

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
Departamento de Química Orgánica I



**TESIS DOCTORAL**

**Estudio del comportamiento de mostazas de azufre pesadas  
frente a descontaminantes comerciales**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Esther Gómez Caballero**

Directores

**Miguel Ángel Sierra Rodríguez**  
**Roberto Martínez Álvarez**

**Madrid, 2018**

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Orgánica I

Grupo de Química Bio-Organometálica



**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE  
MOSTAZAS DE AZUFRE PESADAS FRENTE A  
DESCONTAMINANTES COMERCIALES**

**TESIS DOCTORAL**

**María Esther Gómez Caballero**

**Madrid, 2017**





# **ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE MOSTAZAS DE AZUFRE PESADAS FRENTE A DESCONTAMINANTES COMERCIALES**

Directores:

Dr. Miguel Ángel Sierra Rodríguez

Dr. Roberto Martínez Álvarez

Memoria que para optar al grado de  
DOCTORA EN CIENCIAS QUÍMICAS

presenta

María Esther Gómez Caballero

MADRID, 2017



**D. Miguel Ángel Sierra Rodríguez**, Catedrático de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid y **D. Roberto Martínez Álvarez**, Catedrático de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid,

CERTIFICAN:

Que la presente Memoria titulada “**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE MOSTAZAS DE AZUFRE PESADAS FRENTE A DESCONTAMINANTES COMERCIALES**”, se ha realizado bajo su dirección en el Laboratorio de Verificación de Armas Químicas, LAVEMA, perteneciente a la Subdirección General de Sistemas Terrestres del Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial, INTA, por la Licenciada en Ciencias Químicas **María Esther Gómez Caballero**, y autorizan su presentación para ser calificada como Tesis Doctoral.

Fdo. Dr. Miguel Ángel Sierra

Fdo. Dr. Roberto Martínez Álvarez



A mis padres

A Juanma

A mi hija Paula, la alegría y el motor de mi vida



Han sido muchas las personas que han hecho posible la realización de esta Tesis y a todas ellas, tanto las que menciono a continuación como aquellas que se me quedan en el teclado, quiero expresarles mi más sincero agradecimiento.

En primer lugar, al Subdirector General de Sistemas Terrestres del INTA, General de División Ingeniero Dr. Manfredo Monforte Moreno y al jefe del Departamento NBQyM, Coronel Ingeniero Dr. Juan Carlos Fernández Fernández por haberme permitido realizar la tesis en las instalaciones del LAVEMA.

A los Profesores Drs. Miguel Ángel Sierra Rodríguez y Roberto Martínez Álvarez, Directores de este trabajo, por darme la oportunidad de realizarlo, así como por ofrecerme toda su confianza, sus conocimientos y su estímulo constante.

A todos los investigadores que han formado parte del LAVEMA (Gema de Rivas, Clara Nova, José Rozalén, Cristina Galán, Juan Manuel Moreno, Nerea Picazas, María Sierra, Nuria Aboitiz, Margarita Altable y Daniel Pellico) por participar directamente en la realización de la parte experimental de este proyecto. Una mención especial para todos ellos por su disponibilidad y profesionalidad, en especial para Gema y Clara.

No quiero olvidarme de mis compañeros del Área de Defensa Química, en especial a Nicolás y a Marisa por las sobremesas tan agradables.

Al Teniente Coronel Dr. René Pita Pita y al jefe del LAVEMA D. Juan Manuel Moreno por su inestimable ayuda en la búsqueda de las referencias bibliográficas de este trabajo. Al Teniente Coronel D. Juan Domingo Álvarez por hacer posible que pudiera entrar a formar parte del proyecto LAVEMA y al Teniente Coronel D. Alfredo Fernández López por creer en nosotros para sacar adelante este laboratorio.

Al Teniente Coronel D. Juan Carlos Cabria que siempre ha tenido una palabra de ánimo y a la Teniente Coronel Dña. Rosario Quesada por facilitarme los descontaminantes.

Por último y sin embargo los más importantes,

A mis padres por apoyarme en todas las decisiones que he tomado a lo largo de la vida, hayan sido buenas o malas y especialmente por enseñarme a luchar por lo que quiero y a terminar lo que he empezado.

A Juanma por facilitarme y hacer realidad la conciliación de nuestra vida familiar y laboral. Por estar a mi lado, en los buenos y malos momentos, animándome siempre a continuar. Gracias por hacerme feliz.

Quiero también agradecer a nuestra hija Paula, de 2 años y medio, que mi falta de sueño sólo haya sido debida a la realización de esta tesis y no a ella.

Todos sois autores de este trabajo.

## Abreviaturas y acrónimos

ABCDF	“The Aberdeen Chemical Agent Disposal Facility”
ACN	Acetonitrilo
ADN	Ácido desoxirribonucleico
ANCDF	“The Anniston Chemical Disposal Facility”
ARN	Ácido ribonucleico
BSA	<i>N,O-bis</i> (trimetilsilil)acetamida
BSTFA	<i>N,O-bis</i> (trimetilsilil)trifluoroacetamida
CAQ	Convención sobre las Armas Químicas
CWAs	“Chemical Warfare Agents”. Agresivos de Guerra Química
CWC	“Chemical Weapons Convention”
CI	Ionización Química
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno
DB5	5% fenilmetilpolisiloxano
DCM	Diclorometano
EI	Impacto Electrónico
FDA	“US Food and Drug Administration”
GC	Cromatografía de Gases
GC-AED	Cromatografía de Gases con Detector de Emisión Atómica
GC-NPD	Cromatografía de Gases con Detector de Nitrógeno-Fósforo
GC-FPD	Cromatografía de Gases con Detector Fotométrico de Llama
GC-MS	Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas
GC-CI-MS	Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas en modo ionización química

GC-EI-MS	Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas en modo impacto electrónico
GC-PFPD	Cromatografía de Gases con Detector Fotométrico de Llama Pulsada
GC-TSD	Cromatografía de Gases con Detector Termoiónico Específico
HD	“Huns Distilled”; sulfuro de bis(2-cloroetilo); iperita; gas mostaza
HPLC-MS	Cromatografía de Líquidos acoplada a Espectrometría de Masas
HTH	“High Test of Hypochlorite”. Lejía de alto rendimiento
JACADS	“The Johnston Atoll Chemical Agent Disposal System”
LAVEMA	Laboratorio de Verificación de Armas Químicas
m	Multiplete
mVHP	“modified Vaporous Hydrogen Peroxide”. Peróxido de hidrógeno vaporizado modificado
MS	Espectrometría de Masas
MTBSTFA	<i>N-terc-butildimetilsilil-N-metiltrifluoroacetamida</i>
NBQ	Nuclear, Biológico y Químico
NECDF	“The Newport Chemical Agent Disposal Facility”
OPAQ	Organización para la Prohibición de las Armas Químicas
OTAN	Organización del Tratado del Atlántico Norte
OV-1701	14 %-cianopropilfenil-86 %-dimetilpolisiloxano
PBBDF	“The Pine-Bluff Binary Destruction Facility”
PBCDF	“The Pine-Bluff Chemical Disposal Facility”
PT	“Proficiency Test”
q	Quintuplete
ROP	Procedimientos operativos recomendados
s	Singlete

STB	“Super Tropical Bleach”. Lejía supertropical
t	Triplete
TOCDF	“The Tooele Chemical Agent Disposal Facility”
TBDMS	<i>terc</i> -Butildimetilsililo, <sup>t</sup> BuMe <sub>2</sub> Si
TMS	Trimetilsililo, Me <sub>3</sub> Si-
TMSOH	Trimetilsilanol, Me <sub>3</sub> Si(OH)
TSDF	“Treatment, Storage and Disposal Facility”
UMCDF	“The Umatilla Chemical Agent Disposal Facility”
VERIFIN	Laboratorio de Verificación de Finlandia



<b>ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS .....</b>	<b>XI</b>
<b>CAPÍTULO I. ANTECEDENTES GENERALES .....</b>	<b>19</b>
I.1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS .....	19
I.2 DESCONTAMINACIÓN.....	23
I.2 EVOLUCIÓN DE LOS MEDIOS DESCONTAMINANTES.....	25
I.3 DESCONTAMINANTES CONTEMPORÁNEOS.....	28
I.4 DESCONTAMINACIÓN DE PERSONAL Y MATERIAL SENSIBLE.....	31
I.5 DESTRUCCIÓN DE CWAS.....	33
I.6 QUÍMICA Y TOXICOLOGÍA DE LAS MOSTAZAS DE AZUFRE .....	34
<b><i>I.6.1 Iperita .....</i></b>	<b>34</b>
<b><i>I.6.2 Mostazas de azufre pesadas .....</i></b>	<b>38</b>
<b><i>I.6.3 Degradación medioambiental de las mostazas de azufre .....</i></b>	<b>39</b>
<b><i>I.6.4 Reacciones en la descontaminación química de la iperita.....</i></b>	<b>40</b>
<i>I.6.4.1 Reacción de hidrólisis de la iperita.....</i>	41
<i>I.6.4.2 Sustitución nucleófila en la iperita.....</i>	43
<i>I.6.4.3 Oxidación de la iperita.....</i>	43
<i>I.6.4.4 Reacciones de eliminación en la iperita .....</i>	44
I.7 ANÁLISIS DE CWAS EN MUESTRAS MEDIOAMBIENTALES .....	45
<b><i>I.7.1 Preparación de las muestras.....</i></b>	<b>45</b>
<b><i>I.7.2 Análisis de las alícuotas generadas.....</i></b>	<b>46</b>
<b><i>I.7.3 Análisis de muestras procedentes de procesos de descontaminación .....</i></b>	<b>49</b>
<b>CAPÍTULO II. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>53</b>
II.1 SÍNTESIS DE LAS MOSTAZAS DE AZUFRE PESADAS .....	53
II.2 PREPARACIÓN DE MUESTRA Y ANÁLISIS DEL PROCESO DE DESCONTAMINACIÓN ...	55
II.3 EFICACIA DE LA DESCONTAMINACIÓN .....	56
<b><i>II.3.1 Descontaminantes de base orgánica.....</i></b>	<b>56</b>
<b><i>II.3.2 Descontaminantes de base acuosa.....</i></b>	<b>57</b>
II.4 IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS FORMADOS EN LOS PROCESOS DE DESCONTAMINACIÓN .....	65
<b><i>II.4.1 Descontaminantes orgánicos .....</i></b>	<b>65</b>
<b><i>II.4.2 Descontaminantes acuosos .....</i></b>	<b>71</b>

<i>II.4.3 Formación de los productos de degradación en función del tiempo</i> .....	95
II.5 MECANISMOS DE LOS PROCESOS DE DESCONTAMINACIÓN .....	123
<i>II.5.1 Descontaminantes de base orgánica</i> .....	123
<i>II.5.2 Descontaminantes de base acuosa</i> .....	125
<b>CAPÍTULO III. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>135</b>
III.1 PROCEDIMIENTO GENERAL DE SÍNTESIS .....	136
III.2 PREPARACIÓN DE LOS AGENTES DESCONTAMINANTES .....	141
III.3 PREPARACIÓN DE MUESTRA Y ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO .....	141
<i>III.3.1 Descontaminantes de base orgánica</i> .....	141
<i>III.3.2 Descontaminantes de base acuosa</i> .....	142
<i>III.3.3 Análisis cromatográfico</i> .....	142
<b>CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES</b> .....	<b>147</b>
<b>CAPÍTULO V. SUMMARY OF THE DOCTORAL THESIS</b> .....	<b>153</b>
<b>CAPÍTULO VI. RESUMEN DE LA TESIS DOCTORAL</b> .....	<b>157</b>
<b>ANEXO I. LISTAS DE SUSTANCIAS QUÍMICAS CLASIFICADAS POR LA CAQ</b> .....	<b>161</b>

## **CAPÍTULO I**

### **Antecedentes Generales**



## Capítulo I. Antecedentes Generales

### I.1 Introducción y objetivos

Los objetivos de este trabajo de investigación son:

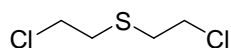
- a. Evaluación de la eficacia de los descontaminantes comerciales utilizados por las fuerzas armadas y cuerpos de seguridad del Estado para la descontaminación de las mostazas de azufre pesadas.
- b. Desarrollo de métodos unificados de tratamiento de muestras para evaluar la eficacia de los distintos descontaminantes, estudiando los productos de degradación mayoritarios mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.
- c. Caracterización estructural de los compuestos originados en los procesos de descontaminación de las mostazas de azufre pesadas mediante espectrometría de masas.

La descontaminación de Agresivos de Guerra Química, (CWAs), tiene como objetivo neutralizar la amenaza que supone su diseminación ya sea intencionada (conflictos bélicos o atentados terroristas) o accidental (laboratorios dedicados a trabajar con estos agentes para fines no prohibidos por la Convención sobre las Armas Químicas, (CAQ),<sup>1</sup> e instalaciones de destrucción y de desactivación de munición antigua y/o abandonada). El alto riesgo que suponen estos compuestos para el ser humano y el ambiente hace necesario disponer de sistemas de descontaminación que eliminen estos agentes en el menor tiempo posible.

Uno de los agresivos de guerra química que más se ha utilizado en distintos conflictos bélicos ha sido el sulfuro de bis(2-cloroetilo) conocido como iperita, gas mostaza o HD I. (Figura I.1)

---

<sup>1</sup> Chemical Weapons Convention (CWC). Convención sobre las Armas Químicas (CAQ). <https://www.opcw.org/chemical-weapons-convention/> (21/1/2017). <https://www.opcw.org/sp/convencion-sobre-las-armas-quimicas/> (21/1/2017)



**Figura I.1:** Estructura química de la iperita

Este compuesto y sus análogos, las mostazas de azufre pesadas, son agentes vesicantes<sup>2</sup> muy tóxicos.<sup>3</sup> Se encuentran descritos en la bibliografía tanto como compuestos puros como por mezclas formadas por HD y sus análogos más pesados.

El comportamiento químico de la iperita **I** frente a distintos descontaminantes se ha descrito<sup>4,5,6,7,8,9</sup> pero no así la descontaminación de las mostazas de azufre pesadas. Por ello resulta interesante conocer el comportamiento de este tipo de compuestos frente a diversos agentes descontaminantes. La razón de este interés es doble: en primer lugar, conocer la naturaleza de los productos formados durante las reacciones de descontaminación, ya que en algunos casos, éstos son tan tóxicos como el propio agresivo químico,<sup>10</sup> y en segundo lugar, disponer de datos que permitan detectar la presencia de estos compuestos de acuerdo con las restricciones impuestas por la Convención sobre las Armas Químicas (CAQ).<sup>1</sup>

La CAQ es un acuerdo internacional de no proliferación y desarme que entró en vigor en 1997 y actualmente está ratificado por 192 Estados Parte (98% de la población mundial).<sup>11</sup> El proceso de verificación es uno de los pilares fundamentales de la CAQ, ya que asegura la destrucción de los agresivos de guerra química almacenados y

---

<sup>2</sup> **Agentes vesicantes:** Un tipo de agentes químicos de guerra. Sus efectos se producen fundamentalmente por la acción local de la forma líquida o del vapor sobre la piel, los ojos y el tracto respiratorio. Pueden dar lugar a efectos sistémicos importantes. Su nombre se debe a que uno de los efectos principales que provocan es la aparición de vesículas o ampollas en la piel.

