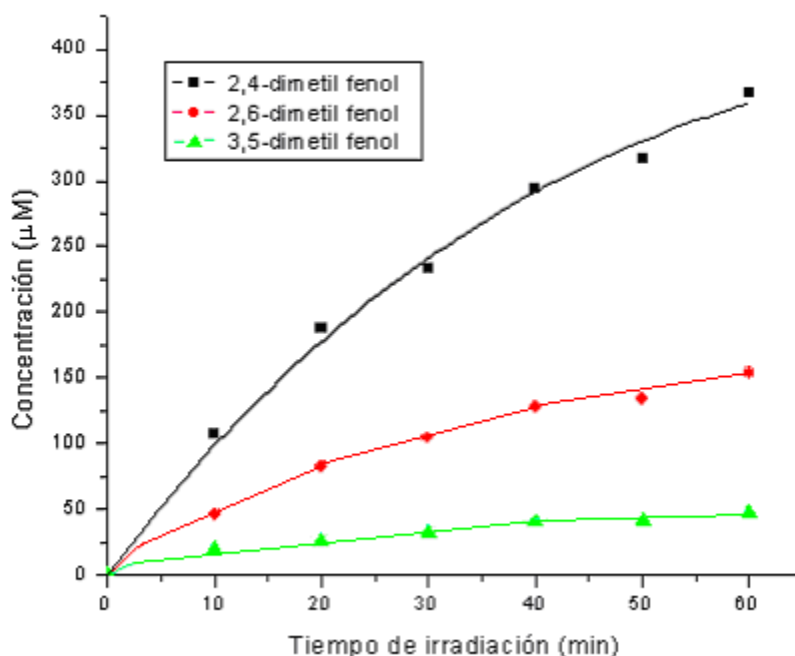


Figura 61. Comportamiento de la concentración de productos primarios de radiólisis γ del m-xileno en solución acuosa con 2.5 mM de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ y saturada con N_2O

Se observa que:

- El producto radiolítico primario mayoritario es el 2,4-dimetil fenol
- En orden decreciente de producción, se tienen 2,4-dimetil fenol, 2,6-dimetil fenol y 3,5-dimetil fenol.
- Los 3 productos primarios principales presentan un comportamiento similar a través del tiempo de irradiación.

Presentan primero un incremento rápido en su concentración (en especial el 2,4-dimetil fenol) y con tiempos progresivamente mayores de irradiación el aumento en

la concentración va disminuyendo debido a que los productos radiolíticos secundarios se van generando a partir de los primarios.

En la tabla siguiente se presentan los rendimientos obtenidos para cada uno de los productos primarios de radiólisis del m-xileno. La cantidad reportada es el promedio de al menos 12 repeticiones realizadas:

TABLA XI. Rendimiento radiolítico de los productos primarios de radiólisis del m-xileno

Producto	Valor G
2,4-dimetil fenol	2.51 ± 0.13
2,6-dimetil fenol	1.16 ± 0.1
3,5-dimetil fenol	0.42 ± 0.05
TOTAL	4.09

3.2 Electroforesis Capilar

Cromatografía micelar electrocinética

3.2.1 Patrones y concentraciones

La primera parte del análisis mediante CMEC fue la realización de las curvas de calibración correspondientes a los derivados radiolíticos primarios del m-xileno, como se muestra en la figura siguiente:

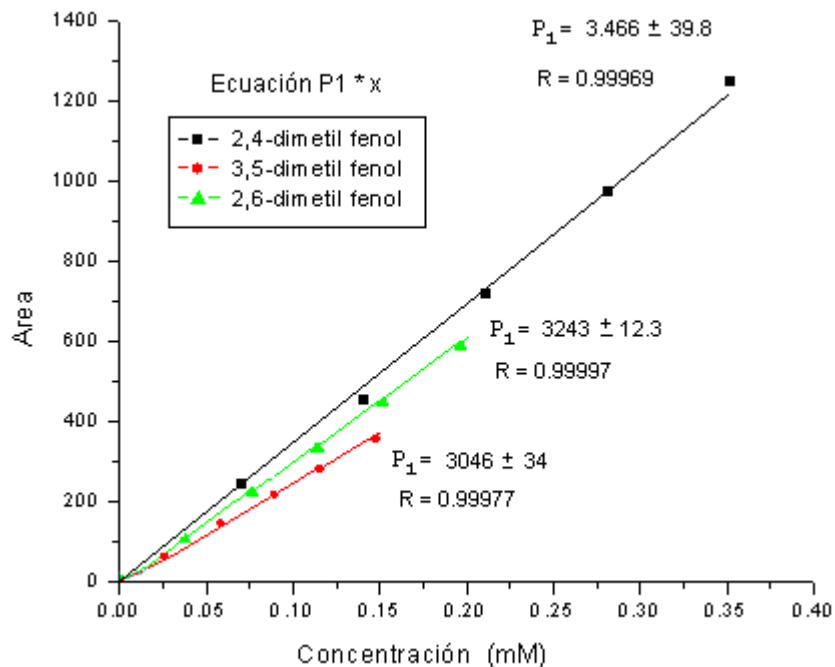


Figura 62 . Curvas de calibración de patrones de productos radiolíticos primarios de soluciones acuosas de m-xileno en CMEC

Una mezcla de los patrones anteriores se analizó por CMEC para determinar los tiempos de migración de cada uno, así como su separación:

