Biblioteca Central
Fac. Cs. Exactas
U.N.L.P.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROPIEDADES QUÍMICAS, FOTOQUÍMICAS
Y ECOTOXICOLÓGICAS DEL ÁCIDO
4-CLORO-3,5-DINITROBENZOICO
EN SOLUCIÓN ACUOSA

JORGE LUIS LOPEZ

2008

TESIS
Nº 1241

DONACION.....	
A.....	
a 23-04-2010	
Inv. E..... Inv.....	B 58966

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROPIEDADES QUÍMICAS FOTOQUÍMICAS Y ECOTOXICOLÓGICAS DEL ÁCIDO 4-CLORO-3,5-DINITROBENZOICO EN SOLUCIÓN ACUOSA

JORGE LUIS LOPEZ

2008

El presente trabajo se realizó para optar al grado académico de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas, en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química, Universidad Nacional de La Plata, bajo la dirección del Prof. Dr. Alberto L. Capparelli.

- A Nuestro Señor, a quien todo le debemos.
- A Joaquín, Felipe y Chela.
- A Mamá, por darme la vida cada día.
- Al Prof. Dr. Alberto Luis Capparelli, por su amistad y su dirección.
- Al Prof. Dr. Alejandro Jorge Arvía y al Prof. Dr. Eduardo Castro, por permitirme realizar este trabajo en el INIFTA.
- Al grupo de Cinética y Fotoquímica y a todo el personal del INIFTA.
- A la Licenciada Carina Virginia Rives ante todo por su amistad y por haberme introducido en el estudio de los ensayos biológicos. Sin su ayuda no hubiese sido posible gran parte de este trabajo.
- A mis amigos, Daniel, Guille, Hugo, Alejandro(s) (los tres), Cristian, Ferny, Patricia, Nora, Elena, Belisa, Zeque, Silvia, Leo y Claudia. Gracias por nunca usar el poco tiempo del que disponemos para hablar de trabajo.
- A mis compañeros de la División Laboratorio de la Autoridad del Agua, y principalmente a los que integran la Sección Líquidos Residuales. Gracias por su paciencia.

A Papá y a Memi

INDICE

	Página
Introducción General	1
Capítulo 1: Métodos Experimentales	
1. Método de flash fotólisis	11
1.1. Introducción	11
1.2. Descripción de un equipo convencional de flash fotólisis	14
1.3. Especificaciones técnicas del equipo empleado	16
1.4. Análisis espectroscópico	18
2. Espectrofotometría UV-Visible	20
3. Carbono orgánico total	21
3.1. Principio de operación del canal de carbono total	22
3.2. Principio de operación del canal de carbono inorgánico	22
3.3. Analizador infrarrojo	22
4. Cromatografía líquida de alta resolución	24
4.1. Mecanismos de separación en HPLC y fases estacionarias	25
4.2. Solventes y sistemas de desgasificación	26
4.3. Detectores	27
5. Equipamiento para experimentos de fotólisis estacionaria	28
6. Experimentos de flujo detenido (Stopped Flow)	31
7. Otros equipos utilizados	36
8. Técnicas analíticas empleadas	36
9. Bibliografía consultada	36
Capítulo 2: Propiedades químicas del ácido 4-Cloro-3,5-Dinitrobenzoico	
1. Introducción	38
2. Materiales empleados	40
3. Solubilidad de CDNBA en solución acuosa	40
3.1. Determinación experimental de S	42
4. Equilibrio de disociación	44
4.1. Determinación de la constante de disociación ácida	46
4.1.1. Aproximación al valor de Kc	47
4.1.1.1. Fundamento	47
4.1.1.2. Determinación experimental de Kc	50
4.1.2. Determinación de K mediante medidas de conductividad eléctrica	56
4.1.2.1. Fundamento	56
4.1.2.2. Determinación experimental de K	62
4.1.3. Determinación de K mediante medidas de diferencia de potencial. Método de Gran. Modificación de Schwartz	63
4.1.3.1. Fundamento	63
4.1.3.2. Determinación experimental de K. Método de Gran. Modificación de Schwartz	70
4.1.4. Determinación de Kc mediante medidas espectrofotométricas	73
4.1.4.1. Fundamento	73

	Página
4.1.4.2. Determinación experimental	76
4.2. Sustitución nucleofílica aromática	78
4.2.1. Introducción	78
4.2.2. Cinética de la sustitución nucleofílica aromática	82
5. Consideraciones finales sobre las medidas de solubilidad y constante de acidez	89
6. Referencias	91
Capítulo 3: Fotólisis iniciada por radicales OH• del ácido 4-Cloro-3,5-Dinitrobenzoico en solución acuosa	
1. Introducción	93
2. Sección Experimental	100
2.1. Sustancias Empleadas	100
2.2. Reactores Fotoquímicos	100
2.3. Análisis Químicos	101
3. Resultados	101
3.1. Fotólisis del CDNBA	101
3.2. Productos de la degradación del CDNBA durante los procesos de fotólisis directa	104
3.3. Experimentos de Flash Fotólisis	107
4. Fotólisis UV/H ₂ O ₂	110
4.1. Degradación del CDNBA mediante procesos UV/H ₂ O ₂	110
4.2. Efecto de la concentración del H ₂ O ₂	113
4.3. Productos de la degradación del CDNBA durante los procesos UV/H ₂ O ₂	119
5. Procesos VUV (ultravioleta de vacío)	120
5.1. Degradación del CDBNA mediante fotólisis VUV del agua	120
5.2. Productos de la degradación del CDNBA durante la irradiación VUV	125
6. Conclusiones	126
7. Referencias	127
Capítulo 4: Ensayos de ecotoxicidad sobre el ácido 4-Cloro-3,5-Dinitrobenzoico en solución acuosa	
1. Introducción	129
2. Sección Experimental	130
2.1. Ensayos de mortalidad	131
2.2. Ensayos de inhibición	132
2.2.1. Muestras no irradiadas	132
2.2.2. Muestras irradiadas	134
3. Resultados	134
3.1. Ensayos de mortalidad	134
3.2. Ensayos de inhibición	136
3.2.1. Muestras no irradiadas	136
3.2.2. Muestras irradiadas	138
4. Conclusiones	140

	Página
5.Referencias	141
Capítulo 5: Diseño de una planta de tratamiento para el laboratorio de la Autoridad del Agua de la Provincia de Buenos Aires	
1. Introducción	143
2. Descripción de la planta	144
3. Agradecimientos	150
Anexo: Ficha de Datos de Seguridad del CDNBA	151

INTRODUCCIÓN GENERAL

Toda comunidad genera residuos, sólidos, líquidos y gaseosos. La fracción líquida de los mismos es lo que aquí denominaremos *aguas residuales*. Desde el punto de vista de las fuentes de generación podemos definir al agua residual como la combinación de los residuos líquidos procedentes tanto de residencias como de instituciones públicas y establecimientos industriales y comerciales.

Estas aguas residuales deben ser conducidas, en última instancia, a cuerpos de agua receptores o al mismo terreno. La compleja pregunta acerca de qué contaminantes contenidos en el agua residual -y en qué concentraciones- deben ser eliminados de cara a la protección del entorno requiere una respuesta específica en cada caso concreto.

El tratamiento sistemático de las aguas residuales data de finales del siglo XIX y principios del siglo XX. En países donde se disponían de grandes masas de aguas receptoras y/o grandes extensiones de terrenos para la evacuación de las aguas residuales se retrasó considerablemente la puesta en marcha de sistemas de tratamiento de las mismas.

En el lenguaje típico del tratamiento de aguas se conoce como *operaciones unitarias* a aquellos métodos de tratamiento en los que predominan los fenómenos físicos, mientras que aquellos métodos en los que la eliminación de los contaminantes se realiza en base a procesos químicos o biológicos se conocen como *procesos unitarios* (procesos químicos unitarios y procesos biológicos unitarios).

En la actualidad las operaciones y procesos unitarios se agrupan entre sí para constituir los así llamados tratamiento primario, secundario y terciario (ó avanzado).

El tratamiento primario, consiste en general, en el uso de operaciones físicas -como la sedimentación- para la eliminación de sólidos sedimentables y flotantes. Aquí se elimina una fracción de los sólidos en suspensión y de la materia orgánica del agua residual. El efluente del tratamiento primario suele contener una cantidad considerable de materia orgánica y una demanda biológica de oxígeno (DBO) alta. El principal papel del tratamiento primario es el de previo al tratamiento secundario.

El tratamiento secundario consiste en procesos biológicos y químicos que se emplean para eliminar la mayor parte de la materia orgánica. Éste está encaminado a la eliminación de los sólidos en suspensión y de los compuestos orgánicos biodegradables, aunque a menudo se incluye la desinfección como parte del tratamiento secundario.

Debemos destacar que la eliminación de los nutrientes se hace en muchos casos necesaria ya que si el cuerpo de agua receptor es confinado puede crear o acelerar procesos de eutrofización (enriquecimiento de las aguas con nutrientes que puede ser acelerada mediante la adición de nutrientes por parte del hombre). Así mismo en muchos cuerpos de agua la nitrificación limita los recursos de oxígeno o bien se produce la proliferación de plantas acuáticas. Los principales nutrientes contenidos en las aguas residuales son nitrógeno y fósforo, y su eliminación puede llevarse a cabo mediante procesos químicos, biológicos o la combinación de ambos. En muchos casos la eliminación de nutrientes se realiza en combinación con el tratamiento secundario.

En el tratamiento terciario (o avanzado) se emplean combinaciones adicionales de los procesos y operaciones unitarias con el fin de eliminar otros componentes (tradicionalmente nitrógeno o fósforo) cuya reducción con el tratamiento secundario no es significativa. El término tratamiento avanzado, tiene, por supuesto, varias definiciones.

En general se considera un tratamiento avanzado como aquel que provee un nivel de tratamiento, más allá del tratamiento secundario convencional, para la eliminación de constituyentes de las aguas residuales que merecen especial atención como los nutrientes y los compuestos tóxicos. Los procesos y/o operaciones unitarias empleadas habitualmente en los tratamientos avanzados son la coagulación química, floculación y sedimentación seguida de filtración y carbón activado. Para la eliminación de iones específicos y para la disminución de sólidos disueltos se emplean métodos menos comunes como el intercambio iónico o la ósmosis inversa. Actualmente han cobrado mucha importancia las aplicaciones fotoquímicas y/o fotoasistidas.

Hay que destacar que en la actualidad la mayoría de las operaciones y procesos unitarios empleados en el tratamiento de las aguas residuales están siendo sometidos a una intensa y continua investigación.

Además de las innovaciones y mejoras en los métodos de tratamiento convencionales se están investigando y desarrollando métodos de tratamientos y tecnologías alternativas. A pesar que la mayoría de los compuestos orgánicos presentes en el agua residual pueden ser tratados usando métodos convencionales está creciendo el número de compuestos que no son susceptibles de ser eliminados siguiendo dichos procedimientos (basta tener en cuenta que el número de compuestos que han sido sintetizados desde principios del siglo XX pasa hoy en día de medio millón y aparecen unos 10.000 compuestos nuevos cada año).

Además en muchos casos es escasa o nula la información sobre los efectos que dichos compuestos tienen a largo plazo sobre el medio ambiente.

Debido a la naturaleza cambiante de las aguas residuales se está intensificando el estudio de la tratabilidad de dichas aguas especialmente en relación con algunos compuestos específicos. Tales estudios son de especial importancia a la hora de proponer y desarrollar nuevos métodos de tratamiento.

Los tratamientos convencionales de origen químico o biológico no siempre son aplicables, pues existen sustancias que son refractarias a los mismos ya sea porque son difíciles de oxidar o porque su toxicidad es de tal magnitud que hace imposible el cultivo de microorganismos para su degradación.

Una forma eficiente de eliminar compuestos refractarios puede basarse en la generación de especies muy reactivas y poco selectivas capaces de reaccionar con la materia orgánica y transformarla en compuestos más oxidados o mineralizarla completamente a CO_2 y H_2O . Eventualmente, la extensión de la degradación podría llevarse a niveles tales que, a partir de un material muy tóxico, se reduzca su capacidad biocida a niveles tales que se convierta en compatible con los tratamientos biológicos, normalmente mucho más económicos.

En los últimos años se han desarrollado una serie de tratamientos fotoquímicos, alternativos a los métodos tradicionales, para la degradación de contaminantes en agua. Estos métodos se denominan *Procedimientos Oxidativos Avanzados* ó AOP (Advanced Oxidative Procedures) o bien son conocidos como *Tecnologías de Oxidación Avanzadas* ó AOT (Advanced Oxidation Technologies) algunos de los cuales han alcanzado nivel de aplicación industrial.

Las tecnologías AOP pueden ser divididas en los siguientes grupos:

- Fotólisis ultravioleta de vacío (VUV)
- Procesos ultravioleta (UV)/oxidación
- Procesos foto-Fenton
- Procesos sensibilizados

Todos estos procesos involucran en general la generación de poderosos, pero relativamente no selectivos, oxidantes ($\text{HO}\bullet$, $\text{O}(^1\text{D})$). En la tabla siguiente se muestran los potenciales de oxidación termodinámicos para estas especies y otras utilizadas habitualmente en el tratamiento de aguas:

Oxidante	Potencial de oxidación (eV)
$\text{HO}\bullet$	2.80
$\text{O} (^1\text{D})$	2.42
O_3	2.07
H_2O_2	1.77
ClO_2	1.50
Cl_2	1.36
O_2	1.23

Así los procesos VUV conducen, por fotólisis del H_2O con radiación de longitudes de onda inferior a 190 nm, a la generación de radicales $\text{HO}\bullet$ y $\text{H}\bullet$. La degradación de los contaminantes en agua se lleva a cabo tanto por vía oxidativa como reductiva ya que se producen especies oxidantes ($\text{HO}\bullet$) y reductoras ($\text{H}\bullet$).

Los procesos UV/oxidación generalmente involucran la generación de radicales $\text{HO}\bullet$ a partir de la fotólisis, mediante radiación UV, de oxidantes convencionales (como H_2O_2 y O_3).

El presente trabajo tiene como objeto, en el marco de los estudios de las técnicas AOP, el estudio de la eficiencia de la técnica UV/ H_2O_2 que es uno de los procedimientos oxidativos avanzados utilizados para el tratamiento de efluentes con el fin de eliminar o reducir a niveles adecuados la carga de contaminantes refractarios a los tratamientos comunes.

En las técnicas AOP-UV/oxidación, entre las cuales se incluye la que se desarrolla en el presente trabajo, se promueve la generación de intermediarios reactivos, normalmente radicales como el radical hidroxilo ($\text{HO}\bullet$), capaces de reaccionar con los contaminantes llevándolos así a formas inocuas.

Actualmente se han desarrollado a escala industrial, métodos capaces de producir estos radicales, ya sea para mineralizar completamente los contaminantes, o muchas veces por razones de costo/inversión, degradarlo hasta un nivel en que sea factible el tratamiento por métodos convencionales.

Los procedimientos UV/oxidación han sido utilizados para el tratamiento de suelos contaminados, utilizando para ello un adecuado procedimiento de extracción de los analitos del suelo y sometiendo posteriormente la fase líquida al tratamiento fotooxidativo.

Algunos de los métodos UV/oxidación con mayor potencial de aplicación involucran la acción de la radiación ultravioleta (UV) sobre ciertos aditivos como el H_2O_2 , O_3 u otras sustancias capaces de conducir a la generación de radicales $\text{HO}\bullet$, superóxido e hidroperóxido en condiciones de interactuar con la materia orgánica disuelta.

Por otro lado la descomposición del H_2O_2 utilizando el ión ferroso (Fe (II)) o el ión férrico (Fe(III)) bajo condiciones ácidas produce radicales $\text{HO}\bullet$. La velocidad de descomposición de la materia orgánica utilizando $\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$ y $\text{Fe (III)/H}_2\text{O}_2$ aumenta considerablemente por irradiación con UV cercano o aún con luz visible. Este proceso es el denominado foto-Fenton.

Por último, los procesos sensibilizados pueden ser sub categorizados en dos grupos: sensibilización por colorantes y sensibilización por semiconductores.

En un proceso AOP sensibilizado por colorantes, la luz visible es absorbida por un colorante llamado “sensibilizador” y sus moléculas son excitadas a un estado de energía superior. El colorante excitado transfiere algo de su exceso de energía a otras moléculas presentes produciendo una reacción química. Cuando el oxígeno disuelto del medio acepta energía de la molécula excitada de colorante (azul de metileno o rosa de bengala) el oxígeno es convertido en oxígeno singlete, un oxidante muy poderoso.

En un proceso AOP sensibilizado por semiconductores un metal semiconductor es utilizado para destruir los contaminantes mediante reacciones

redox inducidas por luz. Al incidir la luz sobre el semiconductor (TiO_2) se promueven electrones a la banda de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia. En estos procesos la formación de radicales $\text{HO}\bullet$ es maximizada por la adición de oxidantes como H_2O_2 u O_3 .

Los procedimientos AOP han mostrado ser una tecnología efectiva para el tratamiento de aguas. Las matrices donde estos procedimientos han sido aplicados incluye las siguientes:

- Aguas subterráneas contaminadas
- Efluentes industriales
- Aguas de desecho domiciliarias
- Aguas de bebida
- Matrices acuosas provenientes de procedimientos de extracción sobre suelos contaminados
- Aguas superficiales contaminadas

La aplicación de los procedimientos fotoquímicos cobra gran importancia en los casos en que los sustratos son refractarios a los tratamientos convencionales, tal el caso de los compuestos organoclorados, nitroaromáticos, etc.

En la tabla siguiente se describe el grado de avance de los distintos procesos AOP disponibles en función del tipo de contaminantes que se quiera remover del agua.

En ella se define un sistema de escala comercial como un sistema producido por un vendedor de tecnologías AOP y disponible en comercios del ramo.

Un sistema de escala piloto es un sistema fabricado por un conjunto de especialistas con el fin de estimar la performance y el costo de una tecnología AOP particular, identificar posibles problemas operacionales y resolverlos y realizar las estimaciones de los factores de escala para aplicar la tecnología particular.

Grupo de contaminantes	Procesos AOP para el tratamiento de aguas contaminadas			
	Fotólisis VUV	UV/oxidación	Foto-Fenton	Sensibilizado
VOC	□	☼	☼	☼
SVOC	□	☼	☼	○
PCB's	□	□	□	○
Pesticidas y Herbicidas	○	●	○	○
Dioxinas y furanos	□	□	○	□
Explosivos	□	☼	□	○
Sustancias húmicas	□	□	□	○
Colorantes	□	●	□	○

VOC: Compuestos orgánicos volátiles; SVOC: Compuestos orgánicos semi-volátiles; PCB's: Bifenilos policlorados. ☼: Escala comercial, ●: Escala piloto, ○: Escala de estudio, □: En desarrollo.

Un sistema en escala de estudio es mucho menor que un sistema comercial o de escala piloto y es utilizado para evaluar la posibilidad de utilizar un determinado tratamiento AOP para un determinado contaminante, obtener los parámetros fisicoquímicos -cinéticos y mecanísticos- y puede ser utilizado para generar una estimación de costos en comparación con otras tecnologías alternativas.

La experiencia alcanzada muestra que no existe un método universalmente eficiente que permita la mineralización total y no selectiva de los contaminantes a eliminar. En general el método empleado dependerá del sustrato a degradar, de su concentración, del pH, de la presencia o ausencia de otras sustancias, del volumen del efluente, etc.

El objetivo de los AOP es el desarrollo de métodos fisicoquímicos económicamente viables para el tratamiento de efluentes, con la eventual posibilidad de emplear radiación solar y así facilitar económicamente el proceso.

El núcleo del presente trabajo de tesis lo constituye el análisis de la *fotólisis iniciada por radicales HO• del ácido 4-cloro-3,5-dinitrobenzoico en solución acuosa*. Este tema es desarrollado en el Capítulo 3.

El Capítulo 1 describe los principales *métodos experimentales* que se han utilizado en el desarrollo de este trabajo.

Debido a que en la bibliografía no hemos encontrado información suficiente sobre las *propiedades químicas* del sustrato elegido hemos debido medir algunas de ellas. Los resultados obtenidos se desarrollan en el Capítulo 2.

En el Capítulo 4, se tratan los *ensayos de ecotoxicidad* realizados sobre el compuesto bajo estudio.

Por último, en el Capítulo 5 se describe el proyecto de planta piloto para el tratamiento de efluentes de un laboratorio de análisis ambientales que hemos desarrollado y que actualmente se encuentra en etapa de licitación.

Del núcleo de este trabajo de Tesis se han realizado dos publicaciones científicas en revistas internacionales:

- "Hydroxyl radical initiated photodegradation of 4-chloro-3,5-dinitrobenzoic acid in aqueous solution" **Jorge L. Lopez**, Fernando S. García Einschlag, Mónica C. González, Alberto L. Capparelli, Esther Oliveros, Tarek M. Hashem and André M. Braun. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 137 (2000) 177-184.
- "Physicochemical and toxicological studies on 4-chloro-3,5-dinitrobenzoic acid in aqueous solutions" **Jorge L. Lopez**, Fernando S. García Einschlag, Carina V. Rives, Laura S. Villata and Alberto L. Capparelli. Environmental Toxicology and Chemistry. Vol. 23, No. 5 (2004) 1129-1135.

BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA

- M. Doré. 1989. *Chimie des Oxydants, Traitement des eaux*. TEC & DOC, Paris.
- C. Minero, E. Pelizzetti, P. Pitchat, M. Saga & M. Vicenti. 1995. *Environmental Science and Technology*. 29: 2226.
- M. Stefan, A. Hoy, J. Bolton. 1996. *Environmental Science and Technology*, 30: 2382.
- Ronald Hites & S. J. Eisenreich, Ed. 1987. *Sources and Fates of aquatic pollutants*. Advances in Chemistry Series, 216. American Chemical Society.
- T. Oppenlander, G. Baum & W. Egle. 1994. *EPA Newsletter*, 52, 53. 1994.
- O. Legrini, E. Oliveros and A. M. Braun. 1993. *Chemical Review*, 93: 671.
- Bolton, EPA Newsletter. 1993.
- N. Serpone & E. Pelizzetti. 1989. *Photocatalysis Fundamentals and Applications*. John Wiley, New York.
- R. Dillert & D. Bahnemann. 1994. *EPA Newsletter*, 52: 33.
- J. Dzengel, J. Theurich and d. Bahnemann. 1999. *Environ. Sci. Technol.* 33: 294-300.
- M. Gonzalez and A. M. Braun. 1996. *J. Photochem. Photobiol A: Chem.* 93: 7-19.
- M. Gonzalez and A. M. Braun. 1994. *Chemosphere*, Vol. 28, Nº 12, 2121-2127.
- P. Ho. 1986. *Environ. Sci. Technol.* 20: 260.
- M. Stefan, J. Bolton. 1998. *Environ. Sci. Technol.* 32: 1588-1595.
- M. Stefan, J. Bolton. 1999. *Environ. Sci. Technol.* 33: 870-873.
- M. Stefan, J. Mack, J. Bolton. 2000. *Environ. Sci. Technol.* 34: 650-658.
- J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay. 2006. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 36: 1-84.
- J. Figuerelo, M. M. Dávila. 2004. *Química Física del Ambiente y de los Procesos Medioambientales*. Editorial Reverté. Madrid.

- J.M. Rodríguez Mellado, R. Marín Galván. 1999. *Fisicoquímica de Aguas*. Ediciones Díaz de Santos, S.A., Madrid.
- B.J. Allowing, D.C. Ayres. *Chemical Principles of Environmental Pollution*. Blackie Academia Press,
- K. Wark, C. Warner. *Contaminación del aire, origen y control*. 1998. Limusa-Noriega Ed, México.
- E. Lissi, E. Sanhueza. *Radiación Solar y Fotoprocesos Atmosféricos*. 1996. Colección Ciencias, Editorial Universidad de Santiago. Chile.
- Noel de Nevers. *Air Pollution Control Engineering*. 1995. Mc Graw Hill.
- J. Pankow. *Aquatic Chemistry Concepts*. 1991. CRC Press.
- P.L. Brezonik. *Chemical Kinetics and Process Dynamics in Aquatic System*. 1994. Lewis Pub.
- J. Malleviale, P. Odendaad, M. Wiesner, Ed., *Tratamiento de agua por procesos de membrana. Principios, procesos y aplicaciones*. 1996. Mc Graw Hill.
- S.E. Jorgensen, Y.M. Svirezhev. *Towards a Thermodynamic Theory for Ecological Systems*. 2004. Elsevier.
- T. Oppenländer. *Photochemical Purification of Water and Air, Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts*. 2003. Wiley-VCH, New York/Weinheim.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

1. MÉTODO DE FLASH FOTÓLISIS

1.1. Introducción

En el año 1948 R. G. W. Morrish y G. Porter desarrollan el método de flash fotólisis, el cual es ampliamente utilizado para la iniciación y el estudio de procesos fotoquímicos primarios.

Este método es de gran importancia ya que ha permitido el estudio de numerosas reacciones químicas, sus mecanismos y la naturaleza de los intermediarios involucrados.

La vasta aplicación del método al estudio de reacciones rápidas se basa fundamentalmente en que la reacción a estudiar se inicia en un tiempo más corto que el tiempo total de reacción y que, además, el proceso estudiado está asociado con un cambio en alguna propiedad física mensurable, por tanto el análisis de los resultados permitirá obtener información sobre la cinética del proceso en estudio.

En nuestro caso, sirvió para caracterizar e identificar el espectro de un intermediario sobre el que se realizaron hipótesis de trabajo.

En esta técnica se crea una situación de no equilibrio en la mezcla de reacción en un intervalo de tiempo corto, permitiendo generar intermediarios inestables en concentraciones más altas que las que pueden ser obtenidas por otros métodos y, junto con la radiólisis de pulso, es adecuado para la preparación y el estudio de moléculas en estados electrónicos excitados en altas concentraciones.

Al producirse la absorción de luz por una molécula se originan especies en estados electrónicos excitados. Dichas especies pueden sufrir una transformación química permanente -reacción fotoquímica- o volver al estado fundamental del cual partieron a través de los denominados procesos de decaimiento, ya sea por vía radiativa o no radiativa. Estos procesos de decaimiento cubren un amplio rango de tiempos desde los picosegundos (ps) -para relajación vibracional en solución-, nanosegundos (ns) -para procesos radiativos entre estados de igual

multiplicidad-, microsegundos (μs) -para procesos radiativos entre estados de distinta multiplicidad- y en algunos casos hasta segundos (s) -para algunos radicales y especies químicas de vida larga-.

En el método de flash fotólisis el material en estudio es sometido a un corto e intenso flash de luz con lo que se logra formar una relativamente alta concentración de moléculas excitadas y/o radicales libres. Las especies transientes formadas son detectadas por espectroscopía de absorción o de emisión.

La información obtenida de los intermediarios formados puede ser estudiada registrando un espectro de absorción completo a un tiempo preseleccionado después de la fotólisis -*espectroscopía flash*- o bien es posible obtener, a una longitud de onda seleccionada, los cambios de absorción en función del tiempo para las especies transientes originadas por el flash -*espectroscopía cinética*-.

La resolución temporal estará limitada por la duración del flash que va desde los nanosegundos y picosegundos para láseres pulsados hasta unos pocos microsegundos en el caso de lámparas de plasma.

La intensidad del flash debe ser suficiente para producir un cambio detectable en el sistema en estudio, pero, de muy corta duración comparado con el tiempo de las reacciones a estudiar.