<sup>3</sup> Gupta, A.K.; Dubey, D.K.; Kaushik, M.P. *J. Hazard. Mater. B.* **2007**, 139, 154-159.

<sup>4</sup> Yang, Y.C.; Baker, J.A.; Ward, J.R. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1729-1743.

<sup>5</sup> Popiel, S.; Witkiewicz, Z.; Szewczuk, A. *J. Hazard. Mater. B.* **2005**, 123, 94-111.

<sup>6</sup> Popiel, S.; Witkiewicz, Z.; Nalepa, T. *J. Hazard. Mater. B.* **2005**, 123, 269-280.

<sup>7</sup> Talmage, S.S.; Watson, A.P.; Hauschild, V.; Munro, N.B.; King, J. *Curr. Org. Chem.* **2007**, 11, 285-298.

<sup>8</sup> Singh, B; Prasad, G.K; Pandey, K.S.; Danikhel, R.K.; Vijayaraghavan, R. *Defence Sci. J.* **2010**, 60(4), 428-441.

<sup>9</sup> Kahn, A.W.; Kotta, S.; Ansari, S.H.; Ali, J.; Sharma, R.K. *Defence Sci. J.* **2013**, 63(5), 487-496.

<sup>10</sup> Wagner, G.W; Yang, Y-C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, 1925-1928.

<sup>11</sup> <https://www.opcw.org/about-opcw/member-states/> (21/1/2017)

controla la utilización de las sustancias clasificadas por la CAQ<sup>12</sup> para fines no prohibidos por la Convención. Estas sustancias se encuentran clasificadas en tres listas, 1, 2 y 3, en función de su uso y toxicidad, siendo la lista 1 la que recoge los agentes de máxima toxicidad que se han empleado como armas de guerra (ver Anexo I).

La Organización para la Prohibición de las Armas Químicas, (OPAQ), se creó en 1997 para asegurar el cumplimiento de la CAQ.<sup>1</sup> Dispone de una red de laboratorios designados a nivel mundial que se encargan de analizar muestras relacionadas con las labores de verificación. En estos laboratorios, la espectrometría de masas es una de las técnicas principales para realizar la detección y la elucidación estructural de compuestos relacionados con las listas de la CAQ. Por ello, disponer de datos tanto de compuestos listados por la CAQ como de sus productos de degradación, así como de compuestos relacionados es primordial.

En este sentido, en este trabajo de investigación se ha planteado evaluar la eficacia de diez descontaminantes comerciales utilizados por las fuerzas armadas y los cuerpos de seguridad del Estado. En concreto, se evaluarán frente a seis mostazas de azufre pesadas los descontaminantes *DS2*,<sup>13</sup> *GD5*,<sup>14</sup> *GD6*,<sup>15</sup> *GDS2000*,<sup>16</sup> *RM21*,<sup>17</sup> *RM31*,<sup>18</sup> *RM35*,<sup>19</sup> *BX24*,<sup>20</sup> *BX29*<sup>21</sup> y *BX40*.<sup>22</sup>

---

<sup>12</sup> <https://www.opcw.org/chemical-weapons-convention/annexes/annex-on-chemicals/> (21/1/2017)

<sup>13</sup> **DS2**. [http://msdssearchengine.com/local\\_msds.php?id=133024](http://msdssearchengine.com/local_msds.php?id=133024) (8/7/2016). Líquido polar no acuoso, compuesto por un porcentaje en peso de 70% dietilentriamina, 28% etilenglicol monometil éter y 2% de hidróxido sódico. Su componente activo es 1-metoxietanol.

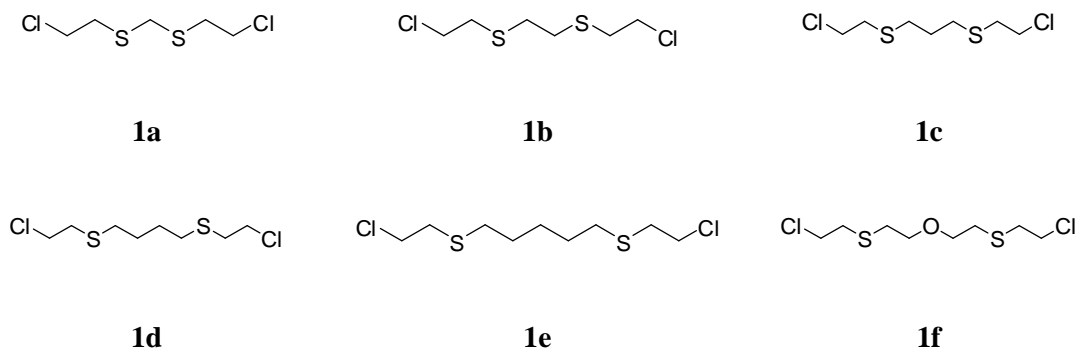
<sup>14</sup> **GD5**. Solución orgánica básica. Los componentes activos son 2-amino-etanol e hidróxido potásico. Es perjudicial para las pinturas alcaloides, plásticos y elastómeros. <http://www.dharmamagna.com/322-CCBRN-ChemBio-Decontamination-System.php> (8/7/2016)

<sup>15</sup> **GD6**. Solución orgánica básica. Los componentes activos son 2-amino-etanol y etóxido amino potásico. Es perjudicial para las pinturas alcaloides, plásticos y elastómeros. Es similar al GD5 pero más efectivo. Se aplica en forma de microgotas mediante el equipo “Fogbooster” sobre superficies sensibles, como el interior de vehículos, aviones o barcos. [www.owrgroup.com](http://www.owrgroup.com) (8/7/2016)

<sup>16</sup> **GDS2000**. Descontaminante altamente alcalino, compuesto por dietilentriamina, aminoalcoholes y alcóxido sódico. Eficaz contra todos los agresivos de guerra química de combate conocidos, incluidos agentes espesados. Indicado para la descontaminación de carros de combate y vehículos armados. [www.karcher-rm.com](http://www.karcher-rm.com), (24/4/2002)

<sup>17</sup> **RM21**. Descontaminante neutro indicado para descontaminación personal y de material sensible. Es una mezcla formada por aminas, *N*-óxidos de alquildimetilo, 2-propanol y tensioactivos no iónicos. [www.karcher.com](http://www.karcher.com) (7/11/2003)

Las mostazas de azufre pesadas cuya degradación se estudiará en este trabajo, se representan en la Figura I.2 y pertenecen a la lista 1.A.04 de la CAQ.<sup>12</sup> Todas ellas son agresivos químicos reales susceptibles de uso militar (weaponizable organic compounds).



**Figura I.2:** Estructura química de las mostazas de azufre pesadas

Para evaluar la eficacia de la descontaminación en función del tiempo de aplicación mediante cromatografía de gases, se desarrollarán métodos específicos de tratamiento de las muestras de descontaminación generadas. Además, se efectuará la caracterización estructural mediante espectrometría de masas de los compuestos de degradación mayoritarios obtenidos en los procesos de descontaminación.

<sup>18</sup> **RM31.** Es un agente líquido, alcalino, indicado para la eliminación de la suciedad de grasa y aceites. [www.karcher.com](http://www.karcher.com) (7/11/2003)

<sup>19</sup> **RM35.** Descontaminante líquido indicado para la descontaminación de agresivos biológicos. Es una mezcla formada por compuestos de amonio cuaternarios, cloruros de bencil C<sub>12-18</sub> alquildimetilo, cloruro de dodecildimetilamonio, cloruro de *N*-Alquil(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>)-*N*-etilbencil-*N,N*-dimetilamonio y 2 propanol. Su nombre técnico es “cloruro de alquilarildimetilamonio”. [www.karcher.com](http://www.karcher.com) (7/11/2003)

<sup>20</sup> **BX24.** Descontaminante sólido. De color blanco con un fuerte olor a cloro, indicado para descontaminar materiales y vehículos. Contiene silicatos, fosfatos, surfactantes y oxidantes entre otros compuestos. Su composición es 88% de agua y un 12% de una mezcla en polvo de talco y Fichlor. [www.cristanini.com](http://www.cristanini.com) (27/03/2007)

<sup>21</sup> **BX29.** Descontaminante líquido, indicado para la descontaminación de personal. [http://www.cristanini.it/public/pdf/file/pdf\\_1372239472.pdf](http://www.cristanini.it/public/pdf/file/pdf_1372239472.pdf) (8/7/2016)

<sup>22</sup> **BX40.** Descontaminante líquido, indicado para la descontaminación de aeronaves y helicópteros. [http://www.cristanini.it/public/pdf/file/pdf\\_1372239472.pdf](http://www.cristanini.it/public/pdf/file/pdf_1372239472.pdf) (8/7/2016)

## I.2 Descontaminación

Los conflictos bélicos más relevantes en los que se han usado agentes vesicantes han sido la I Guerra Mundial<sup>23</sup> (1914-1918), donde su uso fue masivo en el frente de batalla, la Guerra irano-iraquí<sup>24,25,26</sup> (1980-1988) y la Guerra civil en Siria,<sup>27</sup> (2011-actualidad). El ataque terrorista en 1995 en el metro de Tokio con un agente de guerra química (Sarín)<sup>28</sup> fue el primer caso en el que se atacó a la población civil con este tipo de agresivos.<sup>23</sup> Debido a la alta toxicidad de estos compuestos y al serio peligro que suponen para el ser humano, es imprescindible el poder descontaminar de forma rápida y eficiente a las personas, al material y a las zonas afectadas.

El término “descontaminación”, en el contexto de este trabajo, se utiliza para describir los procesos de eliminación y destrucción de agresivos de guerra química. No distingue entre eliminación y destrucción. Así, un descontaminante puede eliminar un agresivo de una zona determinada y, el agresivo o sus productos de descontaminación pueden seguir siendo un peligro en una nueva ubicación. El término “detoxificación” significa transformar un agresivo de guerra química en otros productos no tóxicos o que no ocasionen serios problemas para la salud. El término “degradación” hace referencia a la reacción química mediante la cual un agresivo químico se transforma en otro compuesto.

---

<sup>23</sup> Pita, R.; Armas Químicas. La Ciencia en Manos del Mal. *Plaza y Valdés Editores*. **2008**.

<sup>24</sup> United Nations Security Council, **1984**, New York. Report of the specialists appointed by the Security-General to investigate allegations by the Islamic Republic of Iran concerning the use of chemical weapons. *Report S-16433*. [www.securitycouncilreport.org/atf/cf/.../Disarm%20S16433.pdf](http://www.securitycouncilreport.org/atf/cf/.../Disarm%20S16433.pdf) (5/7/2016)

<sup>25</sup> United Nations Security Council, **1986**, New York. Report of the mission dispatched by the Security-General to investigate allegations by the Islamic Republic of Iran concerning the use of chemical weapons. *Report S-17911*. [www.securitycouncilreport.org/atf/cf/.../Disarm%20S17911.pdf](http://www.securitycouncilreport.org/atf/cf/.../Disarm%20S17911.pdf) (5/7/2016)

<sup>26</sup> United Nations Security Council, **1988**, New York. Report of the mission dispatched by the Security-General to investigate allegations by the Islamic Republic of Iran concerning the use of chemical weapons. *Report S-20134*. [repository.un.org/bitstream/handle/11176/.../S\\_20134-EN.pdf](http://repository.un.org/bitstream/handle/11176/.../S_20134-EN.pdf) (5/7/2016)

<sup>27</sup> <https://www.opcw.org/news/article/director-general-circulates-opcw-ffm-reports-to-states-parties/> (31/8/2016)

<sup>28</sup> **Sarín:** (Metilfosfonofluoridato de *O*-isopropilo). Agresivo de Guerra Química tipo organofosforado de toxicidad extrema. Pertenece a la lista 1.A.01 de la CAQ.



La descontaminación se divide en dos áreas:

- Descontaminación de material, infraestructuras o equipamiento
- Descontaminación de personal

En el primer caso, el objetivo principal en el proceso de descontaminación es la superficie sólida sobre la que el agresivo químico se ha depositado. El tipo de superficies a descontaminar (porosas, no porosas, superficies metálicas, componentes electrónicos, etc.) y las interacciones entre el agresivo y la superficie son determinantes a la hora de diseñar un sistema de descontaminación. En todos los casos es de vital importancia que los descontaminantes no sean corrosivos para que las superficies descontaminadas no queden dañadas. En la descontaminación de personas, la rapidez es primordial, ya que una vez depositado el agresivo sobre la piel, su acción tóxica es tan rápida que es necesario retirar el agresivo químico en el menor tiempo posible.

La descontaminación puede ser, a su vez <sup>8</sup>

- física o
- química

En la descontaminación física, el agresivo químico se elimina mediante procesos de frotamiento, raspado o enjuague pero el agresivo no se detoxifica.<sup>9</sup> De otra forma, el agresivo se elimina de un medio para llevarlo a otro, sin transformarse químicamente en compuestos químicos de menor toxicidad. Por el contrario, la descontaminación química, transforma el agresivo químico en compuestos químicos de menor toxicidad. Los descontaminantes químicos son, por lo general, más efectivos que los descontaminantes físicos ya que la eliminación del agresivo es más rápida y completa. Sin embargo, dependiendo de los medios disponibles, la descontaminación puede realizarse mediante métodos físicos, como arrastre, pulverización con una solución jabonosa, mediante vapor a presión o con materiales adsorbentes. En la mayor parte de los casos, las reacciones de descontaminantes comerciales con agresivos químicos son las mismas que las producidas durante su degradación medioambiental o atenuación natural (procesos originado por la acción combinada de luz solar, temperatura, humedad, aireación y actividad microbiana).<sup>7</sup> La ventaja de utilizar un descontaminante comercial es la reducción del tiempo necesario para la descontaminación.

En la descontaminación química, la cinética y el mecanismo de las reacciones implicadas en la degradación del agresivo químico, se ven fuertemente afectadas por las

propiedades del disolvente, por lo que el medio de descontaminación es una variable a controlar para la reacción de descontaminación.<sup>29</sup> Un medio descontaminante óptimo es aquel que disuelve al agente y promueve la reacción deseada. Los procedimientos y los descontaminantes disponibles en la actualidad se dividen en cuatro grandes grupos:<sup>29</sup>

- Agua y descontaminantes de base acuosa
- Descontaminantes de base orgánica
- Emulsiones y espumas
- Descontaminantes vaporizados

Un problema adicional que se encontrará en este estudio es que algunos de los descontaminantes empleados tienen una composición secreta o están sujetos a patentes, por lo que su composición exacta no se indica. No obstante, de los datos disponibles puede deducirse el tipo de agentes activos que los componen.

