



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA DE 4-NITROFENOL Y DOPAMINA
MEDIANTE IRRADIACIÓN IONIZANTE

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Químico ALEJANDRO RODRÍGUEZ GUZMÁN

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

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., septiembre 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado

Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua
Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM

Presidente

Dr. Juan Manuel Navarrete Tejero
Facultad de Química, UNAM

Vocal

Dr. Jaime Jiménez Becerril
Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares

Vocal

Dr. Alfonso Durán Moreno
Facultad de Química, UNAM

Vocal

Dr. Epifanio Cruz Zaragoza
Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM

Secretario

Director de tesis

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

ÍNDICE

ABREVIATURAS	I
ÍNDICE DE ESQUEMAS	II
ÍNDICE DE FIGURAS	III
ÍNDICE DE GRÁFICAS	V
ÍNDICE DE TABLAS	VI
1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 4-Nitrofenol	1
1.2 Dopamina	2
1.3 La radiación	4
1.3.1 La interacción de la radiación electromagnética con la materia	7
1.4 Química de Radiaciones	11
1.4.1 Conceptos en Química de Radiaciones	11
1.4.2 Ley de decaimiento y actividad	13
1.4.3 Unidades de la radiación	14
1.4.4 Rendimiento radiolítico	14
1.5 Radiólisis del agua	14
1.5.1 Propiedades y reactividad del electrón hidratado (e_{ac}^-)	17
1.5.2 Propiedades y reactividad del átomo de hidrógeno (H^*)	19
1.5.3 Propiedades y reactividad del radical hidroxilo ($\cdot OH$)	21
1.5.4 Agentes secuestrantes o atrapadores	23
1.6 Radiólisis de soluciones acuosas de compuestos aromáticos	23
1.6.1 Radiólisis de disoluciones acuosas de benceno	24
1.6.2 Radiólisis de disoluciones acuosas de fenol	25
1.6.3 Radiólisis de disoluciones acuosas de tolueno	26
1.6.4 Radiólisis de disoluciones acuosas de nitrobeneno	28

1.6.5 Radiólisis de disoluciones acuosas de 4-nitrofenol	30
1.6.6 Radiólisis de disoluciones acuosas de dopamina	31
1.7 Dosimetría	32
1.7.1 Dosímetros químicos.....	33
1.8 Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución.....	35
1.8.1 Cromatografía de Fase Reversa y Cromatografía de Par Iónico	36
1.9 Separación de los productos radiolíticos primarios.....	37
1.9.1 4-Nitrofenol.....	37
1.9.2 Dopamina	39
1.10 Procesos de Oxidación Avanzada	40
1.10.1 Ventajas de los Procesos de Oxidación Avanzada	41
1.10.2 Demanda Química de Oxígeno.....	41
1.10.3 Contaminantes orgánicos emergentes.....	44
1.10.4 4-Nitrofenol.....	45
1.10.5 Dopamina	47
2 OBJETIVOS	49
2.1 Objetivos generales	49
2.2 Objetivos particulares	49
3 PARTE EXPERIMENTAL	50
3.1 Reactivos	50
3.2 Materiales y equipos	50
3.2.1 Cromatógrafo de líquidos	51
3.2.2 Espectrofotómetro UV-Vis.....	51
3.2.3 Reactor de calentamiento	52
3.2.4 Unidad de irradiación	52
3.3 Dosimetría	54
3.4 Separación de los productos radiolíticos primarios.....	55
3.5 Procesos de Oxidación Avanzada	55

3.6 Preparación de muestras para radiólisis	56
3.7 Preparación de muestras para Procesos de Oxidación Avanzada mediante la técnica Demanda Química de Oxígeno	57
4 RESULTADOS Y ANÁLISIS	59
4.1 Dosimetría	59
4.2 Identificación de productos radiolíticos primarios	61
4.3 Curvas de calibración	63
4.3.1 Curvas para radiólisis de disoluciones acuosas	63
4.3.2 Curvas para Procesos de Oxidación Avanzada	65
4.4 Radiólisis de disoluciones acuosas.....	67
4.4.1 4-Nitrofenol.....	67
4.4.2 Dopamina	73
4.5 Procesos de Oxidación Avanzada	79
4.5.1 4-Nitrofenol.....	79
4.5.2 Dopamina	88
CONCLUSIONES.....	95
ANEXO I. Modelo cinético para el cálculo de valores G	98
BIBLIOGRAFÍA	101

ABREVIATURAS

2-NO ₂ -F	2-Nitrofenol
2-OHDA	2-Hidroxidopamina
2Q-OHDA	Quinona de la 2-hidroxidopamina
3-NO ₂ -F	3-Nitrofenol
4-NO ₂ -Cat	4-Nitrocatecol
4-NO ₂ -F	4-Nitrofenol
4-NO ₂ -Res	4-Nitroresorcinol
5-OHDA	5-Hidroxidopamina
5Q-OHDA	Quinona de la 5-hidroxidopamina
6-OHDA	6-Hidroxidopamina
6Q-OHDA	Quinona de la 6-hidroxidopamina
AOPs	Advanced Oxidation Processes (Procesos de Oxidación Avanzada)
BQ	Benzoquinona
CG-MS	Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas
CLAR	Cromatografía Líquida de Alta Resolución
COD	Chemical Oxygen Demand (Demanda Química de Oxígeno)
DA	Dopamina
DOPA	Dihidrofenilalanina
E ⁰	Potencial redox estándar
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético
Exp	Experimento
G	Rendimiento radiolítico
HQ	Hidroquinona
mUA	Mili unidades de absorbancia
Prom	Promedio
R ²	Coefficiente de correlación cuadrático
TH	Tirosina hidroxilasa
t _R	Tiempo de retención
UV	Luz ultravioleta
UV-Vis	Luz ultravioleta y visible
λ _{max}	Longitud de onda máxima

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Formación de fenol por la adición del $\cdot\text{OH}$ sobre benceno.....	25
Esquema 2. Productos principales de la radiólisis de disoluciones acuosas de fenol.	26
Esquema 3. Principales productos de la radiólisis de disoluciones acuosas de tolueno.....	28
Esquema 4. Principales productos de la radiólisis de disoluciones acuosas de nitrobenceno.....	29
Esquema 5. Productos radiolíticos de disoluciones acuosas de 4- $\text{NO}_2\text{-F}$	31
Esquema 6. Principales productos de la radiólisis de disoluciones acuosas de DA.	32
Esquema 7. Mecanismo de oxidación del 4- $\text{NO}_2\text{-F}$ por reacción con $\cdot\text{OH}$ en presencia y ausencia de oxígeno.	47
Esquema 8. Mecanismo de oxidación de la DA por el $\cdot\text{OH}$ en experimentos de radiólisis de pulsos.	48

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Espectro electromagnético.....	4
Figura 2. Proceso de decaimiento radiactivo de ^{60}Co	6
Figura 3. Poder penetrante de la radiación ionizante.....	7
Figura 4. Efecto fotoeléctrico.....	8
Figura 5. Efecto Compton.	9
Figura 6. Producción de pares.	10
Figura 7. Predominio de los procesos de absorción de la radiación ionizante de acuerdo a su energía y al número atómico del material absorbente.	11
Figura 8. Efecto del pH en la radiólisis del agua.	17
Figura 9. Radical hidroxiciclohexadienilo.	24
Figura 10. Radical dihidroxiciclohexadienilo.....	25
Figura 11. Radical metilhidroxiciclohexadienilo.....	27
Figura 12. Radical hidroxinitrociclohexadienilo.....	29
Figura 13. Reactor de calentamiento Hach DRB200.....	52
Figura 14. Diagrama de la Unidad de Irradiación del Gammabeam 651-PT del ICN-UNAM (cortesía de la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica ICN-UNAM).....	53
Figura 15. Vial para irradiación.....	56
Figura 16. Tubos de digestión Hach de Intervalo Ultra Bajo.	58
Figura 17. Espectros de UV de los productos radiolíticos del 4-NO ₂ -F.	62
Figura 18. Espectros de UV de los productos radiolíticos de la DA.	62
Figura 19. Espectros UV de la HQ ($\lambda_{\text{max}}= 290 \text{ nm}$) y la BQ ($\lambda_{\text{max}}=246 \text{ nm}$).	68
Figura 20. Cromatograma de la separación de los productos radiolíticos de una solución acuosa de 4-NO ₂ -F, en presencia de 1 mmol/L de K ₃ Fe(CN) ₆ y saturada de N ₂ O, que recibió una dosis de irradiación de 231 Gy.	68
Figura 21. Distribución de los valores G ($\mu\text{mol/J}$) para los productos radiolíticos del 4-NO ₂ -F.	72
Figura 22. Estructura química de la dopamina.	74
Figura 23. Cromatograma de la separación de los productos radiolíticos de una solución acuosa de DA, en presencia de 1 mmol/L de K ₃ Fe(CN) ₆ y saturada con N ₂ O, que recibió una dosis de irradiación de 227 Gy.	75

Figura 24. Distribución de los valores G ($\mu\text{mol/J}$) para los productos radiolíticos de la DA.	78
Figura 25. Cromatogramas sobrepuestos de la descomposición de disoluciones acuosas 1 mmol/L de 4-NO ₂ -F irradiadas a 12.4 kGy bajo diferentes condiciones de oxidación.....	81
Figura 26. Cromatogramas sobrepuestos de las muestras de 4-NO ₂ -F y 4-NO ₂ -Cat 1 mmol/L irradiadas en aire a 15.11 kGy y obtenidas a 347 nm.	83
Figura 27. Cromatogramas sobrepuestos de la descomposición de soluciones acuosas 0.15 mmol/L de DA irradiadas a 4.6 kGy.....	90

ÍNDICE DE GRÁFICAS

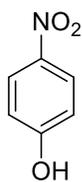
Gráfica 1. Dosis en función del tiempo de irradiación para el dosímetro de Fricke.	60
Gráfica 2. Dosis en función del tiempo de irradiación para el dosímetro Fe^{2+} - Cu^{2+}	61
Gráfica 3. Curvas de calibración de los productos radiolíticos del 4- NO_2 -F.	63
Gráfica 4. Curvas de calibración de los productos radiolíticos de la DA.	64
Gráfica 5. Curvas de calibración para el 4- NO_2 -F y 4- NO_2 -Cat.	65
Gráfica 6. Curvas de calibración para la DA.....	66
Gráfica 7. Curvas de calibración con biftalato ácido de potasio.	66
Gráfica 8. Curvas de concentración de los productos radiolíticos primarios del 4- NO_2 -F en función del tiempo de irradiación.	70
Gráfica 9. Curvas de concentración de las formas oxidadas de los productos radiolíticos de la DA en función del tiempo de irradiación a razón de dosis de 12.6 Gy/min.....	76
Gráfica 10. Cambio de concentración del 4- NO_2 -F en función de la dosis de irradiación.....	80
Gráfica 11. Área bajo la curva en función de la dosis de las principales señales en los cromatogramas del experimento 1, con $\lambda=347$ nm ($t_R=5.3$, 5.7, 7.4 y 7.9 min) y $\lambda=316$ nm ($t_R=11.4$ min).	82
Gráfica 12. Comportamiento común de un producto radiolítico secundario.	83
Gráfica 13. Variación del COD (mg O_2 /L) como función de la dosis absorbida para el 4- NO_2 -F.	85
Gráfica 14. Cambio de concentración de la DA en función de la dosis de irradiación.....	89
Gráfica 15. Concentración de la 6Q-OHDA, $t_R=20.3$ min, en función de la dosis absorbida y observada a 266 nm.....	91
Gráfica 16. Variación del COD (mg O_2 /L) como función de la dosis absorbida para la DA.....	92

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Tiempo de retención (t_R) y condiciones de la separación cromatográfica de los compuestos formados mediante el proceso Electro-Fenton.	38
Tabla 2. Tiempo de retención y condiciones de la separación cromatográfica de los compuestos formados mediante procesos UV/ Fe^{3+} -Electrocatalisis.	38
Tabla 3. Tiempo de retención y condiciones de la separación cromatográfica de los compuestos formados mediante procesos de irradiación γ	39
Tabla 4. Tiempo de retención y condiciones de la separación cromatográfica de los compuestos formados mediante procesos de oxidación con H_2O_2	40
Tabla 5. Condiciones cromatográficas para la separación de productos radiolíticos.	55
Tabla 6. Condiciones cromatográficas para la separación del 4- NO_2 -F y la DA.	56
Tabla 7. Parámetros de la separación y de las curvas de calibración de los productos radiolíticos del 4- NO_2 -F.	69
Tabla 8. Pendiente de las curvas de la gráfica 8 obtenidos mediante el ajuste cinético y valores G de formación de los productos radiolíticos para el 4- NO_2 -F.	72
Tabla 9. Parámetros de la separación y de las curvas de calibración de los productos radiolíticos de la DA.	76
Tabla 10. Pendiente de las curvas de la gráfica 9 y valores G de formación de los productos radiolíticos para la DA.	78
Tabla 11. Experimentos de descomposición del 4- NO_2 -F.	79
Tabla 12. Condiciones, variación de volúmenes de muestra agregados para la digestión y valores COD ($mg\ O_2/L$) calculados.	84
Tabla 13. Condiciones, variación de volúmenes de muestra agregados para la digestión y valores COD ($mg\ O_2/L$) calculados.	92

1.1 4-Nitrofenol

Los nitrofenoles son productos químicos manufacturados que no pueden ser degradados de forma natural en el ambiente; estos compuestos están involucrados en la síntesis de muchas sustancias químicas, particularmente en el campo de los plaguicidas, pigmentos y conservadores de madera. Algunos de sus derivados se utilizan como insecticidas y herbicidas. También están presentes en las aguas residuales procedentes de las actividades de fabricación de las industrias de minería, plásticos, y farmacéuticos [1].



El 4-nitrofenol (4-NO₂-F), el 2-nitrofenol y el 2,4-dinitrofenol se encuentran en la “Lista de Contaminantes Prioritarios de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos”, la cual recomienda restringir la concentración de estos compuestos a 10 ng/L [2].

Patnaik y Khoury informaron la formación del 4- y 2-nitrofenol a partir de la reacción del ion nitrito y del fenol en soluciones acuosas a temperatura ambiente, en presencia y ausencia de luz; obteniéndose un rendimiento ligeramente mayor en presencia de luz y soluciones ácidas. El 2-nitrofenol se formó con mayor rapidez y con mayores rendimientos que el 4-nitrofenol en todas las condiciones de reacción [3].

En estado sólido, el 4-nitrofenol se presenta como cristales translúcidos amarillo pálido de olor característico. Su solubilidad en agua es de 0.12 mol/L a 25°C. En solución acuosa, el 4-nitrofenol es un compuesto colorido y su presencia a concentraciones mayores a 7.2 μmol/L produce un color amarillo brillante. También es soluble en acetona, cloroformo, éter dietílico, etanol, metanol, tolueno y piridina.

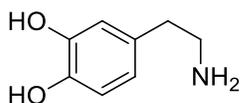
Los nitrofenoles han sido ampliamente utilizados como compuestos modelo en estudios de biodegradación de contaminantes orgánicos [4]. Estos son altamente tóxicos para el humano y otros mamíferos, siendo fácilmente reducidos a los derivados nitroso e hidroxilaminas. Estos derivados pueden conducir a la formación de metahemoglobina la cual es incapaz de unir oxígeno y de nitrosaminas las cuales son carcinogénicas. La mayoría de los compuestos nitroaromáticos son altamente tóxicos también para las bacterias y por lo tanto pueden inhibir el crecimiento microbiano [5].

Según la NOM-052-SEMARNAT-2006 en México, el 4-NO₂-F está considerado como un contaminante con toxicidad crónica, la cual es la propiedad de una sustancia o mezcla de sustancias que causan efectos dañinos a largo plazo en los organismos.

El 4-NO₂-F (y otras variedades de nitrofenoles) se encuentran presentes en las aguas mexicanas en concentraciones de 3 ng/L a 1 µg/L (OMS, 1985) [6].

1.2 Dopamina

La dopamina (DA) nombrada químicamente como 2-(3,4-dihidroxifenil)etilamina es una hormona endógena del grupo de las catecolaminas, (junto con la adrenalina y la noradrelina), denominada así por poseer en su estructura al 3,4-dihidroxifenilo o catecol y una cadena lateral etilamino [7].



Como fármaco, la DA actúa simulando la acción del sistema nervioso simpático, promoviendo el incremento de la frecuencia cardiaca y la presión arterial, a su vez, puede producir efectos secundarios como taquicardia o hipertensión arterial. Promueve el incremento de la fuerza de contracción del músculo cardiaco y provoca dilatación de los vasos sanguíneos renales [8]. También se ha demostrado que la dopamina presenta un alto potencial genotóxico ya que modifica

y daña al ADN [9]. Por tales motivos ha resultado de gran interés su determinación y estudio con diferentes métodos y condiciones y en particular en aquellas relacionadas con el tratamiento de los residuales de la industria farmacéutica para la conservación del ambiente.

La DA se genera en el hipotálamo y actúa como neurotransmisor e intermediario en la síntesis de norepinefrina y la epinefrina en el sistema nervioso central y periférico. Una gran variedad de enfermedades como la esquizofrenia y el mal del Parkinson están dados por errores en la neurotransmisión de la dopamina [10].

La vía clásica de síntesis de la DA requiere la actividad de la tirosina hidroxilasa (TH), que cataliza el primer paso al convertir la tirosina en dihidrofenilalanina (DOPA) y la DOPA descarboxilasa, que cataliza la conversión de DOPA en DA. El primer paso de síntesis consiste en la hidroxilación del anillo fenólico del aminoácido tirosina por medio de la TH. La tirosina puede ser sintetizada a partir de otro aminoácido, la fenilalanina [11].

Cuando se prepara de manera sintética, se presenta en forma de clorhidrato y es un polvo blanco de olor característico, con un intervalo de punto de fusión de 248-250°C. Como clorhidrato tiene alta solubilidad en agua y disolventes orgánicos polares.

La DA está indicada terapéuticamente para la corrección de desequilibrios hemodinámicos presentes en el síndrome de Shok, debido a infarto cardiaco, trauma, septicemia endotóxica, cirugía de corazón abierto, falla renal, así como también en descompensación cardiaca crónica y falla congestiva de corazón. La DA se inactiva después de la administración oral (es metabolizada rápidamente por el tracto gastrointestinal), por lo que sólo se administra por vía intravenosa y tiene una duración en su acción farmacológica menor de 10 minutos. La vida media farmacológica de una dosis es de aproximadamente dos minutos [12].

1.3 La radiación

El término radiación proviene del latín *radiatio* que significa brillo o destello, pero fue utilizado hasta el año 1900 para referirse únicamente a las ondas electromagnéticas. Posteriormente, este término incluyó a las partículas α y β [13]. Actualmente, la palabra radiación abarca a todo tipo de emisiones que contiene momento y energía. Las partículas emitidas son llamadas radiaciones corpusculares y contienen masa, no así la radiación electromagnética [14].

Así que se divide a la radiación en dos grupos basados en el tipo de interacción que tiene con la materia, estas son radiación no ionizante y radiación ionizante.

La radiación no ionizante tiene la capacidad de formar especies excitadas, es decir, es capaz de elevar la energía de un sistema atómico o molecular sin modificar su composición o estructura. La radiación no ionizante incluye a las ondas de radio, microondas, luz infrarroja, visible y ultravioleta.

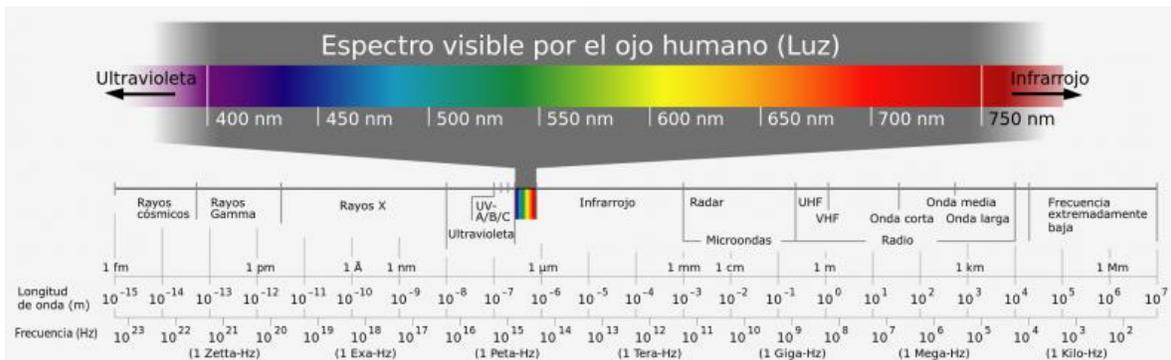


Figura 1. Espectro electromagnético.

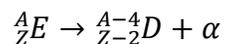
La radiación ionizante tiene la capacidad de excitar y de ionizar a átomos y moléculas. La radiación ionizante incluye a la radiación electromagnética con $\lambda < 10$ nm (rayos X, fotones γ y haces de menor longitud de onda que estos) y a partículas subatómicas, ya sean neutras (neutrones) o cargadas (radiación α y β , protones,

deuterones, etc.) [13]. La radiación ionizante usada en el estudio de la interacción con la materia proviene principalmente de tres fuentes: el empleo de núcleos atómicos radiactivos (radionúclidos), generadores de rayos X y aceleradores de partículas subatómicas.

La radiación ionizante proveniente de la desintegración de radionúclidos y de aceleradores de electrones, los cuales son los más usados.

Los radionúclidos se transforman de manera espontánea mediante la emisión de radiaciones. Cuando se emiten radiaciones corpusculares se forman nuevos núcleos, que también pueden ser radiactivos o no; y cuando se emiten radiaciones electromagnéticas, la estructura del núcleo no cambia, solo se provoca un cambio en el nivel de energía. Para ambos casos a este proceso se le conoce como decaimiento radiactivo [15]. A continuación se describe brevemente el decaimiento α , β y γ :

Las partículas α están formadas por dos neutrones y dos protones, es decir, núcleos de helio. La emisión de este tipo de radiación resulta en la pérdida de cuatro unidades de masa atómica (A) y dos de número atómico (Z) para el núcleo de partida (E), para generar el nuevo núcleo (D) como se representa en la siguiente reacción:

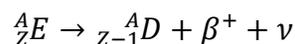


Cabe señalar que la energía de las partículas α es discreta y específica para cada radionúclido [16].

Las partículas β tienen masa idéntica a la del electrón y pueden tener carga negativa (electrón, β^-) o positiva (positrón, β^+). La emisión de un electrón produce un núcleo (D), cuyo número atómico (Z) es una unidad mayor respecto a la del núcleo de partida (E) y un antineutrino ($\bar{\nu}$):



La emisión de un positrón genera un núcleo con un número atómico de una unidad menor respecto al núcleo de partida y un neutrino (ν):



Los fotones γ son radiación electromagnética, es decir, no tienen carga ni masa. Poseen energías que se encuentran en el intervalo de 2 keV a 7 MeV [16] y que representan un alto poder de penetración. La emisión de este tipo de radiación procede de cambios en los niveles energéticos de un núcleo excitado y no de su transformación en otro.

El cobalto-60 (${}^{60}\text{Co}$) es usado en estudios de Química de Radiaciones como fuente de fotones γ y tiene una vida media de 5.27 años. En la figura 2 se muestra el proceso de decaimiento radiactivo del ${}^{60}\text{Co}$.

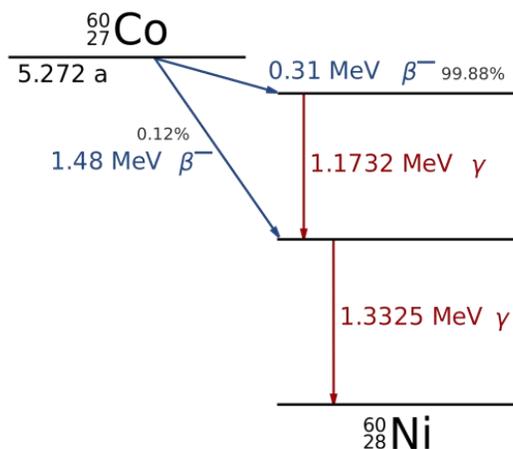


Figura 2. Proceso de decaimiento radiactivo de ${}^{60}\text{Co}$.

El ${}^{60}\text{Co}$ decae a níquel-60 (${}^{60}\text{Ni}$), esencialmente por la emisión de partículas β^- de 0.314 MeV, emitidos por el 99.88% de los átomos de ${}^{60}\text{Co}$. El 0.12% emite

partículas β^- con energía de 1.48 MeV. El ^{60m}Ni excitado alcanza su estado basal por la emisión de 2 fotones γ de 1.17 y 1.33 MeV [17].

1.3.1 La interacción de la radiación electromagnética con la materia

La interacción de la radiación ionizante con la materia podemos dividirla en tres grupos: neutrones, partículas cargadas y radiación electromagnética (fotones).

Para el desarrollo de este trabajo utilizamos radiación electromagnética, en particular fotones γ , ya que los cambios químicos que se producen en el sistema que absorbe su energía son de gran interés en el tema de estudio.

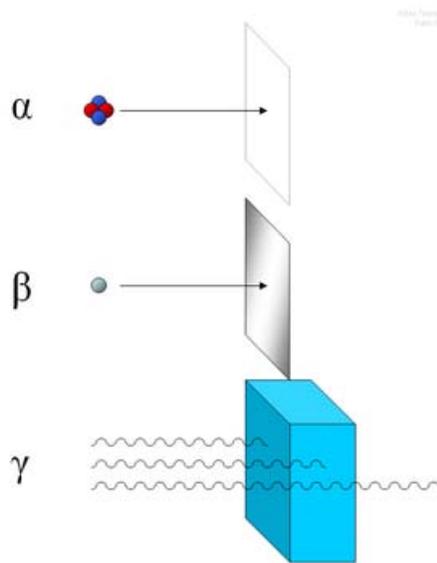


Figura 3. Poder penetrante de la radiación ionizante.

Los fotones γ , al no tener carga ni masa, no son frenados fácilmente al atravesar un material (Figura 3), transfiriendo su energía de tres formas diferentes y provocando principalmente la expulsión de electrones de los átomos o moléculas del medio.

Ahora bien, se conocen tres procesos mediante los cuales los fotones γ transfieren su energía al medio que los absorbe, éstos son el efecto fotoeléctrico, el efecto Compton y la producción de pares [18], los cuales describo a continuación.

1.3.1.1 El efecto fotoeléctrico

Los fotones γ de baja energía interactúan con la materia principalmente por efecto fotoeléctrico. En este fenómeno, la energía del fotón se transfiere completamente a un electrón atómico (Figura 4), el electrón es expulsado con energía E_e que es igual a la diferencia entre la energía del fotón antes del impacto con el electrón (E_0) y la energía de enlace (E_s) del electrón en el átomo:

$$E_e = E_0 - E_s$$

La conservación de la energía se da mediante la expulsión de un 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 [19].

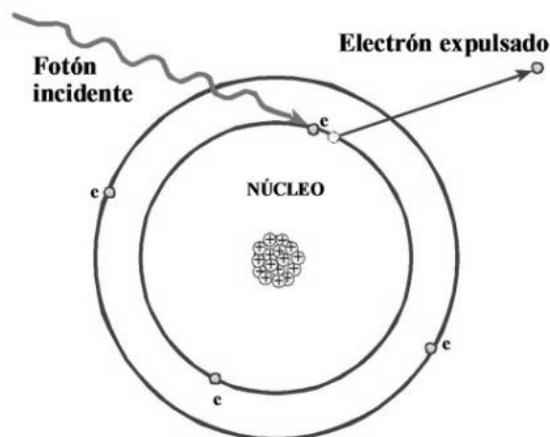


Figura 4. Efecto fotoeléctrico.