Es usual que la temperatura del sistema se eleve como consecuencia de la absorción de energía del flash ya que se efectúa una alta producción de intermediarios en un corto tiempo, liberándose una considerable cantidad de calor. Excepto para reacciones lentas el cambio ocurre casi en forma adiabática y el calor liberado en la formación de intermediarios traerá como consecuencia un aumento en la temperatura de la mezcla de reacción. Esto puede afectar diferentes parámetros del sistema reaccionante tales como las constantes de velocidad de las distintas etapas, la composición de la mezcla de reacción, la concentración, el coeficiente de conductividad térmica, etc.

Este problema es resuelto en estudios en fase gaseosa con el agregado de grandes cantidades de gases que no absorben luz en la región de interés. Para

estudios en fase líquida la presencia del solvente en las soluciones modera el aumento de temperatura ya que aumenta la capacidad térmica del sistema.

Los límites de sensibilidad del método están determinados por las propiedades inherentes de absorción del sistema en estudio y de las especies transientes formadas, por la intensidad del flash y por las características del sistema óptico y de detección.

En el caso de estudios en solución, los sistemas presentan varios reactivos por ello es necesario realizar una fotólisis selectiva, esto puede lograrse cambiando la longitud de onda de excitación o utilizando filtros adecuados.

Entre las ventajas del método de flash fotólisis podemos mencionar su gran versatilidad, pues puede ser aplicado a gases, líquidos -soluciones- y sólidos en un amplio rango de temperaturas y concentración de la muestra y puede utilizarse en presencia o ausencia de oxígeno u otras especies desactivantes. Otro de los beneficios del método es su alta sensibilidad lo que permite el estudio de muy pequeñas concentraciones de intermediarios empleando muestras muy diluidas. Además pueden caracterizarse los intermediarios de reacción a partir del espectro obtenido asignando las bandas correspondientes.

Entre las limitaciones del método podemos destacar el hecho de que debe trabajarse en ausencia de partículas dispersantes y que la absorbancia de la solución deba ajustarse de manera de optimizar la intensidad de la señal observada. Por otra parte resulta difícil estudiar intermediarios con bajos coeficientes de extinción molar o aquellos cuyo rendimiento cuántico de formación sea muy bajo. Otra de las limitaciones es que puede resultar difícil el análisis de espectros complejos cuando presentan superposición de bandas de varios intermediarios.

1.2. Descripción de un equipo convencional de flash fotólisis

Un equipo convencional de flash fotólisis consta de tres partes principales:

- **Arreglo experimental para producir un corto e intenso pulso de luz:** Se logra mediante la descarga de un banco de capacitores sobre una lámpara de flash. Las lámparas consisten, en general, en un tubo de cuarzo lleno de un gas noble a presión moderada.

Las energías de descarga del equipo están en el intervalo de 50 a 2000 Joules (J) y la duración del pulso de luz generado es del orden de entre 1 y 80 μ s. Definimos aquí la duración del flash como el tiempo durante el cual la intensidad de luz supera la mitad del valor máximo.

El espectro de la luz emitida por las lámparas consiste en un continuo sobre el cual se hallan superpuestas las líneas espectrales del gas noble de llenado del tubo de las lámparas.

Es deseable que la irradiación de las lámparas sea reproducible entre disparos de flash, tanto en rendimiento espectral como en intensidad durante toda su vida útil.

Una fuente ideal para flash es aquella que combina alta intensidad de luz y corta duración del flash, pero en la práctica, al incrementar la energía del flash, incrementando así la intensidad del mismo, se incrementa también su duración por lo que es preciso balancear ambos factores. En el caso de requerirse tiempos de excitación menores que los que brinda un equipo convencional deben utilizarse fuentes láseres.

- **Un reactor o celda de reacción:** Es una celda, generalmente termostatzada, que presenta la posibilidad de utilizar filtros. El material para su construcción puede ser vidrio o cuarzo, dependiendo de las longitudes de onda de la luz de excitación y de análisis. Existen en el mercado celdas de distintos tamaños con diferentes caminos ópticos.

- **Un sistema de detección:** Con él podremos detectar las especies transientes generadas durante el flash. El método de detección adoptado es, en general, el de espectroscopía de absorción aunque, en algunos casos, es posible utilizar la espectroscopía de emisión.

Veremos a continuación un esquema del equipo, con los componentes básicos que lo constituyen:

Figura 1. Diagrama de un equipo de Flash Fotólisis.

En la Figura 1 puede observarse la celda de reacción (Ce) que es irradiada por una o más lámparas de flash (L). La luz de análisis proveniente de una fuente luminosa (F), sea esta correspondiente al rango espectral de la luz ultravioleta o visible, atraviesa las ventanas de la celda, pasa por un monocromador (M) y es detectada por el fotomultiplicador (P).

Para registrar los cambios en la intensidad de luz transmitida debida a la absorción de especies transientes se emplea un osciloscopio (O).

1.3. Especificaciones técnicas del equipo empleado

El equipo utilizado en este trabajo es un aparato convencional Xenon Co, modelo 720 C, cuya óptica y electrónica fueron modificadas con el objeto de aumentar la sensibilidad de detección.

Dicho equipo consta de dos lámparas de flash convencionales, Xenon Co. FP-5-100C, ubicadas a cada lado de la celda de reacción y cuyo disparo está sincronizado con el osciloscopio. Las lámparas tienen un intervalo de emisión de 250 - 600 nm, con un máximo en 400 nm. En la fotografía se aprecian las lámparas de flash así como la celda de reacción (20 cm) del equipo empleado.

Figura 2. Banco óptico del equipo de flash fotólisis. En el centro se observa la celda de reacción y lámparas; atrás el monocromador y delante la lámpara de análisis.

La lámpara de análisis empleada fue de tungsteno-halógeno (Riluma PN240, 24V, 240W) con un intervalo de emisión de 340 - 650 nm. Esta lámpara es alimentada a través de dos acumuladores de plomo de 12V cada uno.

La luz de análisis proveniente de la lámpara de tungsteno-halógeno fue colimada y enfocada sobre la celda de reacción que se halla ubicada entre las lámparas de flash.

La celda consiste en un reactor cilíndrico de cuarzo con una camisa concéntrica que puede ser utilizada tanto para la termostatización por circulación de agua como para el uso de filtros. Las ventanas de cuarzo de la celda son paralelas y poseen un diámetro interno de 1 cm. Para la realización del presente trabajo y de acuerdo con las condiciones experimentales requeridas se emplearon dos celdas similares pero de diferente camino óptico (10 y 20 cm).

Figura 3. Celda del equipo de Flash Fotólisis. Camino óptico 10 cm. Cuarzo.

La luz de análisis, al salir de la celda, es proyectada sobre la rendija de un monocromador Bausch & Lomb. La detección de la señal luminosa se realiza mediante un fotomultiplicador RCA 1P28, alimentado mediante un divisor de tensión resistivo-capacitivo.

La señal que proviene del fotomultiplicador es enviada a la entrada diferencial de un osciloscopio LEADER LBO-5825 luego de pasar por un comparador diferencial que ajusta a 1 Voltio el 100% de transmitancia.

Las señales una vez fijadas en el osciloscopio son transferidas a una PC utilizando un software desarrollado en el INIFTA.

1.4. Análisis espectroscópico

Para realizar el estudio de las especies transientes formadas por efecto del flash se deberán realizar las mediciones a longitudes de onda tales que solo absorba la especie en estudio y no se produzca absorción de otras especies como los reactivos y productos de reacción.

Al analizar los resultados experimentales se deberá tener por seguro que se trata del decaimiento de una misma especie en todo el intervalo de longitudes de onda de análisis. Esto podrá ser verificado si la cinética es la misma para todas las longitudes de onda donde se estudia el proceso.

En la figura siguiente se da una traza típica que se obtiene en el osciloscopio, por ejemplo, para el decaimiento de un intermediario:

Figura 4. Traza cinética típica obtenida con el equipo de Flash Fotólisis.

Como el transiente absorbe solo una pequeña fracción de luz, es necesario amplificar la ganancia del osciloscopio, en cuyo caso la traza correspondiente al 0% de transmitancia no aparecerá en la pantalla del osciloscopio.

En la figura se indica con x la respuesta del osciloscopio, siendo esta proporcional a la intensidad luminosa. Por tanto es posible escribir las siguientes relaciones:

$$I_0 = K x_0 \quad (1)$$

$$I = K x \quad (2)$$

La constante K depende de la sensibilidad del detector. Si combinamos las ecuaciones anteriores podemos escribir:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{x_0}{x}\right) = \epsilon_{\lambda} c_t l \quad (3)$$

Donde ϵ_{λ} es el coeficiente de extinción molar del transiente, c_t su concentración molar y l la longitud de la celda de reacción en centímetros. La última expresión corresponde a la ley de Beer-Lambert.

La determinación de las concentraciones depende de que se satisfagan las siguientes condiciones:

- Que la respuesta del osciloscopio sea proporcional a la intensidad luminosa.
- Que el tiempo de respuesta de los circuitos de detección sea menor que el correspondiente a la reacción más rápida.
- Que se cumpla la ley de Beer-Lambert.

La amplitud de la señal en el osciloscopio (x) está dada en unidades de voltaje. Para convertir estos valores a absorbancia o transmitancia porcentual se ajusta a 1 Voltio el 100% de transmitancia de la luz de análisis utilizando un comparador diferencial ad-hoc.

Como la línea correspondiente al 0% de transmitancia no es registrada en el osciloscopio, para cada intervalo de tiempo no se miden las amplitudes x sino las que fueron indicadas con el símbolo x' , siendo en cada caso $x' = x_0 - x$.

Sabiendo que x_0 es igual a 1000 mV y que x' está dado en mV, la expresión (3) puede ser escrita como:

$$A = \log\left(\frac{x_0}{(x_0 - x')}\right) = \log\left(\frac{1000}{(1000 - x')}\right) = \epsilon_{\lambda} c_t l \quad (4)$$

A partir de los valores de absorbancia obtenidos es posible analizar la cinética del proceso en estudio.

2. ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VISIBLE

El equipo utilizado para las mediciones espectrofotométricas realizadas durante el presente trabajo fue un espectrofotómetro Cary 3 UV-Visible (Varian, Australia). Para todas las determinaciones se usaron celdas de cuarzo de 1 y 0.2 cm de camino óptico. Particularmente útiles han resultado las celdas de 0.2 cm de camino óptico dado que, mediante su uso, hemos podido realizar mediciones sin necesidad de acudir a efectuar diluciones de las soluciones bajo estudio.

Dicho equipo posee un compartimiento para celdas termostatizado y es capaz de obtener espectros de manera automática fijando previamente el intervalo de tiempo entre el inicio de los barridos de longitudes de onda.

Así mismo es posible colocar al equipo en modo cinético, obteniendo y registrando la absorbancia de una muestra a longitud de onda constante y previamente seleccionada como función del tiempo.

3. CARBONO ORGÁNICO TOTAL

Para realizar la determinación del carbono orgánico total en las muestras se utilizó un equipo BECKMAN Total Organic Carbon Analyzer Modelo 915B Tocamaster. Dicho equipo es apto para la determinación del carbono orgánico contenido en soluciones acuosas.

Este modelo incorpora dos canales de análisis, el primero es usado para la determinación del carbono total (TC) en el cual un tubo conteniendo catalizador a una temperatura controlada por microprocesador de 950 °C recibe un dado volumen de muestra líquida inyectada con una jeringa. El carbono de la muestra es oxidado a CO₂ y es llevado por medio de un gas portador al sistema de detección infrarrojo.

El segundo canal es usado para la determinación del carbono inorgánico (IC). En este caso el tubo de reacción contiene perlas de cuarzo embebidas en ácido fosfórico y su temperatura es controlada a 155 °C por medio de un microprocesador. Dicho tubo recibe un dado volumen de muestra líquida inyectada y en él el carbono inorgánico reacciona para dar CO₂ el cual es llevado al analizador infrarrojo por medio del gas portador.

Por medio del sistema de controles del instrumento se opera una válvula que permite el paso del gas proveniente de uno u otro canal a la celda de análisis infrarrojo.

Con el uso de los dos canales del instrumento es posible determinar el carbono orgánico total (TOC) en una muestra, ya que este resultará de restar el valor obtenido en el canal de TC del obtenido en el canal de IC, es decir:

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{IC}$$

3.1. Principio de operación del canal de carbono total

En el canal de carbono total (TC) la muestra inyectada es sometida a una temperatura de aproximadamente 950 °C en presencia de un catalizador. Todo el material orgánico carbonáceo junto con los compuestos de carbono inorgánico son completamente convertidos en CO₂. Un flujo continuo de gas carrier lleva el CO₂, a través del sistema de flujo del equipo, a un analizador infrarrojo sensibilizado para la detección del CO₂. Antes de entrar la muestra gaseosa en la celda de análisis, el vapor de agua es condensado y removido.

3.2. Principio de operación del canal de carbono inorgánico

En este canal la temperatura es mantenida a 155 °C. Aquí, sobre pequeños chips de cuarzo embebidos con ácido fosfórico se produce la reacción de conversión del carbono inorgánico contenido en la muestra -bajo la forma de carbonatos y/o bicarbonatos- a CO₂.

Dada la relativamente baja temperatura de este canal y la ausencia de catalizador el carbono orgánico contenido en la muestra no es convertido a CO₂.

3.3. Analizador infrarrojo

Como se muestra en la figura el analizador infrarrojo utiliza una pareja de fuentes de radiación infrarroja iguales. Los haces de radiación infrarroja resultantes son interrumpidos mediante la operación de un chopper que opera con una frecuencia de 10 Hz.

Los haces pasan a través de filtros ópticos para reducir la interferencia de fondo producida por otros compuestos distintos al CO₂ que puedan absorber radiación. Luego los haces atraviesan las celdas ópticas asociadas. La celda de muestra recibe el flujo del canal seleccionado que consiste en gas portador que lleva consigo los productos de reacción de la muestra inyectada. La referencia es una celda sellada.

Figura 5. Esquema de operación del sistema de detección del equipo BECKMAN Total Organic Carbon Analyzer Modelo 915B Tocamaster.

Durante el análisis, una porción de la radiación infrarroja es absorbida por el CO_2 en la celda de la muestra, el porcentaje de la radiación infrarroja absorbida es proporcional a el valor instantáneo de concentración de CO_2 .

El detector es un “micrófono de gas” operando bajo el principio de Luft. Este convierte la diferencia de energía entre la celda de muestra y la de referencia en un cambio de capacitancia.

Esta señal es amplificada y corregida mediante un sistema de microprocesadores para proveer una lectura directa de la concentración de carbono a través del display.

4. CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN

La separación de los componentes de una muestra por cromatografía para su posterior identificación y cuantificación es práctica habitual en los laboratorios que necesitan determinar especies individuales. La cromatografía gaseosa (CG), cromatografía en capa delgada (TLC) y la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) son usadas regularmente con el fin de separar mezclas complejas antes de la detección.

La cromatografía gaseosa con detectores selectivos y su capacidad de conectar con un espectrómetro de masas para la identificación de los distintos picos es actualmente el método cromatográfico más usado.

Los métodos de cromatografía gaseosa son limitados por dos factores: Los compuestos son usualmente vaporizados en el puerto de inyección antes de entrar en la columna y casi siempre se requieren programas de gradiente de temperatura para obtener una resolución satisfactoria, aún en la inyección on-column es necesario usar gradientes de temperatura. Por lo tanto las sustancias que no son volátiles o son inestables cuando se las calienta no pueden ser analizadas mediante esta técnica.

Las mediciones por HPLC no tienen estas limitaciones pues esta técnica funciona en general a temperatura ambiente. Por esta razón las técnicas de HPLC han sido adoptadas y recomendadas por la United States Environmental Protection Agency (USEPA) para el análisis de compuestos térmicamente lábiles, no volátiles y altamente polares.

Por lo dicho anteriormente y dado que nuestro sustrato presenta una alta polaridad hemos elegido la técnica de HPLC para el seguimiento de su concentración en el curso de este trabajo.

Se realizaron medidas utilizando dos equipos:

- Hewlett Packard Ti-series HP1050 equipado con una columna LiChrospher 100 RP-18 (longitud de columna: 125 mm, diámetro: 4 mm, espesor del film 5 mm).

- IONPAC AS12A DIONEX (longitud de columna: 200 mm, diámetro: 4mm). Este último equipo fue utilizado para llevar a cabo los experimentos de cromatografía iónica.

4.1. Mecanismos de separación en HPLC y fases estacionarias

Las fases estacionarias empleadas en las mediciones por HPLC pueden clasificarse de acuerdo con el mecanismo por el cual separan los componentes de una mezcla, a saber:

- *Partición*
- *Adsorción*
- *Intercambio iónico*
- *Exclusión por tamaño*

Hoy en día el material de columna más común es la fase reversa, donde la separación es llevada a cabo mediante el mecanismo de partición, y algo de adsorción debido a grupos silanol no protegidos. En la cromatografía de fase reversa la fase estacionaria es no polar -o menos polar que la fase móvil- y los analitos que son retenidos han de ser eluidos con un solvente -o mezcla de solventes- suficientemente polar.

Los materiales de fase reversa tienen amplio campo de aplicación ya que poseen un largo tiempo de vida útil, buena reproducibilidad en la separación, bajos tiempos de equilibrio, alta estabilidad mecánica y tiempos y órdenes de elusión predecibles.

4.2. Solventes y sistemas de desgasificación

Cuando se trata de separar constituyentes múltiples en una muestra la selectividad de la columna de HPLC con una fase móvil particular puede no ser suficiente para resolver cada pico.

Producir cambios en la fuerza eluyente del solvente en el curso de la elusión por mezclado con cantidades variables de un segundo -o en algunos de casos de un segundo y un tercer- solvente ayuda a la resolución de la mezcla. En estos casos el incremento en la resolución se logra sin necesidad de aumentar el tiempo de elusión -largos tiempos de retención- que produce deformación en los picos debido al mayor peso de los efectos difusivos dentro de la columna.

Antes que la fase móvil sea bombeada a la columna debe ser desgasificada, es decir, se deben remover los gases disueltos. Este procedimiento denominado comúnmente desgasificación tiene por objeto prevenir la formación de burbujas en la ruta del flujo de fase móvil ya que un flujo inestable provoca problemas de performance ya que incrementa el ruido y la deriva (*drift*) de la línea de base cuando se utilizan detectores sensibles al flujo.

A este respecto, según el tipo de detector que se emplee, se presentarán efectos indeseables si el solvente no es -o lo es incorrectamente- desgasificado. Así se producirán ruidos adicionales y *drift* de la línea de base si se emplea un detector UV y efectos de *quenching* en detectores de fluorescencia.

Varias técnicas son comúnmente empleadas para desgasificar un solvente: desgasificación por vacío (*on-line* u *off-line*), desgasificación ultrasónica (*off-line*) y desgasificación por helio (*on-line*). La desgasificación *on-line* es preferible porque no requiere preparación previa del solvente y el valor de la concentración del gas en la fase móvil es mantenida constante a un nivel bajo durante toda la operación cromatográfica.

La desgasificación por helio (*on-line*) y la desgasificación mediante la utilización de vacío (*on-line*) son actualmente los procedimientos más empleados.

En particular, la desgasificación por helio involucra un burbujeo constante de este gas en el reservorio de las -o la- fases móviles hasta saturar el solvente y

forzar a otros gases a pasar al espacio vacío dentro de los reservorios de solvente. Las ventajas de este método radican en que solo es requerido un simple regulador y que varios canales pueden ser purgados simultáneamente. Como desventajas podemos mencionar que es posible que los componentes volátiles de la muestra sean evaporados con el consiguiente cambio en la composición de la misma en el tiempo.

4.3. Detectores

Los detectores más comúnmente empleados en los equipos de HPLC son:

- Detectores UV
- Detectores de fluorescencia
- Detectores electroquímicos
- Detector por espectrometría de masas

Solo describiremos aquí los detectores UV por ser estos los empleados para la realización de este trabajo.

En los instrumentos equipados con detectores UV un haz de luz policromática proveniente de una lámpara de deuterio es enfocada en la rendija de entrada de un monocromador, utilizando para ello, espejos esféricos y planos. Se obtiene así, en la rendija de salida del monocromador, un haz de luz con una estrecha banda de longitudes de onda asociadas.

La luz emergente del monocromador pasa a través de la celda de flujo y es absorbida parcialmente por la solución. La absorbancia de la muestra es determinada por medición de la intensidad de luz y comparándola con la absorción producida por el blanco -celda del solvente o de referencia- en ausencia de muestra. El haz de referencia es usado también para compensar las fluctuaciones de luz en la lámpara.

La longitud de onda de análisis puede ser variada antes o durante el desarrollo de la corrida cromatográfica, pero, en los detectores convencionales

solo puede obtenerse una lectura de absorbancia -a longitud de onda fija- para cada punto del cromatograma en cada instante de tiempo.

También es posible, con estos detectores, obtener el espectro de un constituyente en particular de la muestra. Para ello es necesario detener el flujo una vez que el constituyente de interés ha entrado en la celda de flujo y realizar un barrido de longitudes de onda con el detector.

Una modificación interesante a los detectores UV lo constituye el detector de arreglo de diodos con el cual es posible medir la absorbancia a distintas longitudes de onda a la vez para cada punto del cromatograma en cada instante de tiempo. Así mismo puede, con el uso de estos detectores, obtenerse un espectro del constituyente de interés sin necesidad de detener el flujo a través de la celda.

5. EQUIPAMIENTO PARA EXPERIMENTOS DE FOTÓLISIS ESTACIONARIA

Para los experimentos de fotólisis estacionaria se han utilizado dos fotorreactores anulares (DEMA, Mangels, Bornheim-Roisdorf, Germany). El primero de ellos posee una capacidad de un litro y está construido en vidrio.

Posee un doble encamisado central, por el que circula agua de refrigeración, para asegurar la disipación del calor producido por la lámpara de fotólisis empleada. El reactor posee dos conjuntos de encamisados, uno construido enteramente en vidrio y el otro construido enteramente en cuarzo. Utilizando uno u otro es posible acotar las longitudes de onda emitidas por la lámpara de fotólisis que llegan a la solución en estudio.

En la parte inferior del fotorreactor se encuentra colocada una placa porosa por la cual se inyecta en el sistema el gas deseado. Esto permite realizar experimentos en presencia de distintos gases -o mezcla de gases- y también favorece el mezclado de la solución dentro del reactor.

La extracción de muestras del reactor se efectúa utilizando una jeringa provista de una sonda de teflón -u otro material inerte- que es ingresada a través de una de las dos bocas superiores.

Figura 6. Reactor fotoquímico DEMA. 1 litro de capacidad, en la figura de la derecha se observa el doble encamisado central.

Todo el conjunto se encuentra instalado dentro de un termostato, con el cual es posible el control de la temperatura del sistema durante los experimentos.

Figura 7. Reactor fotoquímico DEMA instalado en baño termostático y listo para su uso (izquierda) y en funcionamiento (derecha).

La lámpara de fotólisis empleada en todos los experimentos en los que se utilizó el reactor DEMA de 1 litro de capacidad fue una Philips HPK 125W. Dicha lámpara es colocada, utilizando un portalámparas adecuado, en el centro del reactor anular. Ésta es una lámpara de alta presión de mercurio muy usada en

instrumentación científica por su alta estabilidad. La HPK 125W provee un máximo de energía a 365 nm con radiación apreciable a 435, 313, 253 y 404 nm en adición a un continuo entre 200 y 600 nm. El pico a 260 nm contiene aproximadamente el 20 % de el máximo de energía medido en el espectro de líneas.

Las especificaciones técnicas brindadas por el fabricante para esta lámpara son:

Potencia	125 W
Voltaje de ignición	180 V
Voltaje de funcionamiento	125 V
Corriente	1150
Tiempo de estabilización	2
Variación de salida (1000 Horas)	20 %

La distribución espectral relativa de esta lámpara está dada en la Tabla 1.

El segundo reactor posee una capacidad de 350 ml y puede ser operado con diferentes tipos de fuentes de luz montadas en el eje axial de un tubo de cuarzo.

Para el presente trabajo se han utilizado como fuentes de luz para este reactor:

- Una lámpara convencional de mercurio de baja presión (NIQ 40/18 Heraeus Noblelight, *ozone protected*, electrical power 50W) con dos tipos de encamisados: Cuarzo convencional (permite el paso de radiación de 253.7 nm) y Suprasil (permite el paso de radiación de 184.9 y 254 nm). Esta lámpara opera con una presión de vapor de mercurio por debajo de 1 atm.

- Una lámpara de excímero de Xenon emitiendo a 172 ± 12 nm operada con una entrada eléctrica de 50W.

Longitud de onda (nm)	Flujo	Radiante
248.2		0.5
253.7		2.5
265.3		1.1
269.9		0.2
280.4		0.5
289.4		0.3
296.7		0.9
302.5		1.4
313.0		3.1
334.1		0.4
365.5		5.1
404.7/407.8		1.8
435.8		3.5
546.1		4.4
577.0/579.0		3.5

Tabla 1. Flujo radiante a distintas longitudes de onda emitido por la lámpara Philips HPK 125W.

Las soluciones contenidas en los reactores fueron continuamente burbujeadas con Aire Sintético (21% de O₂ en N₂) y la temperatura de los mismos fue mantenida a 25 ± 1 °C. El peróxido de hidrógeno fue introducido al reactor justo antes de iniciar la irradiación.

Durante el desarrollo del presente trabajo se han utilizado además varios arreglos experimentales de fotólisis estacionaria en celdas de reacción de diferentes tipos.

6. EXPERIMENTOS DE FLUJO DETENIDO (STOPPED FLOW)

Los equipos utilizados para realizar los experimentos de flujo detenido fueron:

- DURRUM Stopped-Flow Spectrophotometer Modelo D-110.
- HI-TECH SFA-20 Rapid Kinetics Stopped-Flow Accessory, acoplable al espectrofotómetro Cary 3.

El equipo DURRUM constituye un sistema utilizado para la mezcla rápida de dos soluciones reactantes y la subsiguiente medición del cambio en la transmitancia o absorbancia de la solución resultante como función del tiempo.

El nombre del sistema -flujo detenido- proviene del hecho que el flujo de la muestra es detenido inmediatamente después de la mezcla permitiendo la observación de cambios en las características ópticas del sistema sin interferencias debidas a turbulencia o flujos.

La reacción que se lleva a cabo es observada por monitoreo fotométrico de la transmisión de la luz a través de la celda de reacción o cámara de mezclado.

La señal de salida del fotómetro es aplicada a un osciloscopio Hewlett Packard HP 54600 el cual se encuentra conectado a una PC. La imagen del osciloscopio es transferida a la computadora utilizando un software Hewlett Packard BenchLk 34810A, estas imágenes son datos reales de tiempo y voltaje los cuales son almacenados como una tabla de pares tiempo/voltaje. Estos datos pueden ser importados por otras hojas de cálculo con el objeto de realizar análisis posteriores de los mismos.

Utilizando soluciones y condiciones de operación apropiadas el instrumento produce un 99.5 % de mezcla de dos componentes en 2 milisegundos y permite la observación de tiempos de reacción menores que 5 milisegundos.

El sistema de flujo detenido utilizado esta constituido por cinco subsistemas funcionales:

- Sistema de flujo de muestra: El cual está completamente contenido en la cámara de muestra.
- Sistema de inicio de flujo: Inicia el flujo de muestra antes de cada medida.
- Sistema óptico: El cual suministra luz monocromática por medio de una fuente de luz continua y un monocromador y realiza las mediciones por medio de un fotomultiplicador contenido en la cámara de mezcla.

- Sistema electrónico: Provee de energía para operar todos los componentes del equipo.
- Sistema de control de temperatura: El cual produce la circulación de agua termostatzada y, de esta forma, mantiene todas las partes del sistema de flujo a una temperatura constante.