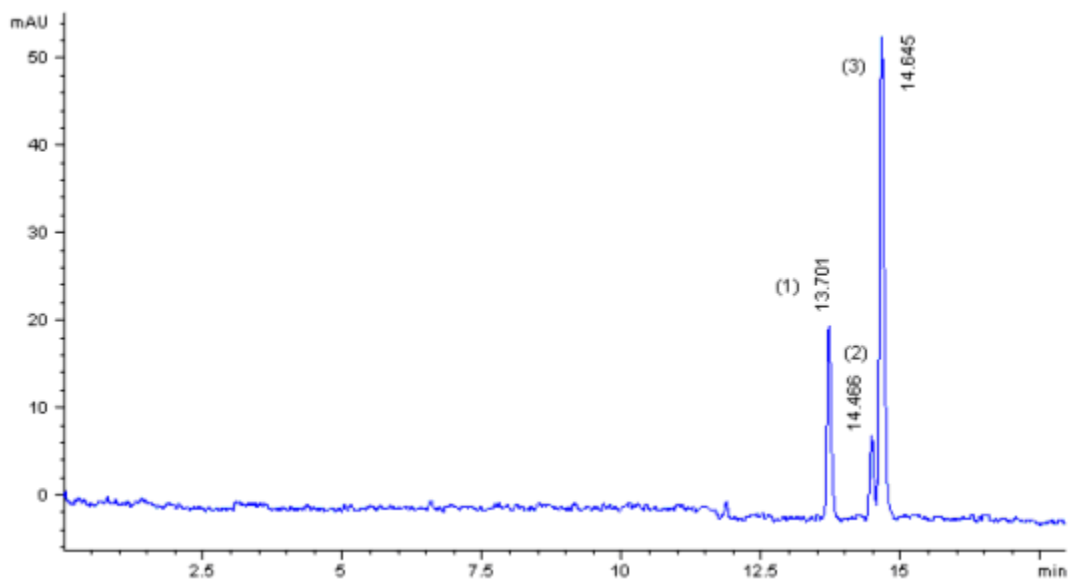


Figura 63. Electroferograma de una mezcla de patrones de productos primarios de la radiólisis γ de soluciones acuosas de m-xileno (1) 2,6-dimetil fenol (2) 3,5-dimetil fenol (3) 2,4-dimetil fenol

La separación de los derivados del m-xileno se discute posteriormente.

3.2.2 Irradiación y rendimientos

A continuación se presentan los espectros obtenidos en CMEC para los patrones de los productos primarios de radiólisis γ del m-xileno:

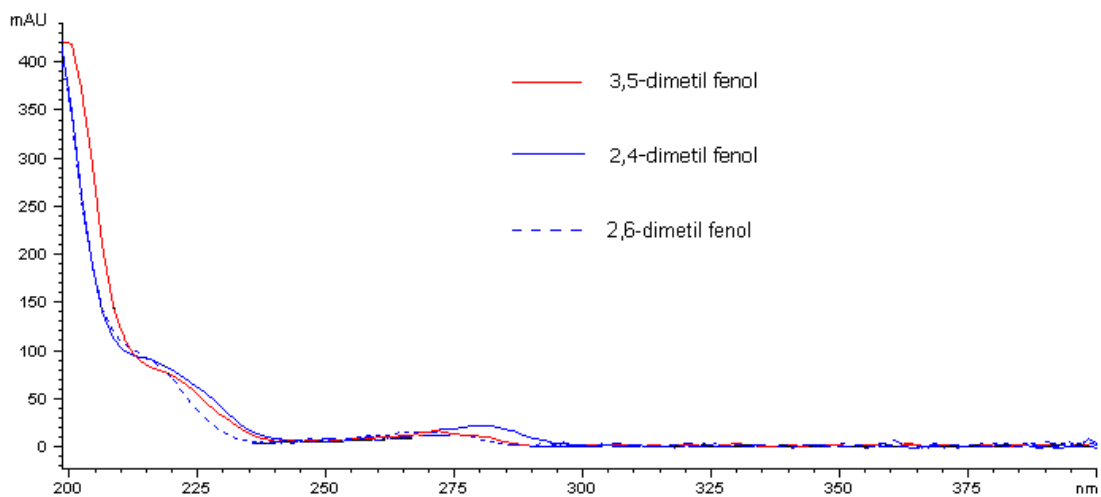


Figura 64 . Espectros UV en CMEC de los derivados de radiólisis γ del m-xileno

El electroferograma realizado a una solución de m-xileno irradiada mostró una separación clara de los derivados primarios de la radiólisis:

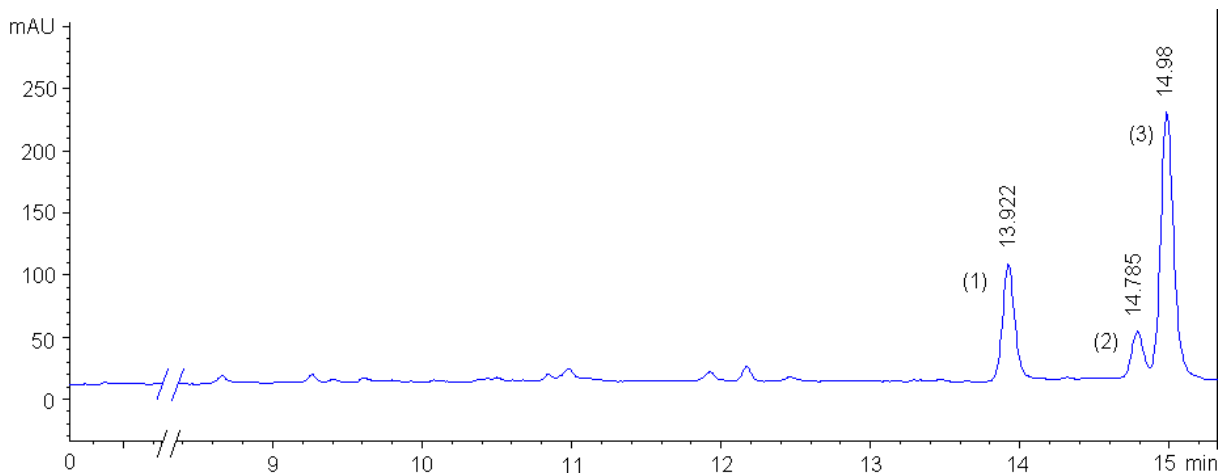


Figura 65 . Electroferograma de una solución acuosa de *m*-xileno irradiada 60 min, conteniendo 2.5 mM de $K_3Fe(CN)_6$ y saturada con N_2O