La probabilidad de que ocurra el efecto fotoeléctrico es mayor en las siguientes situaciones: fotones γ de baja energía y materiales con alto número atómico.

1.3.1.2 El efecto Compton

En el efecto Compton, el fotón γ incidente interactúa con un electrón, que puede ser libre o estar unido a un átomo, de tal forma que el electrón es acelerado y el fotón desviado con una energía reducida (Figura 5) [19]. El fotón que ha sido desviado puede volver a colisionar con más electrones, volviéndose a repetir el fenómeno, así sucesivamente hasta que el fotón pierda toda su energía.

La energía del electrón impactado (E_e) es igual a la diferencia entre las energías del fotón incidente (E_0) y el fotón resultante (E_γ):

$$E_e = E_0 - E_\gamma$$

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

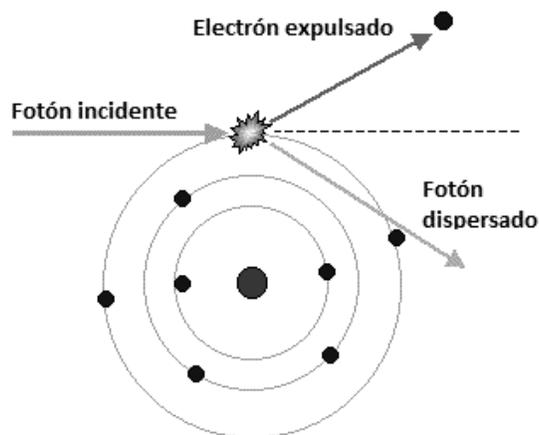


Figura 5. Efecto Compton.

1.3.1.3 La producción de pares

La producción de pares es el tercer mecanismo que consideramos 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 [19].

El fotón γ se absorbe en la cercanía de los núcleos atómicos y se producen dos partículas, una positiva (positrón) y una negativa (electrón), cada una con energía de 0.51 MeV (Figura 6). El positrón, al encontrarse con un electrón, se aniquila produciendo dos fotones γ , que se emiten en direcciones opuestas a la posición de aniquilación [20].

La producción de pares, a diferencia del efecto fotoeléctrico y el efecto Compton, si es afectada de forma considerable por el número atómico Z del material. Por ello se tiene que, a altos Z , se verá favorecida la existencia de este fenómeno.

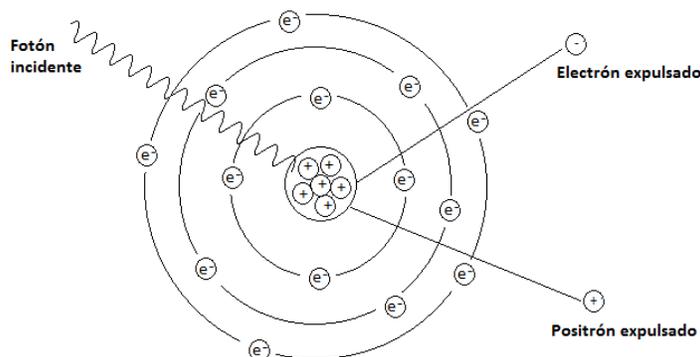


Figura 6. Producción de pares.

El efecto Compton representa el proceso más importante en la irradiación de compuestos orgánicos y soluciones acuosas.

Independientemente del proceso, la interacción de la radiación γ con la materia produce electrones y todo cambio químico en el medio es atribuido, fundamentalmente, a ellos (Figura 7).

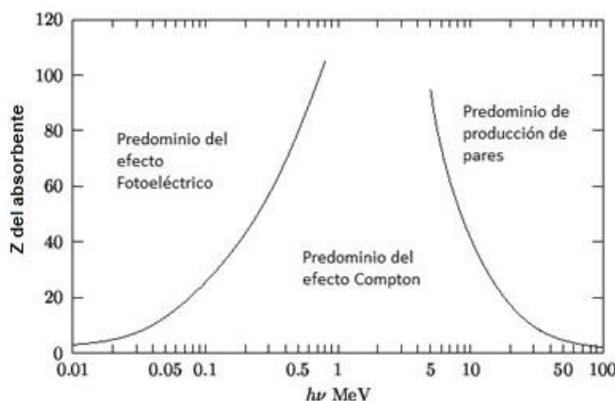


Figura 7. Predominio de los procesos de absorción de la radiación ionizante de acuerdo a su energía y al número atómico del material absorbente.

1.4 Química de Radiaciones

La Química de Radiaciones es el estudio de los efectos químicos de la interacción de las partículas cargadas energéticamente (electrones, protones, partículas α y otras partículas pesadas) y fotones (rayos X y radiación γ) con la materia [18].

1.4.1 Conceptos en Química de Radiaciones

- La radiactividad es un fenómeno físico por el cual los núcleos de átomos radiactivos emiten radiaciones al desintegrarse espontáneamente y cuya unidad de medida en el sistema internacional es el *becquerel (Bq)*.
- La radiación ionizante es el flujo de partículas o fotones con suficiente energía para producir ionizaciones en los átomos o moléculas que atraviesa.
- Los fotones γ son ondas electromagnéticas penetrantes, producidas en las transiciones nucleares o en la aniquilación de partículas.

- La irradiación es la exposición de un material a un campo de radiación.
- La radiólisis es la ruptura de un enlace químico en una molécula debido a la acción de la radiación ionizante [19].
- Producto radiolítico primario es una especie química generada en una muestra irradiada a consecuencia de la transferencia de energía de la radiación sobre las moléculas [20].
- Producto radiolítico secundario: especie química producida en una muestra irradiada a partir de un producto radiolítico primario [20].

La radiólisis es dividida en tres etapas:

La etapa inicial o Física ocurre desde el primer contacto de la radiación ionizante con la materia hasta 10^{-15} segundos después de iniciada la irradiación, durante la cual la energía del fotón incidente es disipada en el sistema. Varias especies moleculares excitadas son producidas en el proceso. La distribución espacial de estas especies es heterogénea ya que la radiación ionizante produce ramificaciones de iones excitados a lo largo de su camino.

La etapa Fisicoquímica: un periodo alrededor de $10^{-15} - 10^{-6}$ segundos durante el cual se establece el equilibrio térmico en el sistema. En este tiempo se incluye la relajación y disociación de las especies formadas en la etapa anterior, así como la termalización y solvatación de los electrones generados.

La etapa Química: un periodo de 10^{-6} segundos o mayor durante el cual ocurren una variedad de reacciones intra e intermoleculares de las especies formadas, incluyendo a otras especies presentes en el medio de reacción provocando el equilibrio químico.

1.4.2 Ley de decaimiento y actividad

La desintegración radiactiva responde a leyes estadísticas y es independiente de las condiciones externas del radionúclido.

En un radionúclido se producirán desintegraciones radiactivas según una tasa característica. Se define la constante de desintegración λ como la probabilidad de que un núcleo se desintegre en la unidad de tiempo. Se expresa con el inverso de las unidades de tiempo (s^{-1} , min^{-1}). La constante λ identifica con exactitud a cada radionúclido.

En una muestra de material con N_0 núcleos radiactivos en el instante t_0 , se producirán desintegraciones de modo que en un instante posterior t , la cantidad de núcleos sin decaer estará dada por la expresión:

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda(t-t_0)}$$

Esta expresión se conoce como Ley General de la Desintegración Radiactiva. Permite conocer el número de núcleos radiactivos de una muestra en el instante t , conociendo cuántos había en algún tiempo t_0 .

En una muestra con material radiactivo se desintegran dN núcleos en el tiempo dt . El número de núcleos que se desintegran en la unidad de tiempo es dN/dt . Esta tasa de desintegración se denomina actividad (A):

$$A = \frac{dN}{dt}$$

A partir de la ecuación anterior es posible expresar la actividad en función del tiempo:

$$A = A_0 e^{-\lambda(t-t_0)}$$

donde λ corresponde a $\ln 2/t_{1/2}$. En esta última expresión $t_{1/2}$ es el tiempo de vida media. Así que la actividad tiene un comportamiento exponencial. La unidad en el sistema internacional es el Becquerel ($Bq = 1 \text{ dps}$).

1.4.3 Unidades de la radiación

La dosis absorbida (D) es la cantidad de energía que absorbe un sistema al ser irradiado con radiación ionizante. La unidad es el Gray (Gy), definida como joule por kilogramo: $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$.

La razón de dosis indica la cantidad de energía absorbida por un sistema irradiado por unidad de tiempo. Sus unidades son el Gray por unidad de tiempo, por ejemplo, Gy/min .

1.4.4 Rendimiento radiolítico

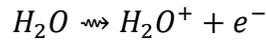
Un parámetro de gran relevancia es el valor G o rendimiento radiolítico, el cual se refiere al número de especies formadas (E) o degradadas ($-E$) por cada 100 eV de energía absorbida de la radiación ionizante. Actualmente, el Sistema Internacional recomienda el uso de mol/J como unidades de valor G [19].

1.5 Radiólisis del agua

El agua es un compuesto químico que juega un rol de gran importancia en el campo de la Química de Radiaciones, la exposición de disoluciones acuosas a la radiación ionizante genera especies reactivas que han sido ampliamente estudiadas ya que participan tanto en sistemas orgánicos e inorgánicos [20].

Cuando una molécula de agua absorbe energía de la radiación ionizante, los dos efectos primarios más importantes son la ionización y excitación de la molécula.

La ionización de la molécula se representa como [20]:



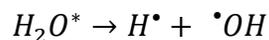
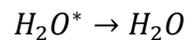
Cuyos productos son el ion positivo de agua y un electrón.

La excitación se representa como:

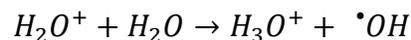


donde * indica que la molécula está excitada. Ambos fenómenos ocurren en la etapa Física y proviene principalmente del efecto Compton.

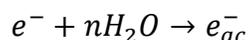
Durante la etapa Fisicoquímica, la molécula excitada del agua, el ion positivo de agua y el electrón disipan su energía produciendo nuevas especies reactivas. Entre las reacciones más comunes, pueden ocurrir procesos como la relajación y la disociación homolítica:



Además, el catión H_2O^+ reacciona con una molécula de agua, produciendo el ion hidronio y el radical hidroxilo ($\bullet OH$):

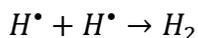
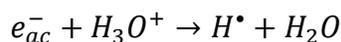


El electrón formado durante la ionización del agua, pierde la mayor parte de su energía cinética ionizando y excitando a otras moléculas del medio, éste se hidrata rodeándose por moléculas de agua, formando una nueva especie a la que se le denomina electrón acuoso o hidratado:

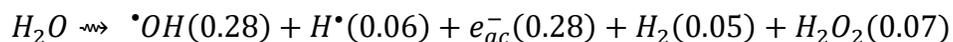


El electrón hidratado se comporta como un ion monovalente, considerado como la especie más pequeña, fuertemente reductora y con una vida media aproximada de 0.21 ms [19].

Posteriormente, ya dentro de la etapa Química, las especies formadas en la etapa Fisicoquímica (e_{ac}^{-} , H^{\bullet} , $\bullet OH$ y H_3O^{+}) se difunden para volver a combinarse o reaccionar con otras moléculas de agua y así formar productos estables como el peróxido de hidrógeno y la molécula de hidrógeno [20].



En cuanto al rendimiento radiolítico de las especies formadas, se tienen valores de G ($\mu\text{mol/J}$) que son aceptados internacionalmente y se consideran de referencia, sobre todo aquellos obtenidos en agua neutra ($\text{pH}=7$) a 25°C y usando radiación γ de una fuente de cobalto-60 [21]. La siguiente ecuación representa la radiólisis del agua y los valores G para cada especie están dados entre paréntesis.



Aunque los valores G de las especies producidas durante la radiólisis del agua han sido calculados y ampliamente estudiados a distintos valores de pH , estudios recientes demuestran que a pH de 5 a 10, los valores G se mantienen

constantes, es decir la concentración de estas especies se mantienen constantes, como se muestra en la figura 8 [22].

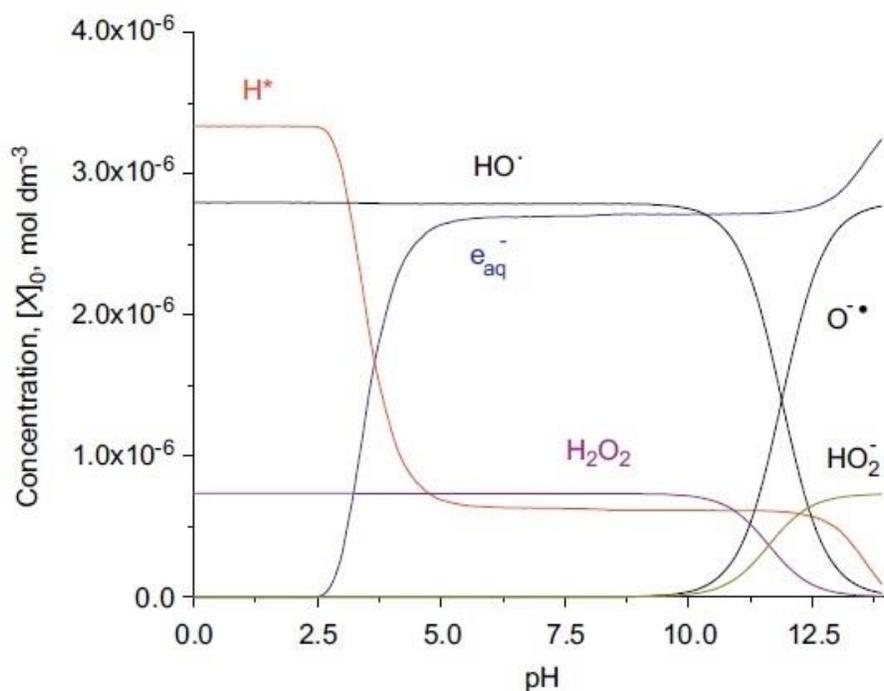


Figura 8. Efecto del pH en la radiólisis del agua.

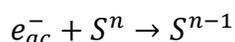
De manera general podemos clasificar a los productos radiolíticos del agua de acuerdo a su carácter redox. El radical hidroxilo y el peróxido de hidrógeno son consideradas especies oxidantes, mientras del átomo de hidrógeno y el electrón hidratado se consideran especies reductoras.

1.5.1 Propiedades y reactividad del electrón hidratado (e_{ac}^-)

El electrón acuoso o hidratado es visualizado como un electrón rodeado por un número pequeño de moléculas de agua y se puede comportar como un anión con una sola carga de aproximadamente el mismo tamaño que el ion yoduro [23].

Con un tiempo de vida media de 0.21 ms en agua neutra [19], una absorptividad molar de $19,000 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ y una banda de absorción intensa en la región del visible del espectro ($\lambda = 720 \text{ nm}$), hace que sea fácil la medición de sus constantes de velocidad de reacción con diferentes solutos mediante métodos espectrofotométricos [23].

Tiene un potencial reductor estándar de -0.29 V , lo cual hace que reaccione rápidamente con muchas especies con más potencial reductor estándar. Su modo de reacción puede ser generalmente representada como el proceso de transferencia de un electrón:



donde n es la carga (negativa, cero o positiva) sobre el soluto [23].

La reacción con el ion hidronio, H_3O^+ , es de gran importancia, ya que en medio ácido el electrón acuoso es convertido a átomos de hidrógeno con una constante de velocidad (k) [19]:

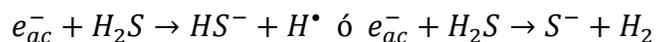
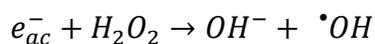


donde la k es la constante de velocidad de reacción del electrón hidratado.

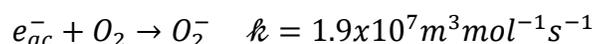
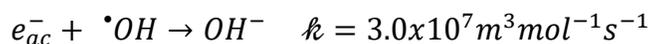
El electrón hidratado también reacciona con el agua [19]:



Los iones negativos formados por la reacción del electrón hidratado con especies neutras son bases de Bronsted-Lowry y generalmente se disocian, generando un ion negativo estable, o reaccionan con agua para la formación de un radical y OH^- , por ejemplo [19]:



Los radicales inorgánicos reaccionan generalmente a velocidades de difusión controlada produciendo iones negativos estables, por ejemplo [19]:



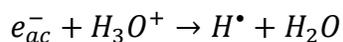
El electrón hidratado actúa como un nucleófilo en sus reacciones con moléculas orgánicas, su reactividad es mucho mayor con sustituyentes aceptores de electrones adyacentes a dobles enlaces de alquenos o unidos a anillos aromáticos. El aumento de la reactividad se observa también cuando las moléculas orgánicas contienen átomos de halógeno (X), en cuyo caso forma el ion negativo y se elimina rápidamente el ion haluro (X^-) [23]:



Las velocidades de reacción se incrementan debido a su electronegatividad en la siguiente forma $Cl < Br < I$ [19].

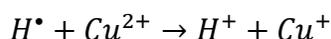
1.5.2 Propiedades y reactividad del átomo de hidrógeno ($H\cdot$)

El átomo de hidrógeno es el ácido conjugado del electrón acuoso y es la mayor especie reductora en medio ácido [23]:

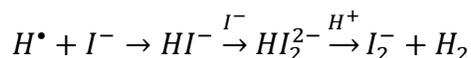
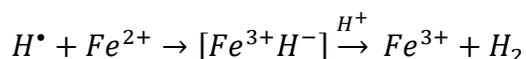


El átomo de hidrógeno tiene una absorptividad molar de $1620 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (118 nm) y una muy ligera banda de absorción por debajo de 200 nm, de manera que sus reacciones no se cuantifican fácilmente mediante la observación del H^\bullet mismo. El potencial de reducción del átomo de hidrógeno es de -2.3 V y es un agente reductor menos potente que el electrón acuoso (-0.29 V) [23].

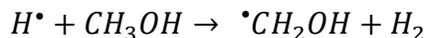
El átomo de hidrógeno reduce fácilmente iones inorgánicos con mayor potencial de reducción, como por ejemplo el cobre [19]:



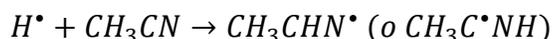
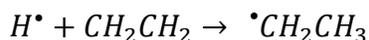
En algunos casos el átomo de hidrógeno, en una solución ácida ($\text{pH} < 2$), reacciona eficazmente como un oxidante, formando un intermediario hidruro que posteriormente se descompone a hidrógeno molecular y el soluto oxidado, por ejemplo [23]:

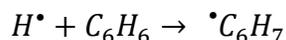


El átomo de hidrógeno reacciona con compuestos orgánicos saturados, usualmente abstrae hidrógeno para dar hidrógeno molecular y el radical orgánico [23]:



Mientras que, con compuestos orgánicos insaturados, presenta reacciones de adición [19,23]:





En soluciones muy alcalinas (pH>10) el átomo de hidrógeno puede reaccionar con OH^- para formar el electrón hidratado [19]:

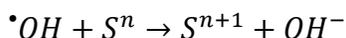


1.5.3 Propiedades y reactividad del radical hidroxilo ($\bullet OH$)

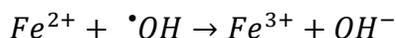
El $\bullet OH$ es un poderoso oxidante, teniendo un potencial de reducción estándar de 2.7 V en medio ácido y 1.8 V en medio neutro [23].

Por su alto poder oxidante, no presenta gran selectividad como el átomo de hidrógeno y el electrón hidratado, reacciona con compuestos orgánicos e inorgánicos contenidos en solución acuosa. Presenta principalmente reacciones de transferencia electrónica, abstracción y adición, las cuales describo a continuación.

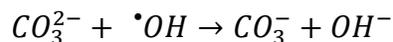
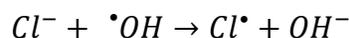
Transferencia electrónica [18,19]. Este tipo de reacción se realiza con compuestos inorgánicos neutros o cargados, los $\bullet OH$ generalmente se comportan como aceptores de electrones, dando como productos el anión hidroxilo (OH^-) y la especie inorgánica oxidada (S^{n+1}). La forma general de esta reacción es:



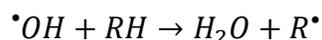
Una reacción típica de transferencia electrónica es la que ocurre en el dosímetro de Fricke:



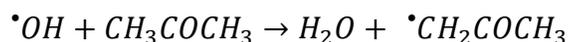
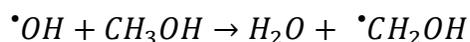
Al reaccionar el $\bullet OH$ con aniones se puede producir otro anión o un radical más el ion hidroxilo (OH^-):



Abstracción de hidrógeno. El $\cdot OH$ abstrae átomos de hidrógeno de muchos compuestos orgánicos, dando como producto un radical con la estructura básica del compuesto original [24]. La reacción general de abstracción se representa de la siguiente forma:

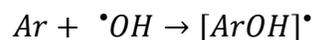


Ejemplos de esta reacción ocurre con metanol o acetona [19]:



El radical orgánico $\cdot R$ suele reaccionar posteriormente con O_2 o dimerizarse, de tal forma que se obtienen dímeros y peróxidos como productos [25].

Adición. El $\cdot OH$ también se comporta como electrófilo. La presencia de moléculas orgánicas insaturadas, tales como sistemas aromáticos, favorece la adición del $\cdot OH$ a la misma. El esquema general de la reacción es:



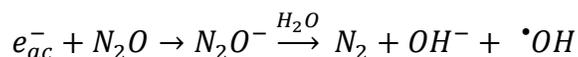
El $\cdot OH$ se agrega al anillo aromático (Ar), dando como intermediario el radical llamado hidroxiciclohexadienilo [24], para posteriormente recuperar la aromaticidad con la eliminación de un hidrógeno o un buen grupo saliente.

1.5.4 Agentes secuestrantes o atrapadores

En Química de Radiaciones se conoce como secuestrante o atrapador a aquella sustancia añadida a una solución antes de su irradiación con la finalidad de capturar especies reactivas tales como radicales libres o el electrón acuoso, que se producen en el transcurso de la radiólisis del agua [19]. De esta forma, estas sustancias disminuyen la concentración de radicales libres en la solución irradiada [18].

Las sustancias utilizadas como secuestrantes reaccionan con radicales libres para dar compuestos estables, por ejemplo: el valor $G(H_2O_2)$ puede ser reducido por la adición de nitrito de potasio o bromuro. El $G(H_2)$ es reducido por la acción de $CuSO_4$, O_2 y H_2O_2 [21,26].

Para disminuir la concentración de la principal especie reductora en medio acuoso neutro, el electrón hidratado y favorecer así la formación del $\cdot OH$ se usa N_2O , la reacción es la siguiente:



Como se observa, uno de los productos de esta secuencia es el $\cdot OH$. El N_2O también reacciona con el átomo de hidrógeno, aunque más lentamente, de tal forma que los radicales libres presentes en una solución acuosa neutra y saturada con N_2O , son 90% $\cdot OH$ y 10% $H\cdot$ [18].

1.6 Radiólisis de soluciones acuosas de compuestos aromáticos

La reacción característica del $\cdot OH$ con compuestos aromáticos es la adición a las posiciones libres del sistema insaturado del anillo, pero si existen sustituyentes en la estructura, éstos también pueden ser atacados [19,27]. Las posiciones de

adición del $\cdot\text{OH}$, dependen de la naturaleza directora de los sustituyentes presentes en el anillo aromático [28].

La adición del $\cdot\text{OH}$ al sistema aromático, en solución acuosa, es un proceso que ocurre por difusión controlada y produce intermediarios con estructura similar a la de un radical hidroxiciclohexadienilo (Figura 9), que tiene un electrón desapareado y deslocalizado. Los radicales hidroxiciclohexadienilo son especies químicas producidas en una reacción de adición [29].

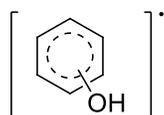


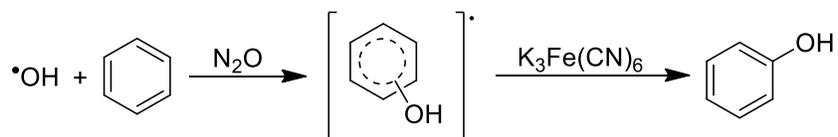
Figura 9. Radical hidroxiciclohexadienilo.

Estos radicales intermediarios son oxidados a los correspondientes fenoles por una amplia variedad de oxidantes [30,31] de los que se sabe que el $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ causa una oxidación altamente eficiente y cuantitativa [32].

1.6.1 Radiólisis de disoluciones acuosas de benceno

El compuesto aromático más simple es el benceno y tiene poca solubilidad en agua (5×10^{-3} mol/L).

Si la irradiación de una solución acuosa de benceno se lleva a cabo en presencia de oxígeno, se tendría además del fenol otros derivados más complejos como bifenilo, 3-fenilfenol y 4-fenilfenol [27,32], sin embargo, si la radiólisis se realiza en ausencia de oxígeno y en presencia de N_2O (como atrapador del electrón acuoso); el $\cdot\text{OH}$ reacciona adicionándose al sistema aromático para producir el radical hidroxiciclohexadienilo [33] y resultando la producción de fenol, cuya reacción global se muestra en el esquema 1:



Esquema 1. Formación de fenol por la adición del $\cdot\text{OH}$ sobre benceno.

El rendimiento radiolítico del fenol, formado a partir del benceno, se ha reportado como $G=5.94$ moléculas/100 eV [33].

1.6.2 Radiólisis de disoluciones acuosas de fenol

En el fenol, el grupo hidroxilo es un fuerte donador de densidad electrónica, lo cual influye en la adición del $\cdot\text{OH}$ al anillo aromático.

Se encontró que la proporción de adición a los sitios *ipso*, *o*-, *m*- y *p*- son 0.08, 0.25, 0.04 y 0.34 respectivamente, mientras que los estudios sobre los rendimientos relativos en los sitios *ipso*, *o*-, *m*- y *p*- dan valores proporcionales de 0.42, 1.48, 0.24 y 2.01, con un rendimiento total $G_{\text{fenol}}=5.87$ moléculas/100 eV [34].

El intermediario es en este caso el radical dihidroxiciclohexadienilo y se representa en la figura 10:

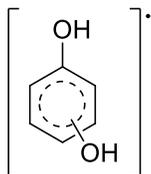
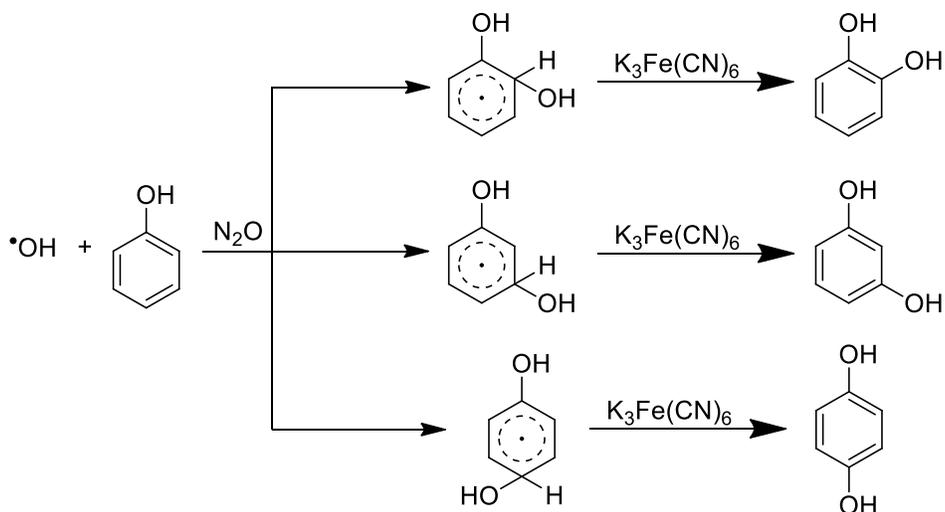


Figura 10. Radical dihidroxiciclohexadienilo.