En la Figura 8 se presenta el diagrama de bloques para el equipo utilizado. El sistema opera como sigue: con las válvulas convenientemente accionadas las jeringas de línea son llenadas desde las jeringas de reserva, entonces, operando nuevamente las válvulas, se activa el flujo en el sistema por medio de un corto pulso neumático sobre las jeringas de línea.

Este pulso provoca que iguales volúmenes de las dos soluciones reactantes se mezclen en la cámara de mezcla y el flujo es abruptamente detenido en la cubeta. En este instante un trigger conectado a la jeringa de detención dispara el osciloscopio.

La luz monocromática, que proviene del monocromador, pasa a través de la mezcla de reacción que se encuentra contenida en la cubeta de observación. La variación en la intensidad de luz a la salida de dicha cámara es detectada por un fotomultiplicador.

La señal de salida del fotomultiplicador, proporcional a la intensidad de luz transmitida, es procesada y registrada por medio del osciloscopio para ser posteriormente trasferida a una PC.

Figura 8. Diagrama de bloques del sistema Stopped-Flow DURRUM Modelo D-110.

Con respecto al equipo HI-TECH, éste accesorio está constituido por una unidad de impulsión, un tubo termostatzado y una celda de observación con un mezclador integral. El circuito de flujo está construido de vidrio y Teflón y la celda de observación es de cuarzo (10 mm de camino óptico) incorporando un jet que permite obtener tiempos de mezcla menores que 20 ms.

Figura 9. Diagrama de bloques del HI-TECH SFA-20.

Las soluciones de los reactivos que se encuentran contenidas en dos reservorios de 10 ml son admitidas en las jeringas de empuje de 2.5 ml a través de válvulas de 3 puertos. Estas válvulas son activadas para conectar las jeringas de empuje con el circuito de flujo y 0.1-0.2 ml de cada reactivo es rápidamente impulsado de cada jeringa, mediante la acción de un pistón accionado por aire comprimido. Los reactivos recorren el tubo termostatzado y son mezclados en la celda, desplazando el contenido del experimento previo. La solución expelida de la celda pasa a través de un tubo y llena una jeringa de 1 ml. Como esta jeringa tiene un sistema de freno mecánico el flujo se detiene y “congela” las soluciones frescas que han sido mezcladas en la celda de observación.

7. OTROS EQUIPOS UTILIZADOS

En el curso de este trabajo se han utilizado otros equipos como peachímetros, conductímetros, una gran variedad de electrodos selectivos así como material general de laboratorio para llevar a cabo las técnicas analíticas empleadas.

8. TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPLEADAS

Siempre que fue posible se utilizaron técnicas analíticas extraídas del Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18TH Edition, así, los siguientes parámetros fueron determinados utilizando las técnicas que se indican a continuación:

Cloruros, nitratos y nitritos: Standard Methods 4110. B. Ion chromatography with chemical suppression of effluent conductivity.

Nitritos: Standard Methods 4500-NO₂⁻ B. Colorimetric method

Amonio: Standard Methods 4500-NH₃ F. Amonia selective electrode method.

Conductividad: Standard Methods 2510 B. Laboratory method.

Carbono orgánico total: Standard Methods 5310 B. Combustion-Infrared method.

pH: 4500-H⁺ B. Electrometric method.

9. BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA

- G. Porter and M. A. West. 1974. *Techniques of Chemistry*. Vol. VI, Part II, Cap. X.
- G. Hames Ed., Wiley Interscience, New York.
- E. San Román, P. Aramendia y H. Schumacher. 1982. *An. Asoc. Quím. Argent.* 70 (5). 887.

-
- J. F. Rabek. 1982. *Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics*. Part I and Part II. Wiley Interscience. New York.
 - J. Scaiano. 1989. *Handbook of Organic Photochemistry*. CRC Press, Inc. USA.
 - LBO-5825. *Digital Storage Oscilloscope: Instruction Manual*. Leader Electronics Corporation. USA.
 - A. Gray and M. Archard. 1990. *Operation Manual for the Cary 1 and Cary 3 Spectrophotometers*. Varian. Australia.
 - *Instruction Manual for pH-Meter Type pHM620*. METRHOM Ltd., Switzerland.
 - A. Braun, M. Maurette and E. Oliveros. 1986. *Technologie Photochimique*. Presses Polytechniques Romandes. Suisse.
 - *Reference Electrodes: Operation Instructions*. Radiometer Copenhagen. France.
 - *Lab. PH-Meter: Operation Instructions*. Radiometer Copenhagen. France.
 - *Beckman Instructions for Model 915B TOCAMASTERTM*. Beckman Instruments Inc. USA. 1981.
 - *HPLC for environmental Analysis*. Hewlett-Packard Company. 1994

PROPIEDADES QUÍMICAS DEL ÁCIDO

4-CLORO-3,5-DINITROBENZOICO

1. INTRODUCCIÓN

La caracterización fisicoquímica de los compuestos contaminantes es necesaria para el desarrollo de correlaciones entre estructura y reactividad de los mismos. Así mismo el estudio de las propiedades fisicoquímicas y toxicológicas de estos compuestos constituyen un gran aporte para optimizar la eficiencia de los sistemas de tratamiento de aguas.

En este trabajo se ha elegido al Ácido 4-cloro-3,5-dinitrobenzoico como compuesto modelo para desarrollar los estudios fisicoquímicos y toxicológicos (Figura 1).

Figura 1. Ácido 4-cloro-3,5-dinitrobenzoico.

El Ácido 4-cloro-3,5-dinitrobenzoico (CDNBA) -Fórmula molecular: $C_7H_3ClN_2O_6$ número CAS (Chemical Abstracts Service): [118-97-8]- posee un punto de fusión definido en el intervalo de temperatura 159 a 162 °C (Aldrich Chemical Co., Inc.) y un peso molecular de 246.56 gr.mol⁻¹.

En el ANEXO del presente trabajo se detallan las condiciones de seguridad publicadas por Aldrich para este compuesto (Material Safety Data Sheet).

En la literatura no hemos hallado información fisicoquímica suficiente sobre este compuesto. Consecuentemente en el marco de los objetivos de este

estudio, se investigaron algunas propiedades fisicoquímicas y de reactividad térmica de sus soluciones acuosas.

Fundamentalmente ha sido de interés conocer las propiedades de solubilidad así como las del equilibrio ácido-base y del efecto del pH del medio sobre la estabilidad de este compuesto.

Los compuestos aromáticos sustituidos son el producto de actividades antropogénicas como la producción y el uso de colorantes, explosivos, pesticidas y drogas farmacéuticas. Estos compuestos presentan una pobre degradación cuando son sometidos a la acción de los tratamientos biológicos convencionales por lo que lo hemos tomado como referencia para estudiar su oxidación cuando fue sometido a procesos de oxidación avanzados (AOP) basados en reacciones fotoquímicas.

En el presente estudio hemos trabajado con un derivado cloro nitro aromático: el Ácido 4-cloro-3,5-dinitrobenzoico, el cual es un intermediario en la producción de colorantes y en la industria farmacéutica. Es un compuesto irritante en contacto con los ojos y la piel y puede ser irritante de las mucosas y del tracto respiratorio superior [1]. Ha sido estudiada su dehalogenación en aguas de lagos como resultado del crecimiento microbiano en presencia de pequeñas cantidades de nutrientes [2].

Las soluciones acuosas preparadas por disolución directa de esta sustancia son ácidas.

Normalmente una solución $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ hace descender el pH hasta aproximadamente 3.5, además en medio alcalino, sus soluciones adquieren un fuerte color amarillo y sus espectros son fuertemente dependientes del pH. El análisis espectral de las soluciones alcalinas reacidificadas indica que el compuesto de partida ha sufrido cambios químicos permanentes.

En este capítulo se describen la metodología y los resultados obtenidos sobre este compuesto en sus soluciones acuosas.

Por lo tanto hemos evaluado en primera instancia la solubilidad del compuesto en solución acuosa, luego su constante de disociación ácida, dado que la misma no se halla disponible en la literatura. En una tercera etapa hemos estudiado el comportamiento de las soluciones del CDNBA ante la alcalinización.

2. MATERIALES EMPLEADOS

Reactivos químicos: El CDNBA (97% Aldrich, Milwaukee, WI, USA) es un sólido amarillo a temperatura ambiente, sin embargo se descompone lentamente y muestra cambios en su coloración tornándose oscuro. Este cambio en la coloración va acompañado de un cambio en el punto de fusión.

Como es recomendado en la literatura [3] el CDNBA fue purificado por varias recrystalizaciones de mezclas de alcohol etílico y agua hasta que su punto de fusión fue de 159 a 162 °C.

Para realizar los estudios cinéticos se utilizó NaOH (Merck, Darmstadt, Germany). La fuerza iónica fue regulada utilizando NaClO₄ (Merck, Darmstadt, Germany).

Análisis: Los espectros de absorción fueron registrados utilizando un espectrofotómetro VARIAN Cary 3, las mediciones de pH fueron realizadas utilizando un peachímetro Radiometer, el carbono orgánico disuelto fue medido utilizando un equipo Beckman Tocamaster 915-B.

Experimentos cinéticos: Los experimentos cinéticos fueron realizados utilizando el espectrofotómetro VARIAN Cary 3 en modo cinético en conjunto con una unidad de flujo detenido SFA-20 (Hi-tech Scientific) especialmente desarrollada para este espectrofotómetro.

La temperatura fue regulada utilizando un termostato MGW-Lauda NB-D8/17 acoplado a un criostato Krymotat TK-30D.

3. SOLUBILIDAD DEL CDNBA EN SOLUCIÓN ACUOSA

En este punto ha sido de nuestro interés estudiar la solubilidad (*S*) expresada en gramos de CDNBA en 1000 gr de agua -molalidad-, como una función de la temperatura y calcular su calor molar de solución.

La solubilidad en agua es una propiedad crítica para el estudio de riesgos medioambientales ya que es uno de los factores más importantes que controlan los

movimientos de los contaminantes en el medio ambiente. Materiales altamente solubles son rápidamente distribuidos y diluidos. En el otro extremo los materiales insolubles generan depósitos o bien son arrastrados como partículas en suspensión.

No han sido reportadas mediciones de solubilidad del CDNBA aunque si es posible encontrar valores estimados mediante correlaciones empíricas ó semi empíricas [4].

Cuando un sólido se pone en contacto con un líquido, cierta cantidad del mismo pasa a la disolución hasta que esta se satura. La cantidad de sustancia que se disuelve depende de la temperatura y puede tanto aumentar como disminuir cuando se incrementa ésta, según que la disolución se produzca endotérmica o exotérmicamente.

Se requiere un tiempo apreciable para saturar un líquido con un sólido. El tiempo requerido no sólo es diferente según el estado de subdivisión del sólido y de la eficiencia de la agitación, sino también depende de la naturaleza de la sustancia en estudio.

Las mediciones se fundamentan en establecer el siguiente equilibrio [5]:

Una vez establecido el equilibrio precedente se ha de separar la fracción soluble (solución saturada del CDNBA en agua) y determinar la concentración de la misma mediante una clásica titulación con una solución de concentración conocida de base fuerte (en nuestro caso NaOH). De esta forma, y conociendo los volúmenes o mejor aún, las masas de solución es posible calcular la solubilidad del compuesto a las distintas temperaturas de ensayo.

La variación de la solubilidad con la temperatura a presión constante puede ser estudiada mediante la aplicación de la siguiente ecuación termodinámica:

$$\frac{(\partial \ln S)_p}{\partial T} = \left(\frac{\Delta H_m}{RT^2} \right)$$

La cual, en su forma integrada:

$$(\ln S)_p = -\frac{\Delta H_m}{R} \frac{1}{T} + C$$

Donde C es la constante de integración y ΔH_m es la entalpía molar de solución media entre las temperaturas de estudio. La obtención de esta última ecuación conlleva la suposición, normalmente no cierta, que ΔH_m es independiente de la temperatura.

Así pues, a partir de un gráfico del logaritmo de la solubilidad (S) en función de la inversa de la temperatura, es posible obtener el valor de ΔH_m .

3.1. Determinación experimental de S

Para la determinación experimental de S , una solución saturada del CDNBA se calentó suavemente (hasta una temperatura de 70 °C) y sonicó en un tubo de vidrio hasta que no se observó más disolución del sólido (durante esta operación no se observó cambio de color), este procedimiento se llevó a cabo para asegurar el estar trabajando con una solución saturada y porque de esta forma, al enfriarse, se obtienen cristales más grandes que son más convenientes para el posterior desarrollo de la experiencia.

La mezcla de sólido y solución fue colocada en un baño termostático a la temperatura superior de ensayo, se dejó el sistema en agitación de 10 a 15 minutos y luego se procedió a la toma de la muestra. La fase sólida fue removida por filtración utilizando filtros de membrana (PTFE) de 0.2 μm de tamaño de poro.

Se tomaron unos 10 ml de solución para cada ensayo y la misma fue escurrida en un erlenmeyer que contiene de 20 a 25 ml de agua y el cual fue pesado antes de adicionarle la solución a ensayar.

Una vez adicionada la solución se pesa el erlenmeyer nuevamente y se titula el ácido con una solución de NaOH 0.0525 mol.l⁻¹ (cuya concentración se ha obtenido valorando contra biftalato de potasio como patrón primario), utilizando fenolftaleína como indicador.

Siguiendo idéntico procedimiento se tomaron varias muestras a distintas temperaturas, para lo cual se dejó enfriar el baño termostático en etapas de aproximadamente 10 °C cada una.

A partir de los datos experimentales obtenidos se calculó S y ΔH_m para el proceso en estudio.

En la siguiente tabla se resumen los resultados experimentales obtenidos:

$t / ^\circ\text{C}$	T / K	$1/T / \text{K}^{-1}$	$S \cdot 10^2$
26.6	299.6	3.3383×10^{-3}	1.00 ± 0.07
34.6	307.6	3.2510×10^{-3}	1.44 ± 0.05
43.5	316.5	3.1596×10^{-3}	1.73 ± 0.1
52.5	325.5	3.0722×10^{-3}	2.45 ± 0.2
62.3	335.3	2.9828×10^{-3}	2.65 ± 0.1

Tabla 1. Variación de la solubilidad (S) en moles de CDNBA para 1000 gr de agua como función de la temperatura. Se indica el error experimental.

En la Figura 1 se observa la representación gráfica del $\ln S$ en función de la inversa de la temperatura, obteniéndose un valor para la pendiente ($-\Delta H_m/R$) de -2787.23 K ; de aquí se obtiene un valor para ΔH_m medio en el rango de temperaturas estudiado de $23.2 \pm 2.5 \text{ KJ.mol}^{-1}$.

Figura 1. Variación del logaritmo natural de S en función de la inversa de la temperatura absoluta para el CDNBA en agua. Regresión lineal (línea llena) y corredor de errores (línea punteada) para los datos experimentales (puntos llenos).

4. EQUILIBRIO DE DISOCIACIÓN

El Ácido 4-cloro-3,5-dinitrobenzoico es un ácido orgánico, el cuál, se encuentra disociado en solución acuosa de acuerdo a la siguiente reacción:

Este equilibrio puede representarse en forma simbólica de la siguiente forma:

Estrictamente las ecuaciones químicas anteriores debieran haber sido escritas como reacciones del CDNBA frente al H_2O , produciendo el anión 4-cloro-3,5-dinitrobenzoato (CDNB^-) e iones hidronio (H_3O^+), pero por motivos de simplicidad han sido escritas de la manera indicada.

La constante de disociación para el proceso descrito por la ecuación precedente puede escribirse como:

$$K = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{CDNB}^-}}{a_{\text{CDNBA}}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot \gamma_{\text{H}^+} \cdot [\text{CDNB}^-] \cdot \gamma_{\text{CDNB}^-}}{[\text{CDNBA}] \cdot \gamma_{\text{CDNBA}}}$$

$$K = \left(\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CDNB}^-]}{[\text{CDNBA}]} \right) \left(\frac{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{CDNB}^-}}{\gamma_{\text{CDNBA}}} \right)$$

$$K = K_c \left(\frac{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{CDNB}^-}}{\gamma_{\text{CDNBA}}} \right) \approx K_c \cdot \gamma_{\pm}^2$$

Donde $\gamma_{\pm}$ representa el coeficiente de actividad medio de la solución.

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \cdot \gamma_-}$$

Estrictamente:

$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{CDNB}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{CDNBA}}}$$

Para soluciones diluidas del CDNBA en agua la actividad del solvente en solución es virtualmente constante e igual a la actividad del solvente puro; bajo estas condiciones es posible obtener K como:

$$K = K_c \cdot a_{H_2O}$$

Donde K representa la constante de equilibrio termodinámica –en condiciones de alta dilución- para la reacción de disociación del CDNBA (también llamada “constante de acidez termodinámica” del CDNBA) y K_c representa la constante de equilibrio aproximada escrita en función de las concentraciones -en lugar de las actividades- de reactivos y productos de reacción.

γ_i representa el coeficiente de actividad de la especie "i" en la solución. Para soluciones diluidas $\gamma_i \rightarrow 1$ y por lo tanto K será aproximadamente igual a K_c .

4.1. Determinación de la constante de disociación ácida

Es necesario, como hemos visto, obtener los valores de las constantes de acidez para los distintos compuestos para el tratamiento cuantitativo de los equilibrios ácido-base.

Con el fin de determinar dicha constante varios métodos están disponibles en la literatura. En este trabajo nos hemos conducido de forma tal de obtener una primera aproximación al valor de K_c para luego, aplicando los métodos referenciados, verificar y ajustar ese valor.

Los métodos clásicos de medidas de las constantes de acidez son tres:

- A partir de medidas de la conductividad eléctrica de soluciones.
- A partir de medidas de diferencia de potencial (fuerza electromotriz).
- A partir de medidas espectrofotométricas

En circunstancias favorables estos métodos tienen una precisión de $\pm 0.25\%$ en el valor de K_c .

A causa de la habilidad de sustraer electrones de los grupos nitro en el CDNBA podemos adelantar que su constante de disociación ácida resulta mas elevada que la de otros ácidos carboxílicos reportados en la bibliografía [6,7].

Comenzaremos por describir nuestro método para aproximar el valor de K_c y luego describiremos los métodos clásicos.

Debemos recordar que el CDNBA es un compuesto de baja solubilidad en agua, las soluciones de trabajo que pueden prepararse con cierta facilidad llegan a concentraciones analíticas de aproximadamente 300 mg.l^{-1} ($1.2 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$), esto marca un límite de concentración para el empleo de métodos estándar.

Los distintos procedimientos empleados en este trabajo tienen en cuenta este inconveniente así como el efecto de este en la precisión en la medida de K_c .

4.1.1. Aproximación al valor de K_c

4.1.1.1. Fundamento

A partir de la ecuación de disociación del CDNBA y considerando la reacción de disociación del agua es posible escribir las ecuaciones de balance de material (BM) y electroneutralidad (EN) para una solución de CDNBA de concentración analítica Ca :

$$(BM) \quad Ca = [CDNBA] + [CDNB^-]$$

$$(EN) \quad [H^+] = [CDNB^-] + [OH^-]$$

Dividiendo la ecuación de BM por la concentración de las especies CDNBA y $CDNB^-$ respectivamente se obtiene:

$$\frac{Ca}{[CDNBA]} = 1 + \frac{[CDNB^-]}{[CDNBA]}$$

y

$$\frac{Ca}{[CDNB^-]} = \frac{[CDNBA]}{[CDNB^-]} + 1$$

Reemplazando las relaciones entre las especies disociada y no disociada del compuesto por la expresión que se obtiene de K_c tenemos:

$$\frac{Ca}{[CDNBA]} = 1 + \frac{K_c}{[H^+]} = \frac{[H^+] + K_c}{[H^+]}$$

y

$$\frac{Ca}{[CDNB^-]} = \frac{[H^+]}{K_c} + 1 = \frac{[H^+] + K_c}{K_c}$$

Invirtiendo ambos términos de las ecuaciones anteriores y definiendo el grado de disociación para la especie "x" (α_x) como la relación entre la concentración de la especie "x" y la concentración analítica total obtenemos:

$$\alpha_{CDNBA} = \frac{[CDNBA]}{Ca} = \frac{[H^+]}{K_c + [H^+]}$$

y

$$\alpha_{CDNB^-} = \frac{[CDNB^-]}{Ca} = \frac{K_c}{[H^+] + K_c}$$

De la ecuación de EN y sabiendo que a 25 °C:

$$K_w = [H^+].[OH^-] = 1.10^{-14} \text{ mol}^2 .l^{-2}$$

Nótese que se ha utilizado aquí la notación K_w para la constante de disociación del agua en función de las concentraciones y no de actividades. Se respetará esta nomenclatura salvo indicación en contrario.

Reemplazando y considerando la ecuación para el grado de disociación de la especie $CDNB^-$ obtenemos:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{Ca.K_c}{K_c + [H^+]}$$

entonces:

$$[H^+]^2 = K_w + \frac{Ca.K_c.[H^+]}{K_c + [H^+]} = \frac{K_w.K_c + K_w.[H^+] + Ca.K_c.[H^+]}{K_c + [H^+]}$$

y de aquí:

$$[H^+]^3 + [H^+]^2.K_c = K_w.K_c + K_w.[H^+] + Ca.K_c.[H^+]$$

ordenando y agrupando:

$$[H^+]^3 + K_c.[H^+]^2 - (Ca.K_c + K_w).[H^+] - K_w.K_c = 0$$

Esta ecuación cúbica nos permite calcular la concentración de protones de una solución del ácido orgánico monoprótico de concentración analítica Ca si se conoce su constante de disociación ácida (K_c) sabiendo que la constante de disociación del agua (K_w) tiene el valor $1.10^{-14} \text{ mol}^2.\text{l}^{-2}$.

Como nuestro objetivo es conocer experimentalmente la constante de disociación ácida del compuesto reordenaremos la última ecuación de la siguiente forma:

$$Ca.[H^+] = \frac{[H^+]^3}{K_c} + [H^+]^2 - \left(\frac{K_w}{K_c} \right).[H^+] - K_w$$

Ecuación que nos muestra que preparando varias soluciones de CDNBA de distinta concentración analítica (Ca), midiéndoles su pH y graficando el producto de la concentración analítica del compuesto por la concentración de

protones de la solución versus la concentración de protones y ajustando a través de una regresión no lineal es posible calcular el valor de K_c ya que nos es conocido el valor de K_w .

4.1.1.2. Determinación experimental de K_c

Para la determinación experimental de la constante de acidez del compuesto se prepararon por pesada directa tres soluciones madre con concentraciones $1.2167 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, $2.4334 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ y $4.8669 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$.

Cada solución fue sometida al mismo procedimiento, a saber: Se tomaron 30 ml y se los colocó en un vaso de precipitados limpio y seco, se incorporó un bazo de teflón y se agitó mediante el empleo de un agitador magnético. El agua bidestilada se agregó desde una bureta graduada de 50 ml con robinete de teflón y se midió el pH de las soluciones con un electrodo de vidrio. Se repitieron las medidas ante cada agregado de 1ml de agua desde la bureta. Cuando la variación de pH en cada solución es $\leq 0.05 \text{ upH.min}^{-1}$ el equipo fija la medida, adoptando esto como criterio de estabilidad.

Dado que sobre cada solución de partida se agregaron por etapas 1 ml de agua bidestilada y se midió el pH, y que se contaron con tres soluciones de partida se realizaron entonces 51 medidas por lote, totalizando en consecuencia 153 mediciones.

A partir de los datos de la concentración inicial de cada solución y del volumen adicionado en cada etapa se calcularon las concentraciones analíticas para las 153 nuevas soluciones obtenidas por dilución. Con los valores de pH para estas soluciones se estimó para cada una de ellas la concentración de protones a través de la expresión:

$$[H^+] \cong 10^{-pH}$$

A partir de la definición operativa de pH:

$$pH = -\log(a_{H^+}) \quad (1)$$

El cálculo de la concentración de protones requiere el conocimiento de la fuerza iónica del medio -en nuestro caso dada por la fracción de ácido disociado-. Sin embargo un simple cálculo empleando la ecuación de Davies para estimar el factor de actividad medio de la sustancia, indica que la aproximación $a_{H^+} \approx [H^+]$ es adecuada para nuestros fines, así:

$$-\log \gamma_{\pm} = 0.5 \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0.20 \cdot I \right)$$

En dicha ecuación $\gamma_{\pm}$ representa el factor de actividad medio para las dos especies presentes (en nuestro caso protones y el anión 4-cloro-3,5-dinitrobenzoato), z_1 y z_2 son las cargas en valor absoluto de las especies involucradas (con valor 1 en nuestro caso) e I es la fuerza iónica de la solución. Se han empleado las siguientes definiciones para $\gamma_{\pm}$ e I :

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \cdot \gamma_-}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i \cdot z_i^2$$

Donde c_i es la concentración de la especie i -ésima en solución y z_i su carga.

Así, considerando que la más concentrada de las soluciones que se han usado en este trabajo posee una concentración de $1.2167 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ y suponiendo que el ácido se encuentra totalmente disociado -con lo que la fuerza iónica de la solución sería de $1.2167 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ - se determina a partir de la ecuación de Davies un $\gamma_{\pm} = 0.96$

Este valor para el coeficiente de actividad medio de la solución justifica el empleo de la ecuación (1) para la estimación de la $[H^+]$.

Se graficó el producto de la concentración de protones por la concentración analítica para cada solución en función de la concentración de protones y se ajustó con una regresión no lineal según la ecuación cúbica mostrada más arriba.

En la *figura 2* se representan los resultados experimentales y el ajuste obtenido con el algoritmo empleado y descrito con anterioridad:

Figura 2. Gráfica del producto de la concentración analítica de CDNBA y la concentración de protones en función de la concentración de protones de la solución. Los puntos representan los datos experimentales y la línea llena representa el ajuste no lineal utilizando la ecuación cúbica.

Este procedimiento arroja un valor promedio de K_c en el intervalo de fuerzas iónicas de trabajo de $2,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

Para comprobar las bondades del ajuste en la determinación teórica del pH de una solución de CDNBA de concentración analítica dada se muestra en la Figura 2 el pH obtenido experimentalmente para cada solución y el pH calculado para dichas soluciones empleando la ecuación cúbica vista más arriba y la muy conocida ecuación cuadrática que surge de simplificar la ecuación cúbica dado que los términos k_w y $k_a k_w$ son muy pequeños:

$$[H^+]^2 + K_a.[H^+] - Ca.K_a = 0$$

Figura 3. Gráfica del pH de la solución en función de la concentración analítica de CDNBA. Los círculos llenos representan los datos experimentales, la línea representa el ajuste según las ecuaciones cuadrática y cúbica (líneas superpuestas).

Hemos comprobado que el error relativo porcentual en la estimación del pH utilizando, para obtener su valor, la ecuación cuadrática oscila entre el 0.25% y el 2.70% error éste totalmente aceptable para la mayoría de los propósitos de cálculo. En la región de pH donde se realizaron la mayoría de los experimentos fotoquímicos el error en el cálculo del pH es de aproximadamente 0.5%.

Habiendo obtenido la constante de disociación ácida de nuestro compuesto en estudio y utilizando las ecuaciones que vinculan el grado de disociación para las formas disociada y no disociada del CDNBA se pueden construir las correspondientes curvas de distribución de las formas antedichas en soluciones como función de la concentración de H^+ :

De las ecuaciones que describen el grado de disociación para las distintas especies en función de la concentración de protones puede deducirse que para soluciones con $pH = 3.96$ el ácido se encuentra un 95% disociado y cuando el pH alcanza el valor de 4.68 unidades el porcentaje de disociación es del 99%, tal como puede apreciarse en la Figura 4.

