

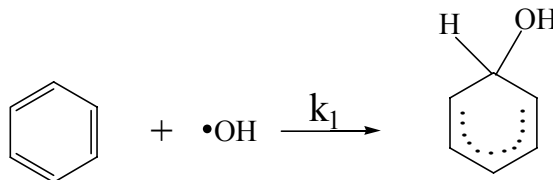
# ESTUDIOS DE QUÍMICA DE RADIACIONES DEL $\cdot\text{OH}$ EN LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS POR ELECTROFORESIS CAPILAR.

G. Albarrán.

Instituto de Ciencias Nucleares - UNAM, Circuito Exterior, C. U., 04510 México, D. F.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos aromáticos tales como el benceno y los alquil sustituyentes del benceno: el tolueno, los xilenos, los cresoles y los trimetil bencenos, son importantes constituyentes de las gasolinas (1) y de otras mezclas del petróleo, estos compuestos se absorben por la piel y son venenos protoplasmáticos, además de ser fuertes contaminantes del ambiente. El benceno y sus alquil derivados, al ser radiolizados en ambientes donde existe agua, los radicales OH atacan esencialmente al anillo aromático, tanto en la atmósfera como en medios acuosos (2-5), de tal forma que el radical OH inicia reacciones de oxidación con el benceno, tolueno y xilenos llevando a la formación del radical hidroxiciclohexadienilo y produciendo posteriormente al fenol (6), cresoles (5, 7, 8) y dimetil fenoles (8) respectivamente. De manera similar se comporta con el ácido salicílico dando como producto final varios ácidos di-hidroxi benzoicos.



Es conveniente estudiar la radiólisis de estos compuestos considerando las 3 etapas que llevan consigo cualquier estudio de radiólisis desde el punto de vista de la Química de Radiaciones (9).

En la primera etapa llamada física, la cual se realiza en un periodo menor a  $10^{-13}$  segundos, durante el cual la energía de la radiación incidente es disipada en el sistema y se producen especies moleculares excitadas.

En la segunda etapa llamada fisico-química, la cual se lleva a cabo en un tiempo entre  $10^{-12}$  a  $10^{-8}$ , aquí se estudian las especies intermediarias como los radicales libres mediante métodos usados en química de radiaciones, tales como, la resonancia paramagnética electrónica, con la cual se puede obtener información sobre la estructura electrónica de los radicales presentes y su concentración durante la radiólisis (10, 11), la espectroscopia óptica de tiempo de resolución con la cual se estudian las reacciones subsecuentes al pulso de radiación en intervalos de tiempo hasta de un nanosegundo, con esta técnica se pueden obtener datos para la determinación de las constantes de velocidad de las reacciones entre radicales libres y un soluto (12-14). El Prof. Schuler da una recopilación de los trabajos realizados por él y sus colegas del Radiation Laboratory usando estas técnicas (15, 16). Además de éstas, también existen métodos teóricos para calcular la estructura electrónica de los radicales libres formados como especies intermediarias en el proceso de Química de Radiaciones (17). Todo esto comprenden los estudios de pos-radiólisis.

La tercera etapa es la química, en la cual se llevan a cabo las reacciones de los radicales libres y se realizan en un tiempo entre  $10^{-8}$  segundos a algunos minutos. En esta etapa se estudian las especies termalizadas o estables que son denominadas productos radiolíticos. Estos productos formados son cualitativa y cuantitativamente determinados mediante métodos químicos como la cromatografía de gases, o líquidos, resonancia magnética nuclear, espectroscopia de masas entre otros (18-21), con los datos obtenidos se cuantifican los productos mediante la determinación de los valores G (rendimiento radioquímico) de cada uno de los compuestos radiolíticos formados

usando las ecuaciones necesarias, según el tipo de cinética por la que se lleve al cabo la reacción, por ejemplo para una cinética de pseudo primer orden se usaría la siguiente ecuación:

$$G = G_0 \int_0^D \frac{1}{1 + FD} dD$$

Por otro lado, el reciente desarrollo de la técnica analítica de electroforesis capilar (EC) (22-24) acoplada a detectores modernos tales como el ultra-violeta con arreglo de diodos nos permite medir concentraciones muy bajas en muestras diminutas ( $\mu\text{L}$  a  $\text{nL}$ ) de diversas clases de compuestos, además de que provee considerable incremento en la resolución, menor tiempo de análisis y menor costo por análisis. Esta técnica desafía la sensibilidad y la selectividad, teniendo la ventaja sobre la cromatografía de líquidos de alta presión (CLAP) su alta eficiencia en la separación de compuestos similares.

Citaré algunos pocos ejemplos de mi trabajo desarrollado en el "Radiation Laboratory" de la Universidad de Notre Dame y en el Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM.

Así la comparación entre la cromatografía de líquidos de alta resolución y la electroforesis capilar de alta resolución se muestran en las figuras 1 y 2.(6). En las 2 técnicas se tiene buena resolución, sin embargo, en EC se resuelve el análisis en menor tiempo.

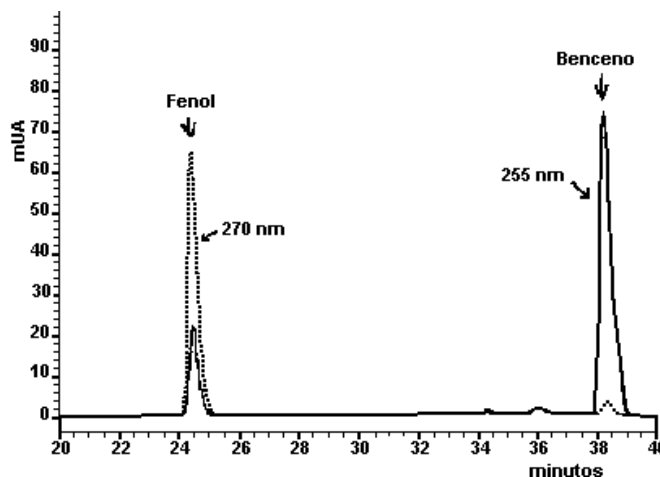


Figura 1.- Gráfica de cromatografía de líquidos de alta presión de la separación entre el fenol y el benceno.

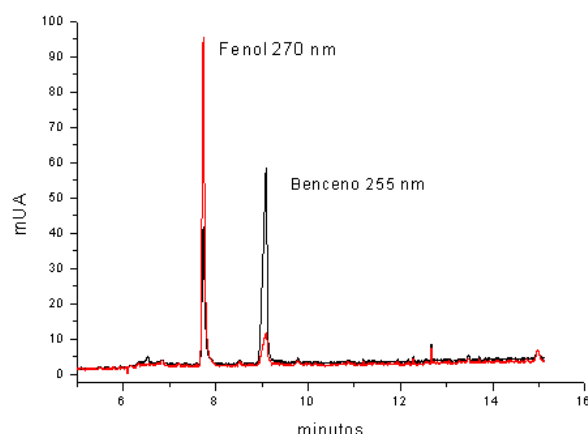


Figura 2.- Gráfica de la electroforesis capilar de la separación entre el fenol y el benceno.

Otro ejemplo es la separación de los 3 cresoles, que hasta ahora no han sido separados por CL, estos cresoles son los productos principales de la radiólisis del tolueno. Por CG se resuelve el problema aunque al concentrar estos productos pierde parte de ellos dando así valores de G muy bajos (5, 25). Presento la separación de los o, m, y p-cresoles provenientes de una muestra irradiada de tolueno en la figura 3.