El resultado de la irradiación con radiación γ sobre disoluciones acuosas de fenol, en ausencia de oxígeno y en presencia de N_2O es la producción de derivados hidroxilados del fenol: catecol, resorcinol e hidroquinona como se muestra en el esquema 2 [35].

Los mayores rendimientos para los productos de adición en posición *o*- y *p*- se deben a que el -OH del fenol es un grupo funcional electrodonador sobre el sistema aromático que orienta a esas posiciones, esto se ve reflejado en las proporciones en las que se obtienen los productos de radiólisis.



Esquema 2. Productos principales de la radiólisis de disoluciones acuosas de fenol.

1.6.3 Radiólisis de disoluciones acuosas de tolueno

El tolueno presenta como sustituyente en el anillo aromático un grupo metilo ($-\text{CH}_3$), que a pesar de no ser un grupo fuertemente electrodonador (en comparación con el sustituyente hidroxilo), orienta hacia las posiciones *o*- y *p*-.

Heberhardt demostró que en la hidroxilación de tolueno por peroxidisulfato en medio ácido, en presencia de sales metálicas de Cu^{2+} y Fe^{3+} , no se producían exclusivamente cresoles, sino que además se producía alcohol bencílico y una pequeña fracción de dibencilo [36]. Se ha publicado que en la radiólisis de tolueno también se forma, en menor proporción, el *m*-cresol y una cantidad aún menor de

alcohol bencílico, producto primario de la reacción sobre el carbono bencílico del tolueno [35].

Por los antecedentes se espera que en solución acuosa libre de oxígeno y saturada de N_2O , los productos radiolíticos primarios sean mayoritariamente el *o*- y *p*-cresol y en menor cantidad el *m*-cresol y alcohol bencílico. El valor de *G* de la suma de todos los productos radiolíticos primarios de la radiólisis del tolueno es 5.84 moléculas/100 eV [35].

El radical intermediario que participa en la formación de los derivados hidroxilados del tolueno, se muestra en la figura 11 y tiene el nombre de radical metilhidroxiciclohexadienilo:

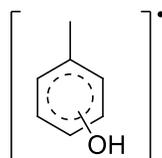
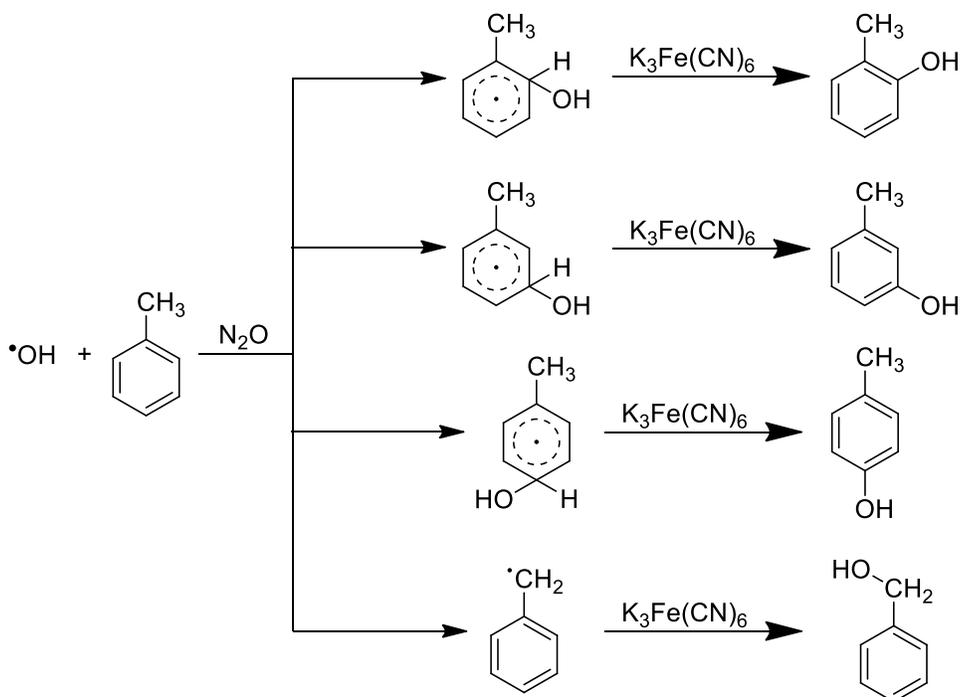


Figura 11. Radical metilhidroxiciclohexadienilo.

En el esquema 3 se representan los productos radiolíticos primarios formados a partir de una solución saturada de tolueno, irradiada con fotones γ provenientes de una fuente de cobalto-60:



Esquema 3. Principales productos de la radiólisis de disoluciones acuosas de tolueno.

1.6.4 Radiólisis de disoluciones acuosas de nitrobeneno

La oxidación radiolítica de nitrobeneno en presencia de N_2O y $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ produce principalmente los tres isómeros del nitrofenol. Además, se encontró que la proporción de los isómeros es independiente de la razón de dosis y que se forma fenol únicamente cuando las soluciones absorben dosis mayores a 10 kGy [37].

Estudios realizados con radiólisis de pulsos, han demostrado que el $\cdot\text{OH}$ se adiciona a todas las posiciones libres del sistema aromático del nitrobeneno, excepto al grupo nitro, o bien, en cantidades de trazas. También se reconoce que el $\cdot\text{OH}$ se adiciona al nitrobeneno para generar tres diferentes intermediarios radicales hidroxinitrociclohexdienilo (Figura 12):

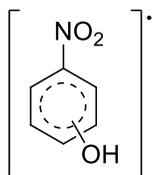
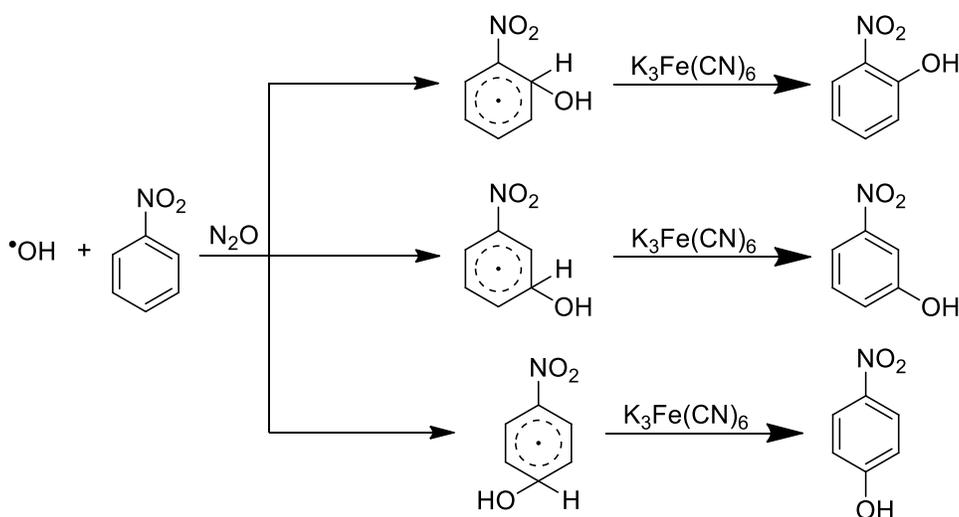


Figura 12. Radical hidroxinitrociclohexdienilo.

Que posteriormente son oxidados por el ferricianuro para generar los correspondientes nitrofenoles que se muestran en el esquema 4 [37,38].

Así que el ferricianuro oxida a los radicales *o*-, *m*- y *p*-hidroxinitrociclohexdienilo para regenerar el nitrofenol [38].

También se encontró que el valor *G* de la degradación del nitrobenceno no depende de la razón de dosis ni de la presencia de agentes oxidantes adicionados a la solución. El valor *G* de degradación del nitrobenceno (3.7 moléculas/100 eV) no es igual a la suma de los valores *G* de los nitrofenoles formados que son 0.6, 0.9, 0.6 moléculas/100 eV para los isómeros *o*-, *m*- y *p*- respectivamente, dicha falta de correlación se debe a reacciones secundarias [39].



Esquema 4. Principales productos de la radiólisis de disoluciones acuosas de nitrobenceno.

1.6.5 Radiólisis de disoluciones acuosas de 4-nitrofenol

Hasta ahora la mayoría de los estudios realizados sobre radiólisis del 4-NO₂-F mediante radiación ionizante han tenido como finalidad su descomposición y no el estudio de los productos radiolíticos.

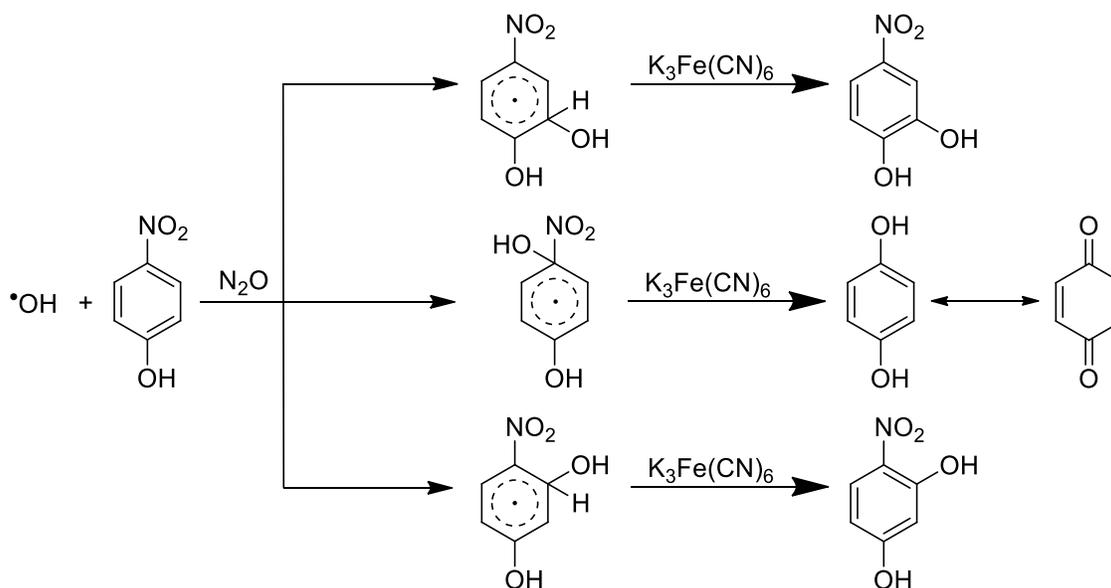
Así por ejemplo, se han irradiado soluciones de 4-NO₂-F 0.36 mmol/L en presencia de H₂O₂ (0-2.4 mmol/L) con una fuente de ⁶⁰Co a una razón de dosis de 185 Gy/min. El pH inicial de las soluciones estuvo entre 5.5 y 6.5 sin algún tipo de ajuste. Las muestras fueron irradiadas a diferentes dosis en un intervalo de 0.5 a 9 kGy. El ataque del [•]OH ocurrió en las posiciones *o*-, *m*- e *ipso*- dando varios aductos del tipo radical hidroxiclohexadienilo. Se identificaron seis productos: *p*-nitrocatecol, *p*-nitropirogalol, hidroquinona, benzoquinona, ácido fórmico y oxálico [40].

En otro estudio realizado [41] bajo las mismas condiciones del estudio anterior de irradiación y concentración de 4-NO₂-F también se encontraron los mismos seis productos, pero la irradiación se llevó a cabo en presencia de nanopartículas de TiO₂ (0-25 mmol/L).

Recientemente Jayashree y Jhimli en 2013 [42], demostraron que en la solución (0.1 mmol/L) saturada de N₂, donde el oxígeno disuelto se elimina del sistema, las especies reactivas son el electrón acuoso, el átomo de hidrógeno y [•]OH. El valor de G para el átomo de hidrógeno es menor en comparación con el electrón acuoso y el [•]OH. Por lo tanto, la reacción de electrón acuoso y el [•]OH con el 4-NO₂-F fue predominante. En el sistema saturado con N₂ se observó una degradación del 84% a una dosis de 4.4 kGy. A pH 5.2 se encontró que el [•]OH reacciona con 4-NO₂-F con una constante de velocidad de 4.9x10⁹ M⁻¹s⁻¹.

Por el efecto director de los grupos funcionales en el 4-NO₂-F, el grupo nitro orientando a la posición *m*- y el hidroxilo orientando a las posiciones *o*- y *p*-,

podemos predecir a los productos radiolíticos primarios: 4-nitrocatecol, hidroquinona y una muy pequeña cantidad de 4-nitroresorcinol tal y como se muestra en el esquema 5.



Esquema 5. Productos radiolíticos de disoluciones acuosas de 4- NO_2 -F.

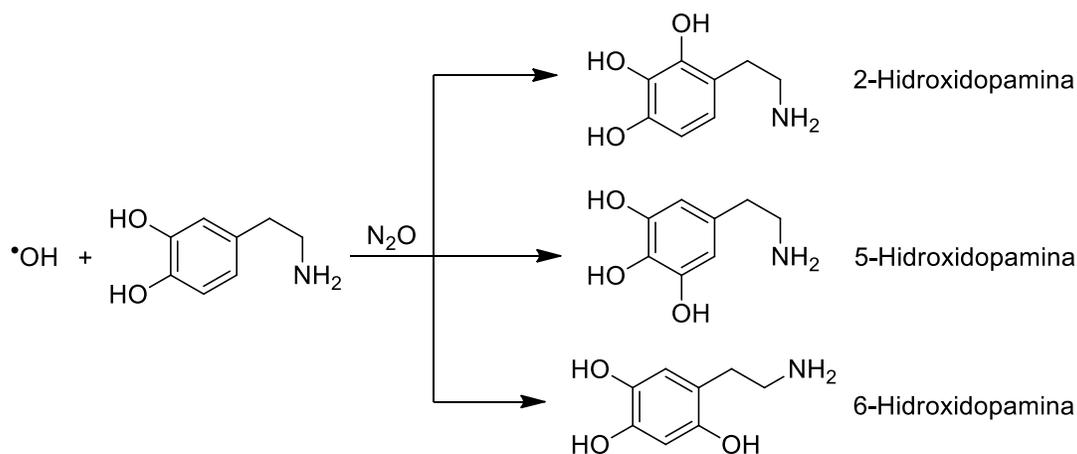
1.6.6 Radiólisis de disoluciones acuosas de dopamina

Aunque no se han informado trabajos de degradación de DA mediante radiólisis con fotones γ , existen ya varios trabajos donde se estudia la interacción del $\cdot\text{OH}$ con la DA en solución acuosa.

Richter y Waddell [43] usaron como fuentes de radiación un acelerador lineal de electrones o un acelerador Van de Graaff, en la radiólisis de soluciones acuosas se generó el $\cdot\text{OH}$, el cual reacciona con dopamina a través de la oxidación de un electrón produciendo radicales *o*-semiquinona y aniones *o*-semiquinona. La reacción del $\cdot\text{OH}$ con DA protonada procede mediante la adición al anillo aromático, mientras que la reacción con DA desprotonada procede vía directa por oxidación de un electrón. Se pudo documentar la formación de tres productos hidroxilados, estos

se asignaron como *ipso*-, *p*- y *o*- que se forman en relaciones aproximadas de 1.15:1.00:1.38 [43].

En otro estudio [44], el $\cdot\text{OH}$ fue generado en una solución acuosa de DA 1 mmol/L a pH 7.2 (solución amortiguadora de fosfatos 50 mmol/L) por dos mecanismos diferentes: 1) en la clásica reacción tipo Fenton entre H_2O_2 y un quelato ferroso y 2) la reacción redox cíclica de Fe^{2+} -EDTA/Ascorbato.



Esquema 6. Principales productos de la radiólisis de disoluciones acuosas de DA.

Bajo las condiciones de los dos métodos tres productos monohidroxilados de DA fueron detectados por cromatografía de líquidos de alta resolución con detección electroquímica: 2-hidroxidopamina (2-OHDA), 5-hidroxidopamina (5-OHDA), y 6-hidroxidopamina (6-OHDA) tal y como se muestra en el esquema 6.

1.7 Dosimetría

La dosimetría es el estudio de la medición de la dosis absorbida que resulta de la interacción de la radiación en la materia [15].

Un dosímetro es un dispositivo o sistema capaz de proveer una lectura r que es una medida de la dosis absorbida D depositada en un volumen sensible V por la radiación ionizante [45].

Los dosímetros se clasifican principalmente en dos tipos: Los dosímetros absolutos, primarios o físicos, los cuales evalúan directamente la dosis absorbida midiendo un cambio físico en el material irradiado como el cambio de temperatura o la formación de iones, ejemplos de este tipo de dosímetros son el calorímetro y la cámara de ionización; y los dosímetros secundarios o químicos, que son aquellos en los que un cambio químico está relacionado con la dosis recibida [46].

1.7.1 Dosímetros químicos

Los dosímetros químicos, como ya he mencionado, dependen de los cambios químicos que ocurren al irradiar un sistema con radiación ionizante. El dosímetro de Fricke (que se basa en la oxidación del ion ferroso a ion férrico en medio ácido), el dosímetro ferroso-cúprico y sulfato cérico son los más utilizados debido a su fácil preparación y su alta reproducibilidad, otras de las cualidades de estos dosímetros es que tienen una respuesta lineal en un amplio intervalo y los pequeños cambios de temperatura no los afecta de manera significativa; siendo sus principales desventajas la pureza de los reactivos con los cuales se preparan y la manera de prepararlos.

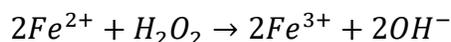
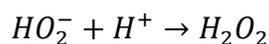
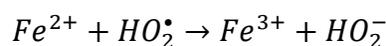
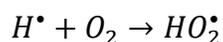
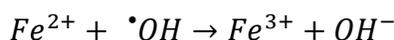
1.7.1.1 Dosímetro de Fricke

El dosímetro químico que es óptimo para determinar la dosis en un intervalo de 40 a 400 Gy con un error entre el 1 y 2% [47].

Se trata de una disolución compuesta por FeSO_4 o $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1 mmol/L, H_2SO_4 0.4 mol/L y agua libre de iones y en presencia de aire. Además, se

adiciona NaCl 1 mmol/L que evita que la presencia de impurezas orgánicas en el medio de reacción modifique la medida [48].

La radiólisis de disoluciones acuosas produce especies reactivas, entre ellas están los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) e hidrógeno ($\cdot\text{H}$), y la molécula H_2O_2 , siendo estas tres especies las que principalmente participan en la reacción. El mecanismo de reacción de iones ferrosos a férricos, en medio ácido y con presencia de oxígeno, es el siguiente:

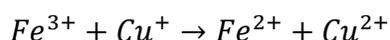
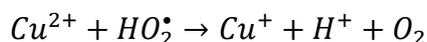
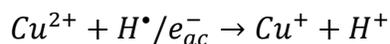
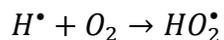
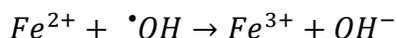


Finalmente, la transformación de iones ferrosos a férricos es cuantificable y se puede relacionar con la dosis.

1.7.1.2 Dosímetro Ferroso-Cúprico

Cuando el dosímetro de Fricke es modificado por la inclusión de sulfato cúprico 0.01 mol/L, el ion ferroso es oxidado sin el consumo de oxígeno y el intervalo del dosímetro es adecuado para ser usado en el intervalo entre 1 a 50 kGy [49].

El valor $G(\text{Fe}^{3+})$ cae de 15.58 moléculas/100 eV del dosímetro de Fricke a 0.66 para éste dosímetro. Las reacciones que ocurren en el sistema son las siguientes [50,51]:



1.8 Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución

La cromatografía es un método físico de separación basado en la distribución de los componentes de una mezcla entre dos fases inmiscibles, una fase fija o estacionaria y una fase móvil.

La cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR) es una modalidad de la cromatografía [52]. CLAR utiliza una fase móvil líquida para separar los componentes de una mezcla. Estos componentes (o analitos) son inyectados en una columna cromatográfica a la cual se le ha administrado un flujo a alta presión. La resolución de los componentes de la mezcla es dependiente de la interacción entre estos componentes y la fase estacionaria. La fase estacionaria es definida como el material de empaque inmóvil en la columna.

La CLAR constituye una técnica analítica de uso muy generalizado. Deriva de la evolución de la cromatografía preparativa en columna cuyos resultados, en términos de selectividad y de resolución, han mejorado mucho por la miniaturización y la utilización de fases estacionarias muy elaboradas. Parte de su éxito se debe a

la posibilidad de actuar de forma muy precisa sobre la selectividad entre los compuestos a través de la elección de la columna y de la composición del eluyente, es decir, la relación que existe entre las interacciones de los componentes de la mezcla con la fase móvil y la fase estacionaria [53].

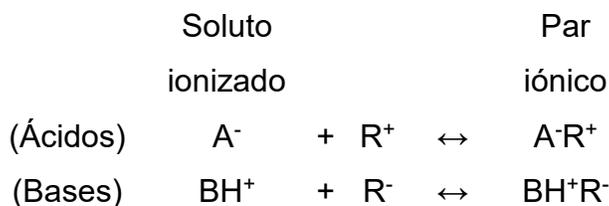
1.8.1 Cromatografía de Fase Reversa y Cromatografía de Par Iónico

La cromatografía en fase reversa (CFR) es usualmente la primera elección para la separación de muestras iónicas y neutras, usando una columna que contiene una fase estacionaria menos polar tal como C-8 o C-18. La fase móvil es en la mayoría de los casos agua o una mezcla de ésta con solvente orgánico. Las columnas para CFR tienden a ser más eficientes y reproducibles y están disponibles en una gama más amplia de opciones que incluyen tamaño de columna, tamaño de partícula y tipo de fase estacionaria (desde C-8 a C-30, fenilo, ciano, etc.). Los solventes usados para CFR son más compatibles con detección UV. Una ventaja adicional de CFR es generalmente un equilibrio rápido de la columna después de un cambio en la fase móvil o entre series cuando se usa gradiente de elución [54].

La retención de los analitos neutros en la CFR disminuye para moléculas más polares. Cuando un ácido (HA) o base (B) experimenta ionización (es decir, se convierte de una especie no cargada a una cargada), el compuesto se vuelve mucho más polar o hidrófilo. El desarrollo de métodos para muestras iónicas difiere respecto a las muestras neutras principalmente con respecto a la elección de las condiciones iniciales y al ajuste de las condiciones que proveen selectividad y resolución [54].

La principal diferencia de las muestras ionizables es la necesidad de una fase móvil amortiguadora, esto se debe a que las muestras iónicas son menos retenidas, así que una buena elección del pH y del amortiguador lleva a una mejor separación. Por ejemplo, se recomienda una fase móvil con pH de 3.0, usando fosfatos para la detección en UV.

La cromatografía de par iónico (CPI) puede ser considerada como una modificación de la CFR para la separación de muestras iónicas. La única diferencia en condiciones para CPI es la adición de un agente ionizable (sales de R⁺ o R⁻) a la fase móvil, el cual puede interactuar con ácidos ionizados A⁻ o bases BH⁺ en el proceso de equilibrio [54]:



El soluto ionizado tiene carácter hidrofílico por lo que es menos retenido en CFR, mientras que el par iónico tiene un carácter hidrofóbico y es mejor retenido.

Los típicos agentes ionizables incluyen alquilsulfatos R-SO₃⁻ (R⁻) y sales de tetraalquilamonio R₄N⁺ (R⁺), así como también ácidos carboxílicos fuertes. Adicionalmente la CPI provee mejores opciones para el control de la selectividad en la separación de muestras iónicas.

1.9 Separación de los productos radiolíticos primarios

El [•]OH que reacciona con el 4-NO₂-F o con la DA puede ser generado mediante distintos procesos, entre ellos por la radiólisis del agua. Diferentes procesos para producir el [•]OH lleva a generar los mismos productos por la reacción de adición de este radical al sistema aromático de los compuestos en estudio.

1.9.1 4-Nitrofenol

Oturan *et. al.* identificaron 6 productos después de someter soluciones acuosas de 4-NO₂-F al método Electro-Fenton. La separación de los productos de

degradación del 4-NO₂-F se llevaron a cabo mediante CLAR y CG-MS, sin embargo, los resultados más sobresalientes se obtuvieron mediante CLAR y se muestran en la siguiente tabla 1 [55]:

Tabla 1. Tiempo de retención (t_R) y condiciones de la separación cromatográfica de los compuestos formados mediante el proceso Electro-Fenton.

Compuesto	t_R (min)	Condiciones
1,2,4-Trihidroxibenceno	6.7	Los análisis fueron realizados mediante CLAR, equipado con un detector UV y una columna Hypersil, fase reversa C-18 de 5 μ m (250 x 4.6 mm). La fase móvil fue una mezcla de agua/metanol/ácido acético 65:33:2 con un flujo de 0.5 mL/min.
Hidroquinona	7.7	
Benzoquinona	10.1	
4-Nitropirogalol	15.9	
p-Nitrocatecol	17.1	
4-Nitrofenol	28.0	

Zhou y Lei, mediante un proceso UV/Fe³⁺ en combinación con electrocatálisis, encontraron la formación de varios productos mediante la reacción de adición del \cdot OH al 4-NO₂-F y su descomposición. Los compuestos y las condiciones se muestran en la tabla 2 [56]:

Tabla 2. Tiempo de retención y condiciones de la separación cromatográfica de los compuestos formados mediante procesos UV/Fe³⁺-Electrocatalisis.

Compuesto	t_R (min)	Condiciones
Ácido oxálico	3.14	Alícuotas de 25 μ L fueron inyectadas a un equipo de CLAR. La fase móvil fue una mezcla de acetonitrilo/solución acuosa de H ₃ PO ₄ concentrado 58:42. La separación fue resuelta usando una columna de fase reversa ODS-18 a una velocidad de flujo de 1.5 mL/min a 25°C.
Ácido fumárico	4.06	
1,2,4-Trihidroxibenceno	5.05	
Hidroquinona	5.82	
Benzoquinona	6.99	
4-Nitropirogalol	7.66	
p-Nitrocatecol	9.19	
4-Nitrofenol	11.71	

Recientemente Yu *et. al.* irradió con radiación γ en presencia de H₂O₂ disoluciones acuosas de 4-NO₂-F. Mediante técnicas cromatográficas identificó 6

compuestos después de ser irradiadas las muestras, los datos y condiciones de la separación cromatográfica se presentan en la tabla 3 [40]:

Tabla 3. Tiempo de retención y condiciones de la separación cromatográfica de los compuestos formados mediante procesos de irradiación γ .