Por debajo de estos valores de pH lo que se tiene es una mezcla de proporciones variables -según el valor de pH - de ambas especies, disociada y no disociada.

Cabe aclarar que si bien las curvas de grado de disociación para este compuesto pueden calcularse, en forma teórica, para cualquier valor de pH , como veremos en la próxima sección, por encima de $pH = 7$ no tiene sentido su cálculo pues el CDNBA reacciona con los iones OH^- para dar un nuevo compuesto.

En una segunda etapa se repitió el procedimiento anteriormente descrito para la determinación de K_c pero trabajando a fuerza iónica constante, dada por una solución de NO_3K con una concentración 0.1 mol.l^{-1} . Aquí a partir de la actividad de H^+ obtenida de la medida con electrodo se calculó la concentración de protones, utilizando para ello el valor de $\gamma_{\pm} = 0.776$ que se obtiene de la ecuación de Davies ($I = 0.1 \text{ mol.l}^{-1}$); con los valores de la $[H^+]$ obtenidos se obtuvo por regresión no lineal -usando el algoritmo visto más arriba- un valor de K_c de $5.45 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

Sabiendo que:

$$K = \frac{a_{H^+} \cdot a_{CDNB^-}}{a_{CDNBA}} = \frac{[H^+] \cdot \gamma_{H^+} \cdot [CDNB^-] \cdot \gamma_{CDNB^-}}{[CDNBA] \cdot \gamma_{CDNBA}}$$

$$K = \left(\frac{[H^+] \cdot [CDNB^-]}{[CDNBA]} \right) \left(\frac{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{CDNB^-}}{\gamma_{CDNBA}} \right) = K_c \cdot \left(\frac{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{CDNB^-}}{\gamma_{CDNBA}} \right) \cong K_c \cdot \gamma_{\pm}^2$$

Figura 4. Curvas de distribución para las especies disociada (línea roja) y no disociada (línea negra) del CDNBA en función del pH de las soluciones.

Donde se ha supuesto que el factor de actividad de la especie no disociada es cercano a la unidad.

Utilizando los valores para K_c y $\gamma_{\pm}$ para $I=0.1 \text{ mol.l}^{-1}$ se obtiene un valor de $K=3.28 \cdot 10^{-3}$, valor éste bastante concordante con el valor $2.04 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, obtenido en condiciones de alta dilución.

4.1.2. Determinación de K mediante medidas de conductividad eléctrica

4.1.2.1. Fundamento

La conductancia eléctrica específica de una solución κ_x es obtenida a partir de la medida de las resistencias R_s y R_x de una celda que contiene primero una solución estándar de conductancia específica κ_s y luego la solución problema, entonces:

$$\kappa_x = \kappa_s \frac{R_s}{R_x}$$

Las conductividades de soluciones de KCl han sido precisamente establecidas y son usadas como soluciones estándar. Esto sumado al hecho de que las medidas de conductancia son de las más precisas en fisicoquímica clásica hacen de este un muy buen método para evaluar las constantes de disociación ácida.

Durante el curso de las mediciones se deben tener en cuenta algunos aspectos importantes como ser un adecuado control de la temperatura, solutos y solventes de gran pureza y buena precisión en las mediciones eléctricas.

La conductancia específica de una solución depende del número de iones por centímetro cúbico (n_i para el i ésimo ión), sus cargas ($z_i e$) y sus movilidades (o velocidades por unidad de campo eléctrico u_i):

$$\kappa = \sum_i n_i z_i e u_i$$

Una unidad más conveniente es la conductancia equivalente, la cuál es obtenida a partir del valor de κ y de la concentración c en equivalentes por litro:

$$\Lambda = \frac{1000\kappa}{c}$$

Esta corresponde a la conductancia de un equivalente gramo de soluto en una celda conteniendo 1/c litros de solución con placas paralelas separadas un centímetro.

Para un soluto simple con grado de disociación α , la concentración iónica es αc y la carga total (positiva o negativa) por unidad de volumen es $\alpha c F$, entonces:

$$\Lambda = \alpha F(u_+ + u_-)$$

Cuando una solución de un electrolito débil es diluida con solvente, la conductancia equivalente tiende a incrementarse, en parte por un incremento en la movilidad de los iones pero en mayor medida debido a un incremento en el grado de disociación. Para el caso de electrolitos fuertes α es cercano o igual a la unidad y el cambio en Λ con la dilución se corresponde al cambio en la movilidad.

El valor límite para Λ que se obtiene cuando la solución es diluida con más y más solvente (Λ^∞) es interesante puesto que a alta dilución los iones se mueven independientemente, en otras palabras:

$$\Lambda^\infty = F(u_+^\infty + u_-^\infty) = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty$$

Por ejemplo λ^∞ del Na^+ es la misma con independencia del anión con el cual se encontraba asociado.

Para ácidos débiles -o bases- Λ^∞ no puede ser obtenida directamente como el límite de Λ a alta dilución debido a que la ionización es limitada por la concentración de iones hidrógeno que provienen de la ionización del agua. Para este tipo de electrolitos la conductancia equivalente límite es obtenida indirectamente, recordando que:

$$\Lambda = \alpha F(u_+ + u_-)$$

y

$$\Lambda^\infty = F(u_+^\infty + u_-^\infty)$$

De aquí:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda^{\infty}} = \alpha \frac{u_+ + u_-}{u_+^{\infty} + u_-^{\infty}}$$

La aproximación clásica consiste en asumir que las movilidades no cambian al cambiar las concentraciones, por tanto [5-8]:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda^{\infty}} \cong \alpha$$

Como la constante de acidez puede ser expresada como:

$$K = \frac{c\alpha^2\gamma_{\pm}^2}{(1-\alpha)\gamma_{HA}}$$

Considerando soluciones diluidas, es posible escribir:

$$K \cong \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

O bien:

$$K_c = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

y combinando esta última ecuación con

$$\frac{\Lambda}{\Lambda^{\infty}} \cong \alpha$$

Obtenemos:

$$K_c = \frac{c\Lambda^2}{\Lambda^{\infty 2} \left(1 - \frac{\Lambda}{\Lambda^{\infty}}\right)} = \frac{c\Lambda^2}{\Lambda^{\infty} (\Lambda^{\infty} - \Lambda)}$$

La cual es conocida como la ley de la dilución de Ostwald [8].

Reordenando:

$$\Lambda = \Lambda^{\infty} - \frac{c\Lambda^2}{K_c \Lambda^{\infty}}$$

Entonces Λ será lineal al ser graficada versus $c\Lambda^2$ para los electrolitos débiles. Esta conclusión tiene como soporte adicional la compensación de errores, puesto que negar el cambio en las movilidades con la concentración tiene un efecto opuesto en K que el suponer los factores de actividad unitarios.

Con respecto a la aproximación:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda^{\infty}} \cong \alpha$$

Es mejor usar:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_i} = \alpha$$

Donde Λ es la conductancia equivalente del electrolito débil a la concentración c y Λ_i es la conductancia hipotética si este estuviera completamente ionizado a la concentración $c\alpha$.

Para determinar la constante de acidez por este método, es necesario poder estimar Λ_i y γ .

Onsager, utilizando el modelo de Debye-Hückel, deriva la siguiente expresión:

$$\Lambda_i = \Lambda^\infty - S.c_i^{1/2}$$

en donde:

$$S = \theta.\Lambda^\infty + \sigma$$

Los parámetros θ y σ dependen de la constante dieléctrica del solvente, del tipo de valencia del electrolito y de la temperatura absoluta. Para soluciones acuosas de un electrolito 1:1 a 25 °C el valor de θ es 0.2299 (l.mol⁻¹)^{1/2} considerando el valor de la constante dieléctrica del agua igual a 78.36. El parámetro σ también depende de la viscosidad del solvente, utilizando el valor de 8.903x10⁻³ poise a 25 °C para el agua, se obtiene un valor para σ de 60.64 cm².Ω⁻¹(l.mol⁻¹)^{1/2}.

La ecuación de Onsager, derivada de la ley límite de Debye-Hückel, posee validez para concentraciones iónicas de hasta 0.001 eq.l⁻¹. Varias modificaciones han sido propuestas para aproximar el valor de Λ_i a mayores concentraciones, entre ellas la más usada es la de Shedlovsky:

$$\Lambda_i = \Lambda^\infty - \frac{\Lambda}{\Lambda^\infty} S.c_i^{1/2}$$

La cual es útil para concentraciones superiores a 0.01 eq.l⁻¹.

Ives y sus colaboradores han desarrollado un método para realizar la determinación simultánea de K y Λ^∞ para ácidos halogenoacéticos y cianoacético.

En este método la constante de acidez ha sido expresada por una forma modificada de la ley de dilución de Ostwald:

$$K'_c = \frac{\Lambda^2 c \gamma_{\pm}^2}{\Lambda_i (\Lambda_i - \Lambda)}$$

Si esta expresión es combinada con las leyes límites:

$$-\log \gamma = z_+ |z_-| A I^{1/2}$$

y

$$\Lambda_i = \Lambda^\infty - \frac{\Lambda}{\Lambda^\infty} S \cdot c_i^{1/2}$$

Se obtiene:

$$\Lambda + S \sqrt{c_i} = \Lambda^\infty - \frac{1}{K'_c} \frac{\Lambda^2 c_i (10^{-2. A \sqrt{c_i}})}{\Lambda^\infty - S \sqrt{c_i}}$$

Esta ecuación es una relación lineal de la forma:

$$Y = \Lambda^\infty - \frac{1}{K'_c} X$$

En comparación con la ley de dilución de Ostwald original esta ecuación difiere solamente en la corrección por fuerzas interiónicas. Como estas correcciones, $S c_i^{1/2}$ y $2 A c_i^{1/2}$, son pequeñas pocas aproximaciones son suficientes para obtener valores consistentes de Λ^∞ y c_i .

Debemos notar que la constante de acidez K'_c obtenida por este método no es estrictamente la constante termodinámica porque el coeficiente de actividad de la especie no ionizada γ_{CDNBA} no ha sido tenido en cuenta y porque los coeficientes de actividad y la conductancia Λ_i han sido estimadas a partir de leyes límites.

El error introducido al suponer $\gamma_{CDNBA} = 1$ es probablemente insignificante a bajas concentraciones.

Para la realización del procedimiento iterativo se han seguido los siguientes pasos [9]:

- 1- Estimar un valor aproximado para Λ^∞ .
- 2- Calcular $\alpha(1) = \Lambda / \Lambda^\infty$ y $ci(1) = \alpha(1).c$; Se utilizan estos valores para encontrar los valores preliminares de X e Y.
- 3- Del gráfico de Y(1) vs X(1) o utilizando una regresión lineal obtener una segunda aproximación para $\Lambda^\infty(2)$.
- 4- Recalcular a, esta vez usando la ecuación de Shedlovsky y obtener X(2) e Y(2).
- 5- De la relación lineal entre Y(2) y X(2) encontrar un tercer valor para $\Lambda^\infty(3)$.
- 6- Proseguir hasta consistencia en los valores de Λ^∞ y luego encontrar $K'a$ de la pendiente de la recta Y(n) vs X(n).

4.1.2.2. Determinación experimental de K

Para la determinación experimental de K mediante mediciones conductimétricas se ha utilizado un conductímetro CONSORT C835.

Se prepararon lotes de 3 soluciones de CDNBA con concentraciones 1.21×10^{-3} , 2.43×10^{-4} y $4.86 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ respectivamente.

Cada solución fue colocada en un vaso de precipitados, se la colocó bajo agitación magnética y se realizaron las medidas de conductividad ante cada agregado de 1 ml de agua destilada. El procedimiento es similar al descrito para la determinación experimental de K por medidas de pH.

El agua destilada usada para preparar las soluciones como para efectuar las diluciones posteriores registró una conductividad de $1.53 \mu\text{S.cm}^{-1}$.

A partir de los valores de conductividad específica obtenidos se calculó la conductividad equivalente de las soluciones y se graficó esta última como función del producto de la concentración de cada solución por su conductividad equivalente elevada al cuadrado.

En la figura 5 se observan, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos para un set de soluciones, como así mismo la regresión lineal de los datos experimentales.

La conductividad molar (o equivalente en este caso) a dilución infinita del sistema obtenida de la regresión lineal fué de $378.3 \text{ cm}^2.\Omega^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Para constante de acidez (K_c) se encontró un valor de 2.45×10^{-3} . Utilizando este valor y el obtenido para el coeficiente de actividad medio a partir de la ecuación de Davis (fuerza iónica promedio de $2.6 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$) se obtiene un valor de 2.36×10^{-3} para K .

Figura 5. Representación gráfica del producto $c\Lambda^2 \text{ (cm}^{-1}.\Omega^{-1}\text{)}$ versus $\Lambda \text{ (cm}^2.\Omega^{-1}.\text{equiv}^{-1}\text{)}$.

4.1.3. Determinación de K mediante medidas de diferencia de potencial.

Método de Gran. Modificación de Schwartz

4.1.3.1. Fundamento.

Si consideramos la titulación de un ácido débil, HA , cuya constante de disociación ácida puede expresarse:

$$K = \frac{[H^+]\gamma_{H^+}[A^-]\gamma_{A^-}}{[HA]\gamma_{HA}}$$

En cualquier punto situado entre el inicio de la titulación y el punto final podemos realizar la siguiente aproximación:

$$[A^-] = \frac{VbCb}{Va + Vb}$$

$$[HA] = \frac{VaCa - VbCb}{Va + Vb}$$

Siendo Va los mililitros de HA (cuya concentración molar es Ca) que han de ser titulados añadiendo Vb mililitros de base fuerte (por ej. NaOH cuya concentración molar es Cb).

Hemos considerado que cada mol de NaOH transforma un mol de HA en un mol de A^- . Sustituyendo los valores de $[A^-]$ y $[HA]$ en la expresión de la constante de disociación ácida se obtiene:

$$K = \frac{[H^+]\gamma_{H^+}VbCb\gamma_{A^-}}{(VaCa - VbCb)\gamma_{HA}}$$

La cual puede ser reordenada de la siguiente forma:

$$Vb[H^+]\gamma_{H^+} = \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}} K \left(\frac{VaCa - VbCb}{Cb} \right)$$

Y teniendo en cuenta qué:

$$[H^+] \gamma_{H^+} = 10^{-pH}$$

y

$$\frac{VaCa}{Cb} - Vb = Ve - Vb$$

Donde Ve es el volumen del punto de equivalencia.

Podemos escribir:

$$Vb 10^{-pH} = \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}} K (Ve - Vb)$$

La gráfica que representa $Vb \cdot 10^{pH}$ en función de Vb se denomina *gráfica de Gran* [10,11].

Cuando el cociente de los factores de actividad es constante la gráfica debe ser una recta con pendiente igual a $-K \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}}$. Es decir, la pendiente de la gráfica de

Gran permite obtener la constante de disociación ácida del ácido HA .

Para los ácidos de fuerza moderada la aproximación de que HA no se disocia puede ser inaplicable. Otra fuente de curvatura de la gráfica de Gran es el cambio en la fuerza iónica que causa una variación en el cociente de los coeficientes de actividad. Esta variación se evita mediante la presencia de una cantidad suficiente de KNO_3 para mantener esencialmente constante la fuerza iónica durante toda la titulación.

Dado que en nuestras mediciones previas hemos verificado que la constante de disociación ácida para el CDNBA tiene el valor aproximado de 2.04×10^{-3} , lo que lo hace un ácido de fuerza moderada, trataremos con más detalle la curvatura de la gráfica de Gran cuando se la aplica a la titulación de este tipo de ácidos así como el tratamiento modificadorio del de Gran desarrollado por Lowell M. Schwartz.

Para resolver de manera exacta el problema de la titulación de Va mililitros de un ácido debil HA (de concentración analítica Ca) con Vb mililitros

de una base fuerte (NaOH de concentración analítica C_b) debemos recurrir a las expresiones de balance de material y electroneutralidad para este sistema:

$$(EN) \quad [H^+] + [Na^+] = [A^-] + [OH^-]$$

$$[Na^+] = \frac{V_b C_b}{V}$$

(BM) y

$$[A^-] + [AH] = \frac{V_a C_a}{V}$$

Donde V es el volumen total del sistema, es decir:

$$V = V_a + V_b$$

Aquí podemos mencionar que el método de Gran visto simplifica la ecuación de electroneutralidad de la solución de forma que esta queda escrita:

$$(EN) \quad [Na^+] = [A^-]$$

y reemplazando por las ecuaciones de balance de material para el sistema obtenemos:

$$[A^-] = \frac{V_b C_b}{V_a + V_b}$$

$$[HA] = \frac{V_a C_a - V_b C_b}{V_a + V_b}$$

Ecuaciones estas que ya han sido vistas anteriormente y que, al ser reemplazadas en la expresión de K dan la también vista expresión para el gráfico de Gran

Sabiendo que la constante de disociación ácida, escrita en función de las concentraciones es:

$$K_c = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]}$$

Podemos dividir la ecuación de BM para el sistema por $[A^-]$ y $[AH]$ respectivamente, obteniéndose:

$$\frac{[A^-]}{[A^-]} + \frac{[AH]}{[A^-]} = \frac{VaCa}{V[A^-]}$$

y

$$\frac{[A^-]}{[AH]} + \frac{[AH]}{[AH]} = \frac{VaCa}{V[AH]}$$

Reemplazando en las ecuaciones anteriores por la expresión de K_c , se tiene:

$$[AH] = \frac{VaCa[H^+]}{V(K_c + [H^+])}$$

y

$$[A^-] = \frac{VaCaK_c}{V(K_c + [H^+])}$$

Reemplazando las ecuaciones anteriores en la ecuación de EN para el sistema obtenemos:

$$[H^+] + \frac{VbCb}{V} = \frac{VaCaK_c}{V(K_c + [H^+])} + \frac{Kw}{[H^+]}$$

$$[H^+] + \frac{VbCb}{V} = \frac{VaCaK_c[H^+] + KwV(K_c + [H^+])}{V[H^+](K_c + [H^+])}$$

$$\left([H^+] + \frac{VbCb}{V}\right)([H^+]VK_c + [H^+]^2V) = VaK_cCa[H^+] + KwVK_c + KwV[H^+]$$

$$[H^+]^3V + [H^+]^2(VK_c + VbCb) + [H^+](VbCbK_c - VaCaK_c - KwV) - KwVK_c = 0$$

Ecuación esta que nos permite calcular en forma exacta la concentración de protones del sistema antes del punto de equivalencia.

Despreciando los términos K_w , $V.K_c$ y K_w/V por ser muy pequeños se obtiene:

$$[H^+]^2 V + [H^+](VK_c + VbCb) + (VbCbK_c - VaCaK_c) = 0$$

A la ecuación precedente hubiésemos arribado también simplificando la ecuación de EN para el sistema de forma que quede escrita como sigue:

$$(EN) \quad [H^+] + [Na^+] = [A^-]$$

Donde ha sido despreciada la $[OH^-]$, y sabiendo qué:

$$[Na^+] = \frac{VbCb}{V}$$

y qué:

$$[A^-] = \frac{VaCaK_c}{V(K_c + [H^+])}$$

Reemplazando:

$$\begin{aligned} [H^+] + \frac{VbCb}{V} &= [A^-] \\ [H^+] + \frac{VbCb}{V} &= \frac{VaCaK_c}{V(K_c + [H^+])} \\ \frac{V[H^+] + VbCb}{V} &= \frac{VaCaK_c}{V(K_c + [H^+])} \end{aligned}$$

y de aquí:

$$\begin{aligned} VK_c[H^+] + VbCbK_c + V[H^+]^2 + VbCb[H^+] &= VaCaK_c \\ V[H^+]^2 + [H^+](VK_c + VbCb) + (VbCbK_c - VaCaK_c) &= 0 \end{aligned}$$

que es la expresión cuadrática vista

La solución de la ecuación cuadrática es:

$$[H^+] = \frac{(-VK_c - VbCb) + \sqrt{((VK_c + VbCb)^2 - 4V(VbCbK_c - VaCaK_c))}}{2V}$$

Con esta ecuación es posible simular la $[H^+]$ de la solución bajo titulación en función del volumen agregado de base (Vb).

Realizamos esta simulación para dos valores de K_c , a saber: $1 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ y $1 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$. Para dicha simulación se ha supuesto: $Va = 50 \text{ ml}$, $Ca = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ y $Cb = 6 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

Como se aprecia en la figura, la gráfica de $Vb[H^+]$ vs Vb solo muestra una línea recta durante gran parte de la titulación para el caso de un ácido débil ($pK_c=5$); mientras que para un ácido menos débil -como el CDNBA- con un $pK_c=3$ se observa una pronunciada curvatura durante toda la titulación.

Así mismo la pendiente de la recta para la simulación con $K_c = 1 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ tiene un valor de $9.84 \times 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$, mientras que para la simulación con $K_c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ la pendiente de la recta obtenida aún considerando solamente los puntos cercanos al punto de equivalencia nos da un valor de $4.58 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$.

Como conclusión podemos afirmar que el método de Gran solo es aplicable para ácidos débiles y no es conveniente aplicarlo a ácidos de fuerza moderada. Este tratamiento fue desarrollado por Lowell M Schwartz quien postula una modificación al método de Gran.

Figura 6. Gráfica de Gran para un ácido de fuerza moderada: $K_c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ (círculos negros) y para un ácido más débil: $K_c = 1 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ (círculos rojos).

4.1.3.2. **Determinación Experimental de K. Método de Gran. Modificación de Schwartz.**

La curvatura en la gráfica de Gran (Figura 6) tiene su origen en la simplificación realizada sobre la ecuación de electroneutralidad del sistema. Dicha ecuación ha sido simplificada considerando despreciables los términos $[H^+]$ y $[OH^-]$. Para el caso de la titulación de ácidos moderadamente fuertes no es posible asumir como despreciable la $[H^+]$ durante la mayor parte de la titulación.

La ecuación de electroneutralidad del sistema es:

$$(EN) \quad [H^+] + [Na^+] = [A^-] + [OH^-]$$

Para desarrollar las ecuaciones de la gráfica de Gran hemos omitido los términos $[H^+]$ y $[OH^-]$. Dadas las condiciones de titulación omitamos solamente el término $[OH^-]$ en la ecuación de electroneutralidad, la que queda escrita como sigue:

$$(EN) \quad [H^+] + [Na^+] = [A^-]$$

y de las ecuaciones de balance de material surge:

$$[Na^+] = \frac{VbCb}{V}$$

$$[A^-] + [AH] = \frac{VaCa}{V}$$

Cuando se alcanza el volumen del punto de equivalencia (V_e) vale que:

$$[A^-] + [AH] = \frac{VeCb}{V}$$

Reemplazando la $[Na^+]$ en la ecuación de electroneutralidad simplificada del sistema:

$$[H^+] + \frac{VbCb}{V} = [A^-]$$

Sustituyendo:

$$[H^+] + \frac{VbCb}{V} + [AH] = \frac{VeCb}{V}$$

de donde:

$$[AH] = \frac{VeCb}{V} - \frac{VbCb}{V} - [H^+] = (Ve - Vb) \frac{Cb}{V} - [H^+]$$

y sustituyendo en la ecuación de Kc :

$$Kc = \frac{[H^+][A^-]}{[AH]} = \frac{[H^+]([H^+] + \frac{VbCb}{V})}{(Ve - Vb) \frac{Cb}{V} - [H^+]}$$

$$Kc \left\{ (Ve - Vb) \frac{Cb}{V} - [H^+] \right\} = [H^+] \left([H^+] + \frac{VbCb}{V} \right)$$

$$Kc \left\{ \frac{(Ve - Vb)Cb - V[H^+]}{V} \right\} = [H^+] \left(\frac{V[H^+] + VbCb}{V} \right)$$

y dividiendo por Cb se obtiene:

$$Kc \left\{ (Ve - Vb) - \frac{V[H^+]}{Cb} \right\} = [H^+] \left(\frac{V[H^+]}{Cb} + Vb \right)$$

$$Kc \left\{ Ve - \left(Vb + \frac{V[H^+]}{Cb} \right) \right\} = [H^+] \left(Vb + \frac{V[H^+]}{Cb} \right)$$

Si llamamos:

$$Vc = Vb + \frac{V[H^+]}{Cb}$$

Obtenemos:

$$Kc(Ve - Vc) = [H^+]Vc$$

Esta es la ecuación del gráfico de Gran modificada para la titulación de un ácido moderadamente fuerte con una base fuerte.

El gráfico de Gran tradicional consistía en representar el producto $Vb[H^+]$ vs Vb . La modificación desarrollada por L. M. Schwartz consiste en representar $Vc[H^+]$ vs Vc , la pendiente de la recta así obtenida será Kc [12].

Los valores de la $[H^+]$ son calculados a partir de las medidas de pH y estimando los coeficientes de actividad a partir de la ecuación de Davies.

En la Figura 7 se observa un gráfico típico de los obtenidos durante los experimentos llevados a cabo.

Figura 7. Gráfica de Gran (círculos llenos con $V_i=Vb$) y modificación de Schwartz (círculos vacíos con $V_i=Vc$). Fuerza iónica 0.1 mol.l⁻¹.

Utilizando el método de Schwartz se ha obtenido un valor para la constante de disociación ácida K de 2.26×10^{-3} .

4.1.4. Determinación de K_c mediante medidas espectrofotométricas

4.1.4.1. Fundamento

Robert Boyle, en 1663, fue el primero en reportar el uso de colorantes para detectar la presencia de ácidos y bases y seguir las reacciones de neutralización.

Hoy en día es posible, con la utilización de espectrofotómetros, obtener la constante de disociación ácida aunque la sustancia no sea coloreada.

Para ello es necesario tener en cuenta que ambas formas en equilibrio absorben luz. Así para un ácido HA la absorbancia de la solución a un dado pH estará dada por:

$$A = A_a + A_b = \epsilon_a b[HA] + \epsilon_b b[A^-]$$

Donde A_a y A_b representan las absorbancias de las formas ácida y básica y ϵ_a y ϵ_b representan los coeficientes de absorción molar de las formas ácidas (HA) y básicas (A^-) respectivamente; b es el camino óptico atravesado por la radiación y $[HA]$ y $[A^-]$ las concentraciones de las formas ácida y básica.

Así mismo la ecuación de balance de material para el sistema queda escrita como sigue:

$$C = [HA] + [A^-]$$

Donde C es la concentración analítica de la sustancia en estudio.

Cuando el pH alcanza valores muy bajos, la especie predominante en la solución es la especie no disociada (HA) y en estas condiciones es posible escribir las siguientes simplificaciones a las ecuaciones vistas anteriormente:

$$C \approx [HA]_a$$

$$A \approx A_a = \epsilon_a b[HA]_a \approx \epsilon_a bC$$

De igual forma cuando el medio se torna muy básico es posible escribir:

$$C \approx [A^-]_b$$

$$A \approx A_b = \epsilon_b b [A^-]_b \approx \epsilon_b b C$$

Si recordamos la expresión para la constante de disociación ácida de un ácido monoprótico:

$$K_c = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

De aquí:

$$\log K_c = \log[H^+] + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$pK_c = pH + \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Para conocer la relación entre las concentraciones de las formas no disociada y disociada a cualquier pH recurriremos a la expresión para la absorbancia total del sistema:

$$A = A_a + A_b = \epsilon_a b [HA] + \epsilon_b b [A^-]$$

De la cual, al dividir por la concentración de la especie disociada obtenemos:

$$\frac{A}{[A^-]} = \varepsilon_a b \frac{[HA]}{[A^-]} + \varepsilon_b b$$

$$\frac{A}{[A^-]} - \varepsilon_b b = \varepsilon_a b \frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$\frac{A - \varepsilon_b b [A^-]}{[A^-]} = \varepsilon_a b \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Entonces:

$$A - \varepsilon_b b [A^-] = \varepsilon_a b [HA]$$

y sabiendo que, como hemos visto:

$$\varepsilon_a = \frac{A_a}{bC}$$

$$\varepsilon_b = \frac{A_b}{bC}$$

Obtenemos:

$$A - \frac{A_b}{bC} [A^-] b = \frac{A_a}{bC} b [HA]$$

Simplificando y reemplazando por la expresión para la concentración analítica de la solución:

$$AC - A_b [A^-] = A_a [HA]$$

$$A([HA] + [A^-]) - A_b [A^-] = A_a [HA]$$

$$A[HA] + A[A^-] - A_b [A^-] = A_a [HA]$$

$$[A^-](A - A_b) = [HA](A_a - A)$$

De donde:

$$\frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{A - A_b}{A_a - A}$$

Que es la relación buscada. Reemplazando se obtiene:

$$pKc = pH + \log \frac{A - A_b}{A_a - A}$$

Si graficamos el pH de las distintas soluciones en función del $\log\{(A_a - A)/(A - A_b)\}$ se obtendrá una línea recta con ordenada al origen pKc .