## I.2 Evolución de los medios descontaminantes

El desarrollo de métodos para la descontaminación de agresivos de guerra química se remonta a la I Guerra Mundial cuando Alemania utilizó gas mostaza (HD) sobre las tropas aliadas en el saliente de Yprès (Bélgica) en el mes de julio de 1917.<sup>23</sup> Antes de ese momento, los compuestos químicos tóxicos utilizados (por ejemplo el cloro), eran gases no persistentes por lo que no era necesaria su descontaminación. Los primeros descontaminantes utilizados para tratar la iverita fueron los polvos blanqueantes tipo lejía (polvos de gas, hipoclorito cálcico). La reacción con el exceso de lejía era tan rápida que el agresivo químico se transformaba en productos menos tóxicos o no tóxicos en cuestión de minutos.

A partir de la II Guerra Mundial, las lejías supercloradas fueron los descontaminantes más utilizados tanto para la descontaminación del equipo como del personal afectado. En estas lejías se mejoró la efectividad del anión hipoclorito, introduciendo oxidantes más potentes.<sup>4</sup> En los años 60, se desarrolló la solución activada de hipoclorito, conocida como “ASH”.<sup>30</sup> Otras lejías supercloradas desarrolladas para estos objetivos

---

<sup>29</sup> Decontamination of Warfare Agents. Richardt, A.; Blum, M-M. Ed.; Wiley-VCH. Verlag GmbH & Co. 2008.

<sup>30</sup> ASH: “Activated Solution of Hypochlorite”. Compuesta por hipoclorito cálcico al 0.5%, el tampón

fueron la lejía de alto rendimiento “HTH”,<sup>31</sup> muy eficaz para la descontaminación de la iperita, pero altamente corrosiva y la lejía supertropical, “STB”,<sup>32</sup> más estable que la lejía normal y muy eficaz para la descontaminación de la iperita. Sin embargo, el descontaminante STB es muy irritante y corrosivo para metales. Por último, mencionar la mezcla holandesa, conocida como “Dutch Powder”,<sup>33</sup> y utilizada durante muchos años por diversos países europeos en la descontaminación de CWAs.

El empleo de la lejía o lejías modificadas como medios descontaminantes tiene como principal inconveniente el carácter corrosivo frente a las superficies a tratar, la elevada cantidad de lejía necesaria para originar compuestos menos tóxicos, su ineficacia en operaciones realizadas a baja temperatura<sup>4</sup> o el tener que preparar la disolución antes de cada uso para asegurar un contenido adecuado de cloro activo. Por estos motivos, después de la II Guerra Mundial, se continuó investigando en nuevos descontaminantes. En 1960, se comenzó a utilizar el descontaminante denominado DS2.<sup>4,13</sup> Este descontaminante es de uso general, no necesita preparaciones previas, es muy estable al almacenamiento y tiene un rango de temperaturas de efectividad muy elevado (- 26°C a 52°C). A temperatura ambiente, las especies reactivas del descontaminante (el 1-metoxietanol en hidróxido sódico) reaccionan instantáneamente con la iperita. Aunque este descontaminante es muy eficaz y no corrosivo frente a la mayoría de las superficies metálicas, puede dañar pinturas, plásticos, cauchos y materiales de cuero, es corrosivo frente a la piel y tiene carácter teratogénico. Además, el DS2 se degrada en presencia de agua o en contacto prolongado con el aire.<sup>4</sup>

Por un lado, el peligro para la salud que suponía el uso de DS2 y por otro lado la utilización de “composites” en el equipamiento militar, hicieron necesario desarrollar nuevos descontaminantes, ya fueran sólidos o líquidos y dentro de los descontaminantes líquidos, tanto de base acuosa como de base orgánica.

Los descontaminantes acuosos tienen la ventaja de poder utilizar agua procedente de medios naturales.<sup>29</sup> Las soluciones jabonosas son adecuadas para solubilizar los agentes

---

hidrogeno fosfato sódico al 0.5% y el surfactante con nombre comercial “Triton X-100” al 0.05%, compuesto por polietilenglicol *terc*-octilfeniléter y agua al 98.95 %.

<sup>31</sup> **HTH:** “High Test of Hypochlorite”. Mezcla de hipoclorito cálcico en agua al 7%, con un porcentaje de cloro activo del 70%.

<sup>32</sup> **STB:** “Super Tropical Bleach”. Lejía compuesta por un 95% de hipoclorito cálcico con un porcentaje de al menos un 30% de cloro activo.

<sup>33</sup> **“Dutch Powder”:** Mezcla holandesa compuesta por hipoclorito cálcico y óxido de magnesio.

puros, pero necesitan un disolvente orgánico para disolver los agentes tratados con espesantes. Se ha comprobado que las principales reacciones de descontaminación química, oxidación y sustitución, son más lentas al disminuir la polaridad del disolvente, por lo que el diseño de un sistema de descontaminación es siempre una situación de compromiso entre la solubilidad del agente a descontaminar y la reactividad de las especies descontaminantes.

Los medios de descontaminación sólidos tienen la propiedad de absorber cantidades importantes de agentes líquidos, pero la reactividad de los descontaminantes o reactivos incorporados al soporte sólido es menor que en un medio líquido. El desarrollo del kit M291<sup>34</sup> fue un ejemplo de un soporte polimérico con reactivos adsorbidos en su superficie.<sup>4</sup>

Dado que los agresivos químicos son compuestos orgánicos de baja polaridad y la mayor parte de las especies descontaminantes reactivas (iones hidroxilo, hipoclorito y oxidantes aniónicos) son compuestos polares, se han investigado las micelas y emulsiones como medios líquidos heterogéneos de descontaminación. Los descontaminantes basados en emulsiones y espumas, combinan las ventajas de los descontaminantes de base acuosa y de base orgánica.<sup>29</sup> Destaca la emulsión alemana “C8”,<sup>35</sup> no corrosiva, capaz de disolver compuestos tratados con espesantes y con poder de penetración en las pinturas. Esta emulsión es capaz de disolver y reaccionar con los agentes adsorbidos en ellas sin dañar la pintura.<sup>4</sup> El ejército austriaco usa una emulsión de xilenos<sup>36</sup> con propiedades similares a C8. Las principales diferencias entre ambas emulsiones residen en los disolventes orgánicos y en las especies con cloro activo utilizadas. El tetracloroetileno, utilizado en la emulsión alemana C8, disuelve mejor a los agresivos químicos, no es inflamable pero presenta problemas para el medio ambiente debido a su persistencia. Los xilenos usados por los austriacos, a pesar de ser inflamables, son menos persistentes.<sup>29</sup>

---

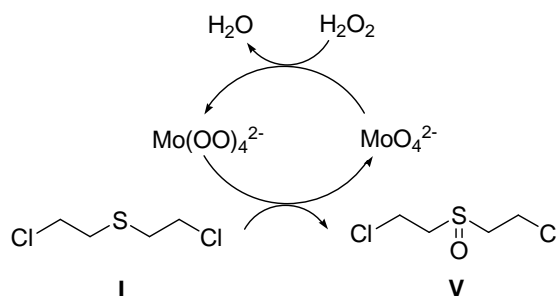
<sup>34</sup> **Kit M291:** Kit de descontaminación para la piel compuesto por 6 toallitas de fibra impregnadas con resinas de tipo XE-555.

<sup>35</sup> **Emulsión alemana “C8”:** Compuesta, en peso, por 15% de tetracloroetileno, 76% de agua, 1% de surfactante aniónico y 8% de hipoclorito cálcico.

<sup>36</sup> **Emulsión de xilenos:** Compuesta por xilenos, lejía HTH y el descontaminante de base clorada, con nombre comercial, “Fichlor”, compuesto por *N,N*-dicloroisocianurato sódico.

### I.3 Descontaminantes contemporáneos

A partir de los años 90, los esfuerzos en descontaminación se han dirigido a desarrollar descontaminantes no corrosivos y que no afecten negativamente al medioambiente. Por ello se han sustituido las lejías con base clorada (ion hipoclorito) por descontaminantes con base peroxi para efectuar la detoxificación oxidativa de la ivermectina. Los descontaminantes con base peroxi son efectivos en condiciones climatológicas adversas ya que el punto de congelación de una solución de peróxido de hidrógeno al 50% es de  $-40^{\circ}\text{C}$ .<sup>10</sup> Otros oxidantes como el ácido metacloroperoxibenzoico, el monoperoxifalato de magnesio o la solución comercial “Oxona”<sup>®</sup>,<sup>37</sup> son también eficientes como agentes de descontaminación de la ivermectina.<sup>4</sup> Adicionalmente, se ha comprobado la eficacia como coadyuvantes de los aniones bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) y molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) para incrementar la reactividad del peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) en la oxidación de la ivermectina.<sup>10,38</sup> Así, por ejemplo, el anión ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) en cantidades catalíticas se oxida por acción del agua oxigenada al anión tetraperoxomolibdato [ $\text{Mo}(\text{OO})_4^{2-}$ ] que actúa como oxidante energético de la ivermectina **I** para formar el sulfóxido **V** (Esquema I.1).



**Esquema I.1:** Oxidación catalítica de la HD

Como sucedía con los disolventes de base clorada, la baja solubilidad de la ivermectina en agua requiere de la adición de codisolventes como carbonato de propileno y propilenglicol y/o surfactantes como “Triton X-100”<sup>30</sup> para conseguir un medio adecuado para su oxidación.

A modo de ejemplo, en el año 2001, el laboratorio americano “Edgewood Chemical Biological Center” patentó un descontaminante, que se comercializó posteriormente con

<sup>37</sup> **Oxona**<sup>®</sup>: Disolución acuosa compuesta por sulfato potásico, hidrógeno sulfato potásico e hidrógeno sulfito potásico.

<sup>38</sup> Wagner, G.; *Main Group Chem.* **2010**, 9, 257-263.

el nombre de “Decon Green”.<sup>39,40,41</sup> Este descontaminante se usa para descontaminar vehículos y material pesado.

La descontaminación con peróxido de hidrógeno vaporizado mediante adición de pequeñas concentraciones de amoníaco (mVHP) es una alternativa al empleo de surfactantes o disolventes orgánicos.<sup>42</sup> El peróxido de hidrógeno vaporizado se utiliza para la descontaminación de agresivos biológicos y es un esterilizante ampliamente usado por la industria. La adición de amoníaco gas al sistema vaporizado permite descontaminar la iperita por lo que este proceso es adecuado para la descontaminación biológica y química de material sensible, el interior de vehículos o edificios.

El empleo de espumas tiene ventajas sobre las soluciones descontaminantes convencionales ya que no son perjudiciales para el medioambiente.<sup>29</sup> Las espumas se caracterizan porque se adhieren sobre cualquier tipo de superficie, se descomponen lentamente en presencia de soluciones descontaminantes y la carga logística es menor debido a la baja densidad de la espuma. Ejemplos de este tipo de descontaminantes son la espuma desarrollada por el laboratorio nacional americano “Sandia” (combinación de surfactantes y oxidantes, incluyendo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>43</sup> y el sistema de espuma “CASCAD”<sup>29,44</sup> desarrollado en Canadá.

---

<sup>39</sup> Universal decontaminating solution for chemical warfare agents. US Patent 6,245,957, September 2, 1999. United States Patent and Trademark Office Web site.

<http://patft.uspto.gov/netacgi/nphParser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fnetacgtml%2FPTO%2Fsrchnum.htm&r=1&f=G&l=50&s1=6245957.PN.&OS=PN/6245957&RS=PN/6245957> (5/7/2016)

<sup>40</sup> Wagner, G.W; Bartram, P.W.; Procell, L.R.; Sorrick, D.C.; Henderson, V.D.; Turesky, A.K.; Rastogi, V.K.; Yang, Y-C. Edgewood Chemical Biological Center, Aberdeen Proving Ground, MD. Decon Green: Development and Chemical Biological Agent Efficacy Testing. *ECBC-TR-400*. 2004. <http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a476209.pdf> (6/7/2016)

<sup>41</sup> “**Decon Green**”: Solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, carbonato potásico, molibdato potásico, carbonato de propileno y el surfactante “TritonX-100”.

<sup>42</sup> Wagner, G.; Sorrick, D.; Procell, L.; Brickhouse, M.; McVey, I.; Schwartz, L.; *Langmuir*. 2007, 23, 1178-1186.

<sup>43</sup> US Environmental Protection Agency. Washington, DC. National Homeland Security Research Center. Building Decontamination Alternatives. 2005; pp 67-78.

[https://cfpub.epa.gov/si/si\\_public\\_file\\_download.cfm?p\\_download\\_id=514244](https://cfpub.epa.gov/si/si_public_file_download.cfm?p_download_id=514244) (5/7/2016)

<sup>44</sup> “**CASCAD**”: Compuesto por hipoclorito (Fichlor) y surfactantes.

Los geles también se han estudiado como medios heterogéneos de descontaminación de agresivos químicos. Al ser el gel un sistema coloidal formado por una red porosa de nanopartículas interconectadas, el volumen del medio líquido aumenta, facilitando el proceso de descontaminación. Un ejemplo de descontaminante gelificado es el denominado comercialmente como “L-Gel”,<sup>45,46</sup> desarrollado en los años 2000 en el “Lawrence Livermore National Laboratory” en el que el componente reactivo principal es la Oxona<sup>®</sup>.<sup>37</sup>

La descontaminación fotocatalítica de la ivermectina se ha estudiado profusamente. Así, nanopartículas derivadas de óxidos metálicos como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, ZnO, TiO<sub>2</sub> o nanotubos de titanio son capaces de adsorber contaminantes orgánicos depositados en las superficies contaminadas, debido entre otras propiedades, a su elevada ratio entre la superficie y el volumen y a su elevado número de centros reactivos. Prasad y colaboradores<sup>47</sup> han descrito la descontaminación fotocatalítica de la HD asistida por luz solar utilizando nanopartículas de ZnO, confirmando la desaparición total del contaminante a las 12 horas y la aparición de productos de hidrólisis y eliminación. Ramacharyulu y colaboradores<sup>48,49</sup> han descrito la descontaminación fotocatalítica de la HD utilizando nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, confirmando un descenso en la efectividad de la descontaminación a medida que aumenta el tamaño de partícula. A las 6 horas de reacción se obtuvo una eficacia de descontaminación del 100% bajo irradiación mientras que la eficacia disminuyó al 24,7% en ausencia de luz. Resultados análogos se obtuvieron con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> dopadas con azufre.