Compuesto	t_R (min)	Condiciones
<i>p</i> -Nitrocatecol	3.0	El equipo usado fue un CLAR con detector UV de arreglo de diodos. Una columna en fase reversa C-18 (ZORBAX Eclipse XDB-C18, 4.6 x 150 mm) a 30°C. La fase móvil fue una mezcla metanol/agua 60:40 con un flujo de 1.0 mL/min.
<i>p</i> -Nitropirogalol	2.7	
Benzoquinona	2.2	
Hidroquinona	1.7	
Ácido fórmico	3.5	
Ácido oxálico	12.1	

1.9.2 Dopamina

Se hizo reaccionar dopamina con el $\cdot\text{OH}$ en la clásica reacción tipo Fenton con H_2O_2 y un quelato ferroso y también realizándose la reacción redox cíclica de Fe^{2+} -EDTA/Ascorbato. Tres productos monohidroxilados de dopamina fueron detectados por CLAR con detección electroquímica: 2-hidroxidopamina, 5-hidroxidopamina, y 6-hidroxidopamina en una relación aproximada de 3:2:1. Para la separación utilizaron una columna de fase reversa C-18 de 5 μm con 25 cm de longitud. La fase móvil consistía en una solución acuosa de ácido cítrico (125 mmol/L), fosfato de sodio (125 mmol/L), EDTA (0.34 mmol/L), octilsulfato de sodio (0.13 mmol/L) y el pH se ajusta a 2.5 con ácido fosfórico concentrado. Se inyectaron muestras de 20 μL con un flujo de 1.0 mL/min [44].

Napolitano *et. al.* oxidaron dopamina con H_2O_2 y usando peroxidasa como catalizador e identificaron mediante CLAR dos compuestos (Tabla 4) [57].

Tabla 4. Tiempo de retención y condiciones de la separación cromatográfica de los compuestos formados mediante procesos de oxidación con H₂O₂.

Compuesto	t _R (min)	Condiciones
6-Hidroxidopamina	17.5	El equipo de CLAR contaba con una columna Spherisorb S5 ODS 2 y un detector UV de arreglo de diodos. Una de las fases móviles fue una mezcla de amortiguador de citrato 0.05 mol/L a pH 4 y metanol 95:5 con un flujo de 1 mL/min.
5,6-Dihidroxiindolina	23.5	
DA	30.0	

1.10 Procesos de Oxidación Avanzada

El concepto fue inicialmente establecido por Glaze quien los definió como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo [58].

Los procesos de oxidación avanzada (conocidos como AOPs por sus siglas en inglés) prometen ser uno de los métodos más eficientes para la remoción de contaminantes no biodegradables contenidos en aguas superficiales y subterráneas. Los procesos más comunes son fotocátalisis con TiO₂, la reacción de Fenton, UV/H₂O₂, O₃, electro-oxidación, y más recientemente, la irradiación con electrones de alta energía o radiación γ . Estos se basan en la generación de radicales hidroxilo, los cuales se caracterizan por ser agentes con un alto potencial de oxidación, además de no ser selectivos [59]. Debido a la alta reactividad de estas especies es posible eliminar tanto compuestos orgánicos como inorgánicos, logrando así una reducción de los contaminantes en las aguas residuales tratadas.

El tratamiento de aguas residuales es un problema complejo debido a la gran variedad de compuestos y concentraciones que se encuentran en ellas. En los últimos años, se han incrementado las investigaciones para utilizar AOPs para tratar ciertas aguas residuales difíciles o imposibles de remover por procesos

convencionales fisicoquímicos o biológicos y con el objetivo de reutilizar esa agua y contribuir al cuidado del ambiente [60].

Son múltiples las aplicaciones de estos procesos para tratar aguas contaminadas por pesticidas o herbicidas, contaminantes emergentes, tintes, compuestos de la industria papelera, aceitera, minera, entre otros, demostrando en cada caso altos porcentajes de remoción [59].

1.10.1 Ventajas de los Procesos de Oxidación Avanzada

- Los AOPs no solo cambian del estado físico del contaminante, sino que también lo transforman químicamente.
- Generalmente se consigue hasta la mineralización completa de los contaminantes.
- Usualmente no generan lodos que a su vez requieren de un proceso de tratamiento.
- Son muy útiles para contaminantes que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes con muy bajas concentraciones ($\mu\text{g/L}$).
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- Permiten transformar contaminantes refractarios en biodegradables.

1.10.2 Demanda Química de Oxígeno

La Demanda Química de Oxígeno (COD por sus siglas en inglés) es una prueba que usa un oxidante químico fuerte en una solución ácida y caliente para oxidar al carbono orgánico a CO_2 y H_2O . Por definición, COD es *"una medida del equivalente en oxígeno del contenido de materia orgánica de una muestra que es susceptible a la oxidación por un oxidante químico fuerte."* La demanda de oxígeno es determinada mediante la medición de la diferencia del oxidante consumido

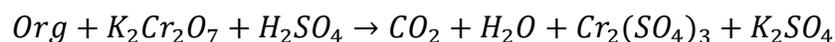
usando métodos fotométricos o mediante titulación [61]. COD se informa en mg de masa de oxígeno molecular que se consume por litro de solución.

Entre las ventajas de la prueba COD se encuentran que los materiales tóxicos no afectan al oxidante y tiempos cortos de análisis, sin embargo, también presenta desventajas como la interferencia de los iones cloruro y que algunos compuestos orgánicos no se oxidan completamente [61].

Hay dos métodos de digestión usados en la prueba COD: el Método de Macro Digestión y el Método de Micro Digestión. La Macro Digestión requiere una considerable cantidad de espacio, equipo y volumen de reactivos para la prueba. Por todos estos inconvenientes el método macro ha sido remplazado por el método micro. El Método de Micro Digestión minimiza el consumo de reactivos y reduce el espacio y el equipo requerido por un reactor que puede digerir varias muestras al mismo tiempo [61].

El dicromato ha sido usado para oxidar materia orgánica por más de 70 años. Se ha preferido sobre otros oxidantes como KMnO_4 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y O_2 [61]. El procedimiento estándar involucra la ebullición de la muestra (2 horas) en una solución de 8 mmol/L de H_2SO_4 , con la introducción de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ como oxidante y Ag_2SO_4 como catalizador y sales de mercurio para enlaces de cloruros. La prueba COD no es aplicable en aguas contaminadas con más de 5.6×10^{-2} mol/L (1.96 g/L) de cloruros [62]. Después de que el paso de oxidación es completado, la cantidad de dicromato es determinada por valoración o colorimétricamente. Tanto la cantidad de Cr^{3+} o la cantidad de Cr^{6+} sin reaccionar pueden ser medidos [61].

Cuando la materia orgánica es oxidada por dicromato en ácido sulfúrico, el carbono de la materia orgánica es convertido a CO_2 . El hidrógeno presente es convertido a H_2O . La reacción general se representa como:



Los iones dicromato forman soluciones color naranja. Cuando el dicromato es reducido al ion Cr^{3+} la solución se vuelve verde [61].

El dicromato realiza una completa oxidación cuando es usado con un catalizador y una digestión de dos horas, además es estable a temperatura ambiente cuando se protege de la exposición a la luz. Pero también presenta desventajas tales como que algunos compuestos orgánicos, como la piridina, no se oxidan, además puede haber interferencias de contaminantes inorgánicos, principalmente iones cloruro.

La prueba COD con dicromato oxidara la mayoría de los compuestos orgánicos con 90-100% de eficiencia. Sin embargo, muchos compuestos no se oxidan y otros son sólo parcialmente oxidados, tales como benceno, tolueno y etilaminas. Ejemplos de compuestos que resisten la oxidación son piridina, derivados de piridina y metilaminas.

El nitrógeno de nitrito interfiere con la prueba y tiene una demanda de oxígeno teórica de 1.1 mg de O_2 por 1 mg de NO_2^- . A concentraciones menores 43 $\mu\text{mol/L}$ (2 mg/L) las interferencias se consideran insignificantes. Cuando las concentraciones de NO_2^- están presentes a niveles altos, la interferencia puede ser eliminada por la adición de 10 mg de ácido sulfámico (H_3NSO_3) por mg de NO_2^- . Un blanco debe ser preparado conteniendo la misma concentración de H_3NSO_3 .

La medición colorimétrica de COD de “Intervalo Ultra Bajo” (0-40 mg/L) es la de menor concentración y la de más alta selectividad disponible. Los resultados son medidos a 350 nm. La curva de calibración para esta prueba tiene una pendiente negativa. La cantidad de cromo hexavalente que permanece después de la digestión es medida y disminuye conforme reacciona con la materia orgánica.

La medición colorimétrica de COD de “Intervalo Bajo” (0-150 mg/L) se llevan a cabo a 420 nm y de igual forma la curva de calibración tiene pendiente negativa,

sin embargo, se considera óptima en un intervalo de 20-150 mg/L. Las mediciones de las pruebas COD de “Intervalo Alto” (0-1500 mg/L) e “Intervalo Alto Plus” (0-15000 mg/L) se llevan a cabo a 620 nm y la curva de calibración tiene una pendiente positiva; la cantidad de cromo trivalente es monitoreada.

1.10.3 Contaminantes orgánicos emergentes

Se denominan contaminantes orgánicos emergentes, o nuevos contaminantes, a aquellas sustancias cuya presencia en el ambiente no es necesariamente nueva, pero si la preocupación por las posibles consecuencias de las mismas, dado el factor de riesgo que presentan para los seres vivos [63].

Dentro de los contaminantes emergentes orgánicos se consideran los productos farmacéuticos, productos del cuidado personal, esteroides, hormonas, drogas ilícitas y compuestos perfluorados. La presencia de estos compuestos en el ambiente también contribuye a un serio problema, ya que son muy resistentes a procesos biológicos ocasionando que resulten intactos después de un tratamiento convencional, es por eso la importancia de incrementar la biodegradabilidad por medio de AOPs.

Los nitrofenoles son algunos de los compuestos orgánicos más comunes de los contaminantes tóxicos persistentes en aguas residuales industriales y agrícolas [64]. Son considerados como desechos peligrosos y contaminantes tóxicos prioritarios por la Agencia de Protección Ambiental de U. S. A. (EPA) [65]. Están presentes en los efluentes industriales de plantas químicas que producen pesticidas, explosivos, materias colorantes, y productos para el tratamiento del cuero y en los efluentes de riego agrícola. Además, también se encontraron en agua de lluvia en Alemania en concentraciones de hasta 170 nmol/L, los cuales se forman en la troposfera por la interacción de los productos químicos monoaromáticos con óxidos de nitrógeno y el ozono [66]. En México no se han publicado datos relacionados a las concentraciones de nitrofenoles en el ambiente.

Por otro lado, la dopamina es una catecolamina de uso terapéutico cada día más presente en aguas residuales de hospitales y de industrias que se encargan de su producción.

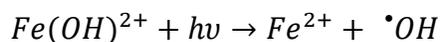
1.10.4 4-Nitrofenol

Los compuestos nitroaromáticos son resistentes a la oxidación química o biológica debido al efecto electroatractor por parte del grupo nitro. Por lo que son ambientalmente persistentes y la remediación de corrientes de agua y aguas subterráneas contaminadas con estos compuestos es difícil [67].

Como ya se ha mencionado, los nitrofenoles son contaminantes en aguas residuales difíciles de remover, esto ha llevado a estudiar su degradación por oxidación bajo distintos métodos como irradiación con ases de electrones de alta energía [68], procesos UV/Fe³⁺ por combinación con electrocatálisis [56], irradiación con radiación γ en presencia de peróxido de hidrógeno [40] y nanopartículas de TiO₂ [41], y radiólisis de pulsos [69].

En 2002 fueron irradiadas disoluciones acuosas de 2-, 3- y 4-NO₂-F 0.8 mmol/L en presencia de aire, a 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0 kGy. Los resultados mostraron que la degradación de todos los nitrofenoles fue de primer orden respecto a la dosis absorbida. La eficiencia de degradación fue 2-NO₂-F > 3-NO₂-F > 4-NO₂-F. El mecanismo de reacción involucrado en la degradación de nitrofenoles usando ases de electrones es complicado y no fue propuesto por los autores [68].

En el proceso UV/Fe³⁺ en combinación con electrocatálisis la degradación inicia cuando la lámpara de UV y el electrodo son encendidos, dos fuentes generadoras del $\cdot\text{OH}$ son usadas:



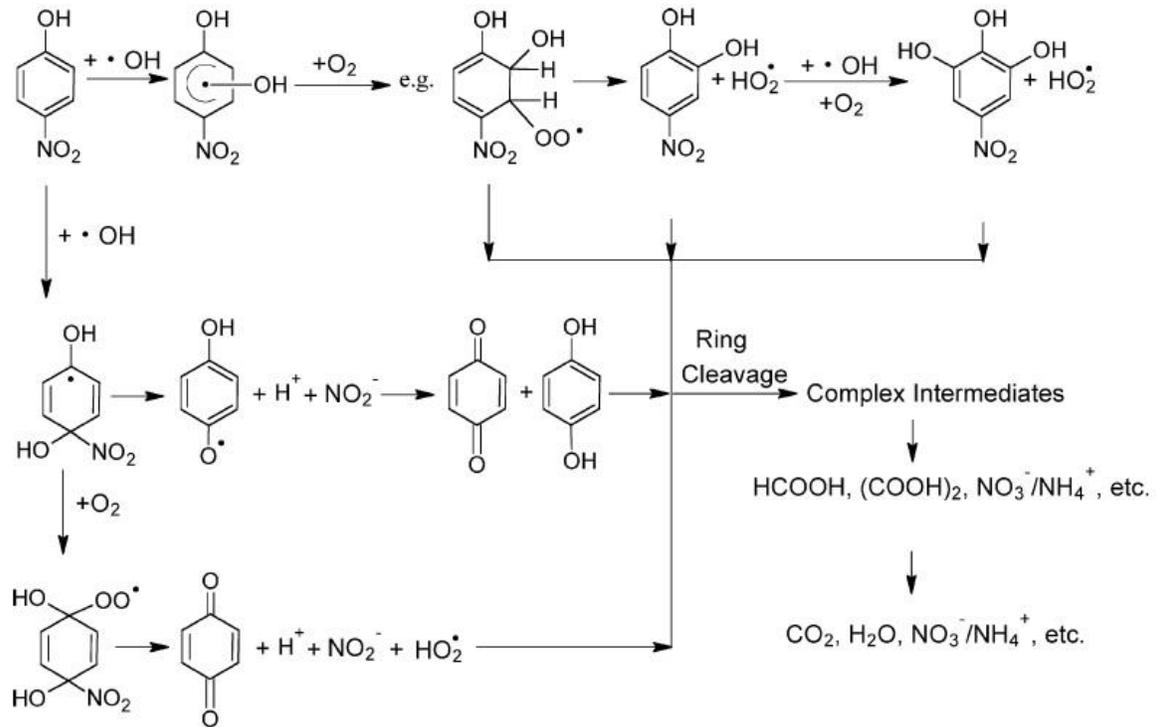
La combinación de estos procesos logró que una disolución 1 mmol/L de 4-NO₂-F fuese completamente removida en una hora [56].

Yu y colaboradores [40] han encontrado que la radiólisis mediante radiación γ , con razón de dosis de 185 Gy/min, de disoluciones acuosas de 4-NO₂-F (0.36 mmol/L) con la adición de H₂O₂ (0, 0.6, 1.2 y 2.4 mmol/L), mostró que se requieren dosis de 7.0, 5.3, 4.0 y 3.3 kGy respectivamente para lograr hasta 90% de degradación de 4-NO₂-F.

La presencia de nanopartículas de TiO₂ en soluciones acuosas de 4-NO₂-F irradiadas con radiación γ indicaron que la cinética de descomposición del 4-NO₂-F se ajustaba a una ecuación modificada de pseudoprimer orden en todas las condiciones aplicadas, sin embargo, el efecto del TiO₂ adicional sobre la velocidad de descomposición del 4-NO₂-F no es obvio porque éste es bien eliminado por la radiación, incluso en ausencia de TiO₂ [41].

Con radiólisis de pulsos se ha demostrado que el $\cdot OH$, formado en presencia de N₂O, lleva a cabo dos tipos de reacciones con el 4-NO₂-F: la adición del $\cdot OH$ al sistema aromático, que da origen a compuestos dihidroxilados y la oxidación vía transferencia de un electrón, la cual predomina cuando el anión del 4-NO₂-F se encuentra a pH > 7.16 [69].

Los mecanismos de reacción sugieren que el grupo nitro, al separarse del anillo aromático, queda principalmente en la forma de nitrato y amoniaco. Sin embargo, hablando en términos generales, los grupos nitro se transforman principalmente en radicales nitrito y los iones nitrito se transforman a nitrato (Esquema 7) [40].

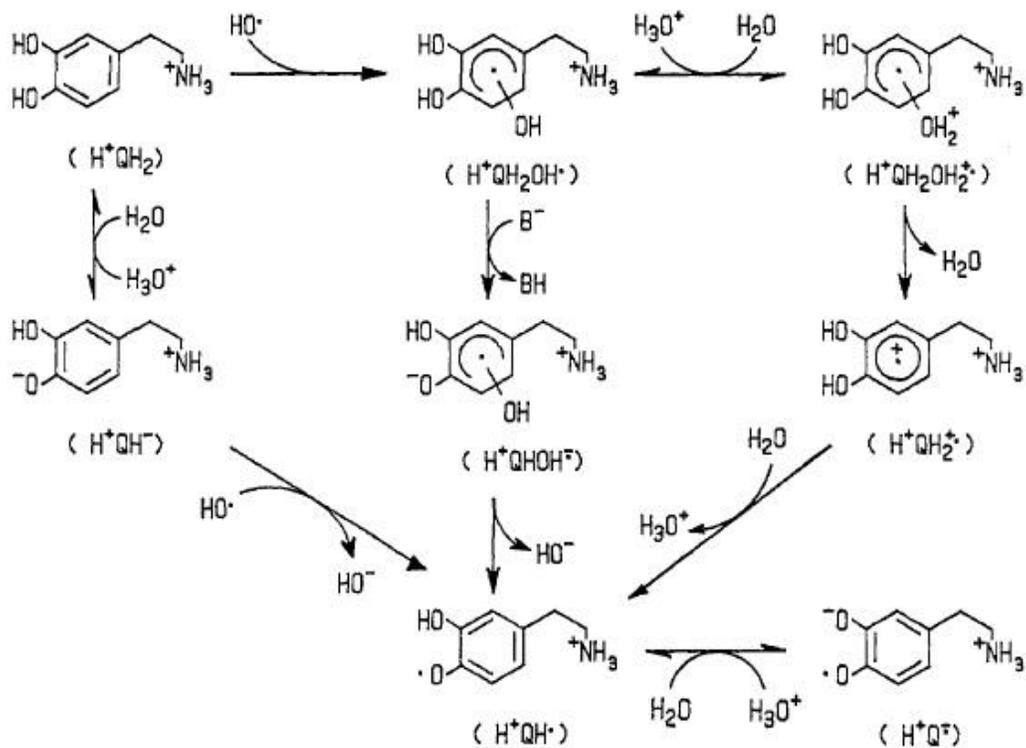


Esquema 7. Mecanismo de oxidación del 4-NO₂-F por reacción con •OH en presencia y ausencia de oxígeno.

1.10.5 Dopamina

Richter y Waddell estudiaron la interacción de DA con el •OH generado por radiólisis de pulsos. Informaron que la probabilidad de adición del •OH en cada una de las posiciones del anillo era equivalente. Sus estudios se realizaron en ausencia de oxígeno o iones férricos, los cuales pueden oxidar a los radicales intermedios del anillo aromático a productos estables. Bajo estas condiciones, los intermedios eliminan agua para generar las semiquinonas de DA. En medio amortiguador de fosfatos a pH neutral, la reacción de deshidratación para el intermediario 6-OH fue más rápida que para los intermedios 2-OH y 5-OH, los cuales no pudieron ser diferenciados. Las constantes de velocidad de reacción fueron $2.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $0.7 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ respectivamente [43]. Aunque este estudio no aborda el tema de la

degradación de DA aporta información valiosa sobre el mecanismo de oxidación (Esquema 8).



Esquema 8. Mecanismo de oxidación de la DA por el ·OH en experimentos de radiólisis de pulsos.

2.1 Objetivos generales

- Estudiar los principales productos formados en la oxidación radiolítica de disoluciones acuosas 1 mmol/L de 4-NO₂-F y DA en presencia de K₃Fe(CN)₆ y N₂O.
- Realizar un estudio de Procesos de Oxidación Avanzada mediante la técnica Demanda Química de Oxígeno de disoluciones acuosas de 4-NO₂-F y DA previamente irradiadas a altas dosis.

2.2 Objetivos particulares

De la química analítica:

- Encontrar las condiciones cromatográficas mediante CLAR para la separación, con adecuada resolución, de los productos radiolíticos primarios del 4-NO₂-F y la DA en presencia de ferricianuro de potasio y óxido de nitrógeno.
- Identificar y cuantificar los productos radiolíticos primarios del 4-NO₂-F y la DA.

De la química de radiaciones:

- Calcular el valor G de los productos primario formados en la radiólisis de disoluciones acuosas 1 mmol/L de 4-NO₂-F y DA.
- Dar una explicación del ataque del [•]OH para la formación de los productos radiolíticos de acuerdo al efecto director de los grupos sustituyentes en el anillo aromático del 4-nitrofenol y la dopamina.
- Estudiar la degradación del 4-NO₂-F y la DA irradiadas a altas dosis.

De los Procesos de Oxidación Avanzada:

- Encontrar las condiciones óptimas mediante la técnica Demanda Química de Oxígeno para llegar a la mineralización del 4-NO₂-F y la DA mediante radiación gamma.

3.1 Reactivos

Los reactivos que se usaron para los estudios de radiólisis de este trabajo tales como el 4-nitrofenol (4-NO₂-F), 4-nitrocatecol (4-NO₂-Cat), 4-nitroresorcinol (4-NO₂-Res), la hidroquinona (HQ) y la benzoquinona (BQ), además de los clorhidratos de dopamina (DA) y de 5-hidroxidopamina (5-OHDA), así como el bromohidrato de 6-hidroxidopamina (6-OHDA) fueron de la más alta pureza que se encontró en el mercado. Además, el ferricianuro de potasio, el sulfato ferroso amoniacal hexahidratado, el sulfato cúprico pentahidratado, los ácidos acético, sulfúrico y fosfórico, el metanol, el fosfato de sodio monohidratado, la sal de sodio del ácido hexensulfónico y el ácido sulfámico todos estos fueron adquiridos de la compañía Sigma-Aldrich. El ácido ascórbico fue adquirido de la compañía Merck. El N₂O fue adquirido de la compañía Praxair con una pureza de 99.5 %.

El agua desionizada utilizada, tanto para la preparación de estándares como para los diferentes experimentos de irradiación, fue obtenida en el laboratorio con un sistema de purificación Direct-Q 3UV de la compañía Millipore.

La solución etanólica estándar de biftalato ácido de potasio de 300 mg/L y los tubos de digestión para las pruebas COD de "Intervalo Ultra Bajo" (0.7-40.0 mg/L) se adquirieron de la marca Hach.

3.2 Materiales y equipos

La limpieza del material utilizado para este trabajo fue minuciosa; se empleó detergente, se enjuagó con abundante agua potable, después agua bidestilada y un enjuague final con agua libre de iones. Para la limpieza de los viales que se

emplearon para la irradiación de las muestras se omitió el uso de detergente, después de su enjuague con agua libre de iones y escurrimiento se sometió a un calentamiento en una mufla por 3 horas a 300°C con la finalidad de eliminar trazas orgánicas.

3.2.1 Cromatógrafo de líquidos

El análisis de las muestras irradiadas se realizó con un cromatógrafo de líquidos Agilent Technologies serie 1200. Este equipo consta de distintos módulos, en orden descendiente, el primer módulo corresponde al desgasificador de los solventes; el segundo módulo corresponde a la bomba binaria; el tercer módulo es el inyector automático; en el cuarto módulo está un horno donde se controla la temperatura de la columna cromatográfica, es aquí donde ocurre la separación de las muestras; por último está el módulo correspondiente al detector UV-Vis de arreglo de diodos, en el intervalo de 190 a 900 nm. El manejo del equipo y el procesamiento de datos son realizados mediante un ordenador y el uso del programa ChemStation.

3.2.2 Espectrofotómetro UV-Vis

Los experimentos de dosimetría requirieron para su análisis el uso de un espectrofotómetro de luz ultravioleta y visible de la marca Agilent Technologies modelo 8453. Este instrumento consta de dos lámparas, una de deuterio y una de tungsteno, que generan radiación en la región del ultravioleta (190-400 nm) y visible (400-750 nm) respectivamente. En el equipo el intervalo de longitud de onda es de 190 a 900 nm, con resolución de 1 nm.

La luz generada por las lámparas se hace pasar por un portaceldas descubierto que contiene la muestra a analizar. La luz que no es absorbida por la muestra es captada, dispersada y llevada a un detector de arreglo de diodos. El

manejo del equipo, así como el procesamiento de los datos obtenidos se hace mediante el programa ChemStation.

3.2.3 Reactor de calentamiento

El calentamiento de las muestras para el análisis COD se llevó a cabo en el reactor Hach DRB200 (Figura 13) con capacidad para 25 muestras, 21 pocillos para viales de 16 mm y 4 pocillos para viales de 20 mm. El reactor DRB200 consta de dos bloques, cada uno con control de temperatura desde 37 a 165°C en incrementos de 1°C.



Figura 13. Reactor de calentamiento Hach DRB200.

3.2.4 Unidad de irradiación

Todos los experimentos de irradiación de este proyecto se realizaron en un irradiador tipo Gammabeam 651-PT con fuentes radiactivas de cobalto-60. Este está instalado en la Unidad de Irradiación del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México (ICN-UNAM); los detalles del irradiador se mencionan a continuación.

Las barras que contienen al cobalto-60 están distribuidas en forma de V (Figura 14). Cuando la fuente de irradiación no se utiliza, las barras con el material radiactivo se encuentran sumergidas en el fondo de una alberca que contiene agua desmineralizada, la cual funciona como blindaje. Cuando se va a irradiar una

muestra, las fuentes son elevadas y llevadas a la posición de irradiación mediante un sistema eléctrico mecánico a base de aire comprimido, el cual es accionado mediante una computadora especialmente diseñada para ello.

Las muestras son colocadas en una posición fija dentro de la cámara de irradiación, éstas pueden recibir distintas dosis en función de la distancia y tiempo ante las fuentes, es decir, la razón de dosis varía para cada posición.