(1) 2,6-dimetil fenol (2) 3,5-dimetil fenol (3) 2,4-dimetil fenol (4) *m*-xileno

El comportamiento de la concentración de los productos primarios de irradiación del *m*-xileno, en función del tiempo de irradiación, se ilustra en la siguiente figura:

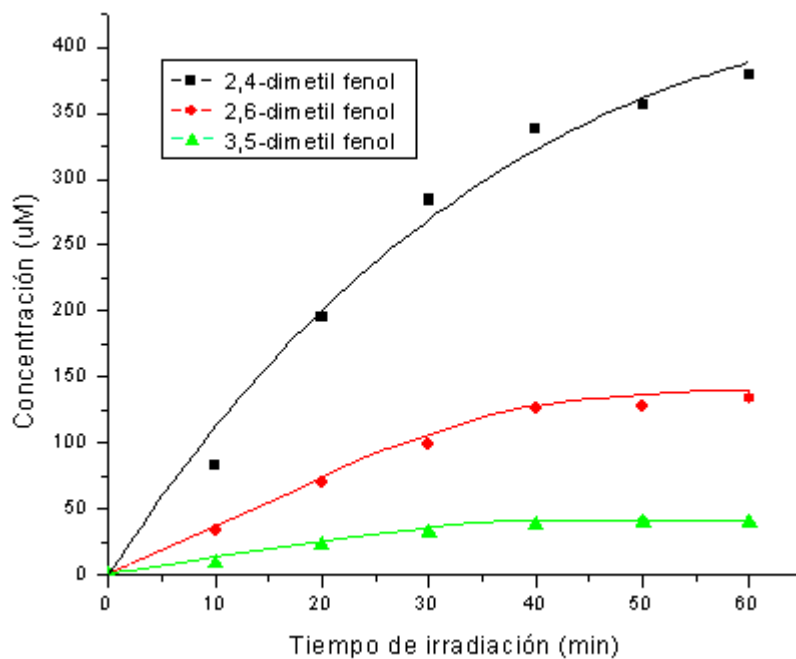


Figura 66. Comportamiento de productos primarios de radiólisis y del *m*-xileno en solución acuosa en CMEC, en función del tiempo de irradiación

El comportamiento de los derivados primarios de radiólisis es idéntico a aquel que se presentó en CLAR.

La tabla siguiente es una síntesis del rendimiento radiolítico (como valores G) de los productos primarios de radiólisis γ del m-xileno por CMEC:

TABLA XII. Rendimiento radiolítico de los productos primarios de la radiólisis γ de m-xileno en solución acuosa

Compuesto	Valor G
2,4-dimetil fenol	2.73 \pm 0.06
2,6-dimetil fenol	0.92 \pm 0.1
3,5-dimetil fenol	0.35 \pm 0.06
TOTAL	4.00

El derivado primario producido en mayor proporción (2,4-dimetil fenol) es favorecido respecto a los demás productos primarios ya que el $\cdot\text{OH}$ se adiciona a la posición para-orto respecto a los grupos metílicos sustituyentes.

Esto contrasta con la situación para el 2,6-dimetil fenol, donde el radical $\cdot\text{OH}$ se debe agregar a una posición orto-orto respecto a los metilos sustituyentes que no resulta tan favorecida, debido a un efecto de impedimento estérico causado por la cercanía de los 2 grupos CH_3 adyacentes. La producción del 3,5-dimetil fenol, tampoco es favorecida pues el compuesto es producto del ataque del $\cdot\text{OH}$ en posición meta a ambos metilos.

4. Resolución y eficiencia

Los parámetros de separación medidos para los cromatogramas y electroferogramas fueron resolución y eficiencia.

La resolución R se calcula mediante la ecuación (40):

$$R = 2\Delta t_R / (w_{b1} + w_{b2}) \quad (40)$$

La eficiencia N se calcula mediante:

$$N = 5.54 \ t_R^2 / w_h^2 \quad (41)$$

Y para electroforesis se utiliza:

$$N = 5.54 \ t_m^2 / w_h^2 \quad (42)$$

En las ecuaciones (41) y (42), w_h representa la anchura del pico medida a la mitad de la altura del mismo.

Para CLAR, los resultados son los siguientes:

TABLA XIII. Parámetros de separación para m-xileno en CLAR

Parámetro	Valor
Resolución entre 2,6-dimetil fenol y 3,5-dimetil fenol	0.8
Resolución entre 3,5-dimetil fenol y 2,4-dimetil fenol	0.81
Eficiencia para 2,6-dimetil fenol	17063
Eficiencia para 3,5-dimetil fenol	12301
Eficiencia para 2,4-dimetil fenol	16906

TABLA XIV. Parámetros de separación para o-xileno en CLAR

Parámetro	Valor
Resolución entre 2,3-dimetil fenol y 3,4-dimetil fenol	1.37
Eficiencia para 2,3-dimetil fenol	18961
Eficiencia para 3,4-dimetil fenol	16981

Para CMEC, los resultados fueron los siguientes:

TABLA XV. Parámetros de separación para m-xileno en CMEC

Parámetro	Valor
Resolución entre 3,5-dimetil fenol y 2,4-dimetil fenol	0.83
Eficiencia para 2,6-dimetil fenol	107580
Eficiencia para 3,5-dimetil fenol	139059
Eficiencia para 2,4-dimetil fenol	165595

TABLA XVI. Parámetros de separación para o-xileno en CMEC

Parámetro	Valor
Resolución entre 2,3-dimetil fenol y 3,4-dimetil fenol	0.88
Eficiencia para 2,3-dimetil fenol	113331
Eficiencia para 3,4-dimetil fenol	117821

El valor de R permitió distinguir entre picos sucesivos en todos los casos.