4.1.4.2. Determinación experimental

Para realizar los experimentos se trabajó sobre un volumen de 50 ml de solución de CDNBA. La variación de pH se logró mediante la adición de pequeños volúmenes de soluciones concentradas de HCl y/o NaOH. Los volúmenes adicionados, en todos los casos, no superaron el 0.5 % del volumen de solución de CDNBA.

Con esta condición podemos considerar que el aumento de volumen al realizar las operaciones de ajuste del pH es despreciable por lo que la concentración de la solución de CDNBA no varía apreciablemente durante el procedimiento. Una vez alcanzado el pH deseado se tomó el espectro de absorción utilizando un espectrofotómetro Varian Cary 3.

Se repitió el procedimiento descrito para cada modificación de pH deseada, en todos los casos la adición del HCl y/o NaOH no superó el 0.5 % (en volumen) del volumen de la solución de CDNBA. En el caso que la adición tuviese que ser mayor se descartó la alícuota de trabajo y se comenzó con una nueva utilizando soluciones de ácidos o bases más concentradas.

Se registraron los espectros de absorción para cada cambio de pH (y los espectros de las soluciones en medio fuertemente ácido y fuertemente alcalino).

Luego, para cada caso, se determinaron las regiones de absorbancia donde se producía mayor cambio en la misma. Se realizaron las correspondientes gráficas de absorbancia en función del pH de la solución a distintas longitudes de onda.

En la Figura 8 se representan la variación espectral de una solución de CDNBA en función del pH de la solución.

Figura 8. Espectros de absorción de una solución de CDNBA para distintos valores de pH. Detalles en el inset.

A partir de los valores de pH y absorbancias a las distintas longitudes de onda y, utilizando un software desarrollado en el INIFTA fue posible evaluar la relación de absorbancias para los distintos valores de pH de trabajo. Estos resultados se muestran en la Figura 9.

Cabe aclarar que a un pH de 4.68 unidades el porcentaje de disociación del CDNBA es del 99% (ver Figura 4), por lo que se tomó como absorbancia de la forma básica a la proveniente de una solución cuyo pH fuera ajustado a un valor máximo de 5 unidades. Esto cobra particular importancia porque, como veremos en el próximo punto, a mayores valores de pH comienzan a tener relevancia cambios químicos sustitutivos sobre el compuesto en estudio.

Figura 9. pH de la solución en función del $\log \frac{A_a - A}{A - A_b}$ para una solución de CDNBA.

Utilizando este procedimiento se obtuvo un valor promedio de 2.01×10^{-3} para K .

4.2. SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA

4.2.1. Introducción

Hemos adelantado en el punto anterior que por encima de $\text{pH} = 7$ las soluciones del CDNBA son inestables en medio alcalino. En estas condiciones, al cabo de unos pocos minutos la solución adquiere un color amarillo intenso y este cambio va acompañado de cambios profundos en el espectro ultravioleta-visible (UV/V). La velocidad del proceso depende del pH.

Es conocido que los derivados cloroaromáticos pueden sufrir sustitución nucleofílica por aniones tales como OH^- y aniones etóxido ($\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$) [13-17]

Esta sustitución ha sido propuesta recientemente para la destrucción de explosivos nitroaromáticos como alternativa a la detonación [18]. Así mismo este

método también ha sido propuesto para el tratamiento de materiales riesgosos para el medio ambiente y por tanto es de suma importancia el conocer los parámetros cinéticos y la influencia del medio en la velocidad de reacción.

Existen cuatro mecanismos principales para la sustitución nucleofílica aromática:

- Mecanismo S_NAr
- Mecanismo S_N1
- Mecanismo Benzyne
- Mecanismo $S_{RN}1$

En este trabajo solo describiremos el mecanismo S_NAr el cual es el más importante y consiste en dos etapas:

La primera etapa es usualmente, pero no siempre, la determinante de la velocidad. La especie atacante forma un enlace con el sustrato, dando un intermediario y luego se produce la separación del grupo labil. Este es el mecanismo que generalmente se encuentra cuando grupos activantes están presentes en el anillo.

En nuestro caso, dicha transformación es debida a la sustitución nucleofílica aromática del átomo de Cl en la molécula por un grupo OH.

La reacción se inicia cuando los iones OH^- atacan la molécula de CDNBA formando lo que se denomina un complejo σ -aniónico- el cuál se representa como sigue:

Los complejos aniónicos σ son especies de relativa estabilidad o transientes formadas de la adición de nucleófilos a anillos aromáticos -sustituidos o no- deficientes en electrones.

Las primeras investigaciones en este campo datan del año 1900, cuando Jackson y Gazzolo proponen estructuras para las especies coloreadas resultantes de la reacción entre eter pícrico con alcóxido de potasio. Sin embargo la primera evidencia química para estas estructuras fue obtenida en el año 1902 por Meisenheimer.

La etapa 1 del mecanismo S_NAr ha sido estudiada para la reacción entre el cloruro de picrilo y los iones OH^- , la evidencia espectral ha sido reportada para dos intermediarios, uno un complejo Π y el otro un par ion-radical:

Los compuestos de este tipo (I) son ahora conocidos como complejos de Jackson-Meisenheimer o simplemente complejos de Meisenheimer [15].

En los años cincuenta las investigaciones de este tipo fueron fuertemente estimuladas por Bunnett quien propuso que la mayoría de las sustituciones nucleofílicas aromáticas (S_NAr) involucran sustratos activados y grupos nucleofílicos, y, proceden por un mecanismo de dos etapas a través del intermediario complejo σ .

Con el fin de confirmar esta teoría, muchas investigaciones fueron llevadas a cabo con el fin de caracterizar el complejo σ .

A partir de 1968 las investigaciones sistemáticas condujeron a obtener suficiente información sobre la cinética, estabilidad y reactividad de los complejos formados. Dos razones principales motivaron estas investigaciones: la baja estabilidad de la mayoría de los complejos conocidos en solventes próticos y las altas velocidades asociadas con la mayoría de las reacciones.

Con este fin fueron empleadas técnicas cinéticas de reacciones rápidas utilizando mezclas de solventes próticos-apróticos dipolares como agua-dimetil sulfóxido o alcohol-dimetil sulfóxido los cuales han permitido ampliar los estudios sobre la estabilidad de los complejos formados.

La adición nucleofílica a un anillo de carbono de un sustrato aromático modifica la aromaticidad, produciendo cambios en la conjugación electrónica y por consiguiente en los espectros UV-visible. Por tanto la espectroscopía visible ha sido la primer herramienta empleada para el estudio de estos sistemas.

Los aril haluros pueden ser convertidos en fenoles solamente si en la molécula se encuentran presentes grupos activantes o si se emplean condiciones extremas.

En lo que respecta al análisis cinético de estas reacciones, éstas son usualmente conducidas bajo condiciones de pseudo primer orden con la base o el buffer en exceso. Las técnicas de stopped-flow (ó flujo detenido) y salto de temperatura han sido empleadas frecuentemente.

La formación de complejos σ en la sustitución del átomo de cloro en el CDNBA ha sido propuesta en mezclas de dimetil sulfóxido y agua [13]. En ese estudio no se reportan parámetros de activación. Así mismo, estudios cinéticos de la reacción del cloruro de picrilo (especie isoelectrónica con el 4-Cloro-3,5-Dinitrobenzoato) muestran la formación de un complejo σ que se descompone para dar cloruros y ácido pícrico [15,16]. En nuestras condiciones, es esperable obtener el 4-Hidroxi-3,5-Dinitrobenzoato como producto de la sustitución nucleofílica aromática del CDNBA en medio alcalino.

4.2.2. Cinética de la sustitución nucleofílica aromática

Las soluciones de CDNBA -incoloras- toman rápidamente una coloración amarilla al adicionarles soluciones de NaOH de concentración apropiada para llevar el pH de las soluciones del ácido a valores de 11 o 12. Este hecho, debido a la sustitución nucleofílica aromática, está representado en la Figura 10 por los cambios espectrales producidos en la solución original. En dicha figura se representa en verde el espectro de una solución de CDNBA con una concentración analítica de $1.2 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ (pH=3.98). En negro se representa el espectro resultante de alcalinizar la solución anterior con una solución de NaOH 2.5 mol.l^{-1} hasta lograr un pH= 12.75; y por último se representa en rojo el espectro que resulta de la acidificación posterior -con HClO_4 conc- de la solución alcalinizada hasta lograr un pH= 0.8.

Figura 10. Cambios espectrales del CDNBA al modificar el pH. Detalles en el texto.

El espectro de los intermediarios producidos durante los experimentos de flash-fotólisis muestra bandas de absorción en la misma región espectral que los productos detectados en los experimentos de sustitución nucleofílica aromática. Estas bandas de absorción (entre 350 y 500 nm) son típicas de los derivados fenólicos y sugieren que durante la fotólisis UV del compuesto se rompe el enlace C-Cl y se liberan iones cloruros a la solución generando intermediarios fenólicos.

Los cambios espectrales observados durante la alcalinización son función del tiempo como podemos apreciar en la Figura 11.

Figura 11. Cambios espectrales para una solución de CDNBA (círculos rojos) al alcalinizarla como función del tiempo (detalles de los tiempos en el insert).

Las diferencias espectrales que se observan en la Figura 10 entre la solución original -que se encuentra a pH=3.98 y por tanto con cerca del 95% de la forma disociada presente- y la que proviene de la alcalinización posterior nos indica que

un cambio químico -distinto de la protonación o desprotonación de la función ácida- ha ocurrido.

Un gráfico de el $\ln[(A_{\infty}-A_t)/(A_t-A_0)]$ versus el tiempo muestra una línea recta. En todos los casos la pendiente observada es independiente de la longitud de onda de observación lo que sugiere que un proceso simple es el observado. Un análisis de los espectros resueltos en el tiempo muestra que dos especies contribuyen a la reacción [19,20]. Los perfiles de concentración relativos fueron calculados utilizando análisis de regresión bilineal y los espectros iniciales y finales [20]. La evolución del CDNBA fue analizada al alcalinizar bajo condiciones experimentales diferentes y en todos los casos se observó un decaimiento de primer orden. La constante de velocidad aparente obtenida (k_{app}) depende de la temperatura, fuerza iónica y concentración de OH^- .

Es importante observar –Figura 11- el crecimiento de la banda a 425 nm al transcurrir el tiempo luego de mezclar las soluciones de CDNBA con la de NaOH. Del análisis del cambio en la absorbancia, la variación observada a 425 nm fue la elegida para estudiar la cinética y determinar la constante de velocidad del proceso.

Para evaluar los cambios en absorbancia como función del tiempo se utilizó la unidad neumática de mezclado rápido -ver Cap. 2- SFA-20 (HI-TECH Scientific) y el espectrofotómetro UV-V VARIAN modelo Cary 3.

En todos los experimentos la concentración analítica de CDNBA fue de $1.22 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$. Las concentraciones de NaOH en las mezclas de reacción se variaron entre 0.025 y 2 mol.l^{-1} . En la primera etapa de estos experimentos no se realizó ajuste de la fuerza iónica. En la segunda etapa el ajuste de la fuerza iónica se realizó con una solución de ClO_4Na 2.5 mol.l^{-1} .

Para el control de la temperatura se utilizó un termostato LAUDA con refrigeración provista por medio de un criostato KRYOMAT TK 30-D.

Como ya hemos dicho, los perfiles cinéticos evaluados a diferentes longitudes de onda, se ajustan a una cinética de pseudo-primer orden. Por las concentraciones de las soluciones empleadas en nuestras condiciones de trabajo se cumple que:

y como:

$$v = k [\text{OH}^-] [\text{CDNBA}]$$

Entonces:

$$v = k_{app} [\text{CDNBA}]$$

Donde:

$$k_{app} = k [\text{OH}^-]$$

La velocidad del proceso depende fuertemente del pH, así, en la Figura 12 puede observarse la variación de la constante experimental de primer orden (k_{app}) con la concentración de iones OH^- . Estos experimentos fueron llevados a cabo a temperatura ambiente y la fuerza iónica fue variable y aproximadamente igual a la concentración de iones OH^- .

Así mismo, la Figura 13 muestra la dependencia de k_{app} con la concentración de iones OH^- a diferentes temperaturas de trabajo.

Al trabajar con ajuste de la fuerza iónica, se observa un comportamiento de pseudo-primer orden cuando se opera en exceso de OH^- , esto está representado en la Figura 14.

Figura 12. Variación de la constante de velocidad aparente en función de la concentración de OH^- . Fuerza iónica variable y aproximadamente igual a la concentración de OH^- en cada punto. Temperatura ambiente.

Figura 13. Variación de la constante de velocidad aparente (k_{app}) en función de la concentración de OH^- a distintas temperaturas. 30 °C rombos, 35 °C triángulos invertidos, 40 °C triángulos, 45 °C cuadrados, 50 °C círculos. Fuerza iónica variable y aproximadamente igual a la concentración de OH^- en cada punto.

Figura 14. Variación de la constante de velocidad observada en función de la concentración de OH^- Fuerza iónica 1 mol.l^{-1} . Temperatura ambiente.

Al realizar los experimentos controlando la temperatura y la fuerza iónica se obtienen los resultados que se muestran en la Figura 15.

Figura 15. Variación de la constante de velocidad aparente (k_{app}) en función de la concentración de OH^- a distintas temperaturas. 30 °C rombos, 35 °C triángulos invertidos, 40 °C triángulos, 45 °C cuadrados, 50 °C círculos. Fuerza iónica 0.5 mol.l^{-1} .

De la pendiente de las curvas hemos obtenido la constante de reacción bimolecular (k) para cada temperatura de trabajo. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

$t / ^\circ\text{C}$	$k \cdot 10^3 / \text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{seg}^{-1}$
30.0	1.38 ± 0.06
35.0	2.09 ± 0.10
40.0	3.38 ± 0.15
45.0	4.64 ± 0.13
50.0	8.15 ± 0.26

Tabla 2. Variación de la constante de velocidad bimolecular para la reacción entre el CDNBA^- y los iones OH^- con la temperatura. Se indican las desviaciones estándar.

En la Figura 16 se muestra el gráfico de Arrhenius para los datos listados en la Tabla 1. La energía de activación que se obtiene para el rango de temperaturas de trabajo es de $70.7 \pm 3.4 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

En el presente estudio, la etapa limitante de la velocidad involucra dos cargas negativas. Como es de esperar, la fuerza iónica afecta la constante de velocidad aparente del proceso notándose un incremento en la misma con la fuerza iónica. Aplicando la teoría del estado de transición [21,22] podemos estimar una entropía de activación negativa para esta reacción ($-75 \pm 10 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), sugiriendo que las moléculas de solvente en las cercanías del estado de transición son sometidas a fuerzas electrostáticas que restringen su libertad de movimiento [22].

Figura 16. Gráfico de Arrhenius para los datos listados en la Tabla 1

5. CONSIDERACIONES FINALES SOBRE LAS MEDIDAS DE SOLUBILIDAD Y CONSTANTE DE ACIDEZ

El valor de pK obtenido para el CDNBA (2.66) es menor que los valores reportados para otros derivados carboxílicos [6,7], la presencia de dos grupos nitro en su molécula con la capacidad de sustraer carga negativa del anillo aromático le otorgan al grupo carboxilo un carácter más ácido.

Una estimación del valor de pK para el CDNBA fue realizada utilizando para ello la ecuación de Hammett [23], asumiendo que el parámetro σ es aditivo. Como se observa en la Tabla 3, el pK calculado para el CDNBA y para otros derivados meta y para sustituidos del ácido benzoico tienen buena concordancia con los valores experimentales.

Compuesto	pK medido	pK calculado	Referencia
Ácido o-Nitrobenzoico	2.16	3.38 ^a	[14]
CDNBA	2.66	2.53	Este trabajo
Ácido o-Clorobenzoico	2.92	3.99 ^a	[14]
Ácido p-Nitrobenzoico	3.41	3.38	[14]
Ácido m-Nitrobenzoico	3.47	3.48	[14]
Ácido m-Clorobenzoico	3.82	3.82	[14]
Ácido p-Clorobenzoico	3.98	3.95	[14]
Ácido Benzoico	4.19	4.19	[14]

^a La correlación de Hammett usualmente falla con orto sustituyentes

Tabla 3. Valores de las constantes de disociación (pK) para compuestos estructuralmente relacionados.

La solubilidad medida para el CDNBA es menor que la del Ácido benzoico. En la Tabla 4 se presentan las solubilidades de varios compuestos estructuralmente relacionados a 25°C. La comparación de éstos datos muestran que los grupos nitro no afectan demasiado la solubilidad, mientras que los grupos cloro son asociados con una disminución importante de la solubilidad.

Las entalpías de solución del CDNBA y del Ácido benzoico son muy similares (23.2 KJ y 28.9 KJ [24] respectivamente), la baja solubilidad observada para el CDNBA sugiere que los cloro sustituyentes afectan la entropía de solución, pudiéndose esperar una menor entropía para el CDNBA en comparación con el Ácido benzoico.

Compuesto	Solubilidad (molal)	Referencia
Ácido p-Clorobenzoico	4.5×10^{-4}	[28]
Ácido m-Clorobenzoico ^a	5.8×10^{-4}	[28]
CDNBA	0.010	Este trabajo
Ácido o-Clorobenzoico	0.013	[28]
Ácido Benzoico	0.028	[28]
Ácido 3,5-Dinitrobenzoico ^a	0.029	[28]
Ácido 3,4-Dinitrobenzoico	0.032	[28]

^a Valores estimados para otras temperaturas, asumiendo un cambio de entalpía de 23.2 KJ.mol⁻¹

Tabla 4. Solubilidades de compuestos estructuralmente relacionados [28]

6. REFERENCIAS

- [1] Aldrich Chemical. *Material Safety Data Sheet: 4-Chloro-3,5-Dinitrobenzoic Acid*, 97%. Milwaukee, WI, USA. 1983.
- [2] Jacobson SN, Alexander M. *Appl Environ Microbiol* 42: 1062-1066. 1981
- [3] Richter F, Ed. *Beilstein-Handbuch der Organischen Chemie*. Springer, Berlin Germany. 1959.
- [4] Meyland WM, Howard OH, Boethling RS. *Environ Toxicol Chem* 15:100-106. 1996.
- [5] Daniels F, Mathews JH, Williams JW, Bender P, Alberty RA. *Experimental Physical Chemistry*. McGraw-Hill and Kōgakusha, Tokyo, Japan. 1962
- [6] Brown HC, Mc Daniel DH, Hafliger O. Dissociation constants. In Braude EA, Nachod FC, eds, *Determination of Organic Structures by Physical Methods*. Academic, New York, NY, USA, pp 567-662. 1955.
- [7] Lide DR, Frederikse HPR. *Handbook of Chemistry and Physics*, 78th ed. CRC, New York, NY, USA. 1997.
- [8] Koryta J, Dvůrák J, Kavan L. *Principles of Electrochemistry*. John Wiley, New York, NY, USA. 1987.
- [9] King EJ. Acid base equilibria. In Guggenheim EA, Mayer JE, Tompkins FC, eds, *The international Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics*. 1st ed, Vol 4. Pergamon, New York, NY, USA. 1965.
- [10] Rossotti FJC, Rossotti H. *J Chem Educ* 42: 375-378. 1965.
- [11] Pankow JF. *Aquatic Chemistry Concepts*. Lewis, Boca Raton, FL, USA. 1991.
- [12] Schwartz LM. *J Chem Educ* 64: 947-950. 1987.
- [13] Hasegawa Y. *Chem Lett* 129-132. 1983.
- [14] Crampton MR, El Gheriani M. 1970. *J Chem Soc* 2: 391-395. 1970
- [15] Strauss MJ. *Chem Rev* 70: 667-712. 1970.
- [16] Gaboriand R, Schall R. *Bull Soc Chim Fr* 8: 2683-2690. 1969.
- [17] Gold V, Rochester CH. *J Chem Soc* 1717-1721. 1964.
- [18] Committee on Review and Evaluation of Alternative Technologies of Assembled Chemical Weapons, Board on Engineering and Technical Systems, Commission on Engineering and Technical Systems, National Research Council.

Review and Evaluation of Alternative Technologies for Demilitarization of Assembled Chemical Weapons. National Academy Press, Washington DC. 1999.

[19] Malinowski ER. *Factor Analysis in Chemistry*, 2nd ed. John Wiley, New York, NY, USA. 1991.

[20] García Einschlag FS, Capparelli AL. *KINESIM: Software for Kinetic and Spectrophotometric Analysis*. Reg 040958. Buenos Aires, Argentina. 2000.

[21] Connors KA. *Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution*. VCH, New York, NY, USA. 1990.

[22] Laidler KJ. *Chemical Kinetics*. Harper Collins, New York, NY, USA. 1987.

[23] March J. *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*, 4th ed. John Wiley, New York, NY, USA. 1992.

[24] Hodgman CD, Weast RC, Selby SM. *Handbook of Chemistry and Physics*. 39th ed. Chemical Rubber Publishing, Cleveland, OH, USA. 1957.

FOTÓLISIS INICIADA POR RADICALES HO[•] DEL ÁCIDO 4-CLORO-3,5-DINITROBENZOICO EN SOLUCIÓN ACUOSA

1. INTRODUCCIÓN

Una reacción fotoquímica ocurre cuando una molécula es llevada desde su estado electrónico basal a un estado excitado. En este último estado, la molécula, puede seguir una gran variedad de rutas de reacción. Forma parte pues del campo de acción de la fotoquímica el conocimiento de los estados excitados y los eventos que luego sucedan.

Las especies excitadas pueden ser producidas por una gran variedad de rutas [1], pero la más comúnmente usada es la absorción por una molécula de un fotón de radiación ultravioleta o visible. Para el caso de los ácidos orgánicos la excitación involucra radiación ultravioleta en la región de 280-200 nm (102-143 Kcal.mol⁻¹). Consecuencia de esto es el gran interés que despierta en los fotoquímicos el conocimiento de los espectros de absorción de las moléculas en estudio, pues estos dan información esencial sobre qué longitudes de onda son absorbidas por una dada molécula.

La absorción de radiación es un prerequisite básico en todo experimento fotoquímico, ya que, solamente la radiación absorbida puede dar lugar a un cambio fotoquímico en las moléculas.

El tiempo de vida de un estado excitado puede ser expresado como la recíproca de la suma de constantes de reacción de primer orden correspondientes a todas las rutas por las cuales el estado excitado decae:

Los decaimientos que llevan a estados excitados inferiores por procesos físicos se conocen como *conversión interna* (si no hay cambio en el espín) o bien *cruzamiento intersistema* (si hay cambio en el espín).

Los procesos con emisión de radiación son llamados fluorescencia, si no hay cambio en el espín, y fosforescencia si el espín cambia.

Estos procesos hacen que la eficiencia de las reacciones fotoquímicas sean menor que lo que puede ser anticipado.

La eficiencia con que la radiación absorbida causa un cambio químico específico puede ser expresada en términos del *rendimiento cuántico* (Φ), el cual es definido como:

$$\Phi = \text{N}^\circ \text{ de moléculas de producto producidas} / \text{N}^\circ \text{ de fotones de luz absorbidos}$$

Esta ecuación puede ser escrita como la relación de la velocidad de formación de producto a la velocidad de absorción de luz, lo cual puede ser convertido a la relación de la velocidad de reacción a la velocidad para todos los procesos que ocurren. Por ejemplo el rendimiento cuántico para la formación del producto P(1), $\Phi(1)$ puede ser escrito:

$$\Phi(1) = \frac{k^1}{k_f + k^1d + k_{isc} + k^1}$$

y para la formación del producto P(2) podemos escribir:

$$\Phi(2) = \frac{k_{isc}}{k_f + k_{isc} + k^1d + k^1} \times \frac{k^3}{k^3 + k_p + k^3d}$$

o bien:

$$\Phi(2) = \Phi_{isc} \frac{k^3}{k^3 + k_p + k^3d}$$

Así, el rendimiento cuántico es una relación de constantes de primer orden. La determinación de los valores absolutos para las constantes individuales ha sido logrado solamente en pocos casos para las reacciones fotoquímicas. Los valores del rendimiento cuántico son generalmente obtenibles para muchas reacciones (Φ_r) y para la fluorescencia (Φ_f) y fosforescencia (Φ_p), por ejemplo:

$$\Phi_f = \frac{k_f}{k_f + k^1d + k_{isc} + k^1}$$

$$\tau = \frac{1}{k_f + k^1d + k_{isc} + k^1} = \frac{1}{\sum_i^n k^1_i}$$

Para n procesos de estado singlete.

La recíproca del denominador de la ecuación para Φ_f es definido como el *tiempo de vida* (τ) para el estado singlete excitado.

Altos rendimientos cuánticos de reacción son deseables para la aplicación de reacciones fotoquímicas en síntesis orgánica, mientras que reacciones con bajos o muy bajos rendimientos cuánticos pueden ser empleadas haciendo el rendimiento químico alto mediante el uso de largos tiempos de radiación.

Los distintos procesos físicos que han sido descriptos en los párrafos anteriores pueden ser descriptos en un diagrama de Jablonski (Figura 1).

Como hemos visto, los procesos fotoquímicos surgen de estados electrónicos excitados. Los modelos cinéticos generales basados en el estado

fundamental de las moléculas pueden ser extendidos para los estados excitados de estas.

Una de las mayores diferencias encontradas es en relación con la reversibilidad. Las reacciones térmicas pueden llevarse a cabo bajo condiciones donde la reversibilidad es efectiva, como ejemplo de esto tenemos el caso de sustratos y productos en equilibrio termodinámico. Aquí la extensión de la reacción y las relaciones de los productos dependen de las diferencias en la energía libre entre los componentes. En estos casos diremos que el proceso opera bajo condiciones de control termodinámico.

Sin embargo muchas veces es posible llevar a cabo reacciones térmicas donde el equilibrio termodinámico no se alcanza en las primeras instancias de la reacción, esto es, en la práctica no existe reversibilidad. En este último caso estamos diremos que la reacción se encuentra bajo control cinético, y las relaciones de productos están determinadas por las velocidades relativas de reacción.

La situación general con las reacciones fotoquímicas es diferente ya que con muy pocas excepciones estas operan bajo condiciones de control cinético. La ruta de reacción entre un estado excitado y los productos no pasa por un estado excitado de éstos últimos, esto es:

Donde existe una considerable diferencia de energía entre el estado excitado del reactivo y el estado basal del producto y, por consiguiente, el producto (P) no revierte al estado excitado del reactivo.