Naseri y colaboradores<sup>50</sup> describieron la degradación fotocatalítica de la HD usando nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y polioxometalatos<sup>51</sup> embebidos en nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en

---

<sup>45</sup> Raber, E.; McGuire, R.; Hoffman, M.; Shepley, D.; Carlsen, T.; Krauter, P.; Alcaraz, A. Lawrence Livermore National Laboratory, Lawrence, CA. Universal Oxidation for CBW Decontamination: L-Gel System Development and Deployment. UCRL-ID-137426 Rev. 1, **2000**. <https://e-reports-ext.llnl.gov/pdf/238558.pdf> (5/7/2016)

<sup>46</sup> Raber, E.; McGuire, R. *J. Hazard. Mater.* **2002**, 93, 339-352.

<sup>47</sup> Prasad, G.K.; Ramacharyulu, P.V.R.K.; Singh, B.; Katra, K.; Srivastava, R.; Ganesan, K.; Vijayaraghavan, R. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2011**, 349, 55-62.

<sup>48</sup> Ramacharyulu, P.V.R.K.; Prasad, G.K.; Ganesan, K.; Singh, B. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2012**, 353-354, 132-137.

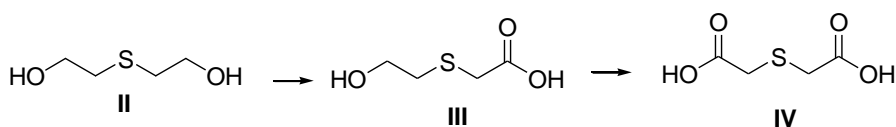
<sup>49</sup> Ramacharyulu, P.V.R.K.; Kumar, J.P.; Prasad, G.K.; Sreedhar, B. *Mater. Chem. Phys.* **2014**, 148, 692-698.

<sup>50</sup> Naseri, M.T.; Sarabadani, M. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2013**, 20, 907-916.

fase líquida a temperatura ambiente ( $33\pm 2^\circ\text{C}$ ), como  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{MCM41-NH}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$  y  $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{16}\text{O}_{62}/\text{TiO}_2$ . En este caso se obtuvieron mejores resultados de descontaminación con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  que con polioxometalatos embebidos en  $\text{TiO}_2$ .

Adicionalmente, se ha descrito la descontaminación por oxidación electroquímica. Singh y colaboradores<sup>52</sup> usaron el óxido de grafeno como catalizador para promover la oxidación electroquímica del tioglicol **II**, principal producto de hidrólisis de la HD. Los resultados obtenidos sugieren que el óxido de grafeno puede ser una alternativa a los metales de transición para la degradación de mostazas de azufre.

Por último, se han realizado diversos estudios sobre la biodegradación de la HD en suelos. Se han aislado dos cadenas bacterianas,<sup>4</sup> la *Pseudomonas pickettii* y *Alcaligenes xylooxidans* que utilizan tioglicol **II**, como fuente de carbono para su crecimiento.<sup>53</sup> La biodegradación del tioglicol con la cadena bacteriana *Alcaligenes xylooxidans* origina el ácido 2-hidroxiacetilcisteína, **III** y el ácido tioglicólico, **IV** (Esquema I.2). Se ha confirmado además que estos organismos no son capaces de sobrevivir cuando se utiliza la HD **I** como medio de cultivo.<sup>4</sup>



Esquema I.2: Biodegradación del tioglicol

## I.4 Descontaminación de personal y material sensible

Los descontaminantes descritos en el apartado anterior no pueden usarse para la descontaminación del personal.<sup>7</sup> Por ello, y de forma paralela, se ha desarrollado la descontaminación de personal y de material sensible.<sup>9</sup> Una vez depositado el agresivo sobre la piel, es necesario retirarlo durante los primeros dos minutos tras la

<sup>51</sup> **Polioxometalatos (POMs):** Agregados inorgánicos de carácter aniónico. Están formados principalmente por oxígeno (O) y metales de transición (M) en su estado de oxidación más alto.

<sup>52</sup> Singh, V.V.; Nigan, A.K.; Yadav, S.S.; Tripathi, B.K.; Srivastava, A.; Boopathi, M.; *Sens. Actuators, B.* **2013**, 188, 1218-1224.

<sup>53</sup> García-Ruiz, V.; Martín-Otero, L.E.; Puyet, A. *Biotechnol. Prog.* **2002**, 18, 252-256.

exposición,<sup>54</sup> por lo que en ausencia de un descontaminante específico, la retirada física del mismo es primordial. En situaciones de emergencia, pueden utilizarse productos de uso doméstico como jabón, detergentes, agua templada, harina, etc.<sup>7</sup>

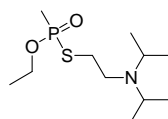
El protocolo a seguir para la descontaminación del personal es, en primer lugar, retirar las gotas del agresivo con adsorbentes, tipo tierra de Fuller (silicato de aluminio) o compuestos similares. Seguidamente, enjuagar la zona afectada con agua/jabón/detergentes y finalmente utilizar un antídoto si es necesario.<sup>8</sup>

Históricamente, los primeros descontaminantes utilizados para la piel fueron las lejías en estado sólido.<sup>4</sup> En 1973, el ejército israelí encontró un kit de descontaminación personal en los vehículos soviéticos utilizados por Egipto durante la Guerra del Yom Kippur.<sup>4</sup> La Marina norteamericana imitó la composición del kit y produjo el sistema “M258” en 1974. Durante la década de los 80, se desarrollaron los kits M258A1 y M280. Estos kits consistían en dos paquetes sellados. El paquete I contenía una toallita pre-humidificada con una solución descontaminante formada por un 72% de etanol, 10% de fenol, 5% de hidróxido sódico, amoníaco y alrededor de un 12% de agua. El paquete II contenía una toallita, impregnada con cloramina-B, (PhS(O)<sub>2</sub>NCINa) y una ampolla de vidrio sellada con una solución (en peso) del 5% de ZnCl<sub>2</sub>, 45% de etanol y 50% de agua. La ampolla del paquete II se rompía y mojaba la toallita previamente a su utilización. Las dos toallitas humedecidas se usaban consecutivamente para limpiar la piel y los objetos personales como máscaras NBQ contaminadas, guantes, cubrebotas y armas.<sup>4</sup>

La toallita II se diseñó específicamente para descontaminar la iperita y el VX.<sup>55</sup> Posteriormente, Canadá desarrolló unas toallitas descontaminantes, comercializadas bajo el nombre “RSDL”.<sup>54,56</sup> La FDA norteamericana aceptó su uso en 2003.

<sup>54</sup> Schwartz, M.D.; Hurst, C.G.; Kirk, M.A.; Reedy, S.J.; Braue, E.H. *Curr Pharm Biotechnol.* **2012**, 13(10), 1971-1979.

<sup>55</sup> **VX**: Agresivo de guerra química tipo organofosforado, de toxicidad extrema. Pertenece a la lista 1.A.03 de la CAQ. Su nombre químico es S-[2-(diisopropilamino)etil] metilfosfonotiolato de O-etilo.



<sup>56</sup> **RSDL**: “Reactive Skin Decontamination Lotion Kit”, compuesto por “Dekon 139” (formulación secreta) con pequeñas cantidades de la monoxima del diacetilo. Estos componentes se disuelven en polietilenglicol monometil éter (MPEG). El kit es de uso universal para la descontaminación de la HD I, agentes nerviosos tipo G y distintos insecticidas organofosforados.

Actualmente, las tropas de intervención rápida norteamericanas llevan estas toallitas en su equipamiento personal estándar.

## I.5 Destrucción de CWAs

La destrucción de armamento químico se realiza de diferentes formas<sup>57,58</sup> siempre que no se utilicen para ello métodos no permitidos por la Convención para la Prohibición de las Armas Químicas. Los métodos prohibidos por la CAQ son el enterramiento, la inmersión en agua y la incineración a cielo abierto.

Se han desarrollado diferentes tecnologías tanto para la destrucción de armamento químico ensamblado (proyectiles de artillería, bombas aéreas, misiles, etc.) como agresivos de guerra química almacenados en contenedores o en munición de tipo binaria.<sup>59</sup>

Las tecnologías de destrucción a gran escala se dividen en dos grupos principales:

- Empleo de alta temperatura (incineración)
- Destrucción a baja temperatura (hidrólisis), seguida del tratamiento de la masa de reacción generada

Al desmantelar munición con armamento químico, se generan tres tipos de componentes, el agente químico, la carga explosiva y las partes metálicas. Cada componente se trata por separado. El agresivo químico se somete a una combustión a temperatura elevada, (incineración) lo que produce la mineralización completa de los compuestos orgánicos. Posteriormente los óxidos generados y los gases ácidos se eliminan mediante limpieza, mientras que las partes metálicas se descontaminan mediante tratamiento térmico.<sup>57</sup>

Los EEUU utilizaron por primera vez la incineración para destruir agresivos químicos en el atolón de “Johnston” (JACADS) situado en el Pacífico Central. Actualmente se está utilizando en diversas plantas de destrucción como son “Tooele” (TOCDF) en Utah, “Anniston” (ANCDF) en Alabama, “Pine-Bluff” (PBCDF) en Arkansas y “Umatilla” (UMCDF) en Oregón.<sup>59</sup>

---

<sup>57</sup> Martínez-Alvarez, R. *OPCW Today*. 2014, 3, 10-13.

<sup>58</sup> Jang, Y.J; Kim, K; Tsay, O.G; Atwood, D.A; Churchill, D.G. *Chem. Rev.* 2015, 115, PR1-PR76

<sup>59</sup> <https://www.opcw.org/our-work/demilitarisation/destruction-technologies/> (21/01/2017)

La opinión pública norteamericana contraria a la incineración, ha promovido el desarrollo de tecnologías alternativas a la incineración, como la destrucción a baja temperatura. Este procedimiento emplea un proceso en dos pasos. Primero, se neutraliza el agente en la planta de destrucción y posteriormente los compuestos generados se eliminan en una planta de tratamiento especializado (TSDF). Esta tecnología se ha utilizado en la destrucción de agresivos químicos en tres instalaciones de destrucción a gran escala, “Aberdeen” (ABCDF) en Maryland, “Newport” (NECDF) en Indiana y “Pine-Bluff” (PBBDF) en Arkansas.<sup>59</sup>

Las tecnologías de destrucción de agresivos a temperaturas bajas son variadas. Entre otras, se emplean la hidrólisis del agresivo seguida de oxidación mediante agua supercrítica (SCWO),<sup>60</sup> la hidrólisis seguida de biodegradación,<sup>4,61</sup> el proceso Ag(II) (Ag/HNO<sub>3</sub>),<sup>62</sup> etc.

El gobierno de los EEUU optó por la tecnología de hidrólisis seguida de biodegradación en “Pueblo”, Colorado y la hidrólisis seguida de oxidación con agua supercrítica en “Blue Grass”, Kentucky. En la Federación Rusa se emplea la neutralización a baja temperatura, para posteriormente eliminar la masa generada mediante incineración o bitumización.<sup>59</sup>

Actualmente se ha destruido aproximadamente el 93% de las armas químicas declaradas.<sup>63</sup> La Federación Rusa y EEUU, únicos poseedores actuales de armas químicas, han pedido diferentes prórrogas a la OPAQ para su destrucción total. Se espera que para 2023 esté destruido todo el arsenal químico declarado.<sup>64</sup>

## I.6 Química y Toxicología de las mostazas de azufre

### I.6.1 Iperita

El sulfuro de bis(2-cloroetilo), **I**, es un compuesto bifuncional altamente reactivo. Se ha documentado su capacidad antimitótica, mutagénica, carcinogénica, teratogénica y

---

<sup>60</sup> Veriansyah, B; Kim, J-D; Lee, J-C. *J. Hazard. Mater.* **2007**, 147, 8-14.

<sup>61</sup> Mazur, A. *J. Biol. Chem.* **1946**, 164, 271-289.

<sup>62</sup> Turner, A-D. *Membr. Technol.* **2002**, 2, 6-12.

<sup>63</sup> <https://www.opcw.org/> (14/01/2017)

<sup>64</sup> [https://www.opcw.org/fileadmin/OPCW/CSP/C-21/en/c2105\\_e\\_.pdf](https://www.opcw.org/fileadmin/OPCW/CSP/C-21/en/c2105_e_.pdf) (16/01/2017)





La iperita reacciona con reactivos nucleófilos en el carbono  $\beta$  y con reactivos electrófilos en el átomo de azufre.<sup>65</sup> Presenta una elevada reactividad frente a nucleófilos, incluida el agua. La reacción con nucleófilos se facilita por la formación de intermedios cíclicos, mediante un mecanismo tipo  $S_N$  intramolecular y posterior reacción del intermedio cíclico con especies nucleófilas mediante un mecanismo tipo  $S_N2$  (*vide infra*). Adicionalmente, la nucleofilia del azufre hace que la iperita pueda auto condensarse y, en segundo lugar, el azufre experimenta procesos de oxidación de forma sencilla.<sup>65</sup> El carácter alquilante de la iperita hace que reaccione fácilmente con grupos funcionales bioquímicamente importantes como el grupo tiol (-SH) presente en el aminoácido cisteína o con grupos carboxilo (-COOH) presentes en aminoácidos.<sup>66</sup> Aunque la iperita se utilizó por primera vez en 1917 y se han realizado avances para entender los efectos de la exposición a la iperita a nivel celular y bioquímico, todavía no se conocen bien las reacciones biomoleculares que originan las ampollas o vesículas.<sup>74</sup>



**Figura I.3:** Vesículas en un paciente expuesto a la iperita<sup>75</sup>

Tras la exposición a la iperita hay un periodo de latencia asintomático de 2-48 horas, hasta que aparecen los primeros síntomas y signos de intoxicación.<sup>75</sup> Las zonas más sensibles son aquellas de menor espesor y mayor humedad, de ahí que las partes más afectadas sean el tracto respiratorio y los ojos mientras que en la piel son las axilas,

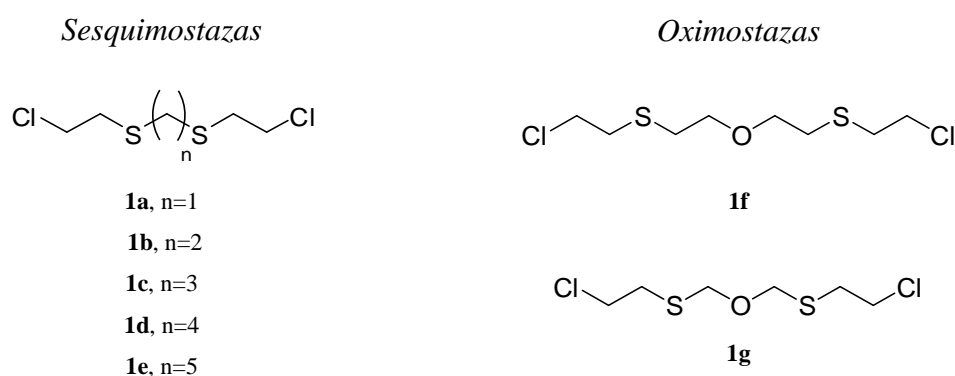
<sup>74</sup> Noort, D.; Benschop, H.P.; Black, R. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **2002**, 194, 116-126.