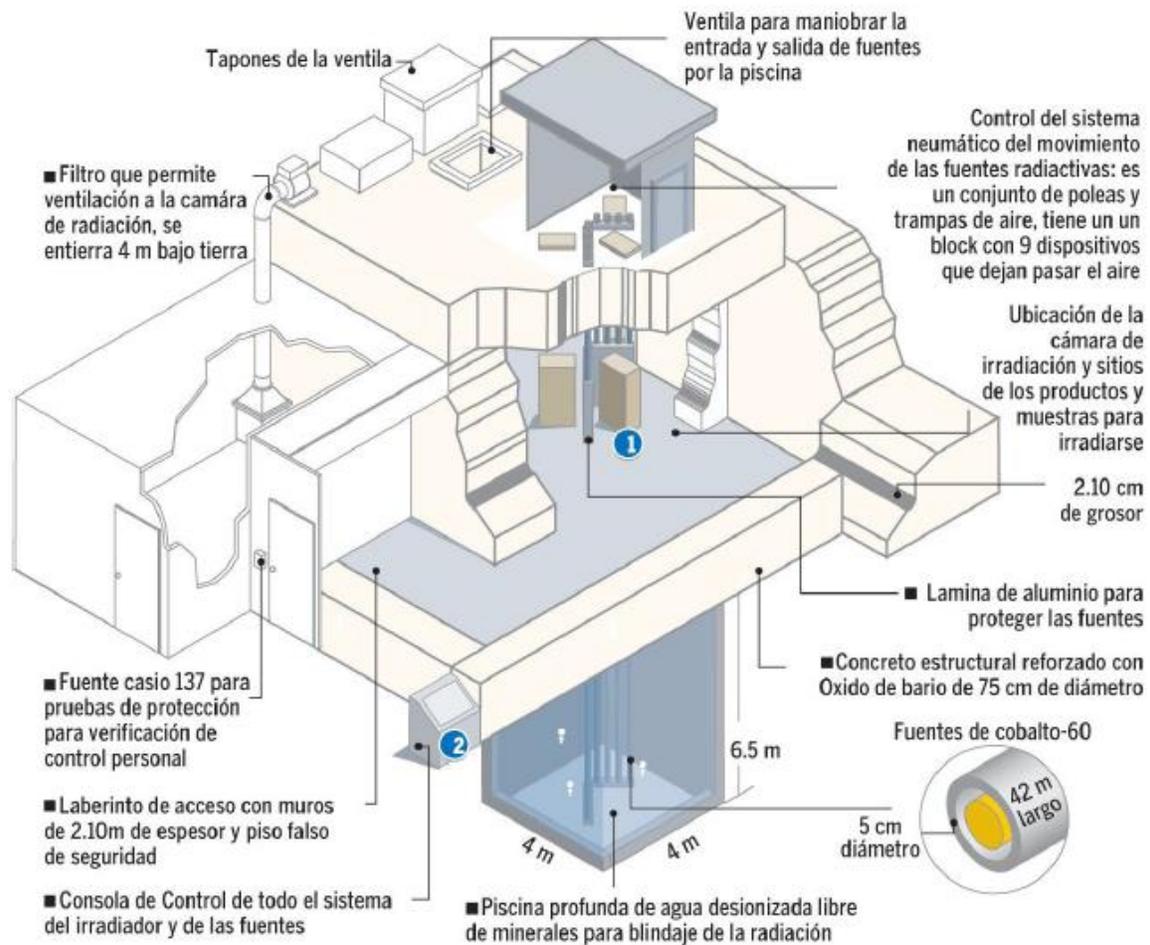


Figura 14. Diagrama de la Unidad de Irradiación del Gammabeam 651-PT del ICN-UNAM (cortesía de la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica ICN-UNAM).

3.3 Dosimetría

La dosimetría permite conocer la cantidad de energía a la que exponemos cada una de las muestras durante la irradiación, por este motivo antes de irradiar las disoluciones acuosas de los compuestos en estudio se realizan experimentos de dosimetría usando el dosímetro químico de Fricke o el ferroso-cúprico.

Para los experimentos de cuantificación de productos radiolíticos primarios, de los compuestos en estudio, se usó el dosímetro de Fricke. Para esto se preparó una disolución 1.0 mmol/L de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.4 mol/L de H_2SO_4 y 1.0 mmol/L de NaCl.

Fue necesario el uso del dosímetro ferroso-cúprico para determinar correctamente la razón dosis en los experimentos de AOPs. Para este dosímetro se preparó una disolución 1.0 mmol/L de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 5 mmol/L de H_2SO_4 y 10 mmol/L de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Recién preparados los dosímetros y evitando que estuvieran expuestos a la luz, se tomó una alícuota de estos y se colocó dentro de un tubo abierto. El dosímetro de Fricke se irradió durante 3, 5, 7, 9, 11 y 13 minutos, mientras que el dosímetro ferroso-cúprico se irradió 3, 6, 9, 13, 15.5 y 18 minutos.

Posterior a la irradiación, la manera más conveniente de cuantificar los iones férricos producidos es mediante un espectrofotómetro de UV-Vis, el cual proporciona el valor de la absorbancia de la disolución irradiada. Usualmente la longitud de onda utilizada es de 304 nm, ya que a esta longitud de onda se encuentra el pico de absorción máximo para el ion Fe^{3+} y el ion ferroso no absorbe a esta longitud de onda.

3.4 Separación de los productos radiolíticos primarios

Después de un amplio estudio bibliográfico se realizaron varias pruebas con distintas columnas y fases móviles hasta que se logró encontrar las condiciones para la separación de los productos radiolíticos primarios que se esperan de la radiólisis de disoluciones acuosas de 4-NO₂-F y DA con buena resolución, dichas condiciones se muestran en la tabla 5:

Tabla 5. Condiciones cromatográficas para la separación de productos radiolíticos.

	Columna	Fase móvil	Flujo
4-NO ₂ -F	Thermo Scientific Hypersil C-18 BDS, 3 µm, 150x4.6 mm.	Metanol – sol. amortiguadora de fosfatos 10 mmol/L a pH 3: De 0 a 8 min. 20:80 De 8 a 10 min. 20:80 a 35:65 De 10 a 28 min. 35:65 De 28 a 30 min. 35:65 a 20:80	0.45 mL/min
DA	Thermo Acclaim Mixed-Mode WCX-1,5 µm, 150x4.6 mm.	100% solución acuosa conteniendo 1 % ácido acético y 2 mmol/L de ácido hexensulfónico (sal de sodio)	0.40 mL/min

Los volúmenes de muestra que se inyectaron al cromatógrafo de líquidos fueron de 100 µL para ambos compuestos.

3.5 Procesos de Oxidación Avanzada

El cambio de concentración en las disoluciones acuosas del 4-NO₂-F y la DA irradiadas a dosis altas también fue medidos secuencialmente mediante CLAR. En este caso el 4-NO₂-F y la DA deben estar suficientemente separados de cualquier otro compuesto producido durante la irradiación. Las condiciones óptimas encontradas para este propósito se muestran en la tabla 6:

Los volúmenes de muestra que se inyectaron al cromatógrafo de líquidos fueron de 10 μ L para ambos compuestos.

Tabla 6. Condiciones cromatográficas para la separación del 4-NO₂-F y la DA.

	Columna	Fase móvil	Flujo
4-NO ₂ -F	Thermo Scientific Hypersil C-18 BDS, 3 μ m, 150x4.6 mm.	45% Metanol – 55% solución amortiguadora de fosfatos 10 mmol/L a pH 3	0.45 mL/min
DA	Thermo Acclaim Mixed-Mode WCX-1,5 μ m, 150x4.6 mm.	Agua- Solución acuosa de ácido acético al 1 %: De 0 a 8 min. 100 De 8 a 10 min. 100 a 50:50 De 10 a 20 min. 50:50 De 20 a 30 min. 50:50 a 100	0.45 mL/min

3.6 Preparación de muestras para radiólisis

De manera general, se preparó una disolución del compuesto en estudio (4-NO₂-F o DA) 1.0 mmol/L con K₃Fe(CN)₆ 1.0 mmol/L como agente oxidante. Se colocaron 4 mL de la disolución de 4-NO₂-F o DA en un vial para irradiación (Figura 15). Se taparon las dos entradas del vial con tapones de hule (Thermogreen LB-1) y mediante agujas hipodérmicas se hizo pasar un flujo de N₂O hasta la saturación con la finalidad de eliminar el oxígeno presente y aumentar la producción del \cdot OH.



Figura 15. Vial para irradiación.

Los viales son colocados en las posiciones elegidas de acuerdo al propósito del experimento. Para la cuantificación de los productos radiolíticos de 4-NO₂-F y DA se irradió durante 3, 6, 9, 12, 15 y 18 minutos. Inmediatamente después de la irradiación de las muestras se inyectaron en el cromatógrafo de líquidos para su separación y análisis.

3.7 Preparación de muestras para Procesos de Oxidación Avanzada mediante la técnica Demanda Química de Oxígeno

Los estudios de oxidación avanzada se llevaron a cabo en medio aireado (oxígeno) o sin aire, para ambas condiciones se preparó una disolución de 1.0 mmol/L de 4-NO₂-F y 0.15 mmol/L de DA.

Para los experimentos en medio aireado, 4 mL de las soluciones de 4-NO₂-F o DA fueron colocados en tubos de ensayo. Para las muestras sin aire se colocaron 4 mL de la disolución de 4-NO₂-F o DA en un vial de irradiación, se taparon las dos entradas del vial con tapones para cerrar éstos herméticamente y mediante agujas hipodérmicas se hizo pasar un flujo de He durante 3 minutos.

Los tubos o viales se irradiaron en la posición elegida para la oxidación avanzada, en la posición donde se tenía una razón de dosis de 105 Gy/min para el 22 de noviembre de 2016. Las muestras que contenían disolución de 4-NO₂-F 1.0 mmol/L se irradiaron durante a) 20, 40, 60, 80, 100, 120 y b) 30, 60, 90, 120, 150, 180 minutos; mientras que las muestras que contenían disolución de DA 0.15 mmol/L se irradiaron durante 15, 30, 45, 60, 75 y 90 minutos.

Después de la irradiación las muestras fueron analizadas mediante CLAR con las respectivas especificaciones contenidas en la tabla 6 para cada compuesto.

La digestión de las muestras se llevó a cabo mediante el procedimiento sugerido para el uso de los reactivos Hach: 2 mL de las muestras fueron agregados

a tubos Hach de Intervalo Ultra Bajo 0.7-40.0 mg/L (Figura 16), los tubos fueron colocados en el reactor de calentamiento y se digirieron durante dos horas a 150°C. Después de la digestión los tubos fueron enfriados a temperatura ambiente, una vez fríos una fracción del volumen contenido en los tubos se colocó en una celda de cuarzo y se analizaron en el espectrofotómetro de UV-Vis a 350 nm.



Figura 16. Tubos de digestión Hach de Intervalo Ultra Bajo.

4 RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 Dosimetría

Para el dosímetro de Fricke y el dosímetro de Fe²⁺-Cu²⁺, la dosis se calculó con la siguiente ecuación [70]:

$$D = \frac{N\Delta(D.O.)100}{10^3 G(Fe^{3+})\epsilon\rho\ell f}$$

Donde:

- N es el número de Avogadro 6.023×10^{23} moléculas/mol
- ϵ es el coeficiente de absortividad molar del ion férrico $2177 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ($\lambda=304 \text{ nm}$)
- ℓ es la longitud del paso óptico de la celda que fue de 1 cm
- f es el factor de conversión de Gy a eV, $6.2415 \times 10^{15} \text{ eV/mL}$
- $\Delta(D.O.)$ es la diferencia entre la absorbancia del dosímetro irradiado y sin irradiar
- $G(Fe^{3+})$ es el rendimiento radiolítico del ion férrico
- ρ es la densidad de la disolución

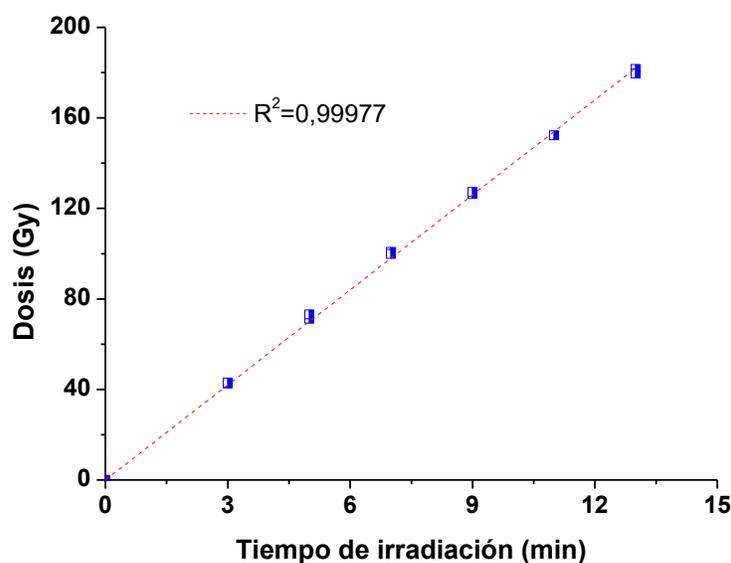
A 25°C se conoce que la densidad para el dosímetro de Fricke y Fe²⁺-Cu²⁺ es 1.024 g/MI [19] y 1.001 g/mL , respectivamente. El valor $G(Fe^{3+})$ es de 15.58 moléculas/100 eV para el dosímetro de Fricke [71], mientras que para el dosímetro Fe²⁺-Cu²⁺ es de 0.66 moléculas/100 eV.

Sustituyendo los valores en la ecuación, esta se reduce a una constante que multiplica al cambio de densidad óptica:

$$D_{Fricke} = 278.2\Delta(D.O.)Gy$$

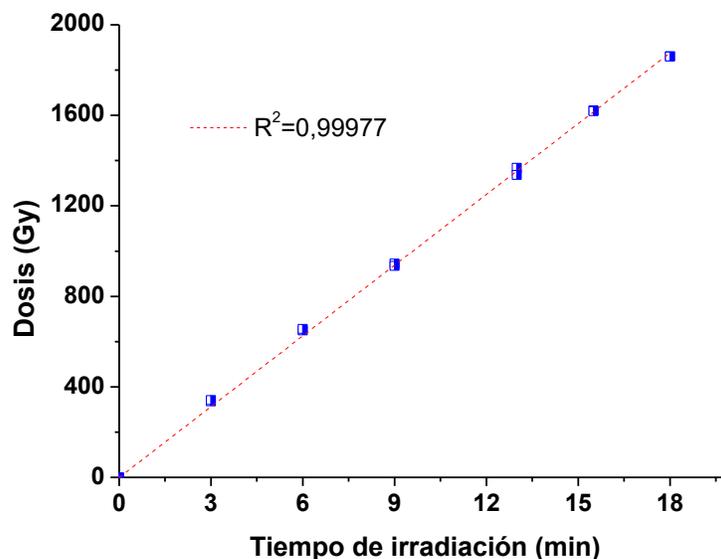
$$D_{Fe^{2+}-Cu^{2+}} = 6709.5\Delta(D.O.)Gy$$

Para los experimentos de identificación y cualificación de los productos radiolíticos primarios se eligió una posición a 138 cm de altura en el soporte de muestras. La determinación de la razón de dosis se realizó usando el dosímetro de Fricke. La dosimetría se realizó tres veces en dicha posición para asegurar la dosis absorbida que recibieron las muestras en estudio. En la gráfica 1 se muestra un promedio de los resultados de las dosimetrías realizadas, donde se obtuvo una razón de dosis es de 14 Gy/min (20 de enero de 2016), lo cual corresponde a la pendiente de la recta.



Gráfica 1. Dosis en función del tiempo de irradiación para el dosímetro de Fricke.

El dosímetro de $Fe^{2+}-Cu^{2+}$ se usó para los experimentos de los procesos de oxidación avanzada. Esta dosimetría (22 de noviembre de 2016) se llevó a cabo en el soporte de muestras, en una posición con 53 cm de altura, cuya razón de dosis fue de 105 Gy/min, el promedio de los resultados obtenidos se muestra en la gráfica 2.



Gráfica 2. Dosis en función del tiempo de irradiación para el dosímetro Fe^{2+} - Cu^{2+} .

4.2 Identificación de productos radiolíticos primarios

La identificación de los productos radiolíticos primarios de los compuestos en estudio se llevó a cabo mediante CLAR usando un detector UV-Vis de arreglo de diodos. Una solución de aproximadamente $10 \mu\text{mol/L}$ de los productos radiolíticos primarios esperados se inyectaron al cromatógrafo de líquidos usando las mismas columnas usadas para la separación. El detector de arreglo de diodos del cromatógrafo da la información necesaria para visualizar el espectro de UV-Vis de cada compuesto y el cromatograma proporciona el tiempo de retención (t_R).

El 4- NO_2 -Cat tiene dos máximos de absorción, 243 y 347 nm; el 4- NO_2 -Res solo presenta un máximo en 347 nm; la HQ tiene un máximo en 290 nm. Los espectros de los productos se pueden distinguir claramente uno del otro y del 4- NO_2 -F ($\lambda_{\text{max}} = 316 \text{ nm}$) los cuales se representan en la figura 17.

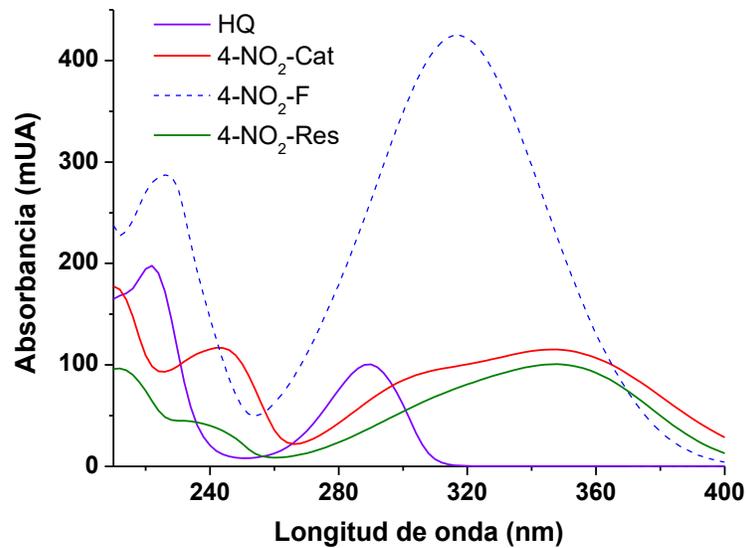


Figura 17. Espectros de UV de los productos radiolíticos del 4-NO₂-F.

También se identificaron los productos radiolíticos primarios de la DA. La 5-OHDA tiene máximo de absorción en 270 nm; el producto de la oxidación de la 6-OHDA (6Q-OHDA) tiene máximo en 264 nm; mientras que el producto oxidado de la 5-OHDA (5Q-OHDA) tiene un máximo en 236 nm. Los tres compuestos anteriores presentan un espectro diferente al de la DA ($\lambda_{\text{max}}=280$ nm) y se representan en la figura 18.

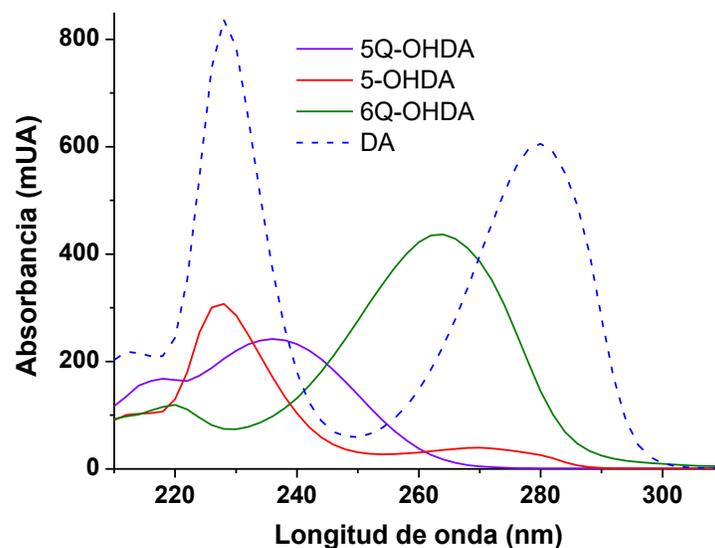


Figura 18. Espectros de UV de los productos radiolíticos de la DA.

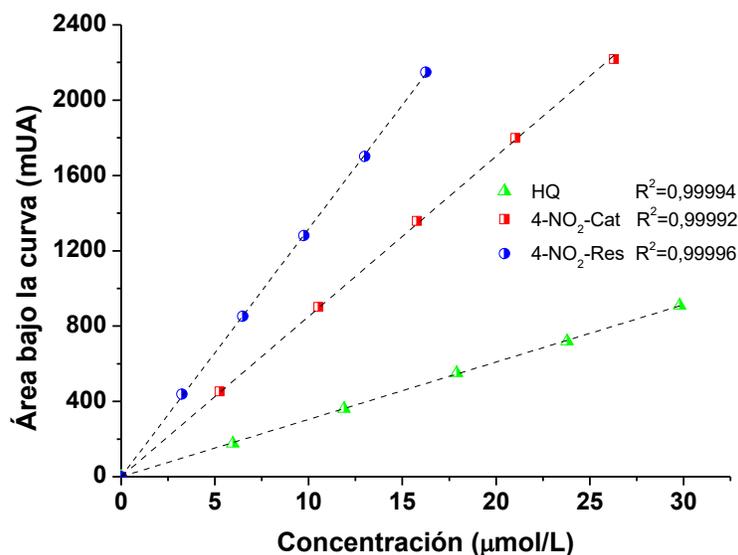
Fue necesario usar el detector de masas acoplado al cromatógrafo de líquidos para saber con exactitud que compuesto era el que se tenía en disolución bajo las condiciones de irradiación, si la 6-OHDA o la 6Q-OHDA. La masa molecular y el espectro de UV-Vis obtenidos mostraron que el compuesto con el que se estuvo trabajando era la 6Q-OHDA.

4.3 Curvas de calibración

La cuantificación de cada uno de los productos radiolíticos primarios se realizó mediante curvas de calibración utilizando compuestos puros.

4.3.1 Curvas para radiólisis de disoluciones acuosas

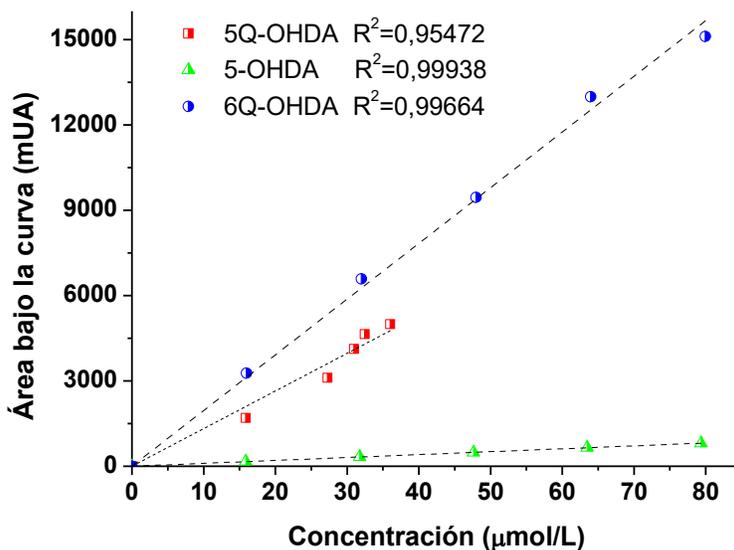
Las curvas de calibración correspondientes a la radiólisis de 4-NO₂-F se hicieron tres o más veces para cada producto radiolítico primario: HQ, 4-NO₂-Cat y 4-NO₂-Res, en concentraciones de 0 a 30 µmol/L.



Gráfica 3. Curvas de calibración de los productos radiolíticos del 4-NO₂-F.

La gráfica 3 muestra los resultados obtenidos y se puede observar que el comportamiento es lineal con un coeficiente de 0.9999.

Respecto a la dopamina, se hicieron curvas de calibración de tres de los productos radiolíticos primarios esperados (Gráfica 4): 5-OHDA y el respectivo producto de oxidación de este compuesto, ya que en las condiciones de irradiación se forma una quinona, la cual se denominó como 5Q-OHDA, y el producto oxidado de la 6-OHDA designado como 6Q-OHDA, en intervalos de concentraciones de 0 a 80 $\mu\text{mol/L}$. No fue posible hacer la disolución estándar de la 2-OHDA y su respectivo producto oxidado ya que no se pudo adquirir el compuesto comercial. Las curvas de calibración de las formas oxidadas de 5-OHDA y 6-OHDA se hicieron en presencia de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, mientras que la curva de la 5-OHDA se hizo en presencia de ácido ascórbico.



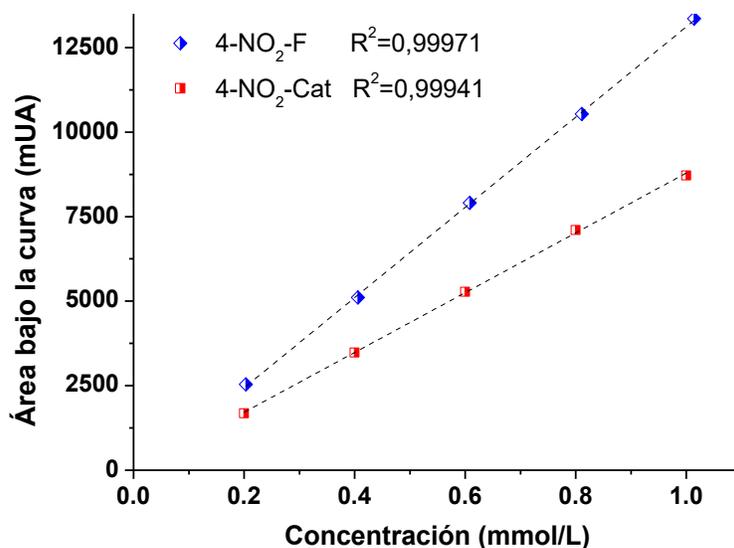
Gráfica 4. Curvas de calibración de los productos radiolíticos de la DA.

Todas las disoluciones de los compuestos patrones se inyectaron en el equipo de cromatografía de líquidos con los mismos métodos de separación que se utilizaron para analizar las muestras irradiadas.

4.3.2 Curvas para Procesos de Oxidación Avanzada

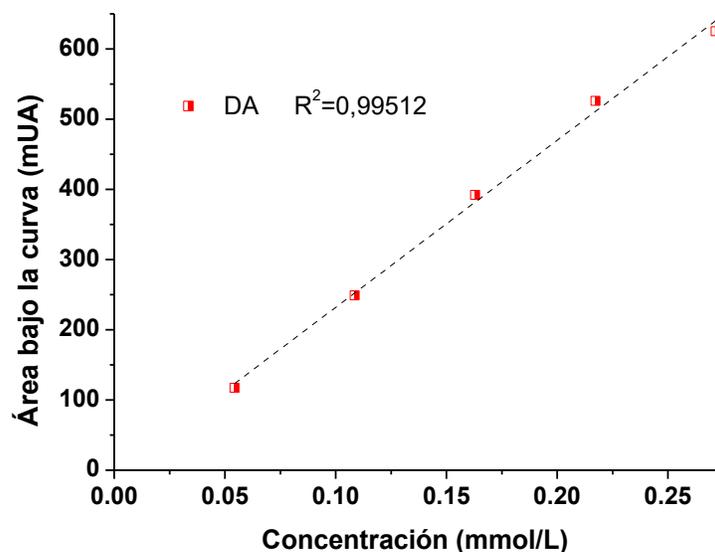
La descomposición del 4-NO₂-F mediante irradiación γ fue medida secuencialmente por CLAR y fue necesario su correcta cuantificación antes de digerir las muestras. También se elaboró una curva de calibración para el 4-NO₂-Cat ya que se formó en cantidad apreciable y pudo influir en los resultados.

Las curvas del 4-NO₂-F y del 4-NO₂-Cat se realizaron por triplicado en concentraciones de 0.2 a 1.0 mmol/L y se muestran en la gráfica 5.



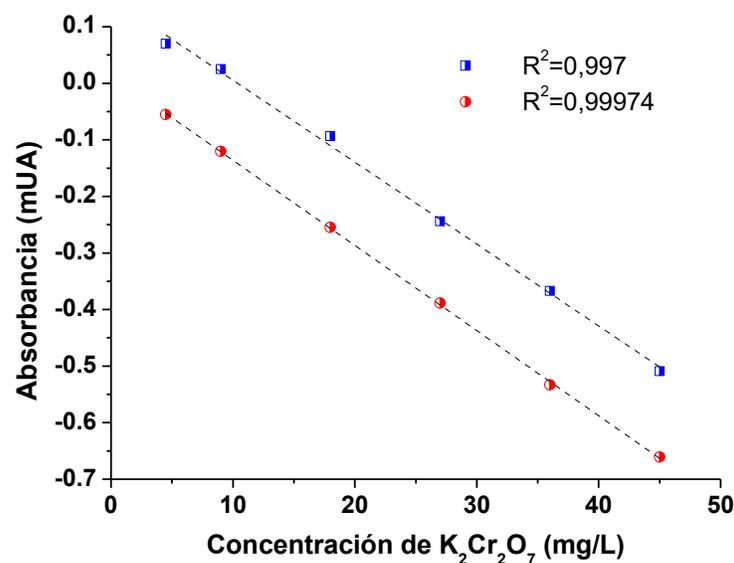
Gráfica 5. Curvas de calibración para el 4-NO₂-F y 4-NO₂-Cat.