Además, el cálculo de las áreas bajo el pico se obtuvieron usando una curva gaussiana con ayuda del programa OriginPro.

5. DISCUSION DE RESULTADOS

5.1 Comparación de resultados obtenidos por los 2 métodos analíticos utilizados

I

a) O-xileno - La resolución de los 3 compuestos radiolíticos esperados es de 1 ó mayor siendo que en CLAR el tiempo que se requiere para el análisis es de 25 minutos mientras que en CMEC es solamente de 16 minutos.

b) P-xileno -Nuevamente, la resolución de los 2 productos radiolíticos esperados fue mucho mayor que 1 y el tiempo de análisis fue mayor por 4 minutos para CLAR.

c) M-xileno – La resolución fue menor a 1 en ambos equipos, pero en EC se logró una resolución mayor a 1 entre 2,6-dimetil fenol y 3,5-dimetil fenol.

El tiempo de análisis fue en CMEC de 16 min, y en CLAR de 22 min.

II

a) O – xileno – Se identificaron en los 2 métodos analíticos el 2,3-dimetil fenol y el 3,4-dimetil fenol mediante sus tiempos de retención y migración así como por sus espectros de absorción en el UV. El 2-metil bencil alcohol se identificó cuando las soluciones acuosas del o-xileno fueron irradiadas a dosis menores a 750 Gy, ya que a mayores dosis se generan productos secundarios que tienen iguales tiempos de retención o migración.

b) P – xileno – Se identificaron los 2 productos de radiólisis esperados, siendo éstos el 2,5-dimetil fenol y el 4-metil bencil alcohol; de la misma forma que en el o-xileno, el alcohol bencílico se identificó a dosis menores de 750 Gy.

c) M – xileno – Finalmente, en el m-xileno también se identificaron los 3 productos principales de radiólisis esperados : 2,6-dimetil fenol, 3,5-dimetil fenol y 2,4-dimetil fenol, de la misma manera que para los casos anteriores. En éste caso, no se detecta el derivado bencílico (3-metil bencil alcohol).

III

En los 2 métodos analíticos, los valores obtenidos fueron similares en cuanto a la determinación de la concentración, siendo el producto principal el derivado en para, seguido de de aquel en la posición orto, y en cantidad relativamente pequeña en meta. Una cantidad aún más pequeña y casi despreciable del derivado en las posiciones bencílicas se detecta para las irradiaciones de soluciones de o- y p-xileno.

IV

A continuación se presentan tablas comparativas de los rendimientos radiolíticos obtenidos por posición de adición del radical OH al anillo aromático de los xilenos.

TABLA XVII. Rendimientos radiolíticos determinados por CMEC por posición

Posición	o-xileno	m-xileno	p-xileno
Orto orto	---	0.92 ± 0.1	---
Orto para	---	2.73 ± 0.06	---
Orto meta	1.63 ± 0.12	---	3.44 ± 0.24
Para meta	1.95 ± 0.15	---	---
Meta meta	---	0.35 ± 0.06	---

TABLA XVIII. Rendimientos radiolíticos determinados por CLAR por posición

Posición	o-xileno	m-xileno	p-xileno
Orto orto	---	1.16 ± 0.1	---
Orto para	---	2.51 ± 0.13	---
Orto meta	1.61 ± 0.1	---	3.45 ± 0.11
Para meta	1.82 ± 0.02	---	---
Meta meta	---	0.42 ± 0.05	---

Bajo las columnas nombradas “posición”, se nombran las posiciones que ocupan los sustituyentes CH₃ en relación al radical [•]OH adicionado.

Las tablas XVII y XVIII muestran que, ya que el sustituyente $-\text{CH}_3$ es un director débil orto-para-, las adiciones suceden de manera preferente hacia esas posiciones respecto al grupo metilo (como se encontró de manera similar en la radiólisis del tolueno, [26]); sin embargo, se obtuvo una ligera preferencia hacia la posición para-, ya que los productos primarios de radiólisis obtenidos en esta posición se obtienen en mayor proporción respecto a la posición orto- y en mucho mayor cantidad que la posición meta- del anillo aromático.

El caso más representativo de lo anterior es el m-xileno. Por Cromatografía, se tiene que la proporción de ataque electrofílico por posición para la producción de los derivados en meta- (3,5 dimetil fenol), orto- (2,6-dimetil fenol) y para- (2,4-dimetil fenol) es 0.15 : 0.41 : 0.44. Para el o-xileno, las proporciones de ataque por posición tienen valores de 0.46 : 0.55 para los derivados orto-(2,3-dimetil fenol) y para-(3,4-dimetil fenol) respectivamente, medidos en Electroforesis.

V

En el rendimiento radiolítico total, para los 3 xilenos fue bajo en comparación con el tolueno. Esto se debe a que una solución acuosa saturada de tolueno es 5.8 mM; sin embargo, en el caso de los xilenos su solubilidad en agua es mucho menor (alrededor de 1mM), este hecho hace que el rendimiento total sea menor al esperado en los compuestos aromáticos como el benceno ($G = 5.9$) y tolueno ($G = 5.84$).

Por otro lado, los alcoholes bencílicos producidos a partir de orto y para xileno, se detectan en muy baja concentración, lo cual produce un valor G similar al del alcohol bencílico del tolueno con rendimiento $G = 0.11$.

VI

A continuación se muestran las proporciones parciales relativas por posición de adición del radical $\cdot\text{OH}$ hacia el anillo aromático de los isómeros orto- y meta- del xileno. Estas proporciones están basadas en los rendimientos radiolíticos reportados en las tablas XV y XVI.