Una explicación de este comportamiento de las reacciones fotoquímicas puede ser encontrado en cálculos detallados de superficies de energía potencial para procesos en estados excitados.

La falta de reversibilidad en reacciones fotoquímicas implica que las relaciones de productos son determinadas por factores cinéticos como son las velocidades relativas de etapas competitivas en el mecanismo de reacción.

(a)

(b)

Figura 1. Diagrama de Jablonski modificado. (b) Representación esquemática de las energías relativas de fluorescencia y fosforescencia.

Existen unas pocas excepciones a la generalización que los productos de una reacción fotoquímica son formados directamente en su estado basal. Un grupo de reacciones en las cuales esto no es válido lo constituyen las transferencias rápidas de protones, en las cuales las especies protonadas o desprotonadas formadas a partir del estado excitado de la base o ácido respectivamente se

encuentran también en un estado excitado. En estas situaciones se establece un equilibrio entre los dos estados excitados y es posible medir, usualmente por métodos indirectos, los valores de K_a para el estado excitado.

Para compuestos orgánicos en las cuales el grupo ácido o base forman parte de un cromóforo –como fenoles, ácidos carboxílicos saturados o aminas- se encuentra que los valores de K_a para el estado excitado difieren sustancialmente de los encontrados en el estado basal.

Debemos notar que la reversibilidad práctica en algunas reacciones fotoquímicas puede darse cuando el producto es capaz de absorber la radiación incidente:

Este no es un equilibrio en el estricto sentido termodinámico porque las rutas de reacción son diferentes. La reacción directa procede por un estado excitado del sustrato, mientras que la reacción inversa lo hace por un estado excitado del producto:

Una situación como esta es lo que llamaremos un estado fotoestacionario si la velocidad de la reacción directa iguala a la velocidad de la reacción inversa, por tanto no hay cambio en la composición pese a la irradiación.

La composición de un estado fotoestacionario puede ser influenciada por la elección de la longitud de onda de la irradiación puesto que las velocidades relativas de reacción dependen de las intensidades relativas de luz absorbida por las dos especies -medidas por los coeficientes de absorción de cada una de ellas a las longitudes de onda consideradas-.

Varios procesos de oxidación avanzados (**AOP: Advanced Oxidation Process**) están disponibles hoy en día y son aplicables en escala de laboratorio o planta para la degradación oxidativa de materia orgánica en soluciones acuosas. Muchos de estos procesos están basados en la producción de radicales hidroxilo como especies oxidantes primarias.

La reacción entre los radicales hidroxilos y los compuestos orgánicos (por adición a los dobles enlaces y/o por abstracción de hidrógeno) genera radicales orgánicos que reaccionan subsecuentemente con el oxígeno molecular dando peróxidos y radicales peróxidos. Estos intermediarios inician una cadena oxidativa compleja y de procesos superpuestos que pueden conducir a la mineralización completa (CO_2 , H_2O y ácidos minerales) del sustrato orgánico.

Entre los procedimientos AOP basados en la producción de radicales hidroxilos podemos mencionar [1-10]:

- Procedimientos UV/Oxidantes (agua oxigenada, ozono)
- Fotocatálisis en presencia de semiconductores (TiO_2)
- Procedimientos de UV/Vacío (VUV), donde a partir de la fotólisis del agua se produce la destrucción de una gran variedad de contaminantes.
- Procedimientos Fotofenton ($\text{UV/Fe}^{++}/\text{H}_2\text{O}_2$)

Es de hacer notar que los procedimientos fotodegradativos conducen, en general, ya sea por vía fotoquímica o secundariamente térmica a la formación de una serie de productos que pueden ser más o menos tóxicos que el compuesto original. Por ello si no se dispone del comportamiento toxicológico de la solución como función del tiempo durante el procedimiento fotooxidativo, la mineralización completa (a CO_2 , agua y ácidos inorgánicos) es requerida.

Intermediarios orgánicos, o sub productos, que contienen nitrógeno son, en muchos casos, tóxicos y peligrosos para el medio ambiente, por tanto, se han investigado varias técnicas para su degradación fotoquímica [1,9-11].

En este capítulo compararemos la eficiencia de los procesos fotoquímicos de oxidación que involucran la producción de radicales hidroxilo como intermediarios reactivos en la degradación del CDNBA, generados mediante procedimientos UV/H₂O₂ y VUV. En particular nos ha interesado un derivado clorado del ácido nitrobenzoico, el cual es formado como intermediario en la fotodegradación de nitrotoluenos [12].

2. SECCIÓN EXPERIMENTAL

2.1. Sustancias Empleadas

En el presente trabajo se ha empleado Ácido 4-Cloro-3,5-Dinitrobenzoico (CDNBA) [118-97-8] Aldrich, el cual es un sólido amarillo a temperatura ambiente. Sin embargo el mismo se descompone lentamente con el tiempo tornándose un sólido amarronado. Su purificación se realizó mediante recrystalización de mezclas alcohol etílico-agua [13] y el grado de purificación se verificó mediante la determinación del punto de fusión.

Dado que el CDNBA es ligeramente soluble en agua el rango de concentraciones empleadas fue de 3×10^{-5} mol.l⁻¹ a 5×10^{-4} mol.l⁻¹.

Se ha utilizado Peróxido de Hidrógeno (30% H₂O₂ p/p en solución acuosa) Merck 30% perhydrol. Las concentraciones de H₂O₂ (5.5×10^{-3} mol.l⁻¹ a 0.6 mol.l⁻¹) fue chequeada por titulación con KMnO₄.

2.2. Reactores fotoquímicos

Los experimentos fotoquímicos fueron llevados a cabo en dos diferentes reactores fotoquímicos anulares (DEMA, Mangels, Bornheim-Roisdorf, Germany). Los mismos han sido descriptos en el Capítulo 1.

2.3. Análisis químicos

Durante el curso del presente trabajo se han realizado varios análisis químicos, los cuales pueden ser agrupados de la siguiente manera:

- Basados en métodos ópticos de análisis (medidas espectrofotométricas UV/V/IR): Determinación de la concentración de CDNBA y determinación del carbono orgánico disuelto.
- Basados en separaciones analíticas (métodos por HPLC/IC): Determinación de la concentración del CDNBA en solución y determinación de Cl^- , NO_2^- , NO_3^-
- Basados en medidas electroanalíticas (electrodos selectivos): Determinación del pH, conductividad y concentración de aniones y cationes.

Todos los análisis mencionados se han llevado a cabo utilizando el equipamiento descrito en el Capítulo 1. Para los experimentos de HPLC se ha utilizado como eluyente una mezcla de metanol-agua 15/85 y el flujo fue de 1 a 2 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

Para los experimentos de cromatografía iónica (medición de Cl^- , NO_2^- y NO_3^-) se utilizó como eluyente una solución acuosa de carbonato de sodio ($2.7 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) y bicarbonato de sodio ($3 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$). El flujo en este caso fue de 1.5 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

3. RESULTADOS

3.1. Fotólisis del CDNBA

El espectro de absorción del CDNBA es mostrado en la Figura 2. Bajo las condiciones experimentales que hemos usado en este trabajo el pH estuvo comprendido entre 3.9 y 5.0. El CDNBA no es estable en medio alcalino, produciéndose cambios en su espectro de absorción (Figura 2).

Figura 2. Espectro de absorción del CDNBA en solución acuosa, (a) pH 3.92, y (b) después de la alcalinización a pH 12.8 ($[\text{CDNBA}] = 1.1 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$, fuerza iónica NaClO_4 2.5 mol.l⁻¹).

Como se ha visto en el Capítulo 2 para valores de pH superiores a 7 las soluciones desarrollan un intenso color amarillo. Bajo nuestras condiciones experimentales el pH nunca excedió el valor de 5; por tanto los efectos debidos a la reacción de sustitución nucleofílica aromática, que se han descrito en el capítulo precedente, son insignificantes.

El coeficiente de absorción molar del CDNBA (ϵ_{CDNBA}) determinado para una longitud de onda de 254 nm fue de $7670 \pm 280 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

La irradiación de soluciones acuosas de CDNBA ($[\text{CDNBA}]_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) usando una lámpara de mercurio de baja o media presión convencional (radiación de 254 nm o policromática) conduce a una ineficiente fotólisis del sustrato (Figura 3), no produciendo por tanto cambios significativos en el valor inicial del carbono orgánico disuelto (DOC) (ver Figura 10).

Para evaluar el rendimiento cuántico para la desaparición del CDNBA bajo irradiación monocromática a 254 nm se ha utilizado una actinometría de oxalato de uranilo -para la evaluación del número de fotones incidentes por unidad de tiempo- en combinación con medidas de HPLC -para determinar la concentración de CDNBA-.

El rendimiento cuántico para la desaparición del CDNBA (ϕ_{CDNBA}) queda definido como:

$$\phi_{\text{CDNBA}} = \frac{-d[\text{CDNBA}]/dt}{P_a^{\text{CDNBA}}} = \frac{-d[\text{CDNBA}]/dt}{P_0(1-10^{-A_{\text{CDNBA}}})}$$

Donde $-d[\text{CDNBA}]/dt$ es la velocidad de desaparición del CDNBA ($\text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$), P_a^{CDNBA} es el número de fotones absorbidos por el CDNBA por unidad de tiempo ($\text{einstein.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$), P_0 es el número de fotones incidentes por unidad de tiempo ($2.1 \times 10^{-5} \text{ einstein.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$, reactor anular de 350 ml), A_{CDNBA} es la absorbancia del CDNBA a la longitud de onda de irradiación ($A = \epsilon_{\text{CDNBA}}.d.[\text{CDNBA}]$, donde ϵ_{CDNBA} es el coeficiente de absorción molar y d el camino óptico).

Bajo nuestras condiciones experimentales la desaparición del CDNBA puede ser ajustada mediante una cinética de pseudo orden cero durante todo el período de irradiación. Hemos obtenido, para la correspondiente constante de orden cero, un valor de $3.6 (\pm 0.3) \times 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Como la concentración de CDNBA fué de $5 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ en estos experimentos la absorbancia del CDNBA fué superior a 2 (absorción total) durante todo el período de irradiación y el número de fotones absorbidos por unidad de tiempo por el CDNBA fué igual al número de fotones incidentes por unidad de tiempo. ($P_a^{\text{CDNBA}} = P_0$). Bajo estas condiciones un valor de $1.7 (\pm 0.2) \times 10^{-4}$ fué obtenido para el rendimiento cuántico aparente de desaparición del CDNBA.

Figura 3. Concentración del CDNBA como función del tiempo de irradiación en ausencia de H_2O_2 (círculos) y en presencia de H_2O_2 0.1 mol.l⁻¹ (cuadrados) y 0.3 mol.l⁻¹ (triángulos); $[CDNBA]_0 = 5.0 \times 10^{-4}$ mol.l⁻¹ (42 mg C.l⁻¹), fotoreactor anular de 350 ml, irradiación a 254 nm.

3.2. Productos de la degradación del CDNBA durante los procesos de fotólisis directa

Durante la irradiación de las soluciones acuosas de CDNBA se ha apreciado en todos los experimentos un descenso en el valor del pH inicial de la solución y un aumento de la conductividad (Figura 4). Dentro del error experimental no se observó descenso en el valor del carbono orgánico disuelto (DOC) después de más de cuatro horas de irradiación (ver Figura 10).

Cuando hemos realizado experimentos utilizando como gas de burbujeo en el fotoreactor Nitrógeno (N_2), la constante de velocidad de pseudo cero orden para el proceso de degradación del CDNBA fue 2.4 ($\pm$ 0.7) veces menor que para el

caso de utilizar Oxígeno (O_2) como gas de burbujeo. Este comportamiento marca la importancia del O_2 en la secuencia de reacciones que conducen a la fotodegradación del compuesto.

Figura 4. Variación del pH (cuadrados) y la conductividad (círculos) como función del tiempo de irradiación; $[CDNBA]_0 = 8.1 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ (6.8 mg C.l⁻¹), fotorreactor anular de 1 litro, lámpara de mercurio de media presión.

Utilizando soluciones diluidas del sustrato es posible seguir el cambio espectral del mismo durante la fotólisis. Si esta se lleva a cabo a tiempos suficientemente grandes, es posible observar el espectro final resultante del proceso. Es importante destacar la coincidencia de dicho espectro con el realizado a una solución de HNO_3 . En la Figura 5 se aprecia dicha comparación.

El análisis de las soluciones resultantes de realizar la fotólisis directa de soluciones diluidas del sustrato con lámpara de mercurio de media presión (policromática) muestra la presencia en solución de los aniones NO_3^- , NO_2^- , Cl^- y

CHOO⁻. La evolución de la concentración de los mismos se muestra en la Figura 6.

Figura 5. Espectro final normalizado resultante de la fotólisis de una solución de CDNBA (línea punteada) y espectro final normalizado de una solución de HNO₃ (línea llena).

Como se observa en la Figura 6, no se cumple la relación estequiométrica con respecto al perfil de degradación del CDNBA para los aniones NO₂⁻ y NO₃⁻, mientras que para el Cl⁻ si bien es mejor no cumple estrictamente con esta relación. El anión formiato se observa en muy baja concentración, indicio este que nos permite suponer que la ruptura del anillo no tiene lugar aún a tiempos largos de fotólisis.

Figura 6. Degradación del CDNBA mediante procedimiento de fotólisis directa. Perfiles de concentración en mol.l⁻¹ de CDNBA (círculos), cloruros (cuadrados), nitrato (triángulos vacíos), nitrito (triángulos llenos) y formiato (rombos) como función del tiempo de irradiación; [CDNBA]₀ = 3.93x10⁻⁵ mol.l⁻¹, fotorreactor anular de 1 l, lámpara de mercurio de media presión.

3.3. Experimentos de Flash Fotólisis

Los experimentos de flash fotólisis fueron realizados utilizando una solución 4.13x10⁻⁵ mol.l⁻¹ del CDNBA, las condiciones experimentales empleadas fueron:

- Lámpara: Visible
- Capacitores: 20 μF
- Filtro: 680 pF
- Energía del flash: 7 KV

En la Figura 7 se muestra una traza típica de las obtenidas en estos experimentos.

Figura 7. Experimento de flash fotólisis sobre una solución con $[\text{CDNBA}]_0 = 4.13 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$, longitud de onda de análisis: 400 nm. Demás condiciones experimentales en el texto.

Como se observa en la figura anterior, el análisis de la traza experimental solo nos permite obtener el espectro del primer intermediario en la fotólisis; el mismo espectro que podemos obtener sometiendo a una solución del CDNBA a un número determinado de descargas de flash y luego restar el espectro final del inicial, ambos obtenidos utilizando un espectrofotómetro convencional, este

último método conlleva cierto error puesto que un número grande de descargas efectuadas puede llevar a la fotólisis del primer intermediario formado con el consiguiente cambio espectral. El espectro obtenido por ambos métodos se muestra en la Figura 8.

Figura 8. Espectros normalizados obtenidos de los experimentos de flash fotólisis (círculos) sobre una solución $[\text{CDNBA}]_0 = 4.13 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ y mediante el método espectrofotométrico clásico –como espectro diferencia normalizado– luego de diez disparos de flash sobre una solución $[\text{CDNBA}]_0 = 1.21 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$.

Como se aprecia en la Figura anterior, los resultados poseen una buena concordancia y el espectro obtenido muestra una banda en la típica región de compuestos aromáticos.

4. FOTÓLISIS UV/H₂O₂

4.1. Degradación del CDNBA mediante procesos UV/H₂O₂

La irradiación de soluciones acuosas de CDNBA en presencia de H₂O₂ lleva a una más eficiente degradación del sustrato que en ausencia de H₂O₂ (Figura 3).

Durante el curso de estos experimentos se observó un significativo decaimiento tanto de la concentración del sustrato como del carbono orgánico disuelto en función del tiempo, aunque, como es de esperar, la degradación del DOC ocurre a menor velocidad que la del sustrato (Figura 9b).

La fotólisis del H₂O₂ produce radicales hidroxilo y el rendimiento cuántico para esta fotodisociación en solución acuosa ha sido reportado de alrededor de 0.5 (o menor) debido a las reacciones de recombinación [25].

Figura 9. Degradación del CDNBA mediante procedimiento UV/H₂O₂ (a) perfiles de concentración en mol.l⁻¹ de CDNBA (círculos llenos), cloruros (cuadrados), nitrato (triángulos vacíos), nitrito (triángulos llenos) y nitrógeno total (mol.l⁻¹ de N) como función del tiempo de irradiación; (b) Perfiles de concentración en mg C.l⁻¹ del CDNBA y DOC (círculos abiertos); [CDNBA]₀=5x10⁻⁴ mol.l⁻¹, [H₂O₂]₀= 0.1 mol.l⁻¹, fotorreactor anular de 350 ml, irradiación a 254 nm.

El coeficiente de absorción molar del peróxido de hidrogeno (ϵ_{HP}) a 254 nm es solamente $18.7 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ [25]. Sin embargo la absorción de radiación incidente por el CDNBA se completa con la absorción del H_2O_2 . Bajo estas condiciones la fotólisis del CDNBA puede ser despreciada y el rendimiento cuántico de desaparición del CDNBA en presencia de H_2O_2 (ϕ_{CDNBA}^{HP}) puede ser calculada como:

$$\phi_{CDNBA}^{HP} = \frac{-d[CDNBA]/dt}{P_a^{HP}}$$

Donde $P_a^{HP} = P_0 (1 - 10^{-A_t})(A_{HP}/A_t)$ es el numero de fotones absorbidos por el H_2O_2 por unidad de tiempo ($\text{einstein.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$); donde A_{HP}/A_t es la fracción de radiación incidente absorbida por el H_2O_2 y $A_t = A_{HP} + A_{CDNBA} = d(\epsilon_{HP}[HP] + \epsilon_{CDNBA}[CDNBA])$ es la absorbancia total.

Usando las concentraciones iniciales para el CDNBA y para el H_2O_2 (5×10^{-4} y 0.1 mol.l^{-1} respectivamente) se obtiene que el 33% de la radiación incidente (a 254 nm) es absorbida por el H_2O_2 al inicio de la irradiación. A medida que la reacción avanza la absorbancia total y la fracción de radiación absorbida por el H_2O_2 se modifica. Sin embargo la evolución de la concentración del CDNBA puede ser aproximada mediante una cinética de pseudo orden cero.

Bajo las condiciones iniciales ya mencionadas, la constante de velocidad de pseudo cero orden para la desaparición del CDNBA obtenida fue de $5.5 (\pm 0.4) \times 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (Figura 3.)

Teniendo en cuenta el rendimiento cuántico para la desaparición del CDNBA en ausencia de H_2O_2 y el número de fotones absorbidos por el CDNBA en presencia de 0.1 mol.l^{-1} de H_2O_2 (67% de P_0) puede concluirse que la contribución de la fotólisis directa del CDNBA a la desaparición medida de este compuesto estuvo dentro del error experimental.

El valor obtenido para ϕ_{CDNBA}^{HP} al comienzo de la irradiación fue de $7.9 (\pm 0.8) \times 10^{-3}$, valor este más de 45 veces mayor que el obtenido en ausencia de H_2O_2 .

Cuando la concentración de H_2O_2 se incrementa a 0.3 mol.l^{-1} la fracción de radiación incidente absorbida por el H_2O_2 al comienzo de la irradiación se incrementa al 60%. Sin embargo la velocidad de desaparición del CDNBA y su correspondiente rendimiento cuántico aparente disminuyen a $3.9(\pm 0.3) \times 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ y $3.1(\pm 0.3) \times 10^{-3}$ respectivamente (Figura 3). Este efecto será discutido en la próxima sección.

4.2. Efecto de la concentración del H_2O_2

La eficiencia de la degradación del CDNBA y del DOC fue fuertemente dependiente de la concentración de H_2O_2 (Figuras 3 y 10), el decaimiento del DOC fue menor que el del CDNBA (Figura 9b).

La velocidad de degradación tanto para el CDNBA como para el DOC se incrementa con el incremento de la concentración inicial de H_2O_2 hasta un máximo a partir del cual la velocidad disminuye (Figuras 3, 10 y 11).

La existencia de dicho máximo resulta de las reacciones de competición de los radicales hidroxilos con el sustrato orgánico y con el H_2O_2 .

Cuando la concentración inicial de H_2O_2 se incrementa, la fracción de radiación incidente absorbida por el H_2O_2 también se incrementa, llevando a un incremento en la producción de $\text{HO} \cdot$, pero a la vez la segunda reacción se hace más competitiva con respecto a la primera. Aquí debemos hacer notar que los radicales hidroperóxidos ($\text{HO}_2 \cdot$) son mucho menos reactivos que los radicales $\text{HO} \cdot$ [26].

Figura 10. Degradación del CDNBA mediante procedimiento UV/H₂O₂, evolución del DOC relativo como función del tiempo de irradiación a diferentes concentraciones iniciales de H₂O₂ ([CDNBA]₀= 5.0×10⁻⁴ mol.l⁻¹), fotorreactor anular de 1l, lámpara de mercurio de media presión.

La concentración óptima de H₂O₂ representa el mejor compromiso entre la fracción de radiación incidente absorbida por ésta y la captura de radicales HO• por el aditivo.

Figura 11. Degradación del CDNBA mediante procesos UV/H₂O₂: velocidad relativa de desaparición del CDNBA y DOC como una función de R ($[HP]_0/[CDNBA]_0$): $[CDNBA]_0 = 3.3 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ (cuadrados), $1.6 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ (círculos) (se muestra el mejor fiteo obtenido según la ecuación), DOC (triángulos invertidos), $[CDNBA]_0 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$; fotorreactor anular de 1l, lámpara de mercurio de media presión.

El valor publicado para la constante de velocidad bimolecular entre el H₂O₂ y los radicales HO• es de $3.3 \times 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [17]. Las constantes de velocidad publicadas para la reacción entre HO• y clorobenceno, nitrobenzono, 1-cloro-4-nitrobenzono, 4-clorobenzoato y ácido benzoico son: $5.6 \times 10^9 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (293 K) [28], $3.9 \times 10^9 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [25], $1.3 \times 10^9 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [29], $5.0 \times 10^9 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [30] y $4.3 \times 10^9 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [25] respectivamente. Asumiendo el esquema de reacción simplificado y que la degradación del CDNBA se lleva a cabo bajo condiciones fotoestacionarias se tiene:

$$r = \frac{-d[CDNBA]}{dt} = k_{CDNBA}[CDNBA][HO\bullet]_{st}$$

Donde $[HO\bullet]_{st}$ representa la concentración del radical en estado estacionario, la cual viene dada por:

$$\begin{aligned}\bar{v} &= P_a^{HP} \phi_{HO\bullet} \\ \bar{v} &= k_{CDNBA} [HO\bullet] [CDNBA] + k_{HP} [HO\bullet] [H_2O_2]\end{aligned}$$

Donde quedan expresadas las velocidades para la generación y desaparición de los radicales $HO\bullet$. Aquí $\phi_{HO\bullet}$ representa el rendimiento cuántico de producción de radicales por la fotólisis del H_2O_2 .

Bajo la hipótesis de estado estacionario:

$$\bar{v} = \bar{v}$$

Entonces:

$$[HO\bullet]_{st} = \frac{P_a^{HP} \phi_{HO\bullet}}{(k_{CDNBA} [CDNBA] + k_{HP} [HP])}$$

Bajo condiciones de absorción total de la radiación incidente, podemos escribir una expresión simplificada para la velocidad (r):

$$r = \frac{\phi_{HO\bullet} P_0 \varepsilon_{HP} [HP] k_{CDNBA} [CDNBA]}{(\varepsilon_{HP} [HP] + \varepsilon_{CDNBA} [CDNBA]) (k_{CDNBA} [CDNBA] + k_{HP} [HP])}$$

Para una dada concentración inicial de sustrato ($[CDNBA]_0$), la concentración de H_2O_2 óptima (denotada como $[HP]_{op}$) y definida como aquella que lleva a la máxima velocidad inicial de degradación del sustrato puede ser calculada por derivación, obteniéndose:

$$[HP]_{op} = [CDNBA]_0 \left\{ \frac{(k_{CDNBA} \varepsilon_{CDNBA})}{k_{HP} \varepsilon_{HP}} \right\}^{1/2}$$

ó bien:

$$R_{op}^2 = \left(\frac{k_{CDNBA} \varepsilon_{CDNBA}}{k_{HP} \varepsilon_{HP}} \right)$$

Una aproximación similar fue propuesta recientemente por D. F. Ollis, para la concentración óptima de H₂O₂ [31].

Bajo condiciones experimentales en las cuales el esquema simplificado que hemos presentado puede ser aplicado, la relación óptima de concentraciones de H₂O₂ y CDNBA (R_{op}) no es dependiente de [CDNBA]₀. Hemos medido las velocidades iniciales de desaparición de CDNBA como función de R ($[HP]_0/[CDNBA]_0$) para dos diferentes valores de [CDNBA]₀ ($3.3 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ y $1.6 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$), los resultados se muestran en la figura 10.

Para ambas series de experimentos el valor de R_{op} se encuentra comprendido en el rango de 50 a 70. De aquí es estimado un valor para k_{CDNBA} entre 2.0×10^8 y $3.9 \times 10^8 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Las velocidades iniciales relativas para la desaparición del CDNBA pueden ser evaluadas usando la siguiente ecuación:

$$r_{rel} = \frac{r}{r_M} = \frac{D_M R}{R_M D} = \frac{aR}{(1+bR)(1+cR)}$$

Donde $D = (1+bR)(1+cR)$ y el subíndice M se refiere a el experimento tomado como referencia (en este caso $r_M = r_{max}$), $b = k_{HP}/k_{CDNBA}$, $c = \varepsilon_{HP}/\varepsilon_{CDNBA}$ y $a = D_M/R_M$.

Dentro del error experimental, los valores de r_{rel} para la desaparición del CDNBA como función de R produce la misma curva independientemente de [CDNBA]₀. El mejor ajuste de los valores experimentales (según la última ecuación) da como resultado el valor para $k_{CDNBA} = 3.5 \times 10^8 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ($R_{op} = 66$). El valor de esta constante es significativamente menor que el reportado para la constante de velocidad de reacción entre HO• y 1-cloro-4-nitrobenzén ($1.3 \times 10^9 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [29]), pero está en acuerdo con la observación de Hos que el ácido 2,4-

dinitrobenzoico tiene una reactividad menor en su reacción con HO• que el 2,4-dinitrotolueno [11].

Debemos notar que la variación de r_{rel} es relativamente poca en los alrededores de R_{op} (Figura 11, inset), para valores de R entre 35 y 100 la variación de r_{rel} no excede el 5%. Sin embargo la variación de r_{rel} es asimétrica, a la izquierda de R_{op} el decaimiento es mucho más pronunciado que a la derecha.

Los valores experimentales para r_{rel} obtenidos a partir del decaimiento del DOC siguen una tendencia similar a la descrita (Figura 10), sin embargo, el valor óptimo de R_{op} para el decaimiento del DOC tienden a ser algo mayores que los observados para el CDNBA, esto es debido probablemente a que la mineralización involucra la oxidación de varios intermediarios formados.

Bajo nuestras condiciones experimentales se han calculado las eficiencias de la reacción entre HO• y CDNBA (ϕ_{CDNBA}) en los primeros minutos de irradiación:

$$\phi_{CDNBA} = \frac{k_{CDNBA}[CDNBA]_0}{(k_{CDNBA}[CDNBA]_0 + k_{HP}[HP]_0)}$$

El resultado obtenido fue de 0.05 y 0.017 para $[HP]_0$ de 0.1 y 0.3 mol.l⁻¹ respectivamente. Debemos notar que la relación de estas eficiencias se corresponden con el rendimiento cuántico aparente para la desaparición del CDNBA, por lo que el esquema simplificado que hemos presentado puede ser considerado aceptable.