<sup>75</sup> Pita, R.; Vidal-Asensi, S. *Actas Dermosifiliogr.* **2010**, 101(1), 7-18.

cuello, genitales e ingle las zonas más afectadas. La iperita irrita los ojos e inflama los párpados y el contacto directo puede originar ceguera permanente. Después de la inhalación produce edema pulmonar e intoxicaciones severas que pueden acarrear la muerte.<sup>75</sup> No existe un antídoto específico,<sup>75</sup> por lo que en caso de contaminación, se realiza un tratamiento sintomático. La medida más importante es la descontaminación rápida de la víctima para evitar una más larga exposición. Debe retirarse la ropa y limpiar la piel con un descontaminante apropiado, seguido de un enjuague con agua y jabón. Si se sospecha de una posible contaminación en el pelo, debe procederse al afeitado.<sup>66</sup> Los ojos deben enjuagarse con agua y solución fisiológica durante al menos 5 minutos. Se han evaluado distintos descontaminantes<sup>66</sup> (*vide supra*) como permanganato potásico, (KMnO<sub>4</sub>), tierra de Fuller (material absorbente hecho de silicato de aluminio) o cloramina-T (*N*-cloro-*p*-toluenesulfonamida de sodio). Actualmente, se cree que lo mejor es utilizar un material adsorbente como la tierra de Fuller y a continuación lavar con abundante agua o con una solución de hipoclorito sódico al 0.5%.<sup>75</sup>

### I.6.2 Mostazas de azufre pesadas

Además de la iperita se han descrito cinco sesqui- y dos oxi- mostazas homólogas (Figura I.4), todas ellas incluidas en la lista 1.A.04 de la CAQ.<sup>12,76</sup> Las sesquimostazas **1a-e** están formadas por dos átomos de azufre unidos por un puente alquílico entre uno y cinco átomos de carbono y las oximostazas **1f** y **1g** con dos átomos de azufre unidos por un puente alquílico con un átomo de oxígeno.



**Figura I.4:** Mostazas de azufre pesadas

<sup>76</sup> Lemire, S.W.; Ash, D.H.; Johnson, R.C.; Barr, J.R. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2007**, 18, 1364-1374.

Las primeras mostazas pesadas se sintetizaron en 1921.<sup>77</sup> También pueden aparecer como impurezas en municiones antiguas cargadas con iperita. Estos compuestos tienen mayor poder vesicante y persistencia que la iperita, aunque su más elevada presión de vapor hace que su dispersión sea más difícil. La capacidad vesicante de estos compuestos está directamente relacionada con el número de grupos metileno existente entre los dos átomos de azufre, siendo máxima cuando el número de grupos metileno es igual a dos y mínima cuando el número de grupos metileno es cinco.<sup>78</sup> Así mismo, se ha comprobado que la sesquimostaza **1b** y la mostaza de oxígeno **1f** tienen mayor poder vesicante que la iperita<sup>78</sup> por lo que estos compuestos fueron importantes desde el punto de vista militar.

Durante la II Guerra Mundial, se desarrolló en el Reino Unido la mezcla HQ<sup>79</sup> que posee un mayor poder vesicante que la iperita.<sup>78</sup> Análogamente, la mezcla HT<sup>80</sup> tiene un poder vesicante elevado, siendo una mezcla habitualmente usada en el armamento químico.<sup>78</sup>

### ***1.6.3 Degradación medioambiental de las mostazas de azufre***

La iperita es un compuesto persistente para el medioambiente.<sup>7</sup> Se caracteriza por su baja presión de vapor, baja solubilidad en agua y baja velocidad de degradación biológica.<sup>81</sup> Se han estudiado los productos de degradación originados cuando la iperita entra en contacto con el suelo, el agua, o durante su almacenaje en el interior de munición química.<sup>81</sup>

Los principales procesos de degradación incluyen la hidrólisis y oxidación. La hidrólisis es el principal mecanismo de degradación para la iperita almacenada en contenedores o enterrada.<sup>81</sup> El primer mecanismo de disipación de la HD en el suelo es la evaporación, aunque su presión de vapor sea baja. La evaporación o volatilización desde la superficie

---

<sup>77</sup> Bennett, G.M.; Whincop, E.M. *J. Chem. Soc. Trans.* **1921**, 119, 1860-1864.

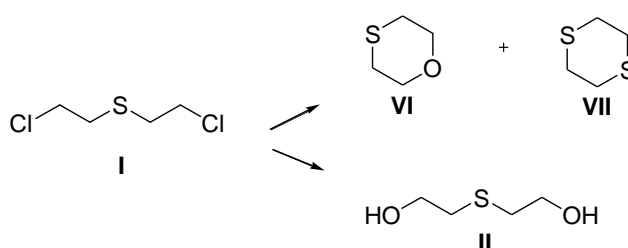
<sup>78</sup> Timperley, C.M.; Black, R.M.; Bird, M.; Holden, I.; Mundy, J.L.; Read, R.W. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2003**, 178, 2027-2046.

<sup>79</sup> **Mezcla HQ:** Reacción del 2-mercaptoetanol y tiodiglicol **II** en una proporción 15:85 con cloruro de hidrógeno para originar una mezcla de iperita y el compuesto **1b** en una proporción 70:30.

<sup>80</sup> **Mezcla HT:** Reacción del tiodiglicol **II** y cloruro de hidrógeno gas a elevada temperatura para originar una mezcla de iperita y un residuo que contiene el compuesto **1f** y homólogos relacionados en una proporción 60:40.

<sup>81</sup> Munro, N.B.; Talmage, S.S.; Griffin, G.D. et al. *Environ. Health Perspect.* **1999**, 107, 933-974.

del suelo puede durar días siempre que la temperatura esté por encima de su punto de congelación (13-14°C).<sup>7</sup> Una vez disuelta, la HD se hidroliza rápidamente, aunque el proceso global de destrucción mediante hidrólisis se encuentra muy limitado por la baja solubilidad de la iperita. Si la iperita se encuentra enterrada en el suelo a bastante profundidad puede permanecer sin descomponerse durante años.<sup>81</sup> La reacción de hidrólisis global de la iperita **I** origina tiodiglicol **II**, compuesto que no presenta toxicidad.<sup>7</sup> Así mismo se han descrito dos productos típicos de degradación de la iperita persistentes en el medioambiente, que son el 1,4-tioxano **VI** y 1,4-ditiano **VII**. El 1,4-tioxano **VI** se forma por deshidrohalogenación de la iperita parcialmente hidrolizada mientras que el 1,4-ditiano **VII** es un producto de degradación térmica.<sup>81</sup> (Esquema I.8)



**Esquema I.8:** Productos de degradación medioambiental de la iperita

Al contrario que la iperita, la degradación de las mostazas de azufre pesadas ha sido poco estudiada.<sup>78</sup> Se ha descrito que estos compuestos se comportan de una forma similar a la iperita en agua estancada y que mantienen su actividad durante años.<sup>78</sup> Sin embargo, aunque las rutas de hidrólisis no se han elucidado en detalle, se cree que son semejantes a las de la iperita, siendo los productos mayoritarios los correspondientes *bis*(2-hidroxietil)alcanos.<sup>78,82,83</sup>

#### ***1.6.4 Reacciones en la descontaminación química de la iperita***

La degradación de los agentes de guerra química originada por la acción de los descontaminantes se produce principalmente por reacciones de hidrólisis, oxidación, sustitución y eliminación.<sup>4,84</sup>

<sup>82</sup> D'Agostino, P.A.; Provost, P.R. *J. Chromatogr.* **1993**, 645, 283-292.

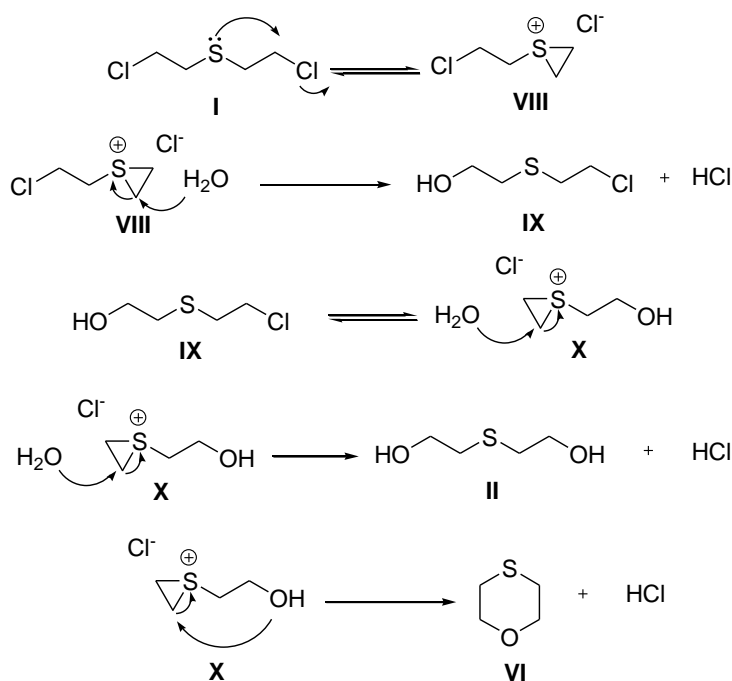
<sup>83</sup> D'Agostino, P.A.; Provost, P.R.; Hancock, J.R. *J. Chromatogr. A.* **1998**, 808, 177-184.

<sup>84</sup> Sachin, L.S.; Karthikraj, R.; Kumar K.K.; Sony, T.; Raju, P.; Prabhakar, S. *Eur. J. Mass Spectrom.* **2015**, 21, 791-800.

Las reacciones de degradación química de la iperita (así como su toxicidad) se producen en su mayor parte (con excepción de las reacciones de oxidación) a través de la formación de iones tiirano formados por la reacción intramolecular del átomo de azufre con los átomos de cloro de las cadenas laterales (*vide infra*).<sup>4</sup>

#### 1.6.4.1 Reacción de hidrólisis de la iperita

Diversos autores han investigado la cinética y el mecanismo de hidrólisis de la iperita.<sup>4,29,85,86,87,88,89</sup> Estos estudios han confirmado que el primer paso es la formación de un intermedio catiónico cíclico, el cation tiirano, **VIII**. El agua ataca al carbono del anillo de tiirano, provocando su apertura y originado una mezcla de hemimostaza **IX** y cloruro de hidrógeno. La hemimostaza **IX** a su vez forma un nuevo catión tiirano **X**, que puede reaccionar mediante un desplazamiento interno con el grupo alcohol, dando lugar a 1,4-tioxano **VI** y cloruro de hidrógeno, o bien reaccionando con agua para formar el tiodiglicol **II** (Esquema I.9).



**Esquema I.9:** Mecanismo de hidrólisis de la iperita

<sup>85</sup> Swain, C.G.; Kaiser, L.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 4089.

<sup>86</sup> Yang, Y.C.; Szafraniec, L.L.; Beaudry, W.T.; Ward, J.R. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 3293-3297.

<sup>87</sup> Ward, J.R.; Seiders, R.P. *Thermochim. Acta*, **1984**, 81, 343-348.

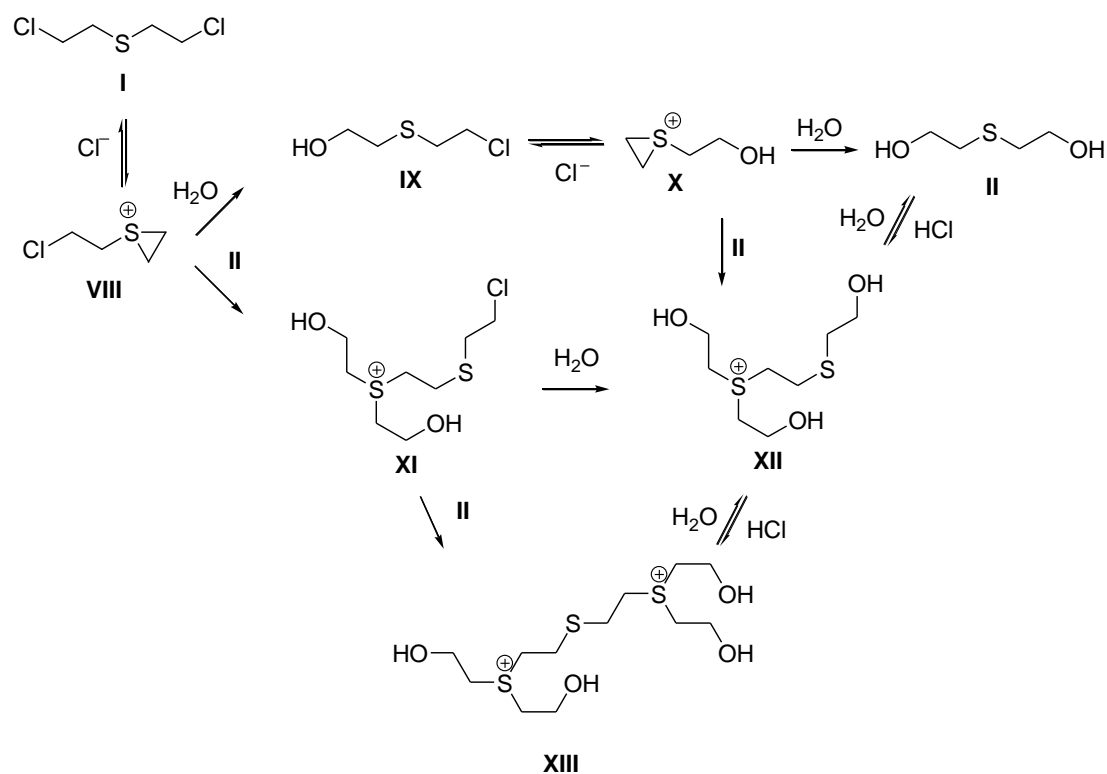
<sup>88</sup> Yang, Y.C.; Ward, J.R.; Wilson, Jr. R.B.; Burrows, W.; Winterle, J.S.; *Thermochim. Acta.* **1987**, 114, 313-317.

<sup>89</sup> Yang, Y.C.; Ward, J.R.; Luteran, T. *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 2756-2759.