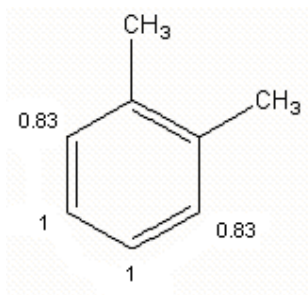


Figura 67. Proporciones de adición del radical $\cdot\text{OH}$ en o-xileno, en CMEC

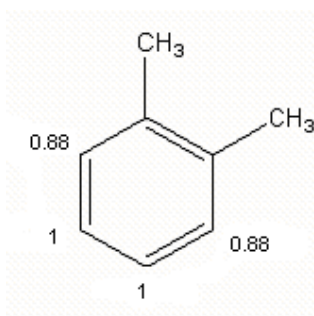


Figura 68. Proporciones de adición del radical $\cdot\text{OH}$ en o-xileno, en CLAR

Las figuras 67 y 68 muestran que los sitios que están en posición para- respecto a uno de los sustituyentes metílicos tienen una proporción ligeramente mayor de adición del radical $\cdot\text{OH}$.

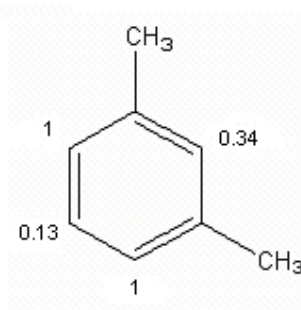


Figura 69. Proporciones de adición del radical $\cdot\text{OH}$ en m-xileno, en CMEC

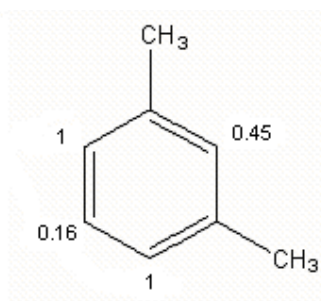


Figura 70. Proporciones de adición del radical $\cdot\text{OH}$ en m-xileno, en CLAR

Las figuras 69 y 70 muestran que los sitios donde hay más adición del radical $\cdot\text{OH}$, están situados en posiciones que están favorecidas por ambos grupos metilo, pues éstas posiciones son al mismo tiempo orto- y para- respecto a los CH_3 .

La proporción de adición menor corresponde al sitio que está en posición meta- respecto a ambos sustituyentes metílicos, por lo que es muy poco favorecido.

Si se compara con los resultados de irradiaciones hechas a soluciones acuosas de otros compuestos aromáticos, en particular de tolueno, se llega a la conclusión que la posición preferida de ataque electrofílico al anillo aromático con un sustituyente metílico es en para-.

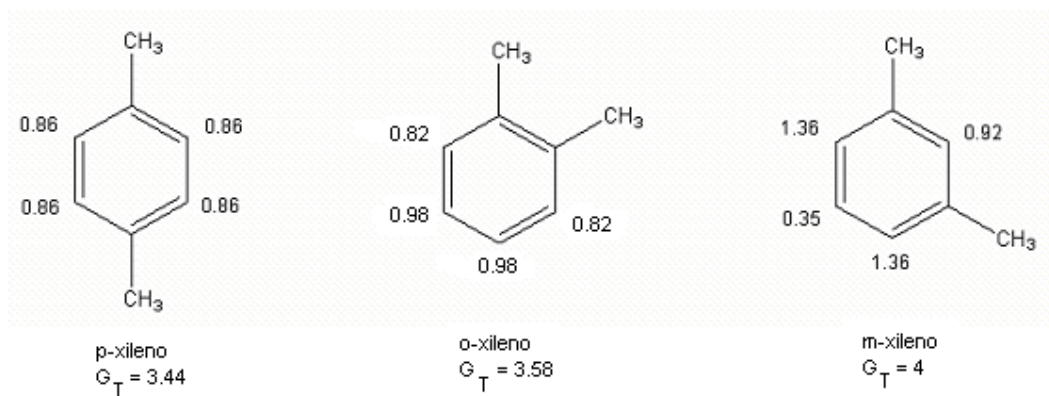
Las proporciones de adición al anillo observadas implican una mayor densidad electrónica en la zona correspondiente a la posición para- respecto al sustituyente metílico, en comparación con las posiciones orto-. La densidad electrónica en la posición meta- es muy baja.

V. CONCLUSIONES

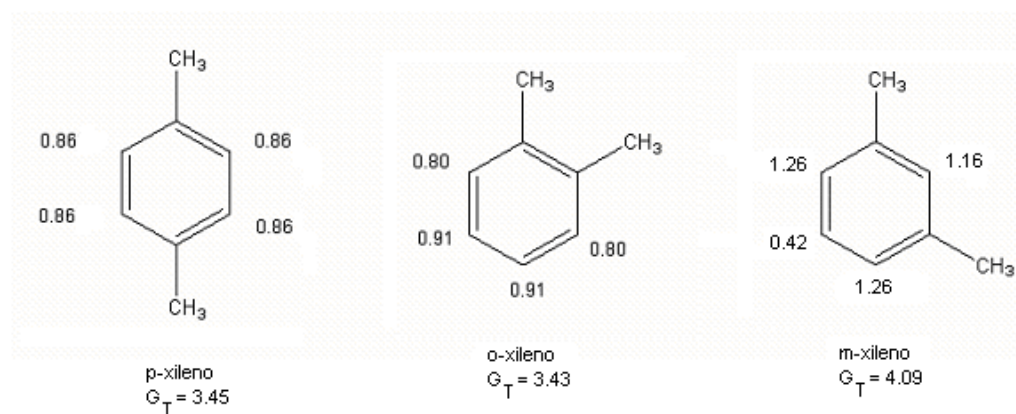
De acuerdo a los objetivos planteados en esta tesis, se tienen como conclusiones las siguientes:

- La separación lograda para los derivados radiolíticos primarios de los xilenos fue buena, con resolución mayor a 1 en la mayoría de los casos en los dos métodos utilizados; con excepción de los derivados primarios 3,5-dimetil fenol y 2,4-dimetil fenol en el m-xileno, donde la resolución fue de 0.81 para Cromatografía y de 0.83 para Electroforesis, y entre 2,3-dimetil fenol y 3,4-dimetil fenol en o-xileno en Electroforesis.
- Se identificaron los productos primarios de la radiólisis de los 3 xilenos en ambos métodos analíticos empleados, mediante sus tiempos de retención y migración así como por sus espectros en la región UV.
- Se logró una buena cuantificación de los derivados radiolíticos primarios de los 3 xilenos, mediante la integración de las áreas bajo los picos gaussianos de cada uno de ellos.
En el caso de los productos radiolíticos con resolución menor a 1, se hizo un tratamiento de datos con el uso del programa OriginPro.
- Los rendimientos radiolíticos de los productos primarios para cada isómero de xileno fueron menores en relación a soluciones acuosas de otros compuestos aromáticos, debido principalmente a la menor solubilidad del xileno en solución acuosa respecto a tolueno y benceno.
- Los sustituyentes $-\text{CH}_3$ dirigen la adición del radical $\cdot\text{OH}$ preferentemente hacia la posición para- en los xilenos.
- Las proporciones de adición del radical $\cdot\text{OH}$ implican una mayor densidad electrónica en las posiciones orto- y para- respecto al grupo $-\text{CH}_3$, y una menor densidad en la posición meta-, respectivamente.

- La adición del radical $\cdot\text{OH}$ a la posición bencílica no se ve favorecida en los xilenos.
- Los rendimientos radiolíticos obtenidos por posición son:



CMEC



CLAR

VI. BIBLIOGRAFIA

- [1] The Merck Index, Susan Budavari Edit. 12th edition, Merck & Co. New jersey, 1996.
- [2] Industrial Organic Chemicals, Vol.8 , Wiley & sons, New York, 1999.
- [3] Viola, A., Cao, G., *Rapid direct analysis of p-xylene oxidation products by reversed-phase HPLC*, J. Chrom. Sci. 34 (1996) 363 – 367.
- [4] Dictionary of Substances and Effects, 2nd edition, Vol.7, Royal Society of Chemistry, 1999.
- [5] Silverstein, R. Spectrometric Identification of Organic Compounds, 2nd edition, Wiley & sons, New York, 1961.
- [6] Carey, F. Sundberg, R. Advanced Organic Chemistry, 4th edition, Kluwer Academic, 2000.
- [7] March, J. Advanced Organic Chemistry, 5th edit. Wiley & Sons, New York, 2001.
- [8] Draganic, I. Draganic, Z. The Radiation Chemistry of Water, Academic Press, New York, 1971.
- [9] Spinks, J., Woods, R. An Introduction to Radiation Chemistry, 3rd ed., John Wiley, New York, 1990.
- [10] Allen, A. The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions, Princeton, Van Nostrand, 1961.
- [11] Loveland W., Morrisey, D. Seaborg, G., Modern Nuclear Chemistry, Wiley & Sons, New York, 1999.
- [12] Fahrataziz, Dyne, P. Studies in Chemical Radiation. Atomic Energy centre, Lahora, Pakistan, 1963.
- [13] Lind, S., Hochanadel, C., Ghormley, J. Radiation Chemistry of Gases, ACS Monograph Series, Reinhold Publishing, 1964.
- [14] Radiation Chemistry, Principles and Applications. Fahrataziz, Rodgers, M. Edit. VCH Publishers, 1987.
- [15] Chase, G. Rabinowitz, A. Principles of Radioisotope Methodology, 3rd Edition, Burgess Publishing, Minneadpolis, 1967.
- [16] Burton, M., Kirby-Smith, J., Magee, J. Comparative Effects of Radiation, Wiley & Sons, New York, 1961.
- [17] Perkins, J. Radical Chemistry, Oxford Science, 2000.

- [18] IUPAC, Free Radicals in Solution, Butterworths Scientific Publications, 1966.
- [19] Hay, J.M. Reactive Free Radicals, Academic Press, New York, 1974.
- [20] Greening, P. Fundamentals of Radiation Dosimetry, 2nd Edition, Adam Hilger Ltd. Boston, 1985.
- [21] Orton, C. Radiation Dosimetry, Physical and Biological Aspects, Plenum Press, London, 1986.
- [22] Perezgasga, L., Aguirre, M., Negrón-Mendoza, A. Dosimetría de la Unidad Gammabeam 651 PT, 2^a parte, Centro de Estudios Nucleares, UNAM, 1988.
- [23] Radiation Chemistry – Present Status and Future Trends, Jonah, C., Rao, M. Edit., Elsevier, New York, 2001.
- [24] Albarrán G., Schuler R. *Concerted effects of substituents in the reaction of OH radicals with aromatics: the cresols*. J. Phys. Chem.A, 109 (2005) 9363-9370.
- [25] Morrison, R., Boyd, R. Organic chemistry, 6th edit., Prentice Hall, New Jersey, 1993.
- [26] Albarrán, G., Schuler, R. *The rate constants for reaction of OH radicals with benzene and toluene*, Rad. Phys. Chem. 64 (2002) 189-195.
- [27] Klein, E., Schuler, R. *Oxidation of benzene by radiolytically produced OH radicals*, Rad. Phys. Chem. 54 (1999) 475-479.
- [28] Matheson, M., Dorfman, L., Pulse Radiolysis, MIT Press, Boston, 1969.
- [29] Buxton, G., Greenstock, C., Helman, P. *Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals in Aqueous Solution*, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 17 (1988).
- [30] Albarrán, G. *Electroforesis capilar en el estudio de la oxidación radiolítica del benceno en solución acuosa*, Rev.Soc.Quím.Méx., 44 (2000) 194-199.
- [31] Roder, M., Wojnarovits, L., Foldiak, G., *Addition and Elimination Kinetics in OH Radical induced Oxidation of Phenol and Cresols in Acidic and Alkaline Solutions*, Rad. Phys. Chem. 54 (1999) 475 - 479.
- [32] Albarrán, G. Schuler, R. *Micellar Electrophoretic Capillary Chromatographic Analysis of the Products produced in the Radiolytic Oxidation of Toluene and Phenol*, Rad. Phys.Chem. 63 (2002) 661 – 663.
- [33] Albarrán, G., Schuler, R. *Hydroxyl radical as a probe of the charge distribution in aromatics: phenol*. J. Phys. Chem. A 111 (2007) 2507 - 2510.