La descomposición radiolítica de disoluciones acuosas de DA también se monitoreo mediante CLAR, para ello se hizo una curva de calibración estándar de DA en un intervalo de concentración de 0.05 hasta 0.25 mmol/L (Gráfica 6).



Gráfica 6. Curvas de calibración para la DA.

Se elaboraron dos estándares (por triplicado) con biftalato ácido de potasio, uno para el análisis del 4-NO₂-F y otro para la DA, el biftalato ácido de potasio reacciona 1 a 1 con el cromo hexavalente. 2 mL de disolución de biftalato ácido de potasio, en un intervalo de concentración de 4.5 a 45.0 mg/L, fueron puestos a digerir y después de la digestión las muestras fueron analizadas en el espectrofotómetro UV-Vis a 350 nm, los resultados se muestran en la gráfica 7.



Gráfica 7. Curvas de calibración con biftalato ácido de potasio.

4.4 Radiólisis de disoluciones acuosas

4.4.1 4-Nitrofenol

La radiólisis de disoluciones acuosas de 4-NO₂-F, en presencia de N₂O y K₃Fe(CN)₆, genera principalmente al \cdot OH. La adición del \cdot OH se llevó a cabo en las posiciones libres del anillo aromático, *o*- respecto al grupo hidroxilo del 4-NO₂-F y *m*- respecto al grupo nitro. También se esperó la adición en la posición *m*- respecto al hidroxilo (*o*- respecto al nitro) a pesar de no ser una posición favorecida. La posición *ipso*- respecto al grupo nitro (*p*- respecto al -OH) también es atacada mediante una reacción de sustitución, en este caso el \cdot OH elimina al grupo nitro.

Los productos radiolíticos esperados del 4-NO₂-F son la HQ, el 4-NO₂-Cat y el 4-NO₂-Res. Para su cuantificación se usaron longitudes de onda en donde los productos de interés presentan una mayor absorción y sin tomar en cuenta longitudes de onda menores a 230 nm, ya que en esa región del espectro UV muchos compuestos absorben y las mediciones no hubiesen sido correctas. La longitud de onda para la cuantificación del 4-NO₂-Cat y el 4-NO₂-Res fue de 347 nm, mientras que para el HQ fue de 290 nm.

La HQ es producto radiolítico primario que tiene un $pK_a = 7.15$ y que bajo las condiciones experimentales parte de ésta se oxida y se transforma en BQ. La cuantificación de la fracción de BQ formada a partir de HQ también se realizó mediante una curva de calibración y su análisis cromatográfico, la BQ solo tiene un máximo de absorción en 246 nm y su espectro es diferente al de la HQ (Figura 19). La concentración de BQ formada se sumó a la de la HQ para saber la concentración total de HQ.

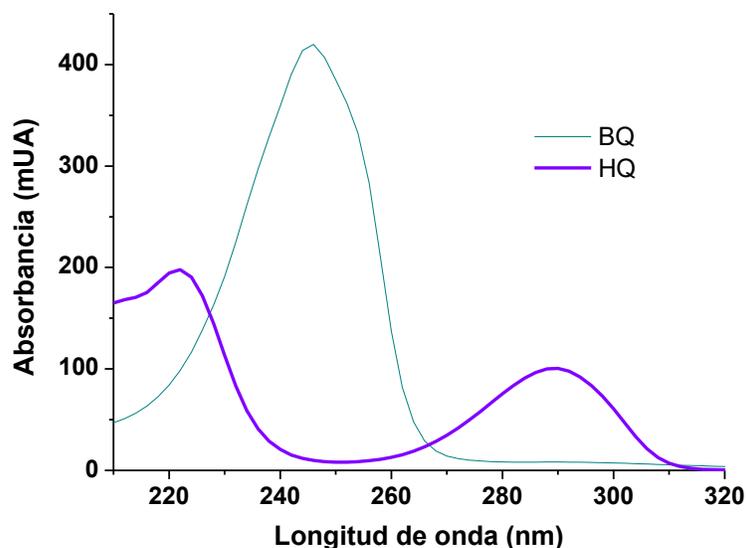


Figura 19. Espectros UV de la HQ ($\lambda_{\max}=290$ nm) y la BQ ($\lambda_{\max}=246$ nm).

La figura 20 muestra un cromatograma donde se identificaron a los productos radiolíticos primarios mediante sus tiempos de retención y sus espectros de luz UV. La razón de dosis a la que se irradiaron las muestras es 12.9 Gy/min y proviene del ajuste de la dosimetría a la fecha en la que se realizaron los experimentos.

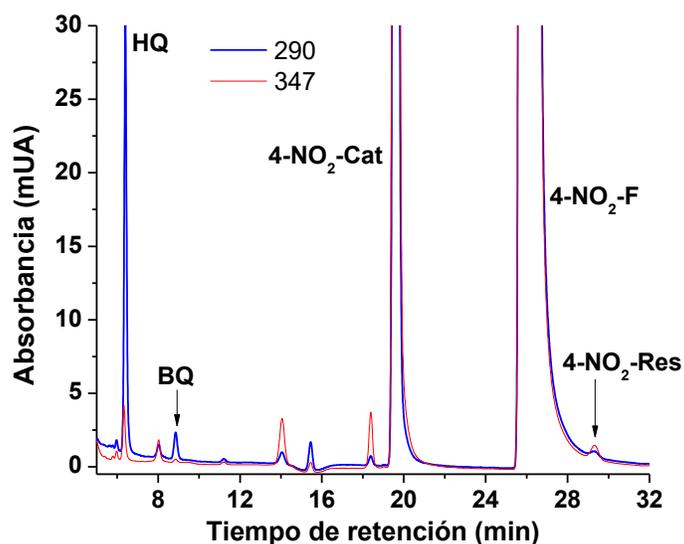


Figura 20. Cromatograma de la separación de los productos radiolíticos de una solución acuosa de 4-NO₂-F, en presencia de 1 mmol/L de K₃Fe(CN)₆ y saturada de N₂O, que recibió una dosis de irradiación de 231 Gy.

Como puede observarse en el cromatograma, el tiempo de análisis es de aproximadamente 30 minutos y aunque no es rápido fue la mejor opción para una buena separación. La resolución entre los productos radiolíticos primarios es buena para la mayoría de ellos y aunque se forman otros productos con tiempos de retención de 8.0, 14.0 y 18.4 minutos, muy probablemente productos secundarios que se forman en cantidades muy pequeñas, la separación sigue siendo buena. El pico cromatográfico con tiempo de retención de 8.0 minutos se logró identificar por su espectro UV y su tiempo de retención con el producto radiolítico primario de la radiólisis de la hidroquinona, por lo que se identificó como la hidroxip-benzoquinona (OH-BQ) que es un producto secundario formado por la adición del $\cdot\text{OH}$ a la HQ producida.

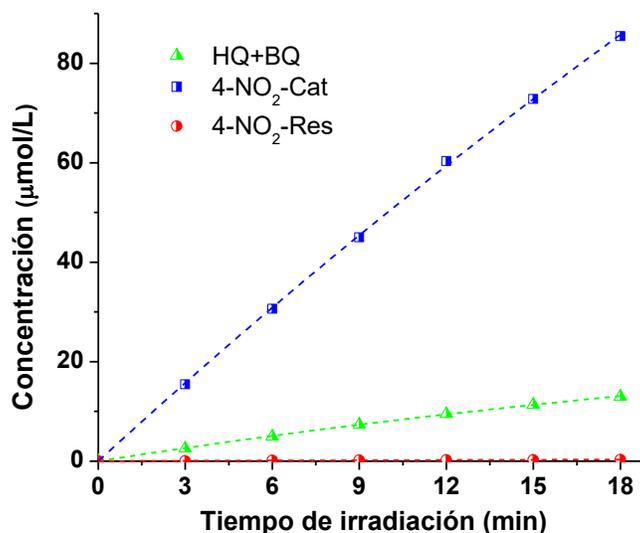
Los parámetros relevantes de las curvas de calibración y los tiempos de retención de los productos radiolíticos primarios se muestran en la tabla 7, las curvas de calibración se ajustan correctamente al modelo de mínimos cuadrados realizado con el software OriginPro 8.

Tabla 7. Parámetros de la separación y de las curvas de calibración de los productos radiolíticos del 4-NO₂-F.

Producto radiolítico	CLAR	Curva de calibración	
	t _R (min)	Sensibilidad (mUA/μmolL ⁻¹)	R ²
HQ	6.4	30.64	0.99994
BQ	8.8	209.32	0.99956
4-NO ₂ -Cat	19.6	85.14	0.99992
4-NO ₂ -Res	29.3	131.66	0.99996

La separación de estas muestras irradiadas a diferentes tiempos proporcionó los valores de las áreas bajo la curva de los productos radiolíticos primarios, estos valores de área fueron divididos entre la sensibilidad de la respectiva curva de calibración para ser transformados a valores de concentración (μmol/L) de cada producto. Con estos datos se construyeron curvas de concentración en función del

tiempo de irradiación para la HQ+BQ, el 4-NO₂-Cat y el 4-NO₂-Res, las cuales se muestran en la gráfica 8.



Gráfica 8. Curvas de concentración de los productos radiolíticos primarios del 4-NO₂-F en función del tiempo de irradiación.

Como se puede observar en la gráfica anterior, la concentración de los productos radiolíticos primarios incrementó al aumentar el tiempo de irradiación. Todas las curvas se extrapolaron a concentración cero a dosis cero. Tal como se esperaba, el 4-NO₂-Res se produce a bajas concentraciones, 0.31 µmol/L con la dosis de 232 Gy.

Los símbolos en la gráfica ilustran la dependencia de la concentración en función de la dosis y las líneas punteadas representan el ajuste optimizado de los datos para los tres productos primarios de la gráfica 8. Esta optimización de los datos se realizó usando el modelo cinético propuesto por Albarrán y Schuler (Anexo I), que se representa con la siguiente ecuación [72]:

$$f_i[P_1]_D = f_i G(P_1)_0 \left[2 \cdot \frac{\ln(1 + Q \cdot D)}{Q} - D \right]$$

Este modelo considera la cinética a una dosis D . Donde $[P_1]_D$ es la concentración de un producto particular para una dosis D , en la cual se obtiene la pendiente que se usó para la obtención de los valores G . f_i es la fracción de los $\cdot\text{OH}$ que dan origen a un producto particular y Q es el parámetro que provee una medida de la curvatura, que está dada por el cociente de las constantes de velocidad de formación de los productos radiolíticos secundarios y primarios (ésta curvatura es debida a la formación de los productos secundarios).

Con el valor de la pendiente $G(P)_o$, obtenido del análisis con el modelo cinético fue posible calcular el rendimiento radiolítico para cada producto primario con la siguiente ecuación:

$$G = \frac{G(P)_o \left[\frac{\mu M}{min} \right] \cdot 1 \times 10^{-6} \left[\frac{M}{\mu M} \right] \cdot N \left[\frac{moléculas}{mol} \right] \cdot 1 \times 10^{-3} \left[\frac{L}{mL} \right]}{\text{Razón de dosis} \left[\frac{Gy}{min} \right] \cdot f \left[\frac{eV}{mLGy} \right]} \cdot 100$$

Sustituyendo los valores de las constantes podemos reducir la ecuación al producto de la pendiente y una constante:

$$G = \frac{G(P)_o \left[\frac{\mu M}{min} \right] \left(\frac{1M}{1 \times 10^6 \mu M} \right) \left(6.023 \times 10^{23} \frac{moléculas}{mol} \right) \left(\frac{1L}{1000mL} \right)}{\left(12.90 \frac{Gy}{min} \right) \left(6.2415 \times 10^{15} \frac{eV}{mLGy} \right)} \cdot 100$$

$$G = G(P)_o \cdot 0.7481 \frac{moléculas}{100eV}$$

Esta constante varía dependiendo de la razón de dosis. Actualmente el valor G se expresa en unidades de $\mu\text{mol}/\text{J}$. La conversión de moléculas/100 eV a $\mu\text{mol}/\text{J}$ se obtiene multiplicando el valor G por 0.1036.

En la tabla 8 se muestran las pendientes $G(P)_0$ y el valor G de los tres productos primarios expresados en microgramos por joule.

Tabla 8. Pendiente de las curvas de la gráfica 8 obtenidos mediante el ajuste cinético y valores G de formación de los productos radiolíticos para el 4-NO₂-F.

Producto radiolítico	$G(P)_0$ ($\mu\text{M}/\text{min}$)	G ($\mu\text{mol}/\text{J}$)
HQ+BQ	0.9171	0.071
4-NO ₂ -Cat	5.3533	0.416
4-NO ₂ -Res	0.0261	0.002
Total		0.488

Los valores G calculados para la formación de cada producto y la distribución de estos valores en el anillo aromático del 4-NO₂-F se muestran en la figura 21. La adición del $\cdot\text{OH}$ para la formación del 4-NO₂-Cat y 4-NO₂-Res ocurre en dos posiciones equivalentes para cada producto, el valor G calculado para el 4-NO₂-Cat y 4-NO₂-Res fue dividido entre dos ya que hay dos posiciones *o*- y dos posiciones *m*- respecto al grupo -OH donde el $\cdot\text{OH}$ se adiciona. La posición 4 o *p*- con respecto al grupo -OH o posición *ipso*- con respecto al grupo -NO₂ que es única y el valor G calculado solo corresponde a esa posición, en este caso se tiene una reacción de sustitución.

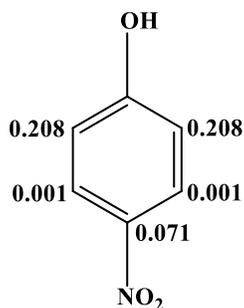


Figura 21. Distribución de los valores G ($\mu\text{mol}/\text{J}$) para los productos radiolíticos del 4-NO₂-F.

Los datos extraídos de los cromatogramas y el cálculo de los valores G mostraron que, para soluciones acuosas 1 mmol/L de 4-NO₂-F y 1 mmol/L de K₃Fe(CN)₆ saturadas con N₂O e irradiadas a una razón de dosis de 12.9 Gy/min, el principal producto formado fue el 4-NO₂-Cat. La HQ también se produce, aunque en menor cantidad que el 4-NO₂-Cat. La separación cromatográfica también permitió, tal y como se esperaba, la identificación y cuantificación de una muy pequeña concentración de 4-NO₂-Res.

La formación del 4-NO₂-Cat se ve favorecida debido a los efectos concertados, el grupo -OH que es un poderoso grupo electrodonador que favorece la activación de las dos posiciones *o*- y la posición *p*-, por otra parte, el grupo nitro es un fuerte electroattractor que activa las dos posiciones *m*- (*o*- respecto al grupo -OH) del anillo aromático, la suma de estos dos efectos provocó que el 4-NO₂-Cat fuese el principal producto de la radiólisis de 4-NO₂-F.

El 4-NO₂-Res se forma a nivel de trazas, esto se debe a que el -OH no activa la posición *m*- y que corresponde a la posición *o*- vista desde el grupo nitro, el cual también desfavorece la activación en la posición *o*- a éste.

Cuando el \cdot OH se adiciona en la posición *ipso*- del grupo nitro (*p*- respecto al grupo -OH), este grupo puede ser liberado y se favorece la formación de HQ, lo que demuestra que el efecto donador de densidad electrónica del -OH es considerable.

4.4.2 Dopamina

El \cdot OH generado en la radiólisis de disoluciones acuosas de DA (Figura 22) 1.0 mmol/L, en presencia de N₂O y K₃Fe(CN)₆, ataca las posiciones libres 2, 5 y 6 del anillo aromático de la DA.

Los grupos hidroxilo presentes en el anillo activan las posiciones *o*- y *p*- para ser atacadas por electrófilos, puntualmente, el grupo -OH de la posición 3 dona

densidad electrónica a las posiciones 2, 4 y 6, mientras que el -OH de la posición 4 dona densidad electrónica a las posiciones 1, 3 y 5. El grupo etilo de la posición 1 a pesar de no ser un poderoso donador de densidad electrónica orienta a las posiciones 2, 4 y 6. También es posible que el ataque del $\cdot\text{OH}$ ocurra en la posición 1 y que este sustituya al grupo etilamina. Cualquiera de las posiciones libres en el anillo aromático son susceptibles al ataque del $\cdot\text{OH}$.

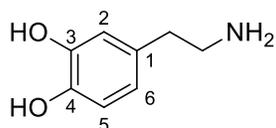


Figura 22. Estructura química de la dopamina.

Se espera la formación de tres productos radiolíticos primarios, 2-, 5- y 6-OHDA, pero debido a las condiciones experimentales es posible que estos productos se oxiden rápidamente a quinonas, nombramos a estas quinonas como 2Q-, 5Q- y 6Q-OHDA. Por razones anteriormente mencionadas no fue posible informar resultados para la 2-OHDA y 2Q-OHDA.

La 5Q-OHDA se cuantificó a una longitud de onda de 236 nm, mientras que la 5-OHDA y 6Q-OHDA a 266 nm. Adicionalmente, se supuso la formación del producto 1,3,4-benzotriol obtenido por la sustitución del $\cdot\text{OH}$ en la posición 1.

La figura 23 muestra un cromatograma donde se identificaron a los productos radiolíticos primarios de la DA mediante sus tiempos de retención y sus espectros de luz UV. Las muestras se irradiaron a una razón de dosis de 12.6 Gy/min.

Como se indica en el cromatograma, el análisis de cada muestra irradiada mediante CLAR dura alrededor de 22 minutos, un tiempo considerablemente bueno aunado a la buena resolución entre los productos radiolíticos de interés.

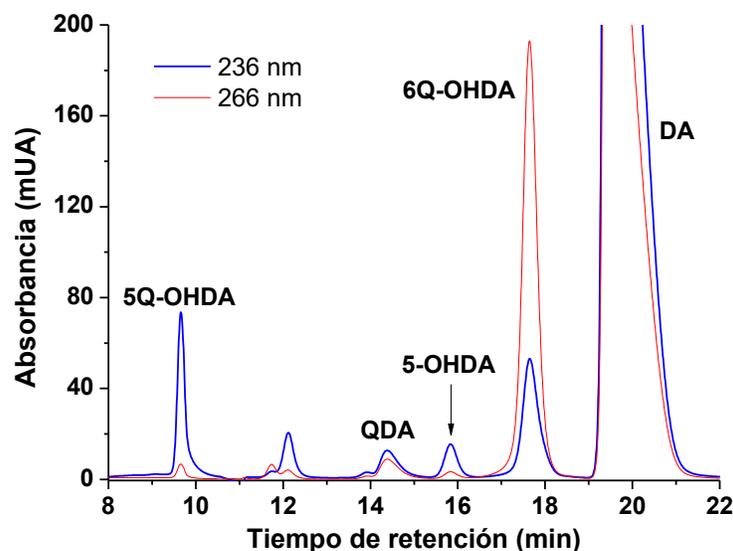


Figura 23. Cromatograma de la separación de los productos radiolíticos de una solución acuosa de DA, en presencia de 1 mmol/L de $K_3Fe(CN)_6$ y saturada con N_2O , que recibió una dosis de irradiación de 227 Gy.

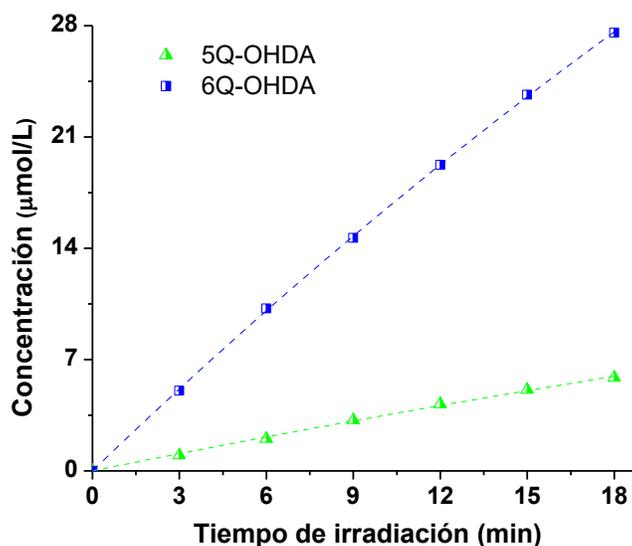
Cinco de siete señales principales en el cromatograma fueron identificadas. Dos compuestos minoritarios con tiempos de retención de 11.7 minutos ($\lambda_{max}= 262$ nm) y 12.1 minutos ($\lambda_{max}= 238, 304$ nm) no fueron identificados. También se descartó la presencia de 1,3,4-benzotriol ($\lambda_{max}= 288$ nm) y su respectiva forma oxidada que es la hidroxip-benzoquinona ($\lambda_{max}= 256$ nm) y que tendrían un tiempo de retención de 8.5 y 11.6 minutos respectivamente.

Los parámetros relevantes de las curvas de calibración y los tiempos de retención de los productos radiolíticos primarios se muestran en la tabla 9, los datos de las curvas de calibración se ajustan al modelo de mínimos cuadrados realizado con el software OriginPro 8.

Tabla 9. Parámetros de la separación y de las curvas de calibración de los productos radiolíticos de la DA.

Producto radiolítico	CLAR	Curva de calibración	
	t_R (min)	Sensibilidad ($mUA/\mu molL^{-1}$)	R^2
5Q-OHDA	9.6	169.37	0.95472
5-OHDA	15.8	10.04	0.99938
6Q-OHDA	17.7	173.63	0.99664

El área obtenida de cada muestra irradiada a diferentes tiempos fue dividida entre la sensibilidad de la curva de calibración del respectivo producto radiolítico. Con los valores de área transformados a valores de concentración, se construyó una gráfica de concentración de los productos radiolíticos primarios en función del tiempo de irradiación (Gráfica 9).



Gráfica 9. Curvas de concentración de las formas oxidadas de los productos radiolíticos de la DA en función del tiempo de irradiación a razón de dosis de 12.6 Gy/min.

La producción de las formas oxidadas de los productos primarios, 5Q- y 6Q-OHDA, aumenta a mayores tiempos de irradiación, es decir, 5- y 6-OHDA aumentan su concentración y son oxidados rápidamente por la acción del $K_3Fe(CN)_6$. La concentración alcanzada con 18 minutos de irradiación (227 Gy) para la 5Q-OHDA

fue de 5.87 $\mu\text{mol/L}$ mientras que para la 6Q-OHDA fue de 27.55 $\mu\text{mol/L}$. La 5-OHDA comenzó a ser observada a partir de 9 minutos de irradiación (113 Gy), su concentración fue de 1.29 hasta 4.78 $\mu\text{mol/L}$ en 18 min.

Los símbolos en la gráfica 9 ilustran la dependencia de la concentración en función de la dosis y las líneas punteadas representan el ajuste optimizado con el modelo cinético propuesto por Albarrán y Schuler [72]. Solamente las formas oxidadas de los productos radiolíticos primarios se ajustaron a dicho modelo.

Como ya se ha ejemplificado, con el valor de la pendiente $G(P)_o$ obtenido del análisis con el modelo cinético fue posible calcular el rendimiento radiolítico de cada producto primario oxidado mediante la siguiente ecuación:

$$G = \frac{G(P)_o \left[\frac{\mu M}{min} \right] \left(\frac{1M}{1 \times 10^6 \mu M} \right) \left(6.023 \times 10^{23} \frac{moléculas}{mol} \right) \left(\frac{1L}{1000mL} \right)}{\left(12.59 \frac{Gy}{min} \right) \left(6.2415 \times 10^{15} \frac{eV}{mLGy} \right)} \cdot 100$$

$$G = G(P)_o \cdot 0.7665 \frac{moléculas}{100eV}$$

Los valores de concentración en función del tiempo de irradiación de la 5-OHDA no se ajustaron al modelo cinético propuesto y hubo que utilizar el método gráfico para determinar el valor G_o donde se encontró que es de 0.070 moléculas/100 eV, este valor fue sumado al valor G de la 5Q-OHDA.

En la tabla 10 se muestran las pendientes $G(P)_o$ y el valor G de las quinonas correspondientes a la oxidación de cada producto primarios.

Tabla 10. Pendiente de las curvas de la gráfica 9 y valores G de formación de los productos radiolíticos para la DA.

Producto radiolítico	$G(P)_0$ ($\mu\text{M}/\text{min}$)	G (moléculas/100 eV)	G ($\mu\text{mol}/\text{J}$)
5-OHDA	---	0.070	0.037
5Q-OHDA	0.368	0.282	0.140
6Q-OHDA	1.758	1.348	0.140
Total			0.177

La adición del $\cdot\text{OH}$ ocurrió en dos posiciones principalmente, los productos formados fueron la 5-OHDA y la 6-OHDA, posiblemente se produjo la 2-OHDA en bajas concentraciones, ya que en la figura 23 los picos no identificados son pequeños. Aunque los valores G calculados corresponden a las formas oxidadas de los productos radiolíticos primarios podemos considerar válido asignarlos a las formas reducidas, es decir, a la 5-OHDA y 6-OHDA. La distribución de estos valores en el anillo aromático de la DA se muestra en la figura 24.

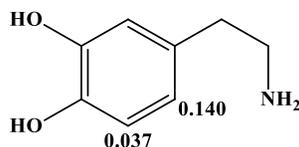


Figura 24. Distribución de los valores G ($\mu\text{mol}/\text{J}$) para los productos radiolíticos de la DA.

Las posiciones 2, 5 y 6 del anillo aromático de la DA son susceptibles a la adición del $\cdot\text{OH}$, los datos experimentales obtenidos mostraron que el producto radiolítico primario mayoritario fue la 6-OHDA, esto quiere decir que la posición 6 es la más altamente favorecida ya que el grupo $-\text{OH}$ de la posición 3 y la etilamina de la posición 1 le donan densidad electrónica.

Se considera que la baja formación de la 5-OHDA es debido a un efecto estérico, dicho efecto sería la consecuencia de tener tres grupos $-\text{OH}$ ubicados sobre carbonos contiguos, bajo el razonamiento anterior, la formación de la 2-OHDA

sería aún más difícil ya que habría cuatro grupos funcionales sobre carbonos contiguos.