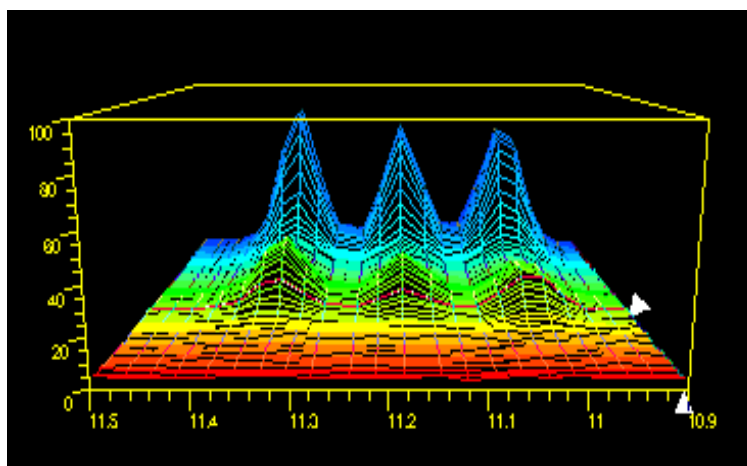


Figura 3.- Gráfica de la electroforesis capilar en tercera dimensión de la separación entre el o-cresol, el m-cresol y el p-cresol.

Teniendo una excelente separación de los 3 cresoles fue posible llevar a cabo la radiólisis del tolueno usando soluciones acuosas que contenían 2.7 mM  $K_3Fe(CN)_6$ , libres de oxígeno y saturadas con  $N_2O$ , a estas soluciones se les agregó el tolueno para tener una solución 6.0 mM. Las muestras fueron irradiadas en un Gamma cell a una razón de dose de 47 Gy/min y la dosis absorbida fue en el intervalo de 47-2.82 kGy. Las muestras se analizaron mediante electroforesis capilar de alta resolución. Para cada análisis se usaron estándares de cada uno de los tres isómeros del cresol. La figura 4 muestra el comportamiento radiolítico de la producción de cresols.

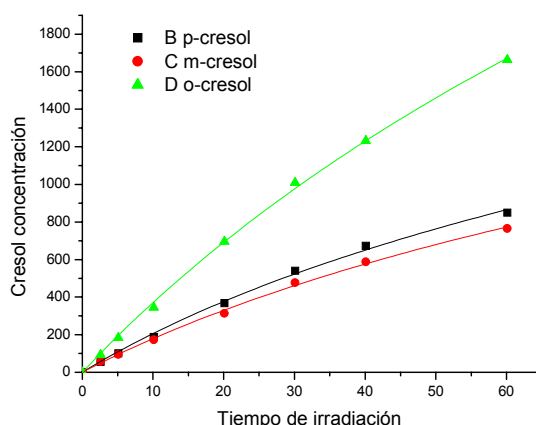


Figura 4.- Concentración de los tres isómeros en función del tiempo de irradiación.

En la primera etapa de la radiólisis, la producción de los productos radiolíticos esencialmente es lineal en función de la dosis, de tal forma que su comportamiento podría representarse por la siguiente función:

$$[P] = [OH]_0 \ln \frac{(1 + KD)}{K}$$

Esta relación permite determinar el rendimiento inicial a partir de la gráfica 4, así como también las constantes de velocidad de reacción relativas.

Para el tolueno se tienen los valores de rendimiento radiolítico de los cresols bajo las condiciones usadas de  $G_{(\text{para-cresol})} = 1.65$ ,  $G_{(\text{meta-cresol})} = 1.36$ ,  $G_{(\text{orto-cresol})} = 2.77$ ,  $G_{(\text{benzyllic-alcohol})} = 0.07$ ,  $G_{(\text{total})} = 5.85$ . Las constantes de velocidad relativas se muestran en la figura 5.

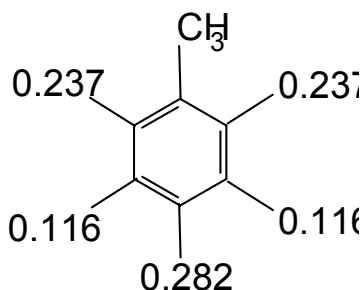


Figura 5.- Constantes de velocidad de reacción relativas del radical OH hacia el tolueno.