- [34] Alegretti, A., Thiesen, F., Maciel, G. *Analytical method for evaluation of exposure to benzene, toluene, xylene in blood by gas chromatography preceded by solid phase microextraction*, J. Chrom. B, 809 (2004) 183-187.
- [35] Joos, P. Godoi, A., De Jong, R., De Zeeuw, J. *Trace analysis of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene isomers in environmental samples by low pressure gas chromatography-ion trap mass spectrometry*, J. Chrom. A, 985 (2003) 191-196.
- [36] Perbellini, L., Pasini, F., Romani, S. *Analysis of benzene, toluene, ethylbenzene and m-xylene in biological samples from the general population* J.Chrom. B, 778 (2002) 199-210.
- [37] Fujii, T., Kawabe, S., Horike, T., *Simultaneous determination of the urinary metabolites of toluene, xylene and styrene using high-performance capillary electrophoresis . Comparison with high-performance liquid chromatography*. J. Chrom. B 730 (1999) 41-47.
- [38] West, C. Lesellier, E. *Separation of substituted aromatic isomers with porous graphitic carbon in subcritical fluid chromatography* J. Chrom. A, 1099 (2005) 175-184.
- [39] C. Wan, P. de B. Harrington and D. M. Davis. *Trace analysis of BTEX compounds in water with a membrane interfaced ion mobility spectrometer* Talanta, 46 (1998) 1169-1179.
- [40] Kiss, G., Gelencsér, A., Krivácsy, Z., Labia, J. *Occurrence and determination of organic pollutants in aerosol, precipitation, and sediment samples collected at Lake Balaton, Hungary*. J. Chrom. A, 774 (1997) 349-361.
- [41] Ezquerro, O., Ortiz G., Pons, B., Tena T. *Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in soils by multiple headspace solid-phase microextraction* J. Chrom. A, 1035 (2004) 17-22.
- [42] Shim A., Hwang S., Yang . *Separation of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes by MEKC*, Environmental Tech, 25 (1996) 51-56.
- [43] Guzman, N. *Capillary Electrophoresis Technology*, Vol. 64, Chromatography Science Series, Marcel Dekker, New York, 1993.
- [44] Baker, D. *Capillary Electrophoresis*, John Wiley, New York, 1995..
- [45] *Handbook of Capillary Electrophoresis*, 2nd Ed., Landers, J. Edit.. CRC press, New York, 1997.
- [46] Khaledi, M. *High Precision Capillary Electrophoresis, Theory, Techniques and Applications*, John Wiley and Sons, New York, 1998.
- [47] Christian, G. *Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons. New York, 1988.
- [48] Loyola, V. *Apuntes sobre radioquímica y química nuclear*, Centro de estudios nucleares, UNAM, México, 1974.

Índice de tablas

- Tabla I. Propiedades de los isómeros del xileno
- Tabla II. Valores G para productos de la radiólisis γ del agua
- Tabla III. Dosis de radiación absorbida
- Tabla IV. Longitudes de onda de detección de los derivados primarios de radiólisis del o-xileno
- Tabla V. Rendimiento radiolítico de los productos primarios de la radiólisis de o-xileno en solución acuosa para CLAR.
- Tabla VI. Rendimiento radiolítico de los productos primarios de la radiólisis de o-xileno en solución acuosa para CMEC.
- Tabla VII. Longitudes de onda de detección de los derivados primarios de radiólisis del p-xileno
- Tabla VIII. Rendimiento radiolítico del producto primario de la radiólisis de p-xileno en solución acuosa para CLAR.
- Tabla IX. Rendimiento radiolítico del producto primario de la radiólisis de p-xileno en solución acuosa para CMEC.
- Tabla X. Longitudes de onda de detección de derivados primarios de radiólisis del m-xileno.
- Tabla XI. Rendimiento radiolítico de los productos primarios de radiólisis del m-xileno para CLAR.
- Tabla XII. Rendimiento radiolítico de los productos primarios de la radiólisis de m-xileno en solución acuosa para CMEC.
- Tabla XIII. Parámetros de separación para m-xileno en CLAR.
- Tabla XIV. Parámetros de separación para o-xileno en CLAR.
- Tabla XV. Parámetros de separación para m-xileno en CMEC.

Tabla XVI. Parámetros de separación para o-xileno en CMEC.

Tabla XVII. Comparación de rendimientos radiolíticos determinados por CMEC.

Tabla XVIII. Comparación de rendimientos radiolíticos determinados por CLAR.