El desarrollo efectuado nos permite afirmar que el conocimiento del R_{op} para un sistema genérico en estudio nos permitirá evaluar la constante de velocidad asociada a la reacción entre los radicales HO• y los sustratos orgánicos, ó bien, como un corolario, calcular la concentración óptima de H₂O₂ si es conocida la constante de velocidad.

4.3. Productos de la degradación del CDNBA durante los procesos UV/H₂O₂

La degradación del CDNBA durante la irradiación en presencia de H₂O₂ lleva a un incremento en la conductividad de la solución y a un descenso en el pH de la misma debido a la formación de ácidos minerales (HCl, HNO₃). Como era de esperar la disminución del pH fue más rápida a la concentración óptima de H₂O₂.

Un típico ejemplo de la evolución de cloruros, nitritos y nitratos durante la irradiación se da en la Figura 9 (a). Experimentos de cromatografía iónica muestran que los iones Cl⁻ son liberados al medio a la misma velocidad con que el CDNBA desaparece. Este resultado puede ser explicado mediante un mecanismo del tipo ataque electrofílico de HO• en el átomo de carbono sustituido con Cl, seguido de la eliminación de HCl como es actualmente propuesto para la oxidación de 4-clorofenol por radicales hidroxilo [8].

Un mecanismo similar puede explicar la eliminación de HNO₂, en este caso por adición de HO• a un átomo de carbono sustituido por un grupo nitro. Actualmente es bien conocido que la adición de un radical hidroxilo puede tener lugar en varios sitios de un núcleo aromático [11,32]. Los radicales centrados en carbono formados pueden reaccionar con O₂ y posteriormente con HO• ó HO₂• dando lugar a la formación de varios intermediarios oxidados altamente inestables que llevan posteriormente a la apertura del anillo. Esta interpretación está en acuerdo con que no fueron detectados intermediarios aromáticos por HPLC.

La concentración del anión NO₂⁻ estuvo cercana a la del límite de detección debido a que el nitrito es oxidado eficientemente a nitrato por el H₂O₂ y los radicales hidroxilo [33].

La formación de NO₃⁻ fue ligeramente menor a la de Cl⁻. Sin embargo, dentro del error experimental, la cantidad de NO₃⁻ formada no estuvo por debajo del 90% del esperado cuando todo el nitrógeno contenido en el CDNBA fue mineralizado a NO₃⁻ (dos iones nitrato por cada molécula de CDNBA). El balance de nitrógeno es mostrado en la Figura 8 para el caso de una concentración inicial de H₂O₂ de 0.1 mol.l⁻¹. Lo explicitado más arriba también fue observado cuando se utilizó una concentración inicial de H₂O₂ de 0.3 mol.l⁻¹.

En la Figura 12 se observa también lo anteriormente descrito, en este caso se ha utilizado para la fotólisis una lámpara de mercurio de media presión (radiación policromática). Aquí puede apreciarse también la presencia del anión formiato en la solución en cantidades altas con respecto a la concentración inicial del sustrato, lo que sería indicio de la rápida ruptura del anillo en los estadios iniciales de la fotodegradación.

5. PROCESOS VUV (ULTRAVIOLETA DE VACÍO)

5.1. Degradación del CDNBA mediante fotólisis VUV del agua

Esta parte del trabajo se realizó en el marco de la cooperación con el Prof. Braun de la Universidad de Karlsruhe. La técnica se basa en el empleo de radiación UV de longitud menor a 190 nm, donde el agua presenta un coeficiente de extinción molar elevado que se incrementa cuando la longitud de onda disminuye [19].

Durante el curso de este trabajo se emplearon dos fuentes de irradiación VUV, una lámpara de mercurio de baja presión con tubo de Suprasil, emitiendo radiación a 185 nm y una lámpara de exímero de Xe emitiendo a 172 nm.

Debemos hacer notar que debido a la alta absorción del agua, la radiación emitida por la fuente es absorbida en una muy pequeña capa de solución que rodea a la lámpara (aproximadamente 100 y 300 μm a 172 y 185 nm respectivamente) [18,34,35].

Bajo irradiación VUV, las moléculas de agua son disociadas en átomos de hidrógeno, radicales hidroxilo y electrones hidratados (e^-_{aq}) como se describe en las reacciones que siguen:

Figura 12. Degradación del CDNBA mediante procedimiento UV/H₂O₂. Perfiles de concentración en mol.l⁻¹ de cloruros (cuadrados), nitrato (triángulos vacíos), nitrito (triángulos llenos) y formiato (rombos) como función del tiempo de irradiación; [CDNBA]₀ = 4.2x10⁻⁵ mol.l⁻¹, [H₂O₂]₀ = 0.058 mol.l⁻¹, fotorreactor anular de 1 l, lámpara de mercurio de media presión.

El rendimiento cuántico para la producción del electrón solvatado es bajo (0.05) y bastante independiente de la longitud de onda en el rango 160-190 nm. En contraste el rendimiento cuántico para la producción de HO• ($\phi_{HO\bullet}$) es fuertemente dependiente de la longitud de onda y decrece con el incremento en la longitud de onda de irradiación [23, 24, 25]. Han sido reportados valores de 0.42 (± 0.03) y 0.33 (± 0.03) a 172 y 185 nm respectivamente [19].

En soluciones aireadas los átomos de hidrógeno y los electrones hidratados son atrapados eficientemente por el oxígeno llevando a la producción de radicales hidropéroxido (HO₂•) y su base conjugada, anión superóxido.

La irradiación de una solución acuosa aireada de CDNBA usando una lámpara de exímero de Xe (172 nm) lleva a una rápida degradación del CDNBA y del DOC a una velocidad aparente mayor que para los procesos UV/H₂O₂ para la misma concentración de CDNBA (Figura 13).

La eficiencia para atrapar radicales HO• por el CDNBA puede ser deducida a partir de los valores de ϕ_{CDNBA} y $\phi_{\text{HO}\bullet}$. Un valor bajo es obtenido para ambas longitudes de onda (aprox. 0.025). Este resultado es concordante con otras observaciones. En el caso de metanol (para el que la constante de reacción con radicales HO• vale $10^9 \text{ mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$) fue necesaria una concentración de 0.2 mol.l^{-1} para atrapar todos los radicales HO• producidos. La limitada penetración de la radiación VUV en agua lleva a la formación de concentraciones relativamente altas de radicales HO• de vida corta (mayor que $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) en una pequeña capa alrededor de la lámpara y la difusión no es rápida. El decaimiento del oxígeno molecular en esta capa utilizando una lámpara de exímero a 172 nm ha sido demostrada experimentalmente [35].

Figura 13. Degradación del CDNBA mediante fotólisis VUV de agua a 172 nm, (a) perfiles de concentración en mol l^{-1} de CDNBA (círculos llenos), cloruros (cuadrados), nitrato (triángulos) como función del tiempo de irradiación; (b) perfiles de concentración en mg C l^{-1} de CDNBA (círculos llenos) y DOC (círculos vacíos); $[\text{CDNBA}]_0 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ (42 mg C l^{-1}), fotorreactor anular de 350 ml.

Figura 14. Degradación del CDNBA mediante fotólisis VUV de agua a 185 nm, (a) perfiles de concentración en mol.l^{-1} de CDNBA (círculos llenos), cloruros (cuadrados), nitrato (triángulos vacíos), nitrito (triángulos llenos) como función del tiempo de irradiación; (b) perfiles de concentración en mg C.l^{-1} de CDNBA (círculos llenos) y DOC (círculos vacíos). $[\text{CDNBA}]_0 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ (42 mg C.l^{-1}), fotorreactor anular de 350 ml.

5.2. Productos de la degradación del CDNBA durante la irradiación VUV

Durante la fotólisis VUV de agua, tanto a 172 como a 185 nm, los iones cloruros fueron producidos en cantidades estequiométricas con respecto al CDNBA consumido (Figs. 13 y 14) de igual forma que fue observado en los procesos UV/H₂O₂. Como era de esperar la reacción primaria responsable de la degradación del CDNBA es la misma en los dos procesos (reacción con radicales hidroxilo). Solamente trazas de NO₂⁻ fueron detectadas bajo irradiación a 172 nm. De echo la irradiación de soluciones aireadas de NO₂⁻ produce muy eficientemente NO₃⁻ [33]. El nitrato fue formado en bajas concentraciones en los primeros minutos de irradiación, su concentración pasa por un máximo y decrece a cantidades de trazas cuando el CDNBA ha desaparecido. Este resultado se muestra en concordancia con reportes previos que indican que cuando soluciones aireadas conteniendo nitrato y materia orgánica son irradiadas a 172 nm el nitrato es reducido a NH₄⁺ [33,36,37]. Esta reducción es iniciada por la reacción –muy eficiente- de NO₃⁻ con átomos de H y electrones solvatados e involucra una serie compleja de reacciones redox y equilibrios entre iones y radicales nitrogenados, radicales centrados en carbono y/o el sustrato orgánico y sus productos de oxidación. En la ausencia de materia orgánica disuelta el NH₄⁺ es parcialmente re oxidado a NO₃⁻ [36,37].

En el caso de fotólisis VUV a 185 nm, el nitrito fue detectado en bajas cantidades. Su concentración pasa por un máximo y decae a cero cuando el CDNBA desaparece totalmente. Cuando el NO₂⁻ desaparece la concentración de NO₃⁻ se incrementa ligeramente. La suma de las concentraciones de NO₂⁻ y NO₃⁻ nunca exceden el 20% de la cantidad estequiométrica con respecto al contenido inicial de nitrógeno en el CDNBA. Las diferencias observadas en la evolución del NO₂⁻ y NO₃⁻ bajo fotólisis a 172 y 185 nm respectivamente pueden ser debidas al bajo rendimiento cuántico para la homólisis del H₂O y al gran volumen irradiado en el último caso. Bajo estas condiciones la interrelación de concentraciones locales de las especies intermediarias, sus constantes de velocidad y sus velocidades de difusión llevan a una menos eficiente oxidación de NO₂⁻ a NO₃⁻ durante la degradación del CDNBA así como a una menos eficiente reducción de NO₃⁻ a NH₄⁺ cuando todo el CDNBA ha sido consumido.

6. CONCLUSIONES

La degradación del CDNBA en solución acuosa por fotólisis directa es un proceso muy lento. Como es observable para una gran variedad de contaminantes orgánicos, el CDNBA puede degradarse mucho más rápidamente y llegar a la mineralización total cuando es oxidado por radicales hidroxilo producidos por fotólisis UV-C de H_2O_2 o bien por fotólisis VUV del agua.

En los procedimientos UV/ H_2O_2 fueron empleadas lámparas de mercurio de media o baja presión, mientras que para la fotólisis VUV del agua se utilizó una lámpara de exímero de Xe (emitiendo a 172 nm) o bien una lámpara de mercurio de baja presión con encamisado de Suprasil.

Para los procesos UV/ H_2O_2 la concentración óptima de H_2O_2 que lleva a la más rápida degradación del CDNBA fue evaluada como función de la concentración inicial de CDNBA utilizando para ello una ecuación simplificada basada en las principales reacciones involucradas en las primeras etapas de la degradación. Esta concentración óptima de H_2O_2 representa el mejor compromiso entre dos requerimientos contradictorios, un incremento en la fracción de radiación incidente absorbida por el H_2O_2 con el consiguiente incremento en la producción de radicales hidroxilo y minimizar el secuestro competitivo de dichos radicales por el H_2O_2 .

Bajo condiciones experimentales comparables (igual reactor, igual concentración inicial de CDNBA, etc) el CDNBA fue degradado significativamente más rápido mediante procesos VUV. Sin embargo el consumo de energía para la producción de UV-C es comparativamente menor que para la producción de radiación VUV, aún así el último proceso presenta varias ventajas evitando la competición entre el aditivo y el sustrato –y sus productos de degradación- por el secuestro de radicales hidroxilo ya que casi el total de la radiación incidente es absorbida por el agua y no existen aquí efectos de filtro interno debido a la absorción de radiación por el sustrato o sus productos de oxidación.

El análisis de los productos muestran que independientemente del método usado para la producción de los radicales hidroxilo (i) no fueron detectados intermediarios aromáticos lo que indicaría que la apertura del anillo ocurre en los primeros estadios del proceso, (ii) los iones cloruros son producidos a la misma velocidad que el CDNBA es degradado. Este último resultado confirma que la

reacción primaria responsable de la degradación del CDNBA es la misma en los procesos VUV y UV/H₂O₂.

La evolución de los iones nitrogenados (nitrito y nitrato) durante los procedimientos VUV fue más compleja como resultado de la producción de intermediarios primarios reductoras por fotólisis VUV del agua.

7. REFERENCIAS

- [1] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun. 1993. *Chem. Rev.* 93: 671.
- [2] M. Doré. 1989. *Chimie des Oxydants, Traitment des eaux*, TEC & DOC, Paris.
- [3] N. Clarke, G. Knowles. 1982. *Effluent Water Treatment J.* 9: 335.
- [4] T. Oppenländer, G. Baum, W. Egle. 1994. *EPA Newslett.* 52, 53.
- [5] M. Stefan, A. Hoy, J. Bolton. 1996. *Env. Sci. Technol.* 30: 2382.
- [6] N. Takahasi, T. Nakai, Y. Satohi, K. Katho. 1995. *O3 Sci. Technol.* 17: 511.
- [7] C. Minero, E. Pelizzetti, P. Pichat, M. Saga, M. Vicenti. 1995. *Env. Sci. Technol.* 29: 2226.
- [8] L. Jakob, T.M. Hashem, S. Bürki, N.M. Guindy, A.M. Braun. 1993. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 75: 97.
- [9] M.C. Gonzalez, A.M. Braun, A. Bianco-Prevot, E. Pelizzetti. 1994. *Chemosphere* 28: 2121.
- [10] M.C. Gonzalez, T.M. Hashem, L. Jakob, A.M. Braun, Fresenius. 1995. *J. Anal. Chem.* 351: 92.
- [11] P. Ho. 1986. *Environ. Sci. Technol.* 20: 260.
- [12] S. Guittonneau, J. de Laat, M. Dore, J.P. Douget, C. Bonnel. 1988. *Environ. Tech. Lett.* 9: 1115.
- [13] Beilstein Organische Chemie, Syst no. 938, p. A416.
- [14] B. Eliason, U. Kogelschatz, H.J. Stein 1988. *EPA Newslett.* 32: 29.
- [15] B. Gellert, U. Kogelschatz. 1991. *Appl. Phys. B* 52: 14.
- [16] L. Jakob. 1992. Ph.D. thesis, *Traitement des eaux par photocatalyse et photolyse V-UV: dégradation oxidative de polluants organiques*, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland, Thèse no. 1037.
- [17] T.M. Hashem. 1998. Ph.D. thesis, *The use of VUV and UV-C light sources for advanced oxidation processes*, Universität Karlsruhe (TH), Germany.

-
- [18] G. Heit. 1997. Ph.D. thesis, Entwicklung und Anwendung neuer Verfahren zur photochemischen Prozessanalyse, Universität Karlsruhe (TH), Germany.
- [19] G. Heit, A. Neuner, P.-Y. Saugy, A.M. Braun. 1998. *J. Phys. Chem. A* 102: 5551, and references cited therein.
- [20] A.M. Braun, M.-T. Maurette, E. Oliveros. 1991. *Photochemical Technology*, Wiley, Chichester. Chapter 2, pp. 75–77, and references cited therein.
- [21] P. Griess. 1889. *Ber.* 12: 427.
- [22] L. Ilosva von Ilosva. 1889. *Bull. Soc. Chim.* 3: 347.
- [23] Y. Hasegawa. 1983. *Chem. Lett.* 129.
- [24] D. Barton, W. D. Ollis. 1981. Nitrogen compounds, carboxylic acids, phosphorous compounds, in: O.D. Sutherland (Ed.), *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford.
- [25] J.R. Bolton, S.R. Cater, in: G. R. Helz, R. G. Zepp, D. G. Crosby, (eds). 1994. *Aquatic and Surface Photochemistry*, Lewis Publishers, Boca Raton, FL, pp. 467–490, and references cited therein.
- [26] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross. 1988. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (2): 513.
- [27] H. Christensen, K. Sehested, H. Corfitzen. 1982. *J. Phys. Chem.* 86: 1588.
- [28] L. Ashton, G.V. Buxton, C.R. Stuart. 1995. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 91: 1631.
- [29] S. Guillon, J. de Laat, M. Doré, J.P. Duguet, H. Suty. 1990. *Environ. Technol.* 11: 57.
- [30] P. Neta, L.M. Dorfman. 1968. *Adv. Chem. Ser.* 81: 222.
- [31] D.F. Ollis. 1999. In: *Proceedings of the Fifth International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation, (#AOT-5)*. Albuquerque, USA.
- [32] J.C. D'Oliveira, C. Minero, E. Pelizzetti, P. Pichat. 1993. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 72: 261.
- [33] M. Gonzalez, A.M. Braun. 1995. *Res. Chem. Intermed.* 21: 837.
- [34] J.L. Weeks, A.C. Meaburn, S. Gordon. 1963. *Rad. Res.* 19: 559.
- [35] G. Heit, A.M. Braun. 1997. *Water Sci. Technol.* 35: 25.
- [36] M. Gonzalez, A.M. Braun. 1996. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 93: 7.
- [37] M. Gonzalez, A.M. Braun. 1996. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 95: 67.

ENSAYOS DE ECOTOXICIDAD SOBRE EL ÁCIDO 4-CLORO-3,5-DINITROBENZOICO EN SOLUCIÓN ACUOSA

1. INTRODUCCIÓN

En general, la toxicología trata sobre los efectos adversos causados a la salud de los organismos vivos (incluyendo al hombre) por la exposición a distintas sustancias. Cuando el período de exposición durante el cual una dosis es administrada es corto -no sobrepasa las 24 horas- se dice que se evaluarán efectos agudos. Cuando este período es mucho mayor -varios años- los efectos se conocen como crónicos.

La ecotoxicología es una especialidad de las ciencias ambientales que lleva los principios de la toxicología a los sistemas naturales con el propósito de evaluar el daño ocasionado a la salud de los ecosistemas por la liberación de sustancias peligrosas sobre estos sistemas vivos. La ecotoxicología caracteriza las consecuencias a la salud en grupos de poblaciones (comunidades) que interactúan en un mismo tiempo y espacio natural. En resumen, la ecotoxicología estudia como los compuestos químicos afectan el medio ambiente y los organismos que viven en él. Se debe tener muy en cuenta que si bien las distintas sustancias pueden afectar solo algunos organismos, los demás pueden verse afectados ya que en el ecosistema unos dependen de otros.

El objetivo de la ecotoxicología es determinar la concentración de las distintas sustancias al cual los organismos en el medio ambiente son afectados. Para estudiar la posibilidad de que una determinada sustancia sea tóxica, los investigadores en el campo de la ecotoxicología usualmente comienzan con simples aproximaciones, luego, al avanzar las investigaciones se recurre a modelos y ensayos mas complejos.

Para efectuar los ensayos de toxicidad se eligió el protozoo ciliado *Tetraymena pyriformis* [1-3] que es un organismo unicelular, cosmopolita, presente en casi todo tipo de cursos de agua dulce y capaz de adaptarse a una amplia gama de ambientes [3]. En la naturaleza su comportamiento es característico de los organismos microfagos y se alimenta principalmente de bacterias, pero “in vitro” se ha adaptado muy bien a cultivos axénicos (sin

presencia de otros organismos) con medios de cultivo en base a proteosa peptona y extracto de levadura con adición de sales, glucosa, u otros elementos [1]. Su tamaño medio es de 60 μ , y su tiempo generacional (el que media entre dos divisiones sucesivas de la célula) en condiciones óptimas de cultivo, en el caso de *Tetrahymena pyriformis* GL (28° C, medio de cultivo 2% proteosa peptona, extracto de levadura y sales inorgánicas), ronda las 3 horas [1]. *Tetrahymena pyriformis* GL no posee micronúcleo, por lo que no posee reproducción sexual, basándose esta en la división transversa de la célula, característica propia de los ciliados [4]. Esta especie reúne gran parte de las propiedades necesarias para ser utilizada con éxito en bioensayos: Su núcleo posee membrana nuclear al igual que los organismos superiores -eucariota-, su biología y sus respuestas a distintos medios son bien conocidas, su manejo en el laboratorio es relativamente simple, y tiene un corto tiempo generacional [1].

Además ha sido empleado desde hace más de 40 años en la evaluación de efectos carcinogénicos, en la acción de insecticidas, funguicidas, micotoxinas, productos químicos, metales pesados, y drogas farmacéuticas [1].

En este trabajo se ha utilizado este protozoo para evaluar la toxicidad de las soluciones de CDNBA así como la evolución de la misma en el curso de la fotólisis UV.

2. SECCIÓN EXPERIMENTAL

Los ensayos fueron realizados con *Tetrahymena pyriformis* GL, cepa proveniente de la Universidad Blaise-Pascal (Clermont-Ferrand, Francia). Este microorganismo es cultivado en medio PPYS 0,75% (0.75% Proteosa-peptona, 0.75% extracto de levadura, y sales inorgánicas) en tubos bacteriológicos cerrados con tapa de plástico, y en condiciones axénicas. Los cultivos se repican cada 2-4 semanas para su manutención, siempre en condiciones de esterilidad.

En este trabajo se realizaron dos tipos de ensayo, de mortalidad (cuyo punto final es la muerte del microorganismo) y de inhibición de crecimiento (cuyo punto final es la inhibición de crecimiento de la población).

La hipótesis nula de trabajo es que el compuesto presenta toxicidad y que esta es función de la concentración.

2.1. Ensayos de mortalidad

Para los ensayos de mortalidad se utilizaron pequeñas cubetas de polietileno de 1.5 ml de volumen total, en donde se agregaron 0.2 ml de una suspensión de *Tetrahymena*.

Esta suspensión se realiza a partir de un cultivo con una antigüedad de entre 2-3 días en medio 0.75% PPYS, asegurando así que el mismo se encuentre en una etapa estacionaria de crecimiento. Este cultivo es lavado 3 veces mediante centrifugado y resuspensión en agua destilada. Los controles se corrieron con agua destilada, la cual fue también empleada para la obtención de las distintas diluciones del tóxico. Se utilizaron 5 cubetas tanto para el control como para cada una de las distintas diluciones. Se hicieron 5 diluciones entre $1.014 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ y $2.53 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$. Una vez colocada la suspensión de *Tetrahymena* en las cubetas se procedió a su llenado con 1.3 ml de las distintas diluciones. La concentración inicial de *Tetrahymena* en los distintos ensayos fue de aproximadamente $2.4 \times 10^6 \text{ cel.ml}^{-1}$.

Se realizaron 2 ensayos en paralelo, uno sin ajuste de pH, y otra ajustando el pH en el valor 6.0 aproximadamente, empleando para ello una solución de NaOH $2.5 \times 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$. En términos generales el llenado de todas las cubetas requiere entre 30 segundos y 1 minuto. Se toma como tiempo inicial al momento en que se terminó con el llenado de la última cubeta. A partir de allí se procedió a la observación de la movilidad de los organismos bajo lupa estereoscópica (10-50X) a los 1, 30, 60 minutos, 24 y 48 horas. Durante este lapso las cubetas permanecieron a temperatura ambiente y cubiertas para que no se produzca interferencia con las partículas ambientales. Los organismos inmóviles fueron trasladados a una cubeta con agua destilada y fueron observados a los 10 minutos y a las 24 horas. Los mismos se consideran muertos ante la persistencia de su inmovilidad. En consecuencia, para considerar mortalidad de una determinada dilución, todos los organismos de las 5 cubetas debían estar inmóviles.

En el capítulo anterior hemos indicado que la eficiencia cuántica de desaparición del CDNBA bajo irradiación UV policromática es muy baja (1.7 ± 0.2) $\times 10^{-4}$. No obstante, en nuestras condiciones experimentales las soluciones inoculadas fueron mantenidas en la oscuridad.

2.2. Ensayos de inhibición

2.2.1. Muestras no irradiadas

Para los ensayos de inhibición de crecimiento, se utilizó el protocolo de Y. Yoshioka (1985) [5]. Se trabajó con tubos bacteriológicos de 15 ml. conteniendo 8 ml de medio PPYS 0.2% previamente autoclavados a los cuales se le adicionaron 0.2 ml de un cultivo de *Tetrahymena* en medio PPYS 0.2% en su fase de crecimiento exponencial (entre 24 y 48 horas), y 1.8 ml de solución del sustrato.

Para verificar el efecto de la concentración del CDNBA sobre la inhibición del crecimiento se utilizaron 5 concentraciones (1.83×10^{-5} , 3.66×10^{-5} , 7.317×10^{-5} , 1.4634×10^{-4} , $2.927 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) más el control, todas por triplicado. Los tubos fueron dejados en posición vertical a $28 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 24 horas, luego de lo cual se extrajo 1 ml de cada tubo (previa homogeneización del cultivo). Los organismos se fijaron con una solución de ácido pícrico saturada y luego se contaron bajo un microscopio óptico a 100X en una cámara de recuento de Fuchs-Rosenthal contándose 3 alícuotas por tubo, y calculándose la media de los tres tubos para cada concentración. El número de organismos iniciales se calculó del cultivo del cual se obtuvieron las células para los ensayos.

Para comparar los resultados se realizó un análisis de varianza (ANOVA) [6], entre los tratamientos y dentro de cada tratamiento, y la misma fue verificada empleando el test F_c . El valor de EC_{50} (concentración del CDNBA en que la inhibición del crecimiento poblacional es del 50% con respecto al testigo) fue obtenido utilizando el programa *Inhibition Concentration Approach* (Icp) Versión 2.0.

El análisis de varianza o ANOVA es una herramienta estadística que permite comparar simultáneamente varias medias muestrales. Las medias se comparan para establecer si son todas iguales (hipótesis nula) o si al menos una de ellas es distinta de las demás (hipótesis alternativa).

Para las series de resultados 1, 2, 3, ..., j, ..., h; H_0 se formula como sigue:

$$H_0 = \overline{x_1} = \overline{x_2} = \overline{x_3} = \dots = \overline{x_j} = \dots = \overline{x_h}$$

El nombre ANOVA hace alusión a que la comparación de más de dos medias se realiza mediante el cálculo y la comparación de dos varianzas, pero se debe tener presente que el objetivo es comparar medias y no varianzas.

El ANOVA de una entrada se aplica a series de datos como las que hemos obtenido en los ensayos de inhibición del crecimiento.

Para comparar dos varianzas muestrales se utiliza el ensayo F . La hipótesis nula es:

$$H_0 : s^2_1 = s^2_2$$

y la hipótesis alternativa es:

$$H_0 : s^2_1 > s^2_2$$

El ensayo se basa en el cálculo del estadístico F , que es el cociente entre la varianza mayor y la menor:

$$F = \frac{s^2_1}{s^2_2}$$

El estadístico F sigue una distribución asimétrica entre 0 e infinito, cuya forma depende de los grados de libertad del numerador y del denominador.

Para el ensayo de un lado el nivel de significación es el área bajo la curva de la distribución F , que corresponde a los grados de libertad involucrados, para el intervalo comprendido entre un valor cualquiera de F e infinito.

Tanto si se emplea software como si el ensayo se realiza utilizando tablas es necesario elegir el nivel de significación crítico con el que se va a aceptar o rechazar H_0 . Habitualmente se acepta como valor crítico $\alpha_c=0.05$ y el valor de F_c se obtiene de tablas para los dos grados de libertad involucrados.