4.5 Procesos de Oxidación Avanzada

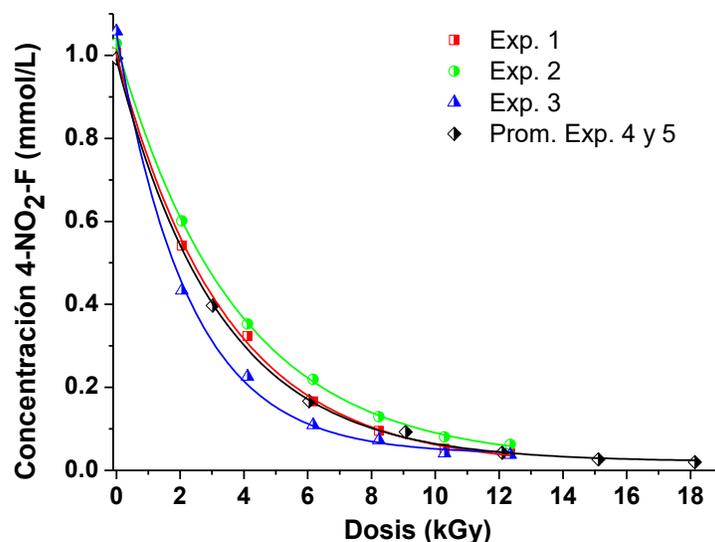
4.5.1 4-Nitrofenol

Soluciones acuosas 1 mmol/L (139 mg/L) de 4-NO₂-F fueron irradiadas en diferentes medios, unos más oxidantes que otros y a razón de dosis indicadas en la tabla 11. Mediante CLAR se monitoreo el cambio de concentración del 4-NO₂-F posterior a la irradiación.

Como se puede observar en la gráfica 10, bajo todas las condiciones estudiadas, la concentración del 4-NO₂-F disminuye conforme aumenta la dosis de irradiación, de manera que con una dosis de 12.4 kGy se logró una descomposición de al menos 94 %.

Tabla 11. Experimentos de descomposición del 4-NO₂-F.

Exp.	Descomposición radiolítica	
	Razón de dosis (Gy/min)	Medio
1	102.9	Aire (O ₂)
2	102.9	Sin aire
3	102.9	K ₃ Fe(CN) ₆ +N ₂ O
4	100.8	Aire (O ₂)
5	100.8	Aire (O ₂)



Gráfica 10. Cambio de concentración del 4-NO₂-F en función de la dosis de irradiación.

En el experimento 1 existe oxígeno molecular que reacciona rápidamente con el electrón acuoso y con el átomo de hidrógeno para transformarse en dos radicales oxidantes que son $\text{HO}_2^{\bullet}/\text{O}_2^{\bullet}$ [73], sin embargo, estos últimos radicales reaccionan con el 4-NO₂-F lentamente por lo que la descomposición del soluto fue de 96 %. El experimento 2 mostró la tasa de descomposición más baja (94 %) ya que cuando se hizo pasar He en la disolución se eliminó el oxígeno presente ya que éste es un oxidante. En el experimento 3 el 4-NO₂-F se descompuso 96 %, esto se debe a que el $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ oxida rápidamente a los radicales del tipo hidroxiclohexadienilo evitando que reaccionen entre sí, mientras que el N_2O atrapa al electrón acuoso y lo convierte a $\cdot\text{OH}$ según la ecuación propuesta en la sección 1.5.4.

Los experimentos 1, 2 y 3 recibieron una dosis máxima de 12.4 kGy, mientras que los experimentos 4 y 5 recibieron 18.1 kGy, sin embargo, en medio aireado entre el experimento 1 y 4-5 la diferencia de descomposición fue de 2 %.

El tiempo de análisis de las muestras irradiadas en CLAR es de aproximadamente 12 minutos, cinco principales señales con tiempos de retención de 5.3, 5.7, 7.4, 7.9 y 11.4 fueron encontrados en todos los cromatogramas variando

únicamente sus proporciones con respecto a la dosis. Como ejemplo, en la figura 25 se muestra la descomposición en 120 minutos (a 12.4 kGy) de los experimentos 1, 2 y 3, donde solo se logró identificar al 4-NO₂-Cat ($t_R=7.9$ min) y al 4-NO₂-F ($t_R=11.4$ min).

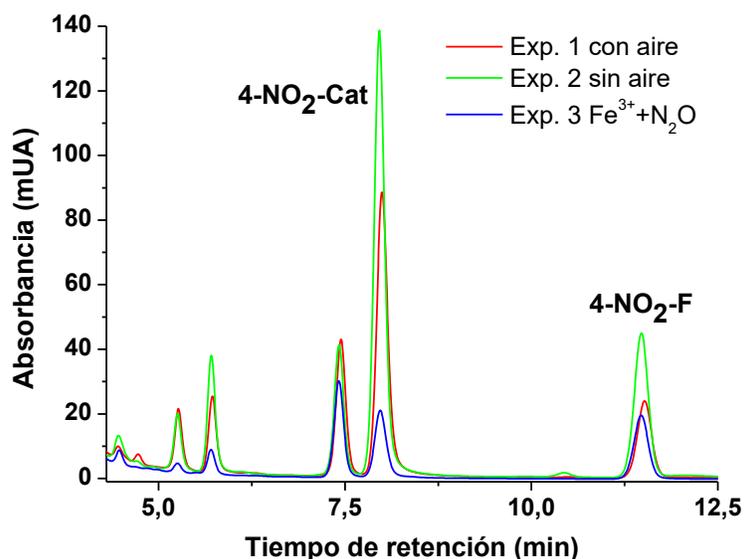
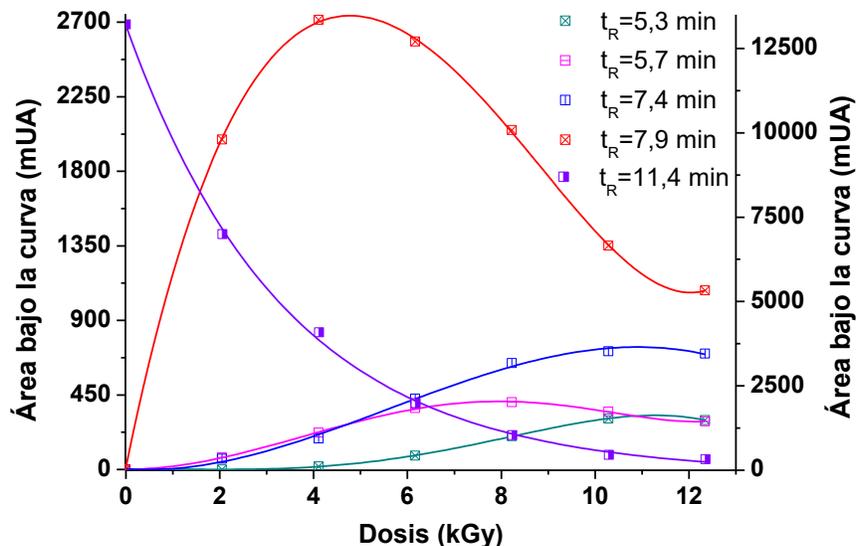


Figura 25. Cromatogramas sobrepuestos de la descomposición de disoluciones acuosas 1 mmol/L de 4-NO₂-F irradiadas a 12.4 kGy bajo diferentes condiciones de oxidación.

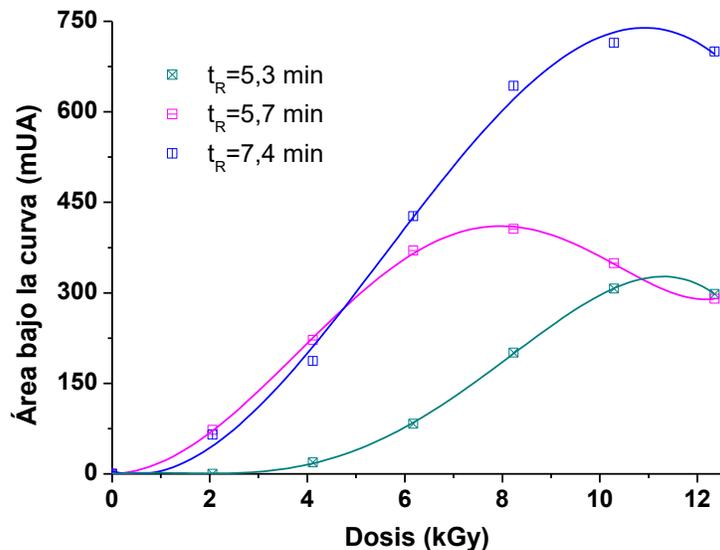
Las señales con tiempo de retención de 5.3, 5.7 y 7.4 minutos no fueron identificadas. Se monitoreo con longitud de onda de 347 nm el cambio de área bajo la curva de las especies desconocidas para cada cromatograma del experimento 1. El comportamiento de las especies presentes en disolución se muestra en la gráfica 11, el eje vertical izquierdo señala el cambio de área de los productos desconocidos y del 4-NO₂-Cat ($t_R=7.9$ min), mientras que el eje vertical derecho señala el cambio de área del 4-NO₂-F ($t_R=11.4$ min).



Gráfica 11. Área bajo la curva en función de la dosis de las principales señales en los cromatogramas del experimento 1, con $\lambda=347$ nm ($t_R=5.3, 5.7, 7.4$ y 7.9 min) y $\lambda=316$ nm ($t_R=11.4$ min).

De acuerdo a la gráfica anterior y en general para todos los experimentos del 4-NO₂-F, este se descompone fácilmente con el incremento de la dosis absorbida; el 4-NO₂-Cat se forma rápidamente y tiene una concentración máxima de 0.31 mmol/L a 4.1 kGy, después de esta dosis el área bajo la curva disminuyó hasta 0.13 mmol/L a 12.4 kGy. Las señales con tiempo de retención de 5.3 y 7.4 minutos se forman lentamente alcanzando un área máxima a 10.3 kGy, mientras que la señal de 5.7 minutos alcanza un máximo en 8.2 kGy. De acuerdo a la gráfica 11 el área bajo la curva del 4-NO₂-Cat comenzó a disminuir a 4.1 kGy, a esta dosis el área de los productos desconocidos tuvo un aumento.

Los tres compuestos desconocidos tienen un comportamiento cuadrático característico de productos radiolíticos secundarios a dosis baja. Mientras que a dosis altas el comportamiento difiere dependiendo del compuesto formado, tal como se muestra en la gráfica 12:



Gráfica 12. Comportamiento común de un producto radiolítico secundario.

Una disolución 1 mmol/L de 4-NO₂-Cat, se sometió a una oxidación radiolítica, en la figura 26 se muestra la comparación entre los cromatogramas del experimento 5 y la disolución de 4-NO₂-Cat irradiadas durante 150 minutos.

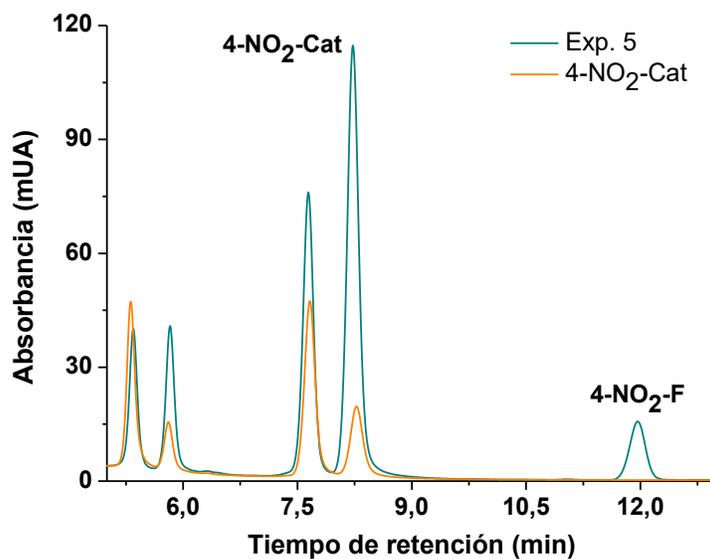


Figura 26. Cromatogramas sobrepuestos de las muestras de 4-NO₂-F y 4-NO₂-Cat 1 mmol/L irradiadas en aire a 15.11 kGy y obtenidas a 347 nm.

Los compuestos con tiempos de retención de 5.3, 5.7 y 7.4 observados en la descomposición del 4-NO₂-F también aparecieron en la descomposición de 4-NO₂-Cat, con este experimento nos aseguramos que dichos compuestos desconocidos provienen de la descomposición de un producto primario.

De forma general, el 4-NO₂-F, 4-NO₂-Cat y las otras señales obtenidas de nuestras irradiadas tienen la siguiente relación en cuanto a su descomposición: K₃Fe(CN)₆+N₂O > aire (O₂) > sin aire. Si se deseara transformar todo el 4-NO₂-F a CO₂ y H₂O mediante el ataque del [•]OH producido en la radiólisis del agua la reacción sería [55]:

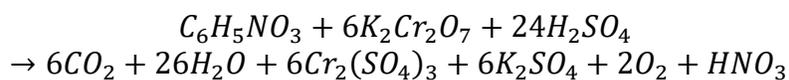


La preparación, digestión y análisis de las muestras para las pruebas de demanda química de oxígeno (COD) se llevaron a cabo de acuerdo al procedimiento mencionado en la sección 3.7. Los volúmenes de muestra agregados a los tubos de digestión se modificaron de acuerdo a la tabla 12 de forma que el volumen total agregado fuese de 2 mL.

Tabla 12. Condiciones, variación de volúmenes de muestra agregados para la digestión y valores COD (mg O₂/L) calculados.

Exp.	Medio	Vol. de muestra	Aditivo	COD (mg O ₂ /L)	
				Inicial	Final
1	Aire (O ₂)	1 mL	1 mL de agua	47.25	60.38
2	Sin aire	1 mL	1 mL de agua	42.77	57.22
3	K ₃ Fe(CN) ₆ +N ₂ O	1 mL	1 mL de agua	24.64	35.41
4	Aire (O ₂)	2 mL	1.8 mg de H ₃ NSO ₃	9.38	42.06
5	Aire (O ₂)	1 mL	1 mL de sol. 10 mmol/L de H ₃ NSO ₃	35.31	44.47

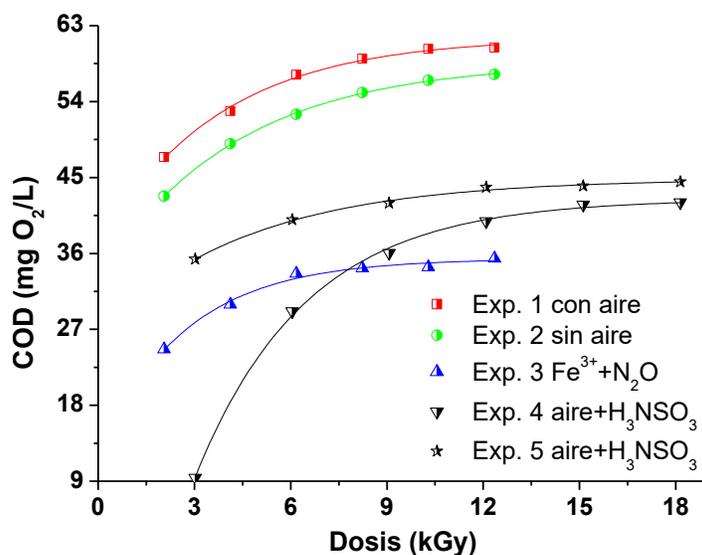
La reacción balanceada de oxidación del 4-NO₂-F mediante K₂Cr₂O₇ suponiendo que el grupo funcional nitro fuese oxidado a nitrato es la siguiente:



Las lecturas de absorbancia obtenidas de cada muestra fueron transformadas a valores de COD (mg O₂/L) mediante la ecuación:

$$COD = \frac{Abs - 0.01435}{-0.01505}$$

Esta ecuación proviene de una de las curvas de calibración estándar que se realizaron con biftalato ácido de potasio. Una vez calculados los valores de COD para las muestras de cada experimento fue posible construir una gráfica de COD como función de la dosis absorbida (Gráfica 13).



Gráfica 13. Variación del COD (mg O₂/L) como función de la dosis absorbida para el 4-NO₂-F.

Todos los experimentos realizados presentaron un comportamiento diferente al esperado, es decir, el valor COD calculado aumentó respecto a la dosis en lugar de disminuir.

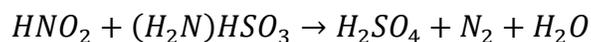
El experimento 1 y 2 quedaron fuera del intervalo de COD de trabajo (40 mg O₂/L) desde el inicio y hasta el final de la prueba (Tabla 12). Como ya se ha mencionado anteriormente, el grupo nitro al desprenderse del anillo aromático queda en el medio como ion nitrito ($E^0=0.01$ V) y es un interferente que requiere de más dicromato para ser oxidado. Cada muestra presenta una mayor descomposición debido a la radiación, es decir, cada muestra contiene más iones nitrito libres y estos interfieren cada vez más en las lecturas COD.

El experimento 3 estuvo dentro del intervalo de trabajo, aunque tampoco presentó el comportamiento deseado, su considerable disminución respecto a los experimentos 1 y 2 se debe a la acción del K₃Fe(CN)₆, el Fe³⁺ ($E^0=0.771$ V) no puede oxidar al ion nitrito, pero si a los demás compuestos orgánicos derivados de la descomposición del 4-NO₂-F, es decir, en cada muestra existe menos materia orgánica que oxidar mediante K₂Cr₂O₇ pero persiste la interferencia del ion nitrito.

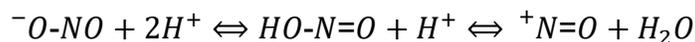
Los experimentos 4 y 5 incluyeron ácido sulfámico adicionando este en una concentración 10 veces mayor que la concentración del nitrito [62], de acuerdo a la gráfica 13 estos experimentos superaron ligeramente el límite de COD de trabajo. La diferencia entre el experimento 4 y 5 se encontró a dosis de 3.0 hasta 12.1 kGy; el valor de COD fue de 35.3 mg O₂/L a 3.0 kGy cuando se agregan 2 mL de muestra (experimento 4) mientras que cuando solo se agregó 1 mL de muestra (experimento 5) el valor COD a esa misma dosis fue de 9.3 mg O₂/L, esto resulto lógico ya que en el experimento 4 no se diluyó la muestra como en el experimento 5, es decir, hubo más cantidad de materia orgánica para oxidar. Sin embargo, estos dos experimentos demuestran la interferencia del ion nitrito, ya que en este caso se esperaba que en el experimento 5 se tuviera la mitad de los resultados para el experimento 4. De 12.1 a 18.1 kGy los cambios de COD son mínimos. La adición del ácido sulfámico al sistema no tuvo el efecto esperado de acuerdo a la literatura [62].

El nitrito es estable en soluciones neutras o alcalinas, pero se descompone en condiciones ácidas cuando las soluciones son calentadas a temperaturas mayores a 150°C. Las propiedades redox del ion nitrito son tales que muchos constituyentes de la matriz actuaran para reducirlo (por ejemplo, ácido ascórbico, ácido sulfámico, urea, ioduro) [74].

Para el caso del ácido sulfámico a un pH aproximado a 1.7 reduce al nitrito a nitrógeno molecular. El ácido sulfámico es un ácido moderadamente fuerte ($pK_a \approx 1.3$) que reacciona con ácido nitroso ($pK_a \approx 3.4$) para generar gas N_2 y ácido sulfúrico [75]:



La reacción implica un ataque nucleofílico por parte de la amina primaria sobre el catión nitrosonio (NO^+), el cual surge de la protonación del ácido nitroso y está presente en concentraciones muy bajas debido a que el equilibrio se desplaza hacia la formación del ácido nitroso:

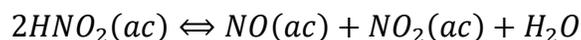


El catión diazonio resultante se disocia en N_2 , ácido sulfúrico y agua. La reducción de nitrito a N_2 mediante ácido sulfámico es una reacción dependiente del pH y la temperatura con cinética de pseudoprimer orden sobre el nitrito y el ácido sulfámico. En términos generales, a temperatura y pH fijos, la aparente expresión de velocidad de reacción para la reducción de ácido nitroso por ácido sulfámico es la siguiente:

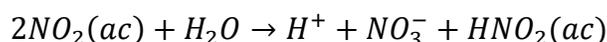
$$v = k[HNO_2][HSO_3NH_2]$$

El ion sulfamato ($NH_2SO_3^-$) es la especie reactiva con menor acidez, mientras que el ácido sulfámico es menos reactivo.

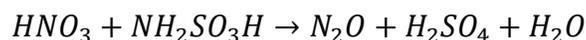
La reducción de ácido nitroso por sulfamato es relativamente rápida a alta acidez, sin embargo, cuando el pH es mayor que 3 la velocidad de reacción es comparable con la velocidad de descomposición del ácido nitroso en óxidos de nitrógeno:



El NO_2 producido durante la descomposición puede sufrir fácilmente hidrolisis irreversible para formar ácido nítrico y nitroso:



El pH de la reacción debió ser mantenido cerca del $\text{p}k_a$ del ácido sulfámico, esto maximiza la velocidad de reducción. Cuando las reacciones se llevan a cabo a un pH mucho menor que el $\text{p}k_a$ del ácido, entonces no hay aumento en la velocidad de reducción, además incrementa la probabilidad de que el ácido sulfámico reaccione con ácido nítrico ($\text{p}k_a \approx -1.4$) para formar N_2O , el cual también es un interferente:

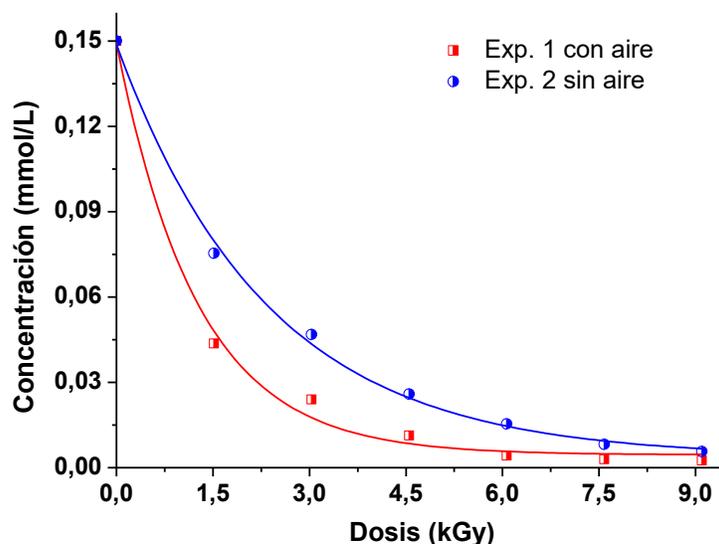


El pH de la solución contenida en los viales de digestión es cercano a cero, a este pH predomina el ácido sulfámico que es menos reactivo que el anión sulfamato, esta es la razón que explica el comportamiento de la prueba COD sobre 4- NO_2 -F.

4.5.2 Dopamina

Soluciones acuosas 0.15 mmol/L (28 mg/L) de DA fueron irradiadas desde 1.5 hasta 9.1 kGy, en presencia y ausencia de aire. Para estos experimentos se decidió omitir el uso de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ con N_2O , el Fe^{3+} es un poderoso agente oxidante que interfiere en la determinación de COD.

Mediante CLAR se monitoreo el cambio de concentración de la DA posterior a la irradiación. Como se puede observar en la gráfica 14, bajo las condiciones estudiadas, la concentración de la DA disminuye conforme aumenta la dosis de irradiación. Cuando la dosis de irradiación fue de 9.1 kGy la descomposición de la DA en medio aireado fue 98 %, mientras que sin aire la descomposición fue 96 %.



Gráfica 14. Cambio de concentración de la DA en función de la dosis de irradiación.

La presencia de oxígeno en el experimento 1 contribuye a una más rápida oxidación de la DA, como ya se ha mencionado anteriormente, el oxígeno molecular que reacciona rápidamente con el electrón acuoso y con el átomo de hidrógeno para transformarse en dos radicales oxidantes que son $\text{HO}_2^*/\text{O}_2^*$, estos radicales también oxidan a la DA pero más lentamente [73]. El experimento 2 mostró una descomposición más lenta ya que cuando se hizo pasar He en la disolución se eliminó el oxígeno presente.

Los experimentos 1 y 2 fueron irradiados un tiempo máximo de 90 minutos, en ese tiempo recibieron una dosis de 9.1 kGy, la diferencia de descomposición entre medios de reacción fue de 2 %, la concentración de DA remanente en medio aireado fue $2.51 \mu\text{mol/L}$ y para el medio sin aire fue de $5.66 \mu\text{mol/L}$.

El tiempo de análisis mediante CLAR de las muestras irradiadas fue de 25.5 minutos, a pesar de ser un tiempo largo de análisis resulto adecuado ya que la dopamina es un compuesto difícil de separar y con escasa información en la literatura. Entre 0 y 18 minutos no se observa ninguna señal significativa, por este motivo en el cromatograma de la figura 27 va de 17.5 a 25.5 minutos.

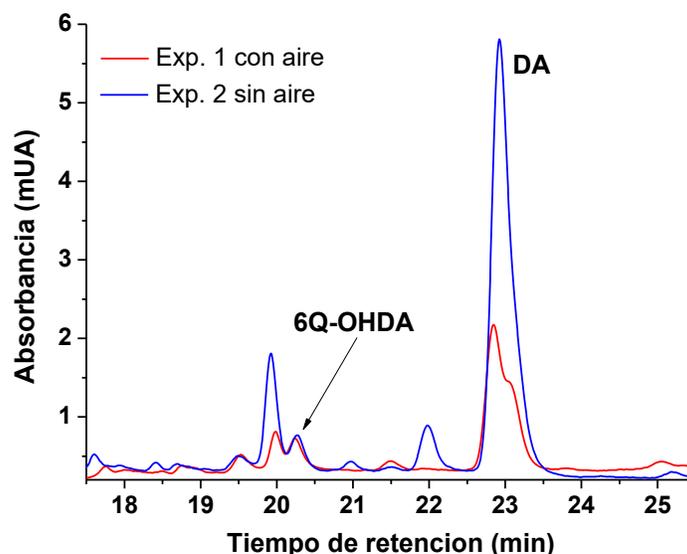
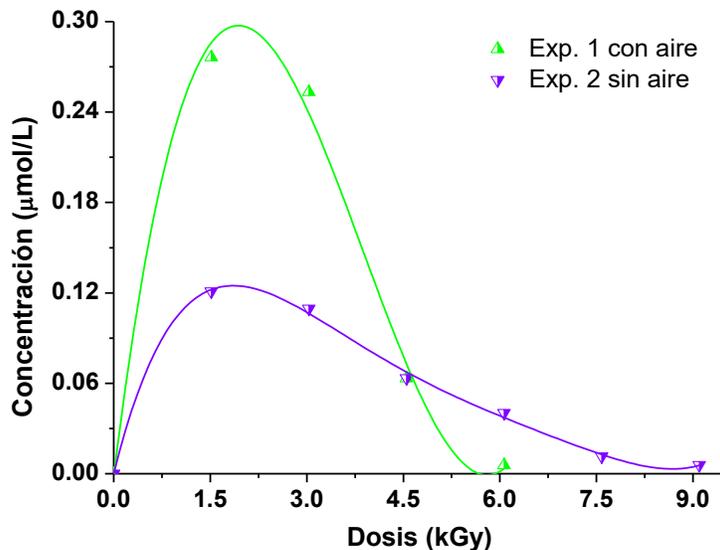


Figura 27. Cromatogramas superpuestos de la descomposición de soluciones acuosas 0.15 mmol/L de DA irradiadas a 4.6 kGy.

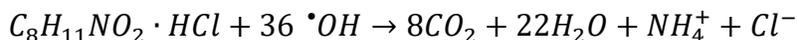
En el intervalo de 17.5 a 25.5 minutos del cromatograma anterior aparecieron varias señales, la señal con $t_R=23.0$ minutos corresponde a la DA, de todas las demás señales únicamente se logró identificar a la 6Q-OHDA que tuvo un $t_R=20.3$ minutos. Las especies 5-OHDA, 5Q-OHDA y 6-OHDA no fueron identificadas, sin embargo, es posible que se produjeran en bajas concentraciones ($< 1 \mu\text{mol/L}$) y que fueran degradadas rápidamente.