De manera similar se presentan resultados para o, m y p- cresoles, o, p y m-ácidos salicílico y para el xileno.

## BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Stump, F., Tejada, S., Ray, W., Dropkin, D., Black, F., Crews, W., Snow, R., Siudak, P., Davis, C.O., Baker, L., Perry, N., *Atmos. Environ.* 1989, 23, 307-320.
- 2.- Atkinson, R. *Atmos. Environ.* 1990, 24<sup>a</sup>, 1-41.
- 3.- Atkinson, R. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1991, 20, 459-507.
- 4.- Bhatia, K., Schuler, R.H., *J. Phys. Chem.* 1974, 78, 2335-2338.
- 5.- Eberhardt, M.K., Martínez, M.I. *J. Phys. Chem.* 1975, 79, 1917-1920.
- 6.- Albarrán, G., *Rev. Soc. Quím. Mex.* Enviado para su publicación bajo el título de Electroforesis capilar en el estudio de la oxidación radiolítica del benceno en solución acuosa.
- 7.- Schuler, R.H., Albarrán, G., En preparación, será enviado a *J. Phys. Chem.* Bajo el título de Directing effect of methyl substitution on the attack of OH radicals on toluene.
- 8.- Grosjean, D., *Sci. Total Environ.* 1991, 100, 367-414.
- 9.- Dewhurst, H.A., Samuel, A.H., Magee, J.L., *Rad. Res.* 1954, 1, 73.
- 10.- Fessenden, R.W., Schuler, R.H., *J. Phys. Chem.* 1963, 38, 773-774.
- 11.- Eiben, K., Fessenden, R.W., *J. Phys. Chem.* 1971, 75, 1186-1201.
- 12.- Schuler, R.H., Patterson, L.K., *Chem. Phys. Lett.* 1974, 27, 369.
- 13.- Armstrong, D.A., Sun, Q., Schuler, R.H., *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 9892-9899.
- 14.- Roder, M., Wojnárovits, L., Földiák, G., Emmi, S.S., Beggiato, G., D'Angelantonio, M., *Radiat. Phys. Chem.* 1999, 54, 475-479.
- 15.- Schuler, R.H., *Radiat. Phys. Chem.* 1994, 43, 417-423.
- 16.- Schuler, R.H., *Radiat. Phys. Chem.* 1996, 47, 9-17.
- 17.- Armstrong, D.A., Chipman, D.M., Structure of sulfur-centered radicals, In S-centered Radicals, 1999, Z.B. Alfassi., Ed. Chapter 1., Wiley: New York.
- 18.- Wojnarovits, L., Schuler, R.H., *J. Phys. Chem.* 2000, 104, 1346-1358.
- 19.- Albarrán, G., Collins, C.H. *J. High Resol. Chromatog.* 1989, 12, 486-488.
- 20.- Negrón-Mendoza, A., Albarrán, G., Castillo-Rojas, S., *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1992, 160, 461-466.
- 21.- Chijate, C., Albarrán, G., Negrón-Mendoza, A., *J. Radiat. Phys. Chem.* 1998, 52, 401-404.
- 22.- Beale, S.C., *Anal. Chem.* 1998, 70, 279R-300R.
- 23.- Baker, D.R.: *Capillary Electrophoresis*, Wiley - Interscience, N.Y. USA., 1995.
- 24.- Landers, J.P.: *Handbook of Capillary Electrophoresis*, CRC Press LLC, (2<sup>nd</sup> Ed.) USA., 1996.

25.- Christensen, H.C., Gustafsson, R., *Acta Chem. Scand.* 1972, 26, 937-946.

26.- Schwarz, H.A.; Losse, P.J. Jr.; Allen, A.O. *J. Am. Chem. Soc.* 1954, 76, 4693.