Globalmente, la reacción de hidrólisis de la iperita en agua neutra y en ausencia de sales origina tiodiglicol **II** y 1,4-tioxano **VI** en una relación aproximada de 4:1.<sup>82</sup> La iperita se hidroliza con una vida media de 5 minutos a 25°C. A pesar de ello no puede detoxificarse mediante hidrólisis.<sup>4</sup> La baja solubilidad de la iperita hace que la descontaminación con agua de superficies contaminadas no sea efectiva y que este producto sea muy persistente en medio acuoso. La iperita reacciona reversiblemente en la interfase aire-agua generando agregados iónicos de azufre. Este es un factor adicional que aumenta su persistencia en el medioambiente.<sup>4</sup> La formación de estos agregados iónicos se representa en el Esquema I.10. El primer paso en la formación de agregados iónicos derivados de iperita **I** es la formación del catión tíirano, **VIII**. Como se ha indicado antes, este intermedio reacciona con una molécula de agua para originar la hemimostaza **IX**. Alternativamente, el catión **VIII** puede reaccionar con moléculas de tiodiglicol **II** para originar los agregados iónicos correspondientes **XI** y **XIII**. A su vez, la hemimostaza **IX** se encuentra en equilibrio reversible con el intermedio cíclico **X**, el cual reacciona con agua para originar tiodiglicol **II** o con una nueva molécula de tiodiglicol **II** para originar el agregado iónico correspondiente **XII**. A su vez, el agregado iónico **XI**, al reaccionar con una molécula de agua origina el agregado iónico **XII**, que se encuentra en equilibrio reversible con el agregado iónico **XIII** y con el tiodiglicol **II**.<sup>4,90</sup>

---

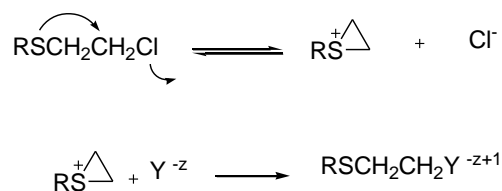
<sup>90</sup> Barlett, P.D.; Swain, C.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 1406-1415.



**Esquema I.10:** Mecanismo de formación de agregados iónicos

#### 1.6.4.2 Sustitución nucleófila en la iperita

La  $S_N$  sobre la iperita ocurre mediante un mecanismo tipo  $S_{N1}$ , a través de un intermedio cíclico tipo tirano (Esquema I.11). Las reacciones de sustitución disminuyen la formación de los agregados iónicos, que pueden regenerar la iperita de forma reversible dificultando su descontaminación por hidrólisis. Los reactivos nucleófilos que se utilizan para descontaminar la iperita a gran escala incluyen aminas, aniones hidroxilo, fenolatos y tiosulfatos.<sup>4</sup>

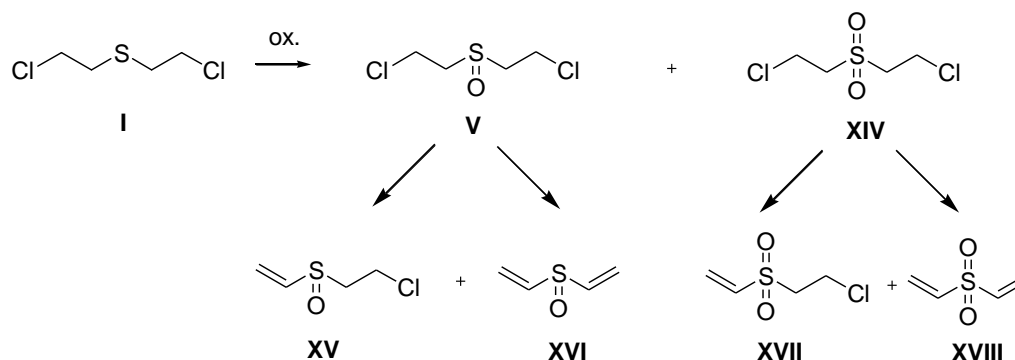


**Esquema I.11:** Degradación de iperita por sustitución nucleófila

#### 1.6.4.3 Oxidación de la iperita

Los oxidantes acuosos como el peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), el ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), el permanganato potásico ( $\text{KMnO}_4$ ), el ácido crómico ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) y los hipocloritos

(ClO<sup>-</sup>), oxidan a la iperita al sulfóxido **V**, compuesto no irritante, y posteriormente la sulfona **XIV**, que sí es un compuesto vesicante (Esquema I.12).<sup>5,10</sup> En un medio básico fuerte, tanto el sulfóxido **V** como la sulfona **XIV** sufren reacciones de eliminación, originando los correspondientes sulfóxidos y sulfonas de vinilo **XV**, **XVII** y divinilo **XVI**, **XVIII**.<sup>5</sup>

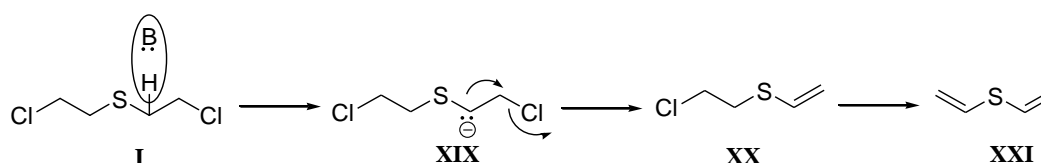


**Esquema I.12:** Oxidación de la HD

Popiel y colaboradores<sup>5</sup> describieron que la velocidad de oxidación depende en gran medida del tipo de agente oxidante y de la polaridad del disolvente, entre otros factores. Así, por ejemplo, se considera al hipoclorito sódico un oxidante rápido, mientras que el peróxido de hidrógeno es un oxidante moderadamente lento. A mayor polaridad del disolvente, mayor velocidad de oxidación de la iperita.

#### 1.6.4.4 Reacciones de eliminación en la iperita

La iperita se degrada formando derivados vinílicos por reacciones de eliminación de una o dos moléculas de cloruro de hidrógeno en presencia de bases. Por ello, el componente activo de diferentes descontaminantes de base orgánica promueve estas reacciones de eliminación.<sup>6</sup> En primer lugar se forma un intermedio carbaniónico por abstracción de un hidrógeno ácido en posición  $\alpha$ , **XIX**. Desde el carbanión se elimina el átomo de cloro en posición  $\beta$ . Dependiendo de las condiciones de reacción puede obtenerse el compuesto monovinil sulfóxido **XX** o el sulfuro de divinilo **XXI** (Esquema I.13).



**Esquema I.13:** Mecanismo de eliminación de la HD I

## I.7 Análisis de CWAs en muestras medioambientales

El análisis de agresivos de guerra química, (CWAs), sus precursores y los productos de degradación se realiza en el marco establecido por la Convención sobre las Armas Químicas (CAQ).<sup>91,92,93,94,95,96</sup> El análisis de una muestra medioambiental requiere realizar una preparación de la muestra y un posterior análisis de las alícuotas generadas mediante distintas técnicas cromatográficas y espectroscópicas. Existen una serie de procedimientos operativos recomendados (ROPs) para la toma de muestra y análisis en el proceso de verificación, desarrollados por el VERIFIN y actualizados con la ayuda de diversos laboratorios designados, entre los que se encuentra el laboratorio español de verificación de armas químicas, LAVEMA. Los ROPs relativos a los métodos de preparación de muestras incluyen, entre otros, la preparación de muestras orgánicas, sólidas, polímeros y muestras acuosas.<sup>96</sup> En cuanto a técnicas de análisis incluyen entre otras, la identificación mediante cromatografía de gases (GC) con diversos detectores selectivos y cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS).

### I.7.1 Preparación de las muestras

Los métodos de preparación de muestras se desarrollan en función de las propiedades químicas (volatilidad, polaridad y reactividad) de los CWAs y compuestos relacionados,<sup>91,95,97</sup> siendo la espectrometría de masas (MS) una de las principales técnicas instrumentales utilizadas para la detección e identificación de este tipo de compuestos.

El método clásico de extracción de muestras acuosas es la extracción líquido-líquido con un disolvente orgánico inmiscible con el agua para compuestos no polares, mientras que, para extraer compuestos solubles en agua y no volátiles, como los productos de

---

<sup>91</sup> D'Agostino, P.A.; Provost, L.R. *J. Chromatogr.* **1992**, 589, 1-2, 287-294.

<sup>92</sup> Wils, E.R.J.; Hulst, A.G.; de Jong A.L. *J. Chromatogr.* **1992**, 625, 382-386.

<sup>93</sup> Black, R.M.; Clarke, R.J.; Cooper, D.B.; Read, R.W.; Utley, D. *J. Chromatogr.* **1993**, 637, 71-80.

<sup>94</sup> Black, R.M.; Muir, B. *J. Chromatogr. A.* **2003**, 1000, 253-281.

<sup>95</sup> Chemical Weapons Convention Chemical Analysis. Sample Collection, Preparation and Analytical Methods. Mesilaakso, M.; Ed.; John Wiley and Sons Ltd. **2005**.

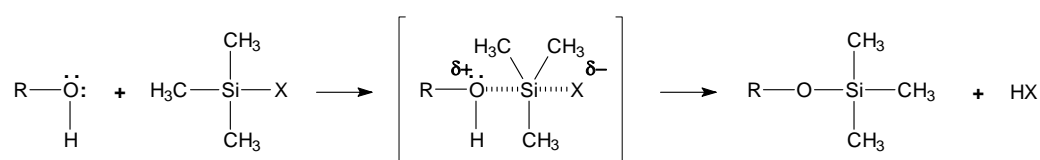
<sup>96</sup> Recommended Operating Procedures for Analysis in the Verification of Chemical Disarmament. Vanninen, P.; Ed.; The Ministry of Foreign Affairs of Finland. University of Helsinki. **2011**.

<sup>97</sup> Witkiewicz, Z.; Mazurek, M.; Szulc, J. *J. Chromatogr.* **1990**, 503, 293-357.

hidrólisis de las mostazas de azufre, es necesario llevar la muestra a sequedad y reconstituir el residuo con un disolvente orgánico apropiado.

Las muestras sólidas se tratan con un disolvente orgánico para extraer compuestos no polares, como las mostazas de azufre, y con agua para extraer los compuestos polares solubles en agua como son sus correspondientes productos de hidrólisis. Si las muestras contaminadas con CWAs y compuestos relacionados, presentan un alto contenido en interferentes, que dificultan el análisis de los compuestos de interés, suele ser necesario realizar métodos de limpieza de muestras.<sup>98,99</sup>

Cuando el análisis se realiza mediante cromatografía de gases, son necesarias reacciones de derivatización para determinados compuestos con objeto de mejorar sus propiedades cromatográficas. Los derivados más comunes son los silil éteres, en los que los hidrógenos ácidos de los compuestos a analizar se sustituyen por grupos trimetilsililo (TMS) o *tert*-butildimetilsililo (TBDMS) (Esquema I.14).



**Esquema I.14:** Reacciones de sililación de hidrógenos ácidos

Por ejemplo, la transformación del tioglicol **II** en su derivado *bis*-TMS se lleva a cabo a temperatura ambiente utilizando BSTFA (*N,O*-*bis*(trimetilsilil)trifluoroacetamida) o BSA (*N,O*-*bis*(trimetilsilil)acetamida). La formación del derivado *bis*-TBDMS se lleva a cabo usando MTBSTFA (*N-tert*-butildimetilsilil-*N*-metiltrifluoroacetamida) y requiere de unas condiciones más enérgicas, siendo necesario calentar a 100°C durante tiempos que van de 30 minutos a 1 hora.<sup>94</sup>

### 1.7.2 Análisis de las alícuotas generadas

La cromatografía de gases (GC) y la cromatografía de líquidos (HPLC) en tándem con la espectrometría de masas (MS), son las principales técnicas utilizadas para detectar e identificar compuestos químicos relacionados con la CAQ.<sup>95</sup>

Los ROPs para GC, recomiendan que el sistema de introducción de muestra se realice mediante la técnica “splitless”, sin división, ya que la concentración del analito suele ser

<sup>98</sup> Tornes, J.A.; Opstad, A.M.; Johnsen, B.A. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1991**, 44, 209-225.

<sup>99</sup> Tornes, J.A.; Opstad, A.M.; Johnsen, B.A. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1991**, 44, 227-232.

muy baja. Las columnas cromatográficas recomendadas son DB5 y OV-1701, de polaridad baja e intermedia respectivamente. La temperatura del inyector se establece en 250 °C y la rampa de temperatura suele ser 40 °C, 1 minuto, 10 °C/min, 280 °C, 10 minutos.

Los detectores selectivos más utilizados para el análisis de este tipo de compuestos son:

- Equipos GC-NPD, detector de nitrógeno-fósforo, y GC-TSD, detector termoiónico específico, que dan respuesta con compuestos con átomos de nitrógeno y fósforo.
- Equipos GC-FPD, detector fotométrico de llama, y GC-PFPD, detector fotométrico de llama pulsada, los cuales dan respuesta con compuestos con átomos de fósforo y azufre en función del filtro utilizado.
- Detector GC-AED, detector de emisión atómica, el cual da respuesta, entre otros, con compuestos con átomos de cloro, arsénico, oxígeno, flúor, azufre, fósforo o nitrógeno.

Los detectores GC-FPD y GC-PFPD<sup>100</sup> son los detectores más utilizados para la identificación de compuestos con azufre, como es el caso de las mostazas de azufre.

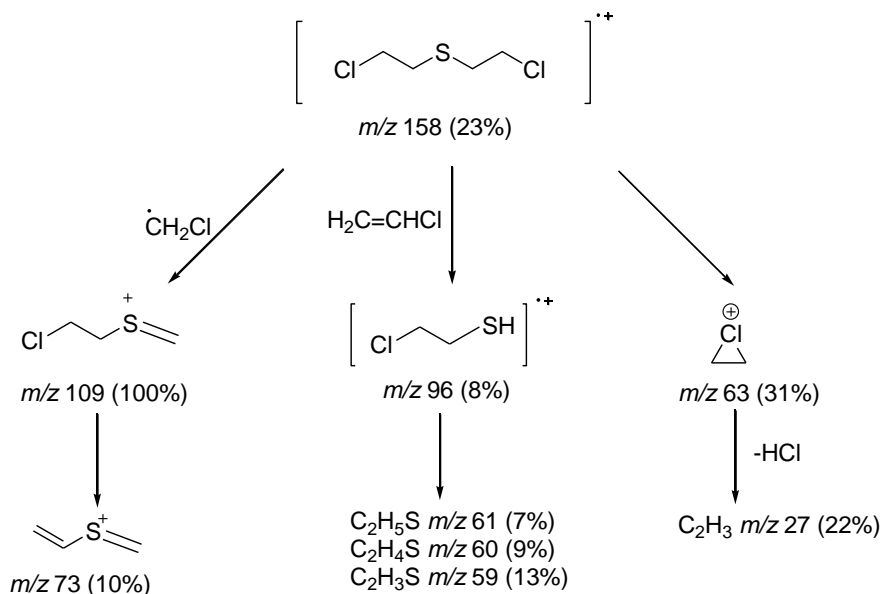
### GC-EI-MS de las mostazas de azufre

La cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas, (GC-MS) mediante impacto electrónico (EI) es la técnica analítica por excelencia para la identificación de este tipo de compuestos.<sup>95</sup> La fragmentación de la iperita en condiciones de impacto electrónico (EI) sigue el mismo mecanismo que los sulfuros de dialquilo.<sup>101</sup> Las dos principales rutas de fragmentación son la ruptura del enlace en el carbono  $\beta$  respecto del átomo de azufre, con retención de carga sobre ese átomo y la ruptura del enlace carbono-azufre con retención de carga en el fragmento cloroalquilo. En el espectro EI de la iperita, puede observarse el pico molecular,  $m/z$  158. El pico base aparece a  $m/z$  109 y un pico intenso a  $m/z$  63 (Esquema I.15). El pico molecular también se observa en su compuesto análogo, el compuesto 1,2-bis(2-cloroetil)etano **1b** conocido como sesquimostaza, mientras que para el resto de mostazas de azufre pesadas, la intensidad del pico molecular disminuye con el aumento del peso molecular. En el compuesto **1b**,

<sup>100</sup> Amirav, A.; Jing, H. *Anal. Chem.* **2000**, 67, 3305-3318.