El cambio de concentración de 6Q-OHDA, con y sin aire, como función de la dosis absorbida se muestra en la gráfica 15. En presencia de aire la formación y descomposición de la 6Q-OHDA es más rápida que sin aire. Después de la dosis 6.1 kGy en medio aireado la concentración de 6Q-OHDA desaparece mientras que en ausencia de aire la señal permanece hasta los 9.1 kGy.



Gráfica 15. Concentración de la 6Q-OHDA, $t_R=20.3$ min, en función de la dosis absorbida y observada a 266 nm.

De forma general la DA tiene la siguiente relación en cuanto a su descomposición: Aire (O_2) > sin aire. Considerando que la DA utilizada se encuentra como clorhidrato y que durante la descomposición radiolítica se formó cloruro de amonio, si deseáramos transformar toda la DA a CO_2 y H_2O mediante el ataque del $\cdot OH$ la reacción sería:



La preparación, digestión y análisis de las muestras para las pruebas de demanda química de oxígeno se llevaron a cabo de acuerdo al procedimiento mencionado en la sección 3.7. El volumen de muestra agregado a los tubos de digestión y los valores de COD al inicio y al final de cada experimento se muestran en la tabla 13, el H_3NSO_3 se agrega en exceso (1 mg).

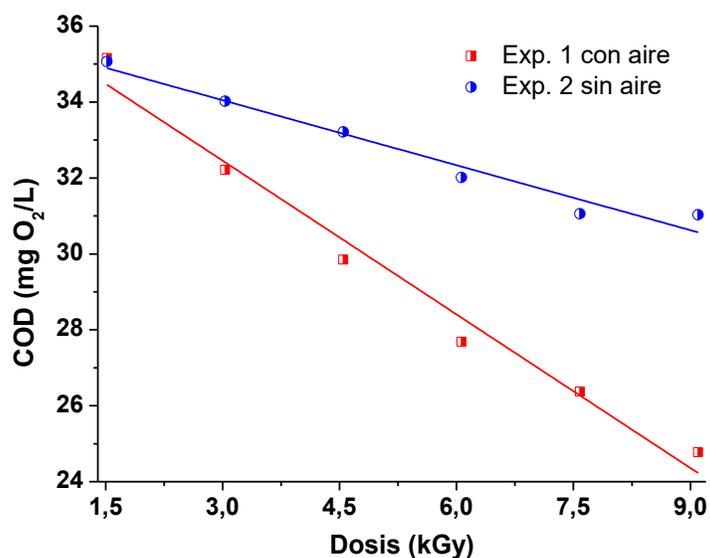
Tabla 13. Condiciones, variación de volúmenes de muestra agregados para la digestión y valores COD (mg O₂/L) calculados.

Exp.	Medio	Vol. de muestra	Aditivo	COD (mg O ₂ /L)	
				Inicial	Final
1	Aire (O ₂)	2 mL	0.7 mg de H ₃ NSO ₃	35.16	24.77
2	Sin aire	2 mL	0.7 mg de H ₃ NSO ₃	35.06	31.03

Las lecturas de absorbancia obtenidas de cada muestra fueron transformadas a valores de COD (mg O₂/L) mediante la ecuación:

$$COD = \frac{Abs - 0.15024}{-0.01448}$$

Esta ecuación proviene de una de las curvas de calibración estándar que se realizaron con biftalato ácido de potasio. Una vez calculados los valores de COD para las muestras de cada experimento fue posible construir una gráfica de COD como función de la dosis absorbida (Gráfica 16).

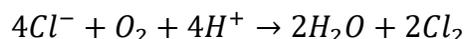


Gráfica 16. Variación del COD (mg O₂/L) como función de la dosis absorbida para la DA.

Los experimentos de oxidación avanzada sobre disoluciones de DA previamente irradiadas a altas dosis, en presencia y ausencia de aire, tuvieron el comportamiento esperado.

El grupo -NH₂ de la DA tuvo concentración en disoluciones sin irradiar de 2.4 mg/L, a esta concentración y a diferencia de nitrito, el -NH₂ no representa ninguna interferencia, sin embargo, se decidió incluir ácido sulfámico en los experimentos para asegurar la reducción del grupo amino a amoníaco o N₂.

El cloruro es la interferencia más común, la demanda teórica de oxígeno del cloruro se expresa mediante la siguiente reacción [61]:



Las soluciones de cloruro puro se oxidan cuantitativamente mediante reactivos COD que no contienen un catalizador de plata o un agente enmascarante. Los iones de plata enmascaran parcialmente los iones de cloruro a través de la formación de cloruro de plata insoluble. Esto da lugar a una oxidación errática del cloruro y disminuye la capacidad de la plata para funcionar como un catalizador. Cuando la materia orgánica y el cloruro están presentes en una muestra, la oxidación del cloruro también puede ser errática. Esta es la razón por la que la técnica para determinar la concentración de cloruro por separado y ajustar el resultado de COD no siempre proporciona resultados precisos.

Cuando el cloruro está presente con altas concentraciones de amoníaco, aminas orgánicas o materia nitrogenada, la interferencia es severa. Esto se debe a una serie de cambios cíclicos de cloro a cloruro a través de la formación de intermediarios de cloramina (H₂NCl). El amoníaco, las aminas orgánicas o la materia nitrogenada no interfieren cuando el cloruro está ausente. Las aminas orgánicas y la materia nitrogenada son una fuente de nitrógeno amoniacal después de la oxidación por el reactivo COD [61].

En los experimentos 1 y 2 tuvimos una concentración inicial de iones cloruro 0.15 mmol/L (5.25 mg/L) provenientes del clorhidrato de dopamina y una concentración aún menor cuando se mezcla con el reactivo COD, 5.25 mg/L fue mucho menor que 1.96 g/L y que es la máxima permitida para que las pruebas COD sean confiables, es decir, se tuvo la certeza de que los iones cloruro no interfirieron en los experimentos aunado a que no se notó la formación de cloruro de plata.

Como puede observarse en la gráfica 16, la demanda química de oxígeno disminuye mientras la dosis de irradiación aumenta. Esta tendencia fue la esperada, es decir, a mayores dosis la descomposición de la DA y otros compuestos formados en la radiólisis es mayor, esto hace que la cantidad de $K_2Cr_2O_7$ necesario para llevar la reacción hasta CO_2 y H_2O sea menor ya que la cantidad de materia orgánica es menor.

En presencia y ausencia de aire, con una dosis de 1.5 kGy, el valor de COD es de 35.16 y 35.06 mg O_2/L , sin embargo, la demanda química de oxígeno en medio aireado disminuye más rápido que en ausencia de aire. Con dosis de 3.0 a 9.1 kGy la diferencia de COD se hizo cada vez más notable, en medio aireado se forman dos radicales oxidantes que son HO_2^* y O_2^* , estos radicales también oxidan a la DA y sus productos pero más lentamente [73]. La degradación en un medio libre de oxígeno generó menos descomposición radiolítica y un mayor consumo de $K_2Cr_2O_7$ para la mineralización.

Las pendientes obtenidas de ajustar los datos de COD en función de la dosis absorbida a un modelo lineal proporcionaron un indicador de la variación de concentración oxígeno por kGy, en presencia de aire este indicador tiene un valor de 1.35 mg O_2L^{-1}/kGy , mientras que en un medio libre de aire el valor es de 0.57 mg O_2L^{-1}/kGy .

CONCLUSIONES

De la Química Analítica:

- Las condiciones cromatográficas desarrolladas para la radiólisis permitieron la adecuada separación de los productos radiolíticos primarios del 4-NO₂-F y la DA. También se desarrollaron condiciones cromatográficas adecuadas para la determinación de la demanda química de oxígeno.
- Los productos radiolíticos primarios del 4-NO₂-F fueron identificados mediante sus tiempos de retención y espectros en la región UV usando el detector de arreglo de diodos del equipo CLAR. Los productos radiolíticos primarios de la DA fueron identificados con excepción de la 2-OHDA.
- Las curvas de calibración de los productos radiolíticos primarios esperados, realizadas con compuestos auténticos, poseen un coeficiente de correlación cuadrático (R^2) mayor a 0.99, lo cual permitió la correcta cuantificación de los productos radiolíticos. Las curvas de calibración elaboradas con biftalato ácido de potasio poseen un R^2 mayor a 0.99, permitiendo calcular de forma confiable los valores de demanda química de oxígeno en el proceso de oxidación avanzada de disoluciones irradiadas a altas dosis de 4-NO₂-F y DA.

De la Química de Radiaciones:

- La dosimetría con el dosímetro químico de Fricke permitió calcular la razón de dosis que se usó en los experimentos de identificación y cuantificación de los productos radiolíticos primarios. El dosímetro químico de Fe²⁺-Cu²⁺ fue

usado para calcular la razón de dosis utilizada en los experimentos de procesos de oxidación avanzada por irradiación.

- En la radiólisis, el modelo cinético usado describió adecuadamente la formación de los tres productos radiolíticos primarios del 4-NO₂-F y dos productos radiolíticos primarios de la DA.
- El rendimiento radiolítico calculado en presencia de K₃Fe(CN)₆ y N₂O, de los tres productos radiolíticos primarios del 4-NO₂-F fueron: G(4-NO₂-Cat)=0.416 μmol/J, G(HQ)=0.071 μmol/J y G(4-NO₂-Res)=0.002 μmol/J. En el caso de los dos productos radiolíticos primarios (en su forma reducida) de la DA fueron: G(6-OHDA)=0.140 μmol/J y G(5-OHDA)=0.037 μmol/J.
- A dosis altas (kGy), la descomposición radiolítica de disoluciones acuosas 1.0 mmol/L de 4-NO₂-F bajo las condiciones estudiadas tuvo la siguiente relación: K₃Fe(CN)₆+N₂O > aire (O₂) > sin aire. Mientras que la descomposición radiolítica de DA 0.15 mmol/L es mayor en presencia de aire que en la ausencia de este.

De los Procesos de Oxidación Avanzada mediante la técnica Demanda Química de Oxígeno:

- La Demanda Química de Oxígeno de muestras previamente irradiadas a distintas dosis de 4-NO₂-F 1.0 mmol/L y bajo diferentes medios de reacción no tuvieron el comportamiento esperado. La posible razón del comportamiento errático es la interferencia causada por el anión nitrito a pesar de que se agregó ácido sulfámico para eliminar la interferencia.
- La Demanda Química de Oxígeno de muestras previamente irradiadas a distintas dosis de DA 0.15 mmol/L, en presencia y ausencia de aire, tuvo el comportamiento deseado, es decir, el consumo de oxígeno es menor cuando

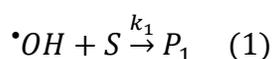
la muestra fue irradiada a mayor dosis absorbida. Como era de esperarse, en ausencia de aire los valores de COD disminuyen lentamente en comparación con las muestras que contenían aire. En presencia de aire el consumo de oxígeno por litro de solución disminuye 1.35 por cada kGy y en ausencia de aire el consumo de oxígeno disminuye con mayor lentitud, 0.57 mg O₂L⁻¹/kGy.

Perspectiva

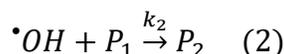
El presente trabajo se enfocó principalmente en la radiólisis de 4-nitrofenol y dopamina, a dosis bajas, para identificar y cuantificar los productos radiolíticos ya que estos compuestos son contaminantes de aguas residuales, por lo que se realizó también su descomposición a dosis altas. Estudios futuros podrían enfocarse en los procesos de oxidación avanzados, por lo que se requiere determinar la descomposición de productos radiolíticos a altas dosis, es decir, llevarlos hasta su total destrucción produciendo CO₂ y H₂O y así tener una aplicación en la descontaminación de aguas residuales.

ANEXO I. Modelo cinético para el cálculo de valores G

El estudio de la radiólisis de disoluciones acuosas de compuestos aromáticos, como la del ácido salicílico, han permitido proponer un modelo cinético para calcular el rendimiento radiolítico (valores G) de los productos formados. El modelo propuesto por Albarrán y Schuler [72] asumen que el $\cdot\text{OH}$ reacciona con un sustrato S formando productos P_1 :



Los productos P_1 pueden ser consumidos en reacciones secundarias para formar productos P_2 :



Si se desprecian reacciones terciarias, la dependencia de $[P_1]$ con la dosis D estará dada por la siguiente relación:

$$[P_1]_D = G(P_1)_0 \cdot F \cdot D$$

donde $G(P_1)_0$ es el rendimiento inicial de P_1 y F es un factor que corrige la competencia entre las reacciones (1) y (2). Suponiendo que k_2 es similar para todos los productos y despreciando las reacciones terciarias, F está dada por la siguiente ecuación:

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

donde $[S]$ es la concentración del sustrato y $[P_1]_D$ es la concentración de productos que se han formado a una dosis D . Durante las etapas iniciales de la radiólisis hay

poca pérdida de sustrato, así que la formación de productos será aproximadamente proporcional a la dosis:

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

Entonces la ecuación (3) se puede aproximar como:

$$F = \frac{1 - Q \cdot D}{1 + Q \cdot D} \quad (4)$$

donde

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

El parámetro Q provee una medida de la curvatura de las gráficas de rendimiento en función de la dosis, de acuerdo a la ecuación (5), Q debe ser inversamente proporcional a la concentración del sustrato. Suponiendo lo anterior la concentración total de los productos a una dosis D debe estar dada por:

$$[P_1]_D = G(P_1)_0 \int_0^D \frac{1 - Q \cdot D}{1 + Q \cdot D} dD = G(P_1)_0 \left[2 \cdot \frac{\ln(1 + Q \cdot D)}{Q} - D \right] \quad (6)$$

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

$$[P_1]_D \approx G(P_1)_0 \cdot \frac{\ln(1 + Q \cdot D)}{Q} \quad (7)$$

y a dosis muy bajas la ecuación (7) puede reducirse aún más:

$$[P_1]_D \approx G(P_1)_0 \cdot D \quad (8)$$

Si todos los productos reaccionan con el $\cdot\text{OH}$ a velocidades similares, el parámetro Q debe ser similar para todos los productos, indicando que hay una pequeña diferencia entre las reacciones secundarias. La formación de productos específicos es representada como:

$$f_i[P_1]_D = f_i G(P_1)_0 \left[2 \cdot \frac{\ln(1 + Q \cdot D)}{Q} - D \right] \quad (9)$$

donde f_i es la fracción del $\cdot\text{OH}$ que da origen a un producto particular. Se ha encontrado, por ejemplo, que para estudios con disoluciones acuosas 5 mmol/L de ácido salicílico, donde las reacciones secundarias pueden ser despreciadas, la dependencia con la dosis se ajusta a la ecuación (9). Estos estudios muestran una pequeña curvatura por lo que las pendientes pueden ser calculadas con un valor común de Q . También se encontró que la razón de Q para ácido salicílico entre 1 y 5 mmol/L es aproximadamente 4 como se esperaba en la ecuación (5).

BIBLIOGRAFÍA

1. Roper, W. L. *Toxicological profile for nitrophenols: 2-nitrophenol and 4-nitrophenol*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry U. S. Public Health Service. **1992**.
2. Karim, K., Gupta, S. K. *Continuous biotransformation and removal of nitrophenols under denitrifying conditions*. Water Research. **2003**, 37, 2953-2959.
3. Patnaik, P., Khoury, J. N. *Reaction of phenol with nitrite ion: pathways of formation of nitrophenols in environmental waters*. Water Research. **2004**, 38 (1), 206-210.
4. Laha, S., Petrova, K. P. *Biodegradation of 4-nitrophenol by indigenous microbial populations in Everglades soils*. Biodegradation. **1998**, 8 (5), 349-356.
5. Liu, H., Gaza-Bulseco, G., Faldu, D., Chumsae, C., Sun, J. *Heterogeneity of monoclonal antibodies*. J. Pharm. Sci. **2008**, 27 (7), 2426-2447.
6. Jiménez, B. E. *La contaminación ambiental en México*. LIMUSA. **2001**, 102-104.
7. Bahena, R., Flores, G., Arias, J. A. *Dopamina: síntesis, liberación y receptores en el Sistema Nervioso Central*. RevBiomed. **2000**, 11 (1), 39-60.
8. Meana, J. J., García, J. A. *Transmisión catecolaminérgica. Fármacos agonistas catecolaminérgicos*. En: Flores J. Farmacología Humana. 5ta ed. Editorial Elsevier. **2008**, 235-260.
9. Stokes, A. H., Hastings, T. G., Vrana, K. E. *Cytotoxic and genotoxic potential of dopamine*. Mini-Review J. Neurosci. Res. **1999**, 55, 659-665.
10. Hornykiewicz, O. *Dopamine (3-hidroxytyramine) and brain function*. Pharmacol Rev. **1996**, 18, 925-964.
11. Flórez, J. *Farmacología humana*. 3ra ed. MASSON S. A., Barcelona, **1997**.

12. Boovis, Alan, *et. al. Therapeutic drugs*. Vol. 1, Ed. Churchill. Livingstone, USA. **1991**, 205-208.
13. Tsoulfanidis, N., Landsberger, S. *Measurement and detection of radiation*. 3ra Ed., CRC Press, Boca Raton, **2011**.
14. Adloff, J. P., Guillaumont, R. *Fundamentals of radiochemistry*. CRC Press, Boca Raton, **2000**.
15. Navarrete, M., Cabrera, L. *Introducción al estudio de los radioisótopos*. 2da Ed., UNAM. Ciudad de México, **1993**.
16. Ehman, W. D., Vance, D. E. *Radiochemistry and nuclear methods of analysis*. John Wiley & Sons, Inc, Nueva York, **1995**.
17. Ivanov, V. S. *Radiation chemistry of polymers*. 1ra Ed. Rusia, **1992**.
18. Farhataziz & Rodgers, M. A. J. *Radiation chemistry. Principles and applications*. VCH Publishers, New York, **1987**.
19. Spinks, J., Woods, R. *An introduction to radiation chemistry*. A Wiley Interscience Publication, New York: **1990**.
20. Draganic, I., Draganic, Z. D. *The radiation chemistry of water*. Academic Press, New York, **1971**.
21. Cooper, R. *The history and development of radiation chemistry*. Aust. J. Chem. **2011**, 64, 864-868.
22. Pálfi, T., Wojnárovits, L., Takács, E. *Calculated and measured transient product yields in pulse radiolysis of aqueous solutions: Concentration dependence*. Rad. Phys. Chem. **2010**, 79, 1154-1158.
23. Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P. *Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals in Aqueous Solution*. J. Phys. Chem. Ref. Data. **1988**, 17 (2), 512-886.
24. Burton, M. & Magee, J. *Advances in radiation chemistry*. Vol. I. John Wiley & Sons. Inc., New York, **1971**.

25. Perkins, M. J. *Radical Chemistry: The Fundamentals*. Oxford University Press Inc., New York, **2000**.
26. Allen, A. *The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solution*. Ed. Van Nostrand, Michigan, **1961**.
27. Jonah, C., Rao, M. *Radiation Chemistry-Present status and future trends*. Elsevier, New York, **2001**.
28. Albarrán, G., Schuler, R. H. *Concerted effects of substituents in the reaction of OH radical with aromatics: the cresols*. J. Phys. Chem. A. **2005**, 109, 9363-9370.
29. Morrison, R., Boyd, R. *Organic chemistry*. 6th edit. Prentice Hall, New Jersey, **1993**.
30. Albarrán, G., Schuler, R. H. *The rate constant for reaction of OH radicals with benzene and toluene*. Rad. Phys. Chem. **2002**, 64 (3), 189-195.
31. Eberhardt, M. K., Martínez, M. I. *Radiation-induced homolytic aromatic substitution. V. Effect of metal ion on the hydroxylation of toluene*. J. Phys. Chem. **1975**, 79, 1917-1920.
32. Klein, E., Schuler, R. H. *Oxidation of benzene by radiolytically produced OH radicals*. Rad. Phys. Chem. **1999**, 54, 475-479.
33. Matheson, M., Dorfman, L. *Pulse radiolysis*. MIT Press, Boston, **1969**.
34. Albarrán, G., Schuler, R. H. *Hydroxyl radical as a probe of the charge distribution in aromatics: Phenol*. J. Phys. Chem. A. **2007**, 111, 2507-2510.
35. Albarrán, G., Schuler, R. H. *Micellar electrophoretic capillary chromatographic analysis of the products in the radiolytic oxidation of toluene and phenol*. Rad. Phys. Chem. **2002**, 63, 661-663.
36. Eberhardt, M. K. *The effects of metal ions on the hydroxylation of fluorobenzene and toluene by peroxydisulfate*. J. Org. Chem. **1977**, 42 (5), 832-835.

37. Eberhardt, M. K., Yoshida, M. *Radiation-induced homolytic aromatic substitution. I. Hydroxylation of nitrobenzene, chlorobenzene, and toluene.* J. Phys. Chem. **1973**, 77, 589-597.
38. Eberhardt, M. K. *Radiation-induced homolytic aromatic substitution. IV. Effect of metal ions on the hydroxylation of nitrobenzene.* J. Phys. Chem. **1975**, 79, 1913-1916.
39. Bathia, K. *Hydroxyl radical induced oxidation of nitrobenzene.* J. Phys. Chem. **1975**, 79, 1032-1038.
40. Yu, S., Hu, J., Wang, J. *Gamma radiation-induced degradation of p-nitrophenol in the presence of hydrogenperoxide (H₂O₂) in aqueous solution.* J. Hazard. Mater. **2010**, 177, 1061-1067.
41. Yu, S., Hu, J., Wang, J. *Radiation-induced catalytic degradation of p-nitrophenol (PNP) in the presence of TiO₂ nanoparticles.* Rad. Phys. Chem. **2010**, 79, 1039-1046.
42. Jayashree, B., Jhimli, P. *Radiolytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous solutions: Pulse and steady state radiolysis study.* Rad. Phys. Chem. **2013**, 85, 161–166.
43. Richter, H. W., Waddell, W. H. *Mechanism of the oxidation of dopamine by the hydroxyl radical in aqueous solution.* J. Am. Chem. Soc. **1983**, 105, 5434-5440.
44. Slivka, A., Cohen, G. *Hydroxyl radical attack on dopamine.* J. Biol. Chem. **1985**, 260 (29), 15466-15472.
45. Attix, F. H. *Introduction to radiological physics and radiation dosimetry.* John Wiley & Sons, Inc, New York, **1986**.
46. Donnell, O. & Sangster, J. H. *Principles of radiation chemistry.* Edwar Arnold, United Kingdom, **1970**.
47. Fricke, H. and Hart, E. J. *Chemical dosimetry. In radiation dosimetry.* Vol. 2, Academic Press, New York, **1966**.

48. Palm, A., Mattsson, O. *Influence of sulphuric acid contaminants on Fricke dosimetry*. Phys. Med. Biol. **2000**, 45, 111-114.
49. Woods, R. J., Pikaev, A. K. *Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing*. New York: A Wiley Interscience Publication, **1994**.
50. Grafton, M. *Principles in radioisotope methodology*. Burgess Publishing Company, Minneapolis, **1967**, 442-447
51. McLaughlin, W., Boyd, A. *Dosimetry for radiation processing*. Taylor & Francis, London, **1989**, 144-146.
52. Burgess, C. *Valid analytical methods and procedures*. Royal Society Chemistry. Cambridge, **2000**, 37-39.
53. Rousessac, F., Rousessac, A. *Métodos y técnicas instrumentales modernas*. McGraw Hill, Madrid España, **2003**, 5-17.
54. Snyder, L., Kirkland, J., Dolan, J. *Modern Liquid Chromatography*. Third Edition. John Wiley & Sons, Inc, New Jersey, **2010**.
55. Oturan, M. A., Peirotten, J., Chartrin, P. and Acher, A. J. *Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by Electro-Fenton method*. Environ. Sci. Technol. **2000**, 34, 3474-3479.
56. Zhou, M. & Lei, L. *An improved UV/Fe³⁺ process by combination with electrocatalysis for p-nitrophenol degradation*. Chemosphere. **2006**, 63, 1032-1040.
57. Napolitano, A., Crescenzi, O., Pezzella, A., Prota, G. *Generation of the neurotoxin 6-hydroxydopamina by peroxidase/H₂O₂ oxidation of dopamine*. J. Med. Chem. **1995**, 38, 917-922.
58. Glaze, W. H. *Drinking-water treatment with ozone*. Environ. Sci. Technol. **1987**, 21, 224-230.
59. García-Gómez, G., Gortáres-Moroyoqui, P., Drogui, P. *Tratamientos biológicos y de oxidación avanzada combinados para una solución a la biotecnología ambiental*. CONCYTEG. **2011**, 6 (71), 585-605.

60. Gogate, P., Pandit, A. *A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods*. *Env. Res.* **2004**, 8 (3-4), 553-593.
61. Boyles, W. *The science of chemical oxygen demand*. Technical Information Series, Booklet No. 9. Hach Company, U. S. A. **1997**.
62. Pisarevsky, A. M., Polozova, I. P., Hockridge, P. M. *Environmental problems of chemistry and technology: chemical oxygen demand*. *Russ. J. Org. Chem.* **2005**, 78 (1), 101-107.
63. Barceló, D. *Emerging pollutants in water analysis*. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. **2003**, 22 (10), 14-16.
64. Nagakawa, M.; Crosby, J. *Photodecomposition of nitrofen*. *J. Agric. Food Chem.* **1974**, 22, 849.
65. U. S. Environmental Protection Agency, 4-nitrophenol. Health and Environmental Effects Profile No. 135, Washington DC, **1980**.
66. Rippen, G., Zietz, E., Franck, R. *Do airborne nitrophenols contribute to forest decline?* *Environ. Technol. Lett.* **1986**, 8, 475-482.
67. Rodgers, J. D., Bunce N. J. *Treatment methods of the remediation of nitroaromatic explosives*. *Water Research*. **2001**, 35 (9), 2101-2111.
68. Weihuaa, S., Zhenga, Z., Ramia, A. S. *Degradation and detoxification of aqueous nitrophenol solutions by electron beam irradiation*. *Rad. Phys. Chem.* **2002**, 65, 559–563.
69. Biswal, J., Jhimli, P., Naik, D. B., Sarkar, S. K., Sabharwal, S. *Radiolytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous solutions: Pulse and steady state radiolysis study*. *Rad. Phys. Chem.* **2013**, 85, 161-166.
70. Klassen, N. V., Shortt, N. V. Seuntjens, K. R., Ross, J. *Fricke dosimetry: the difference between $G(\text{Fe}^{3+})$ for ^{60}Co γ ray and high-energy x-ray*. *Phys. Med. Biol.* **1999**, 44, 1609-1624.
71. Shani, G. *Radiation dosimetry instrumentation and methods*. CRC Press, Boca Raton, **1991**.

72. Albarrán, G., Schuler, R. H. *Concerted effects in the reaction of OH radicals with aromatics: radiolytic oxidation of salicylic acid*. Rad. Phys. Chem. **2003**, 67, 279-285.
73. Jovanovic, S. V., Hara, Y., Steenken, S., Simic, MG. *Antioxidant potential of gallocatechins. A pulse radiolysis and laser photolysis study*. J. Am. Chem. Soc. **1995**, 117, 9881-9888.
74. Moorcroft, M. J., Davis, J., Compton, R. G. *Detection and determination of nitrate and nitrite: a review*. Talanta. **2001**, 54, 785–803.
75. Granger, J., Sigman, D. M. *Removal of nitrite with sulfamic acid for nitrate N and O isotope analysis with the denitrifier method*. Rapid Commun. Mass Spectrum. **2009**, 23, 3753–3762.