Por otra parte el método de interpolación linear para toxicidad sub-letal *Inhibition Concentration Approach* (Icp) [7] calcula un punto estimado de concentración del efluente (para el caso de ser aplicado a efluentes industriales) o del tóxico bajo estudio (nuestro caso) que causa un dado porcentaje de reducción (25%, 50%, etc) en el crecimiento o reproducción del organismo que se emplea como test. Más información acerca del método de cálculo puede obtenerse de la bibliografía.

2.2.2. Muestras irradiadas

Para ensayar la variación de toxicidad de una solución de CDNBA durante el curso de la fotólisis en reactor DEMA, bajo condiciones de irradiación continua mediante lámpara HPK 125W se utilizó el mismo procedimiento que en el ensayo anterior, solo que en este caso no se calculó la EC_{50} sino el progreso de la toxicidad del producto.

Este ensayo se llevó a cabo utilizando una solución de CDNBA con concentración inicial de $3.658 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$.

3. RESULTADOS

3.1. Ensayos de mortalidad

Se realizaron dos grupos de experimentos con el objeto de evaluar los efectos letales del CDNBA con *Tetrahymena pyriformis*. La primera serie fue llevada a cabo sin regulación del pH y en la segunda serie el pH de las soluciones fue ajustado con gotas de NaOH antes de la inoculación.

Ensayos realizados en agua destilada sin regulación del pH muestran que el 100% de los organismos muere luego de 60 minutos de exposición a una concentración de $1.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$. A mayores concentraciones la mortalidad fue instantánea.

En una solución $5.06 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ de CDNBA solamente muy pocas células sobreviven después de 48 horas de exposición (alrededor del 1%), pero en una solución $2.53 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ casi todos permanecen vivos después de 48 horas.

Estos resultados sugieren una fuerte correlación entre la mortalidad y el cambio de pH inducido por el CDNBA.

En la Tabla 1 se dan los resultados de este estudio.

En los experimentos con control del pH, para concentraciones entre $9.894 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ y $4.94 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ los organismos sufren un shock y disminuye su movilidad durante las primeras 24 horas. Sin embargo pasadas las 48 horas estos se recuperan y adquieren la misma movilidad que la observada en el blanco.

En la tabla 2 se muestran estos resultados.

Concentración (mol.l ⁻¹)	pH	10 minutos	30 minutos	60 minutos	24 horas	48 horas
1.014 x 10 ⁻³	3.5	+	+	+	+	+
5.07 x 10 ⁻⁴	3.7	+	+	+	+	+
1.014 x 10 ⁻⁴	4.3	√	√	+	+	+
5.06 x 10 ⁻⁵	4.9	√	√	√*	√**	√**
2.53 x 10 ⁻⁵	5.0	√	√	√*	√	√
TESTIGO	5.9	√	√	√	√	√

Tabla 1. Ensayo de letalidad para el CDNBA. pH dado por el compuesto. √ Organismos vivos; + Organismos muertos; √* Organismos con muy poca movilidad; √** Muy pocos organismos vivos.

Concentración (mol.l ⁻¹)	pH	10 minutos	30 minutos	60 minutos	24 horas	48 horas
9.894 x 10 ⁻⁴	6.0	√	√	√	√*	√
4.94 x 10 ⁻⁴	6.0	√	√	√	√*	√
9.89 x 10 ⁻⁵	5.8	√	√	√	√*	√
4.94 x 10 ⁻⁵	5.9	√	√	√	√*	√
2.47 x 10 ⁻⁵	5.8	√	√	√	√	√
TESTIGO	5.9	√	√	√	√	√

Tabla 2. Ensayo de letalidad para el CDNBA a pH regulado con NaOH 0.25 mol.l⁻¹. √ Organismos vivos; √* Organismos con muy poca movilidad.

3.2. Ensayos de Inhibición

3.2.1. Muestras no irradiadas

La EC_{50} , definida como la concentración del CDNBA en que la inhibición del crecimiento poblacional es del 50% con respecto al testigo, fue de $1.047 \times 10^{-4} \pm 5.7 \times 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$. Para el cálculo se utilizó el método Icp. El pH de los cultivos estuvo comprendido entre 6.5 y 6.6 upH debido a la capacidad buffer del medio PPYS.

El ANOVA entre tratamientos muestra una variación altamente significativa ($p= 10^{-6}$), mientras que las diferencias dentro de los tratamientos fueron no significativas ($p>0.09$ en todos los casos).

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

En la Figura 1 se muestra el logaritmo de la concentración del reactivo versus el porcentaje de inhibición del crecimiento poblacional de las células.

El resultado del ajuste lineal arroja la siguiente dependencia:

$$\log[CDNBA] = -4.668 + 0.0129 \times (\%I)$$

$\%I$: Porcentaje de inhibición del crecimiento.

Con un $r^2 = 0.9930$

[CDNBA]/ μM	conteo < cel/mL >	% inhibición	F	p
0	57390	0	1.5	0.29
36.6	45694	20.4	3.8	0.09
73.2	35069	38.9	1.7	0.26
146.3	21493	62.5	1.6	0.27
292.7	5902	89.7	1.1	0.37

Tabla 3. Inhibición de crecimiento poblacional para el Ácido 4-cloro-3,5-dinitrobenzoico (CDNBA) (48 h de exposición). Los valores experimentales de F y p fueron obtenidos del análisis de varianza.

Figura 1. Inhibición del crecimiento del protozoo para distintas concentraciones del sustrato. Condiciones experimentales descritas en el texto.

Por otra parte el análisis microscópico de las células revela cambios en la morfología de las mismas después de la exposición al CDNBA (o como veremos mas adelante a sus productos de irradiación).

En las Fotos A y B se observa el aspecto de las células de una población expuesta durante 96 horas a una concentración subletal del compuesto en estudio y una población testigo respectivamente. Se observa en las células sometidas al tóxico una zona de material más denso ubicada entre la zona oral y el núcleo. Esta zona no se observa en el blanco.

Fotos A y B. Células expuestas durante 96 horas al Blanco (A) y, al CDNBA (B). Ambas fotos en campo claro 160X, $[CDNBA] = 2.19 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$, pH= 5.9. Método de impregnación con Ag de Fernández-galiano [8].

3.2.2. Muestras irradiadas

Los ensayos de inhibición con los productos generados durante la fotólisis UV muestran un incremento en la toxicidad de las soluciones con el tiempo de irradiación.

Los ensayos ANOVA muestran resultados significativos ($p < 10^{-6}$) para el tratamiento, en este caso los productos de la fotólisis UV afectan significativamente el crecimiento de *Tetrahymena pyriformis*.

En la Tabla 4 se dan los resultados de los experimentos.

Tiempo de fotólisis	% Inhibición
0	6.4
1	23
2	29.2
3	57.8
4	66.8
5	52.5
6	56.3
7	82.1
8	94.2

Tabla 4. Inhibición de crecimiento (como porcentaje) en función del tiempo de fotólisis (en horas). $[CDNBA] = 3.65 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$.

En la Figura 2 se comparan los resultados de la evolución del carbono orgánico disuelto (DOC) y los ensayos de inhibición del crecimiento.

Figura 2. Comparación del carbono orgánico disuelto (DOC) (cuadrados verdes) y el perfil de inhibición de crecimiento (círculos rojos). $[CDNB] = 3.65 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$.

4. CONCLUSIONES

Con respecto a los ensayos de mortalidad, hemos observado que en condiciones de pH no regulado se verifica mortalidad instantánea en concentraciones por encima de $5.07 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$. Este hecho puede ser atribuido al bajo pH conferido a la solución en estudio por el CDNBA. Cuando las concentraciones del compuesto son algo menores y por ende el pH algo mayor la mortalidad disminuye considerablemente. En la Tabla 1 puede observarse que para una solución $5.06 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ (con un pH de 4.9) no se observa mortalidad, al menos para los primeros tiempos de observación.

Otro punto de interés radica en que al trabajar con pH ajustado al valor de aproximadamente 6.0 no se verifica mortalidad aún para concentraciones tan elevadas como $9.894 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$, notándose algún efecto tóxico a las 24 Hs de observación dado por una reducción en la movilidad de los organismos, la cual se revierte a las 48 Hs.

Con respecto a los ensayos de inhibición del crecimiento se observa una significativa inhibición en el crecimiento poblacional para concentraciones superiores a $7.3 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$, obteniéndose una EC_{50} de $1.04 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$.

En la literatura han sido reportados valores de EC_{50} para diversos compuestos orgánicos e inorgánicos, utilizando *Tetrahymena thermophila* en medio químico definido [1].

Varios compuestos aromáticos sustituidos han sido sometidos a estudios de toxicidad utilizando *Tetrahymena pyriformis* siguiendo el protocolo de Yoshioka [5]. Los valores de EC_{50} que se han reportado para anilina, nitrobenzeno, 2,6-dinitrotolueno y 4-nitrofenol son respectivamente $2 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, $7.9 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$, $5.5 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ y $4 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$.

Es interesante notar que los organismos expuestos a concentraciones subletales de CDNBA presentan zonas de material más denso (Fotos A y B). Es frecuente la aparición de gránulos en células que fueron expuestas a un estrés [1] (Por ejemplo: metales pesados, drogas, pH inadecuado, cambios de temperatura, etc.). Estos gránulos se asemejan a los que se acumulan en las células de organismos superiores como respuesta a una exposición a metales pesados. Se conoce que estos gránulos están comprometidos en el secuestro de los tóxicos. La naturaleza de la matriz es aún discutida [1].

Con respecto a la evolución de la toxicidad, evaluada como porcentaje de inhibición de crecimiento, durante el curso de la fotólisis directa de una solución con concentración de $3.65 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ hemos observado un incremento casi constante de la toxicidad durante el curso de la fotólisis. La formación de derivados fenólicos durante la irradiación UV puede ser asociada con este aumento en la inhibición del crecimiento. Este es un caso donde la aplicación de radiación UV a la solución a degradar lleva a la formación de compuestos más tóxicos que el de partida. La disminución en parámetros como el DOC o el descenso en la concentración del compuesto de origen no asegura el éxito del tratamiento.

Debido a lo dicho es muy importante la realización de estudios de toxicidad cuando se empleen técnicas de irradiación para el tratamiento de aguas contaminadas.

5. REFERENCIAS

- [1] Nilsson JR. 1989. *Tetrahymena* in cytotoxicology: With special reference to effects of heavy metals and selected drugs. *Eur J Protistol* 25: 2-25.
- [2] Sauvant MP, Pepin D, Boathier J, Grolière CA. 1995. Microplate technique for screening and assessing cytotoxicity of xenobiotics with *Tetrahymena pyriformis*. *Ecotoxicol Environ Saf* 32: 159-165.
- [3] Elliott A. M. Biology of *Tetrahymena*. Hutchinson & Ross, Stroudsburg, Pennsylvania. 1973.
- [4] Corliss J. O. 1973. History, taxonomy, ecology and evolution of species of *Tetrahymena*. In The Biology of *Tetrahymena* [3]. 1973.
- [5] Yoshioka Y, Ose Y, Sato T. 1985. Testing for the toxicity of chemicals with *Tetrahymena pyriformis*. *Sci total Environ* 43: 149-157.
- [6] Meier PC, Zünd RE. 1993 *Statistical Methods in Analytical Chemistry*. John Wiley, New York, NY, USA.
- [7] Norberg-King TJ. 1993. A linear interpolation method for sublethal toxicity: The inhibition concentration approach (ICp). Technical Report 03-93. National Effluent Toxicity Assessment Center, Duluth, MN, USA.

- [8] Fernández-Galiano D. 1994. The ammoniacal silver carbonate method as a general procedure in the study of protozoa from sewage (and other) waters. *Water Res* 28: 495-496.

DISEÑO DE UNA PLANTA DE TRATAMIENTO PARA EL LABORATORIO DE LA AUTORIDAD DEL AGUA DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES.

1. INTRODUCCIÓN

Como resultado de las investigaciones encaradas durante la realización del presente trabajo se ha elaborado un proyecto para instalar una planta multipropósito para el tratamiento de aguas de desecho basado en el empleo de técnicas de oxidación avanzadas, y en particular Fenton y Fenton estimulado.

Este proyecto es el primero de su naturaleza que se ha elaborado en la Provincia de Buenos Aires y en los que se vuelca la experiencia adquirida en las investigaciones realizadas.

La factibilidad y elaboración del proyecto para la construcción de esta planta estuvo a cargo del autor de este trabajo de tesis doctoral, contando con la colaboración de especialistas en el tratamiento de efluentes industriales de la Autoridad del Agua de la Provincia de Buenos Aires para el diseño y diagramación de la misma.

A continuación describimos la planta tal como fuera presentada en la Memoria Descriptiva original. La planta fue elaborada en el marco del proyecto de readecuación para el edificio del Laboratorio Central de la Autoridad del Agua de la Provincia de Buenos Aires y se encuentra caratulado bajo Expediente N° 2436-2792/04. Este expediente se ha sido licitado por la Dirección Provincial de Arquitectura del Ministerio de Infraestructura Vivienda y Servicios Públicos de la Provincia de Buenos Aires y actualmente se encuentra adjudicado para su construcción.

2. DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA

A continuación se presenta el detalle de la planta, así como la cámara toma de muestras (CTM).

PLANTA DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES

CAMARA DE EXTRACCION DE MUESTRAS Y MEDICION DE CAUDALES

La planta ha sido diseñada para un funcionamiento en condiciones “batch” (por lotes).

Los líquidos que provienen de los desagües de las piletas de los distintos laboratorios se envían a dos (2) tanques de ecualización de 1500 litros de capacidad cada uno (indicados como “M3” y “M4” en el plano adjunto) contruidos en plástico reforzado con fibra de vidrio (PRFV) y tratamiento interno

con pintura epoxy. Dichos tanques poseerán indicación de nivel tanto sonoro (alarma de tanque lleno y tanque vacío) como visual (en todo rango). Cada uno posee además un mezclador de ¼ HP con velocidad regulable.

De allí luego de realizada su caracterización fisicoquímica, se envían por impulsión con bomba centrífuga (se dispone de dos bombas, una en funcionamiento y otra en reserva de ½ HP de potencia cada una, ambas indicadas como “B1” Y “B2” en el plano adjunto) al reactor-decantador.

La planta está diseñada para los tratamientos descriptos en la introducción de esta Tesis (“**proceso de oxidación avanzado (AOP)**”) y en particular el denominado “*proceso Fenton fotoasistido*”, el cual por sus características, está diseñado para disminuir los niveles de contaminantes refractarios y no para estudios básicos y de mecanismo de reacciones.

En el proceso Fenton clásico, la carga contaminante se trata con una combinación de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y sulfato ferroso (SO₄Fe) - Reactivo Fenton- a presión atmosférica; las reacciones que se producen son:

La oxidación de los compuestos orgánicos involucra un gran número de intermediarios y reacciones elementales. El agente responsable de la oxidación es el radical hidroxilo (OH[·]); que como ya hemos visto se trata de un radical libre muy reactivo e inespecífico, capaz de oxidar a la materia orgánica (ver Capítulo 3). El poder de oxidación de este radical es únicamente superado por el fluor

Especie reactiva	Poder de oxidación Relativo
Fluor	2,23
Radical Hidroxilo	2,06
Peróxido de hidrógeno	1,31
Permanganato	1,24
Dióxido de Cloro	1,15
Cloro	1,00
Bromo	0,80
Iodo	0,54

Nota: El poder de oxidación se refiere al Cloro =1,00

La relación de concentraciones de Hierro:H₂O₂ típicas son de 1:5/20 p/p y de Hierro:sustrato de 1:10/50.

El pH óptimo se encuentra en el rango comprendido entre 2 y 4 upH y la temperatura entre 30 y 40° C. (1)

Una variante de alto interés lo constituye el denominado proceso de Fenton Fotoasistido (Photochemically Enhanced Fenton) en el cual la mezcla reaccionante es irradiada con radiación ultravioleta.

En presencia de radiación, la generación de radicales HO• se incrementa por las reacciones de H₂O₂ y/o Fe⁺³ que producen HO• directamente o regenera Fe⁺² según este esquema mínimo:

El seguimiento de la oxidación se realiza empleando el potencial de oxidación-reducción (ORP) y por mediciones de Carbono orgánico Total (TOC).

El reactor diseñado cuenta con un equipo soplante de 1 HP con boquilla de inyección según el plano adjunto.

Además cuenta con dos (2) módulos de tres (3) lámparas de radiación ultravioleta de 125W cada una. Las lámparas operan horizontalmente y la distancia de separación entre ellas es de 30 cm. Cada lámpara posee una longitud de 160 cm y dispondrán de un comando de encendido individual ubicado en el tablero eléctrico de la planta. Cada módulo está separado del otro por una distancia de aproximadamente 50 cm.

Cada uno de los módulos se suspende de manera tal que puedan ser sumergidos y luego retirados para su limpieza con facilidad.

La planta está provista de sensores de pH, temperatura y ORP “on line” para seguimiento y control del proceso (estos sensores así como el de turbiedad son indicados como “S” en el plano adjunto), así como dos agitadores mecánicos de ½ HP de potencia cada uno con velocidad regulable y ángulo variable para asegurar la correcta mezcla de la solución a degradar con los reactivos (indicados como “M1” y “M2” en el plano).

Una vez que las mediciones de seguimiento de proceso, como así también las determinaciones fisicoquímicas realizadas sobre la mezcla reaccionante indican que se ha alcanzado una significativa degradación (alcanzándose los valores establecidos para los parámetros en la Resolución 336 de la Autoridad del Agua para vuelco cloacal), se procede a la alcalinización de la mezcla reaccionante (bajo agitación) a los efectos de precipitar el catalizador. La formación del precipitado se favorece mediante agitación lenta. Luego de producida la decantación, los barroes son retirados mediante una bomba de barroes (tipo flyght) de $\frac{3}{4}$ HP de potencia (indicada como “B3” en el plano) y colocados en un tanque de almacenaje para barroes de 1000 litros de capacidad construido en PRFV y tratado interiormente para obtener la máxima resistencia a ataque químico (indicado como “7” en el plano adjunto).

Para la disposición final de los barroes, estos se entregan a una empresa autorizada para el tratamiento de los mismos.

Los líquidos resultantes se envían a la colectora cloacal por apertura de la válvula de salida (indicada como “V” en el plano) a través de la cámara toma de muestras (CTM). La planta está provista de un sensor de turbiedad para asegurar que se ha producido la correcta decantación de los sólidos.

Todos los paneles de indicación numérica de los sensores de la planta como así también las llaves eléctricas para operación tanto de bombas como agitadores y lámparas están instalados en un tablero eléctrico exterior en las cercanías de la planta. La localización de dicho tablero se ha realizado de forma tal que durante la operación de los comandos se tenga buena visual de planta.

Todos los elementos de esta planta están tratados con pintura epoxy de alta resistencia al ataque químico.

Las condiciones de seguridad para su manejo constituyen un aspecto de atención especial, en particular por el empleo de radiación UV lo que hace necesario que los operarios deban utilizar protección ocular apropiada y posean entrenamiento apropiado en los procesos que se llevarán a cabo.

Para extraer muestras tanto del reactor como de la CTM y de los tanques indicados como M3 y M4 se dispondrá de (2) equipos muestreadores de líquidos capaces de operar a una profundidad de al menos 3 metros.

La planta posee además un (1) equipo muestreador de barros capaz de obtener muestras de dicho material tanto del reactor-decantador como del tanque de almacenaje de barros (“7” en el plano).

Cuando el reactor-decantador no se encuentra en uso, este se cubre con planchas de acero inoxidable, fácilmente removibles.

La Planta posee cuatro (4) depósitos de reactivos (para el H_2O_2 , SO_4Fe , ácido y base) de 500 litros de capacidad cada uno (indicados como “1”, “2”, “3” y “4” en el plano adjunto), construidos en PRFV y tratados interiormente de forma tal que posean alta resistencia a dichos reactivos químicos, que serán dosificados a la mezcla reaccionante.

3. AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer la colaboración de los Arquitectos Carlos Mantesa[†] y Juan Mantesa y de los Ingenieros Alejandro Durán y Marcelo Islas quienes aportaron su vasta experiencia en el diseño y revisión de plantas depuradoras adaptándolos a la tecnología que hemos propuesto. Asimismo deseo expresar mi agradecimiento a las sugerencias y comentarios del Prof. Dr. André M. Braun de la Universidad de Karlsruhe, Alemania, durante el diseño de este reactor.

FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD

de acuerdo el Reglamento (CE) No. 1907/2006

Versión 3.0 Fecha de revisión 24.08.2008

Fecha de impresión 19.12.2008

ENERIC EU MSDS - NO COUNTRY SPECIFIC DATA - NO OEL DATA

1. IDENTIFICACIÓN DE LA SUSTANCIA O EL PREPARADO Y DE LA SOCIEDAD O EMPRESA

Nombre del producto : 4-Chloro-3,5-dinitrobenzoic acid

Referencia : C38907

Marca : Aldrich

Compañía : Sigma-Aldrich de Argentina SA
Estomba 835/837
1427 BUENOS AIRES
ARGENTINA

Teléfono : +54 11 4556 1472

Fax : +54 11 4552 1698

Teléfono de Urgencia :

2. IDENTIFICACIÓN DE LOS PELIGROS

Advertencia de riesgo para el hombre y para el medio ambiente
Irrita la piel.

3. COMPOSICIÓN/INFORMACIÓN SOBRE LOS COMPONENTES

Formula : C₇H₃ClN₂O₆

Peso molecular : 246,56 g/mol

No. CAS	No. CE	No. Indice	Clasificación	Concentración
4-Chloro-3,5-dinitrobenzoic acid				
118-97-8	204-290-1	-	Xi, R38	-

4. PRIMEROS AUXILIOS**Consejo general**

Consultar un médico. Mostrar esta ficha de seguridad al doctor que esté de servicio.

Si es inhalado

Si aspiró, mueva la persona al aire fresco. Si no respira, administrar respiración artificial. Consultar un médico.

En caso de contacto con la piel

Eliminar lavando con jabón y mucha agua. Consultar un médico.

En caso de contacto con los ojos

Lávese a fondo con agua abundante durante 15 minutos por lo menos y consulte al médico.

Si es tragado

Nunca debe administrarse nada por la boca a una persona inconsciente. Enjuague la boca con agua. Consultar un médico.

5. MEDIDAS DE LUCHA CONTRA INCENDIOS**Medios de extinción adecuados**

Usar agua pulverizada, espuma resistente al alcohol, productos químicos secos o dióxido de carbono.

Equipo de protección especial para el personal de lucha contra incendios
Si es necesario, usar equipo de respiración autónomo para la lucha contra el fuego.

6. MEDIDAS EN CASO DE LIBERACIÓN ACCIDENTAL

Precauciones personales

Utilícese equipo de protección individual. Evite la formación de polvo. Evitar respirar el polvo. Asegúrese una ventilación apropiada.

Precauciones para la protección del medio ambiente

No dejar que el producto entre en el sistema de alcantarillado.

Métodos de limpieza

Recoger y preparar la eliminación sin originar polvo. Guardar en contenedores apropiados y cerrados para su eliminación.

7. MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO

Manipulación

Evítese el contacto con los ojos y la piel. Evítese la formación de polvo y aerosoles. Debe disponer de extracción adecuada en aquellos lugares en los que se forma polvo. Disposiciones normales de protección preventivas de incendio.

Almacenamiento

Almacenar en un lugar fresco. Conservar el envase herméticamente cerrado en un lugar seco y bien ventilado.

8. CONTROLES DE LA EXPOSICIÓN/PROTECCIÓN PERSONAL

Protección personal

Protección respiratoria

Donde el asesoramiento de riesgo muestre que los respiradores purificadores de aire son los apropiados, usar máscara de polvo tipo N95 (EEUU) o tipo P1 (EN 143) Usar respiradores y componentes testados y aprobados bajo los estándares gubernamentales apropiados como NIOSH (EEUU) o CEN (UE)

Protección de las manos

Los guantes de protección seleccionados deben de cumplir con las especificaciones de la Directiva de la UE 89/686/CEE y de la norma EN 374 derivado de ello. Manipular con guantes.

Protección de los ojos

Gafas de seguridad

Protección de la piel y del cuerpo

Elegir una protección para el cuerpo según la cantidad y la concentración de la sustancia peligrosa en el lugar de trabajo.

Medidas de higiene

Manipular con las precauciones de higiene industrial adecuadas, y respetar las prácticas de seguridad. Lávense las manos antes de los descansos y después de terminar la jornada laboral.

9. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

Aspecto

Estado físico	crystalino
Color	amarillo claro

Datos de Seguridad

pH	sin datos disponibles
Punto de fusión	159 - 162 °C
Punto de ebullición	sin datos disponibles
Punto de ignición	sin datos disponibles

Temperatura de ignición	sin datos disponibles
Límite de explosión, inferior	sin datos disponibles
Límite de explosión, superior	sin datos disponibles
Solubilidad en agua	sin datos disponibles

10. ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

Estabilidad en almacén

Estable bajo las condiciones de almacenamiento recomendadas.

Materias que deben evitarse

Bases fuertes

Productos de descomposición peligrosos

Productos de descomposición peligrosos formados en condiciones de incendio. - Gas cloruro de hidrógeno

11. INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA

Toxicidad aguda

sin datos disponibles

Irritación y corrosión

sin datos disponibles

Sensibilización

sin datos disponibles

Exposición crónica

IARC: No se identifica ningún componente de este producto, que presente niveles mayores que o igual a 0,1% como agente carcinógeno humano probable, posible o confirmado por la (IARC) Agencia Internacional de Investigaciones sobre Carcinógenos.

Signos y Síntomas de la Exposición

Según nuestras informaciones, creemos que no se han investigado adecuadamente las propiedades químicas, físicas y toxicológicas.

Efectos potenciales para la Salud

Inhalación	Puede ser nocivo si se inhala. Puede provocar una irritación en el tracto respiratorio.
Piel	Puede ser nocivo si es absorbido por la piel. Provoca irritaciones de la piel.
Ojos	Puede provocar una irritación en los ojos.
Ingestión	Puede ser nocivo si es tragado.

12. INFORMACIÓN ECOLÓGICA

Informaciones sobre eliminación (permanencia y degradabilidad)

sin datos disponibles

Efectos ecotoxicológicos

sin datos disponibles

Información complementaria sobre la ecología

sin datos disponibles

13. CONSIDERACIONES RELATIVAS A LA ELIMINACIÓN

Producto

Observar todos los reglamentos estatales y locales sobre la protección del medio ambiente. Para la eliminación de este producto, dirigirse a un servicio profesional autorizado. Disolver o mezclar el producto con un solvente combustible y quemarlo en un incinerador apto para productos químicos provisto de postquemador y lavador.

Envases contaminados

Eliminar como producto no usado.

14. INFORMACIÓN RELATIVA AL TRANSPORTE

ADR/RID

Mercancía no peligrosa

IMDG

Mercancía no peligrosa

IATA

Mercancía no peligrosa

15. INFORMACIÓN REGLAMENTARIA

Etiquetado de acuerdo con las Directivas CE

Símbolos de peligro

Xi Irritante

Frase(s) - R

R38 Irrita la piel.

Frase(s) - S

S28 En caso de contacto con la piel, lávese inmediata y abundantemente con agua.

16. OTRA INFORMACIÓN

Otra datos

Copyright 2008 Sigma-Aldrich. Se autoriza la reproducción en número ilimitado de copias para uso exclusivamente interno.

La información indicada arriba se considera correcta pero no pretende ser exhaustiva y deberá utilizarse únicamente como orientación. Sigma-Aldrich, no responderá por ningún daño resultante de la manipulación o contacto con el producto indicado arriba. Ver otros términos y condiciones de venta en el reverso de la factura o de la nota de entrega.

23-04-2010