<sup>101</sup> Wils, E.R.J.; Hulst, A.G. *Fresenius Anal. Chem.* **1985**, 331, 471-474.

la ruptura del enlace carbono-azufre con eliminación del grupo S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Cl origina el pico base a  $m/z$  123.<sup>95</sup>



**Esquema I.15:** Patrón de fragmentación EI-MS de la HD

### GC-CI-MS de las mostazas de azufre

Además de la ionización por impacto electrónico (EI), la ionización química (CI) es muy útil para determinar el ion molecular en aquellos compuestos en los que este ion no se observa y para confirmarlo cuando este ion aparece en condiciones de EI. Se ha investigado la influencia de diversos gases reactivos, como metano, isobutano y amoníaco en la ionización química de este tipo de compuestos.<sup>82,95,102,103</sup>

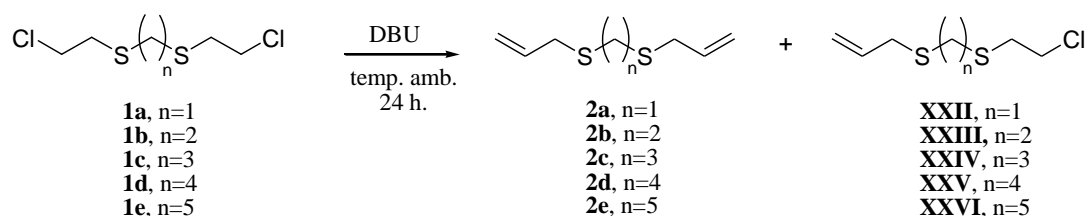
El metano, con una afinidad protónica de 135 kcal/mol es el gas de reacción más comúnmente utilizado en la ionización química de los CWAs y compuestos relacionados.<sup>96</sup> El isobutano, con una afinidad protónica de 192 kcal/mol es un gas de reacción más suave que el metano. Es más selectivo y origina menor número de fragmentaciones. El amoníaco con una afinidad protónica de 204 kcal/mol es más específico que el isobutano y el metano ya que su mayor afinidad protónica provoca una ionización menos energética. Los aductos característicos del amoníaco son el  $[\text{M}+\text{H}]^+$  y  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ . En función del compuesto ionizado pueden observarse uno o los dos aductos.<sup>96</sup>

<sup>102</sup> D'Agostino, P.A.; Provost L. *Biomed. & Environ. Mass Spectrom.* **1988**, 15, 553-564.

<sup>103</sup> D'Agostino, P.A.; Provost, L.R. *J. Chromatogr.* **1992**, 660, 267-272.

### 1.7.3 Análisis de muestras procedentes de procesos de descontaminación

Los análisis químicos de muestras procedentes de procesos de descontaminación de CWAs pueden utilizarse tanto como pruebas forenses como en procesos de verificación de la CAQ. Este tipo de muestras se encuentran entre las matrices más complejas para su tratamiento y análisis debido al carácter corrosivo del propio descontaminante y a las emulsiones que pueden originarse en función de la matriz.<sup>104</sup> Estas emulsiones dificultan los métodos de extracción estándar, como la extracción líquido-líquido. El carácter corrosivo dificulta el análisis mediante técnicas cromatográficas y los interferentes de la matriz dificultan el proceso de separación y de ionización en espectrometría de masas. Por esta razón, el número de artículos científicos publicados sobre matrices procedentes de procesos de descontaminación es muy limitado.<sup>104,105,106</sup> Sachin y colaboradores<sup>84</sup> han descrito los principales productos de degradación de las mostazas de azufre pesadas debidos a reacciones de eliminación, así como el patrón de fragmentación mediante EI-MS de estos productos (Esquema I.16).<sup>107</sup> Para obtener los productos de eliminación, las mostazas de azufre pesadas se trataron con exceso de DBU a temperatura ambiente durante 24 horas.



**Esquema I.16:** Productos debidos a reacciones de eliminación

Kanaujia y colaboradores<sup>108</sup> han descrito los principales productos de degradación formados en la hidrólisis de las mostazas de azufre pesadas así como el patrón de

<sup>104</sup> Hopkins, F.B.; Gravett, M.R.; Self, A.J.; Wang, M.; Chua, H.C.; Lee, H.S.N.; Jones, J.T.;

Timperley, C.M.; Riches, J.R. *Anal. Bioanal. Chem.* **2014**, 406, 5111-5119.

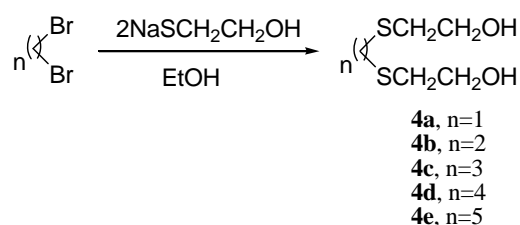
<sup>105</sup> Creasy, W.R.; Brickhouse, M.D.; Morrissey, K.M.; Stuff, J.R.; Cheicante, R.L.; Ruth, J.; Mays, J.; Williams, B.R. *J. Chromatogr. A.* **1997**, 774, 253-263.

<sup>106</sup> Creasy, W.R.; Brickhouse, M.D.; Morrissey, K.M.; Stuff, J.R.; Cheicante, R.L.; Ruth, J.; Mays, J.; Williams, B.R. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33(13), 2157-2162.

<sup>107</sup> El compuesto **2b** se encuentra en la base de datos comercial Wiley 9/NIST11.

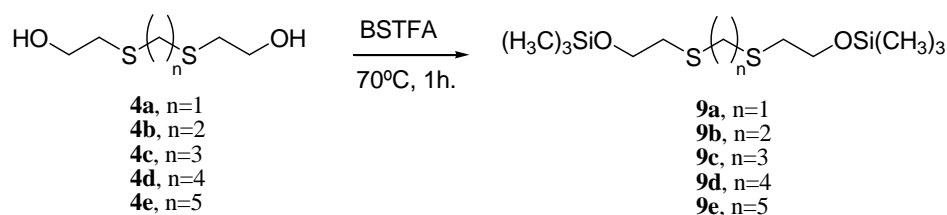
<sup>108</sup> Kanaujia, P.K.; Tak, V.; Pardassani, D.; Gupta, A.K.; Jain, R.; Dubey, D.K. *Eur. J. Mass Spectrom.* **2006**, 12 (4), 261-269.

fragmentación mediante EI-MS de los derivados sililados. Los *bis*(2-hidroxiethyltio)alcanos, **4a-e**, se obtuvieron siguiendo el método descrito por Timperley y colaboradores<sup>78</sup> a partir de la sal sódica de 2-mercaptoetanol y los dibromoalcanos correspondientes (Esquema I.17).



*Esquema I.17: Productos debidos a reacciones de hidrólisis de mostazas de azufre pesadas*

Los derivados sililados **9a-e** de los *bis*(2-hidroxiethyltio)alcanos, **4a-e**, se obtuvieron añadiendo BSTFA y calentando a 70°C durante 1 hora (Esquema I.18).<sup>108</sup>



*Esquema I.18: Reacción de sililación con BSTFA*

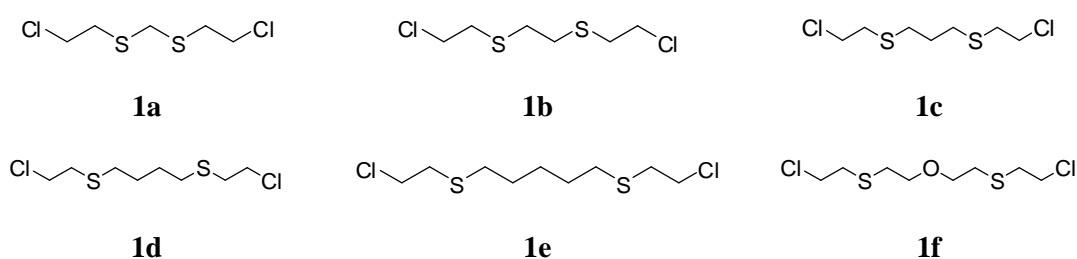
D'Agostino y colaboradores<sup>82</sup> han descrito los espectros CI-MS con amoníaco como gas de reacción para estos compuestos. Se observaron los aductos  $[\text{M}+\text{H}]^+$  y  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$  junto con los fragmentos característicos  $\{[\text{M}+\text{H}]-(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}\}^+$  y  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{NH}_3)]^+$  que confirmaron los correspondientes iones moleculares.

**CAPITULO II**  
**Resultados y Discusión**



## Capítulo II. Resultados y Discusión

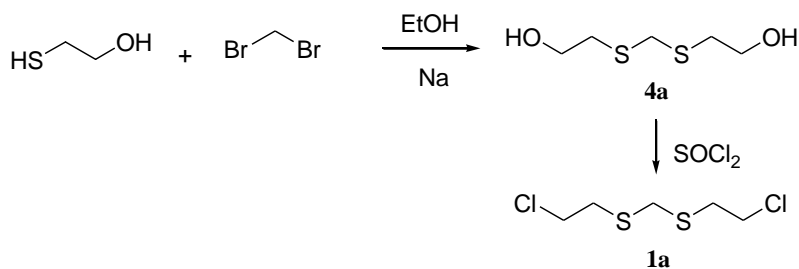
En este trabajo de investigación se ha evaluado, mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, (GC-MS) en modo impacto electrónico (EI) e ionización química (CI) la descontaminación de las mostazas de azufre pesadas, **1a**, **1b**, **1c**, **1d**, **1e** y **1f**, (Figura II.1) con los descontaminantes de base orgánica, DS2<sup>13</sup>, GD5<sup>14</sup>, GD6<sup>15</sup> y GDS2000<sup>16</sup> y de base acuosa, RM21,<sup>17</sup> RM31,<sup>18</sup> RM35,<sup>19</sup> BX24,<sup>20</sup> BX29<sup>21</sup> y BX40.<sup>22</sup>



*Figura II.1: Mostazas de azufre pesadas*

### II.1 Síntesis de las mostazas de azufre pesadas

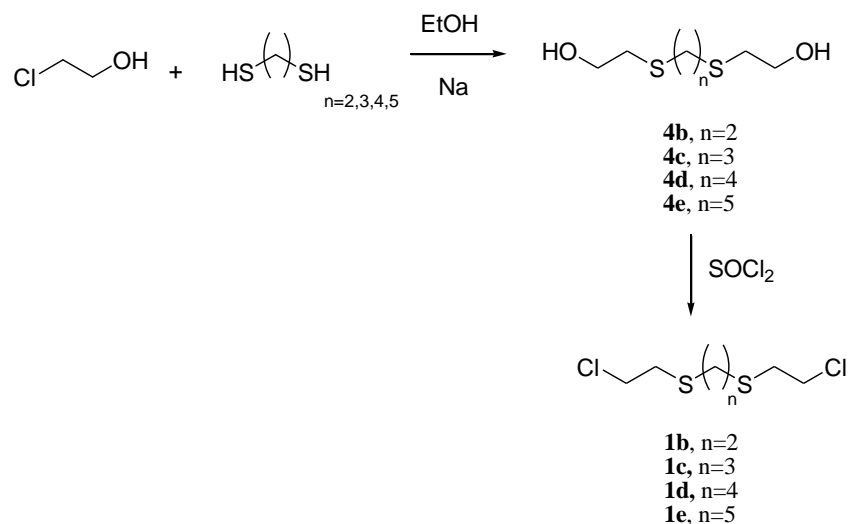
Para la síntesis de las mostazas **1a-f** se han empleado diferentes métodos dependiendo de la disponibilidad comercial de los reactivos de partida y de la naturaleza de la mostaza pesada de azufre objeto de síntesis.<sup>3,109</sup> La síntesis de la mostaza **1a**, se efectuó usando un proceso en dos pasos. Así, la reacción de 2-mercaptoetanol con dibromometano formó **4a** que tras adición de cloruro de tionilo se transformó en **1a** (Esquema II.1). La pureza de **1a** fue del 94.4% calculada a partir del espectro de <sup>1</sup>H RMN.



*Esquema II.1: Síntesis de la mostaza 1a*

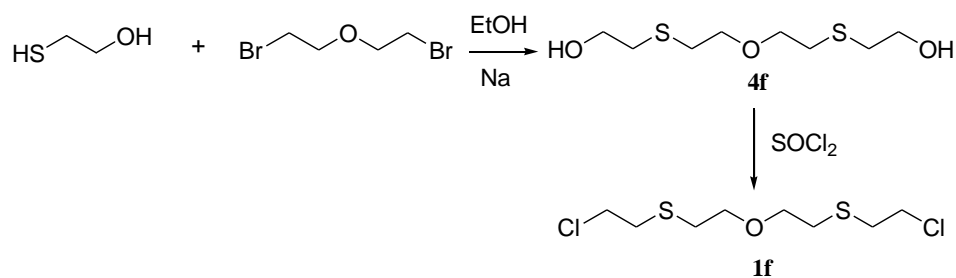
<sup>109</sup> Kaushik, M.; Rana, H. *OPPI Briefs*. **2005**, 37(3), 268-272.

La síntesis de las mostazas **1b-e** se llevó a cabo por reacción de los correspondientes alcanoditioles con NaOEt y posterior tratamiento de los mercapturos con 2-cloroetanol para formar **4b-e**. La adición de cloruro de tionilo a los dioles **4b-e** permitió obtener los compuestos **1b-e** (Esquema II.2). A partir de los espectros de  $^1\text{H}$  RMN se calcularon las purzas de **1b-e** (96.4%, 77%, 93.3% y 81.8% respectivamente).



**Esquema II.2:** Síntesis de las mostazas **1b-e**

La síntesis de **1f** se llevó a cabo por reacción de **4f** con cloruro de tionilo. El compuesto **4f** se obtuvo a su vez por tratamiento de 2-mercaptoetanol con NaOEt en EtOH, seguido de tratamiento del mercapturo con 1-bromo-2-(2-bromoetoxi)etano (Esquema II.3). A partir del espectro de  $^1\text{H}$  RMN se calculó la pureza de **1f** (95%).