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 . Isómeros de xileno

Figura 2. Espectro ultravioleta del p-xileno

Figura 3. Formas resonantes de adición electrofílica en p-xileno

Figura 4. Formas resonantes de adición electrofílica en o-xileno

Figura 5. Interacciones de la radiación con la materia

Figura 6. Efecto fotoeléctrico

Figura 7. Efecto Compton

Figura 8. Efecto de producción de pares

Figura 9. Radiólisis del agua

Figura 10. Adición del radical $\cdot\text{OH}$ a anillos aromáticos

Figura 11. Estructura del radical intermediario hidroxiclohexadienilo

Figura 12. Adición del radical $\cdot\text{OH}$ al benceno

Figura 13. Reacción global del benceno con el radical $\cdot\text{OH}$

Figura 14. Radical intermediario de la radiólisis del fenol

Figura 15. Esquema de radiólisis del fenol

Figura 16. Radical intermediario de la radiólisis del tolueno

Figura 17. Esquema de radiólisis del tolueno

Figura 18. Isómeros del cresol

Figura 19. Dienonas

Figura 20. Comparación de los perfiles de flujo de electroforesis

Figura 21. Estructura del Dodecil Sulfato de Sodio

Figura 22. Esquema de una micela

Figura 23. Vial para irradiar

Figura 24. Esquema de la posición de irradiación

- Figura 25. Reacción de producción del radical 1,2-dimetilhidroxiclohexadienilo
- Figura 26. Esquema de derivados primarios de la radiólisis del o-xileno
- Figura 27. Curvas de calibración de patrones de productos radiolíticos primarios del o-Xileno, en CLAR.
- Figura 28. Cromatograma de una mezcla de soluciones patrón de productos primarios de radiólisis del o-xileno.
- Figura 29. Espectros UV en CLAR de los derivados radiolíticos primarios de o-xileno
- Figura 30. Cromatograma de una solución acuosa de o-xileno irradiada
- Figura 31. Comportamiento de la concentración de un producto primario de radiólisis
- Figura 32. Comportamiento de la concentración de un producto secundario de radiólisis.
- Figura 33. Comparación de espectros de 2-metil bencil alcohol en un estándar e irradiado 10 min.
- Figura 34. Comportamiento de la concentración de productos primarios de radiólisis del o-xileno en CLAR.
- Figura 35. Curvas de calibración para CMEC.
- Figura 36. Electroferograma de una mezcla de patrones de productos primarios de la radiólisis del o-xileno.
- Figura 37. Espectros UV en CMEC para derivados radiolíticos primarios de la radiólisis de soluciones acuosas de o-xileno.
- Figura 38. Electroferograma de una solución acuosa de o-xileno irradiada 60 min
- Figura 39. Solución acuosa de o-xileno irradiada 50 min
- Figura 40. Comportamiento de la concentración de productos primarios de radiólisis del o-xileno en CMEC.
- Figura 41. Reacción de producción del radical 1,4-dimetil hidroxiclohexadienilo

- Figura 42. Esquema de derivados primarios de la radiólisis del p-xileno en solución acuosa.
- Figura 43. Curvas de calibración de patrones de productos radiolíticos primarios del p-xileno en solución acuosa, en CLAR.
- Figura 44. Cromatograma de una mezcla de patrones de productos primarios de radiólisis del p-xileno en solución acuosa.
- Figura 45. Espectros UV en CLAR del 2,5-dimetil fenol y 4-metil bencil alcohol
- Figura 46. Cromatograma de una solución acuosa de p-xileno irradiada 60 min.
- Figura 47. Comparación de espectros de 4-metil bencil alcohol y un producto secundario.
- Figura 48. Comparación de espectros a $t = 16$ min, a 2 tiempos distintos de irradiación
- Figura 49. Comportamiento de la concentración de 2,5-dimetil fenol.
- Figura 50. Curvas de calibración de patrones de productos radiolíticos primarios del p-xileno en solución acuosa, en CMEC.
- Figura 51. Electroferograma de una mezcla de patrones de productos primarios de la radiólisis del p-xileno en solución acuosa.
- Figura 52. Espectros UV en CMEC del 2,5-dimetil fenol y del 4-metil bencil alcohol
- Figura 53. Electroferograma de una solución acuosa de p-xileno irradiada 60 min
- Figura 54. Comportamiento de la concentración de 2,5-dimetil fenol en CMEC en función del tiempo de irradiación.
- Figura 55. Reacción de producción del radical 1,3-dimetilhidroxiciclohexadienilo
- Figura 56. Esquema de derivados primarios de la radiólisis del m-xileno en solución acuosa.
- Figura 57. Curvas de calibración de patrones de productos radiolíticos primarios del m-xileno en solución acuosa, en CLAR.

- Figura 58. Cromatograma de una mezcla de patrones de productos primarios de radiólisis del m-xileno en solución acuosa.
- Figura 59. Espectros UV en CLAR de los derivados radiolíticos del m-xileno
- Figura 60. Cromatograma de una solución acuosa de m-xileno irradiada 60 min
- Figura 61. Comportamiento de la concentración de productos primarios de radiólisis del m-xileno.
- Figura 62. Curvas de calibración de patrones de productos radiolítico primarios de soluciones acuosas de m-xileno en CMEC.
- Figura 63. Electroferograma de una mezcla de patrones de productos primarios de la radiólisis de soluciones acuosas de m-xileno.
- Figura 64. Espectros UV en CMEC de los derivados de radiólisis del m-xileno
- Figura 65. Electroferograma de una solución acuosa de m-xileno irradiada 60 minutos.
- Figura 66. Comportamiento de productos primarios de radiólisis del m-xileno en solución acuosa en CMEC.
- Figura 67. Proporciones de adición del radical $\cdot\text{OH}$ en o-xileno, en CMEC
- Figura 68. Proporciones de adición del radical $\cdot\text{OH}$ en o-xileno, en CLAR
- Figura 69. Proporciones de adición del radical $\cdot\text{OH}$ en m-xileno, en CMEC
- Figura 70. Proporciones de adición del radical $\cdot\text{OH}$ en m-xileno, en CLAR
- Figura 71. Rendimientos obtenidos por posición, en CMEC
- Figura 72. Rendimientos obtenidos por posición, en CLAR