**Esquema II.3:** Síntesis de la mostaza **1f**

En todos los casos los productos obtenidos no se sometieron a ulterior purificación. El utilizar productos sin purificar en este trabajo se hizo con el objetivo de aproximarse lo más posible a condiciones de síntesis de CWAs reales y a productos potencialmente sintetizados en laboratorios caseros para uso terrorista. La presencia de impurezas en los

productos de este estudio, como se verá a lo largo de este trabajo, servirá para identificar compuestos de degradación que podrían estar presentes en muestras reales. Evidentemente, estos productos no serían identificables en productos destilados y por tanto químicamente puros.

## **II.2 Preparación de muestra y análisis del proceso de descontaminación**

En este trabajo de investigación se han utilizado dos métodos de preparación de muestra en función de la naturaleza acuosa u orgánica del descontaminante evaluado.

- Descontaminantes de base orgánica: El procedimiento utilizado en el estudio de este tipo de descontaminantes consistió en añadir un volumen determinado del descontaminante sobre la mostaza de azufre pesada objeto de estudio. Trascorridos 90 minutos de aplicación, se tomó una alícuota y se diluyó con un disolvente orgánico para obtener una concentración adecuada para su análisis mediante GC-MS.
- Descontaminantes de base acuosa: La metodología empleada consistió en añadir un volumen determinado del descontaminante sobre la mostaza de azufre pesada objeto de estudio junto con acetona para favorecer la solubilidad de la mostaza en el descontaminante. Se generaron tres tipos de alícuotas trascurridos 90 minutos, 24 horas y 7 días de aplicación, las cuales se han analizado mediante GC-MS. Una alícuota se obtuvo al redisolver el residuo obtenido al evaporar a sequedad un volumen determinado de la mezcla de reacción. El proceso de redisolución consistió en añadir ACN y BSTFA sobre el residuo y calentar la mezcla. En esta alícuota se estudiaron los productos de degradación de naturaleza polar. Para obtener las otras dos alícuotas, un volumen determinado de la mezcla de reacción se enrasó con agua milli-Q y se extrajo con DCM. La fase orgánica de la extracción se dividió en dos alícuotas. Una alícuota se generó derivatizando con BSTFA un volumen determinado de la fase orgánica y la otra alícuota a partir del resto de la fase orgánica. Esta última alícuota se usó para seguir la evolución de la mostaza de azufre original, de naturaleza apolar, en función del tiempo de aplicación del descontaminante, mientras que la alícuota

derivatizada con BSTFA se empleó para seguir la evolución de los productos de degradación de polaridad intermedia.

### **II.3 Eficacia de la descontaminación**

Se ha evaluado la eficacia de los descontaminantes estudiados, entendida ésta como la capacidad del descontaminante para degradar la mostaza original en función del tiempo de aplicación, que ha sido de 90 minutos, 24 horas y 7 días respectivamente. Se ha elegido un tiempo de 90 minutos para poder comparar los dos tipos de descontaminantes para el mismo tiempo de reacción, de base orgánica y de base acuosa, ya que es el tiempo mínimo necesario para disolver las mostazas de azufre pesadas en el descontaminante acuoso. Así mismo se ha elegido un tiempo de 24 horas porque es el tiempo necesario para hidrolizar las mostazas de azufre con calefacción<sup>82</sup> y 7 días como tiempo máximo para estudiar la evolución de los productos de degradación originados.

Por otro lado, se ha establecido un criterio general de aceptación para los descontaminantes evaluados por el que se considera a un descontaminante “apto” cuando el tiempo necesario para la degradación completa de la mostaza de azufre pesada haya sido de 90 minutos o 24 horas, mientras que se ha considerado “no apto” cuando el tiempo necesario para la degradación completa haya sido de 7 días, ya que desde un punto de vista logístico y operativo, es requisito imprescindible eliminar los contaminantes de la zona afectada en el menor tiempo posible.

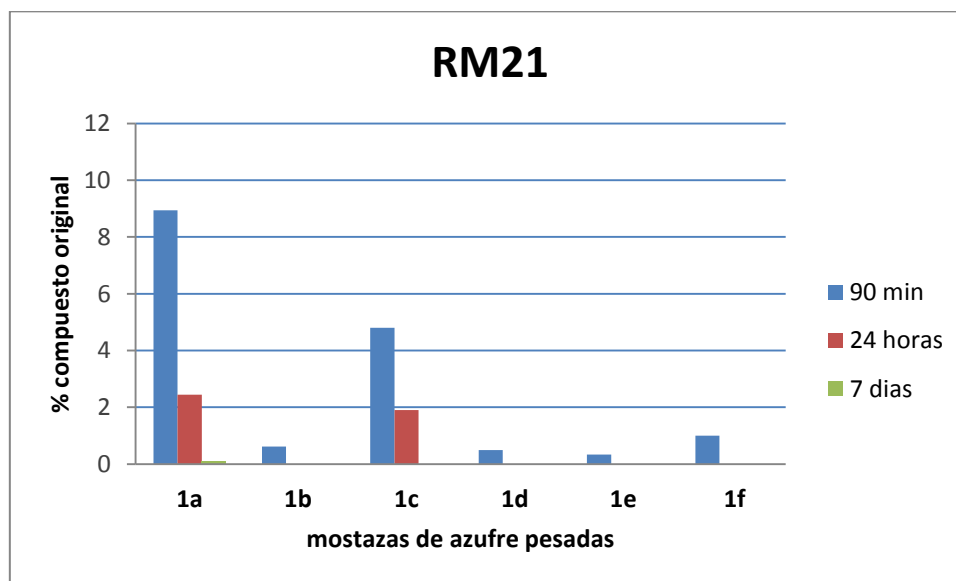
La evolución de la degradación de los distintos compuestos se ha seguido mediante GC-MS en modo impacto electrónico.

#### ***II.3.1 Descontaminantes de base orgánica***

Las mostazas **1a-f** en presencia de los descontaminantes DS2,<sup>13</sup> GD5,<sup>14</sup> GD6,<sup>15</sup> y GDS2000<sup>16</sup> se degradan completamente a los 90 minutos de reacción, por lo que la eficacia de los distintos descontaminantes es del 100%. Teniendo en cuenta el criterio de aceptación establecido en este trabajo de investigación, todos los descontaminantes de base orgánica evaluados son aptos para la descontaminación de las mostazas de azufre pesadas estudiadas.

### II.3.2 Descontaminantes de base acuosa

Se ha comprobado que la degradación de las mostazas **1a-f** en presencia de los descontaminantes, RM21,<sup>17</sup> RM31,<sup>18</sup> RM35,<sup>19</sup> BX24,<sup>20</sup> BX29<sup>21</sup> y BX40<sup>22</sup> depende de la mostaza de azufre evaluada y del descontaminante empleado aunque en ningún caso la degradación es completa antes de las 24 horas de aplicación, llegando incluso a no completarse después de 7 días para algunos de los descontaminantes evaluados. Un factor a tener en cuenta es la insolubilidad de las mostazas de azufre en el medio acuoso descontaminante, por lo que ha sido necesario añadir un disolvente orgánico (acetona como codisolvente) para favorecer su disolución, en la proporción 1 mL de acetona por cada 3 mL de descontaminante. Además, las mostazas **1a** y **1b** son sólidas, por lo que su disolución es más compleja que para el resto de las mostazas de azufre evaluadas. A continuación se describe gráficamente la eficacia de cada descontaminante acuoso evaluado como el porcentaje de compuesto original en función del tiempo.



*Figura II.2: Eficacia del descontaminante RM21 sobre los compuestos 1a-f*

Los datos en la Figura II.2 muestran como el descontaminante RM21 deja un 9% de mostaza **1a** inalterada después de 90 minutos de reacción, un 2.5% a las 24 horas de reacción y un 0.1% después de 7 días de reacción.

La acción del descontaminante RM21 deja un 0.6% de mostaza **1b** inalterada después de 90 minutos de reacción, con degradación total después de 24 horas de reacción.

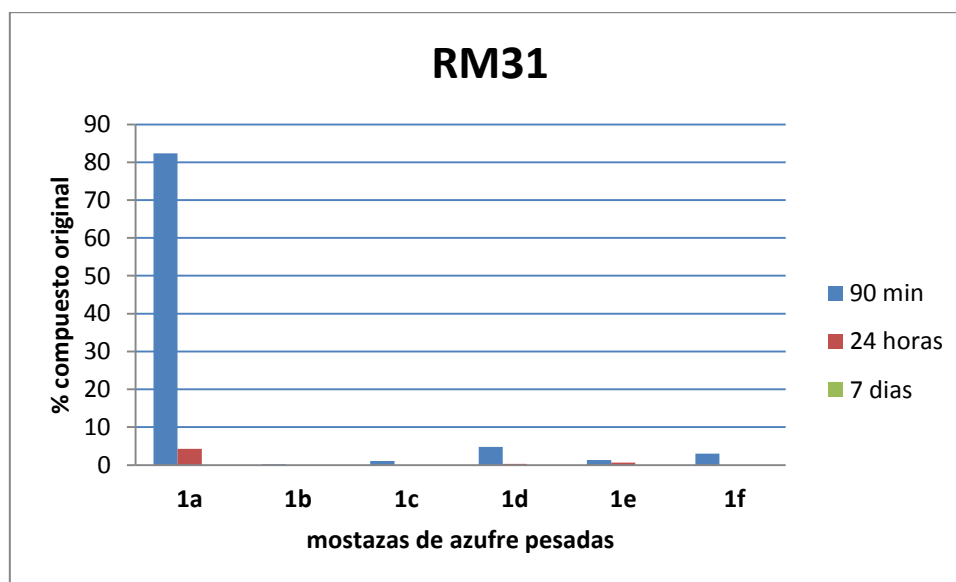
El descontaminante RM21 deja un 5% de mostaza **1c** inalterada después de 90 minutos de reacción, un 2% a las 24 horas de reacción y la degradación total se alcanza después de 7 días de reacción.

La acción del descontaminante RM21 deja un 0.5% inalterada la mostaza **1d** después de 90 minutos de reacción, con degradación total después de 24 horas de reacción.

La acción del descontaminante RM21 deja un 0.3% inalterada la mostaza **1e** después de 90 minutos de reacción, degradándola totalmente después de 24 horas de reacción.

La acción del descontaminante RM21 deja un 1% inalterada la mostaza **1f** después de 90 minutos de reacción, con degradación total después de 24 horas de reacción.

A la vista de los resultados presentados en la Figura II.2, el descontaminante RM21 no es capaz de degradar a la mostaza **1a** tras 7 días de reacción, si bien la cantidad remanente del agresivo químico es mínima. En cambio degrada completamente las mostazas **1b**, **1d**, **1e** y **1f** a las 24 horas de reacción y la mostaza **1c** a los 7 días de reacción. Puede concluirse, en este punto, que RM21 no es eficiente como agente descontaminante para las mostazas de azufre pesadas **1a** y **1c**.



*Figura II.3: Eficacia del descontaminante RM31 sobre los compuestos 1a-f*

Los datos recogidos en la Figura II.3 muestran como el descontaminante RM31 deja un 82% de mostaza **1a** inalterada después de 90 minutos de reacción, un 4% a las 24 horas y la degradación total se alcanza después de 7 días de reacción.

Para la mostaza **1b** el descontaminante RM31 deja un 0.2% de producto inalterado después de 90 minutos de reacción y degrada totalmente el agresivo después de 24 horas de reacción.

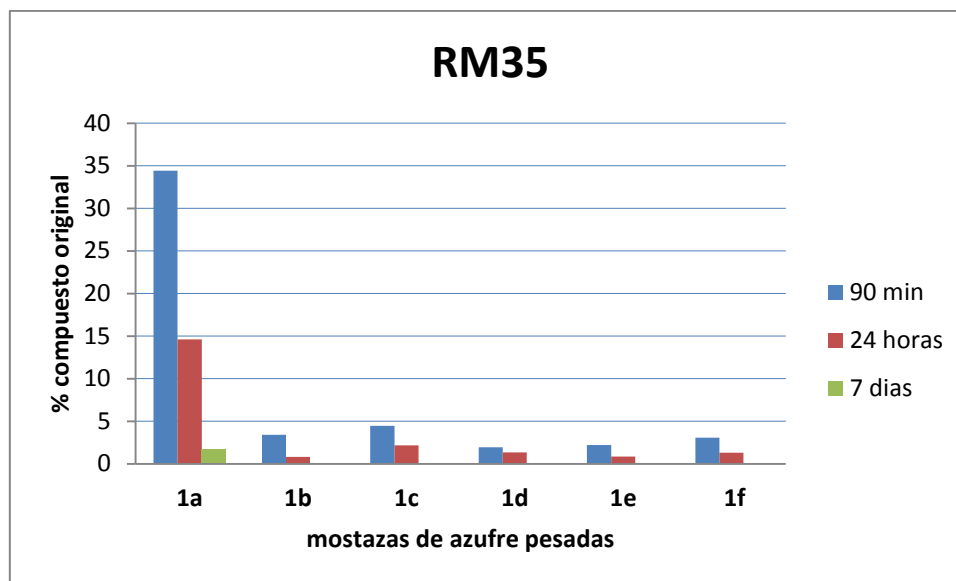
Para la mostaza **1c** el descontaminante RM31 deja un 1% de producto inalterado después de 90 minutos de reacción y la degradación total se alcanza después de 24 horas de reacción.

Para la mostaza **1d** el descontaminante RM31 deja un 5% de producto inalterado después de 90 minutos de reacción, un 0.3% a las 24 horas y degrada totalmente el agresivo después de 7 días de reacción.

Para la mostaza **1e** el descontaminante RM31 deja un 1% de producto inalterado después de 90 minutos de reacción, un 0.6% a las 24 horas y la degradación total se alcanza después de 7 días de reacción.

Para la mostaza **1f** el descontaminante RM31 deja un 3% de producto inalterado después de 90 minutos de reacción y la degradación total se alcanza después de 24 horas de reacción.

A la vista de los resultados de la Figura II.3, el descontaminante RM31 es capaz de degradar completamente las mostazas **1b**, **1c** y **1f** en 24 horas, necesitando en cambio 7 días para degradar completamente las mostazas **1a**, **1d** y **1e**. Puede concluirse, por tanto, que RM31 no es eficiente como agente descontaminante para las mostazas de azufre pesadas **1a**, **1d** y **1e**.



**Figura II.4:** Eficacia del descontaminante RM35 sobre los compuestos **1a-f**

Los datos recogidos en la Figura II.4 muestran como la acción del descontaminante RM35 deja un 34% de mostaza **1a** inalterada después de 90 minutos de reacción, un 14.6% a las 24 horas y un 1.6% después de 7 días de reacción.

La acción del descontaminante RM35 deja un 3.4% de mostaza **1b** inalterada después de 90 minutos de reacción, un 0.8% a las 24 horas y degrada totalmente este agresivo después de 7 días de reacción.

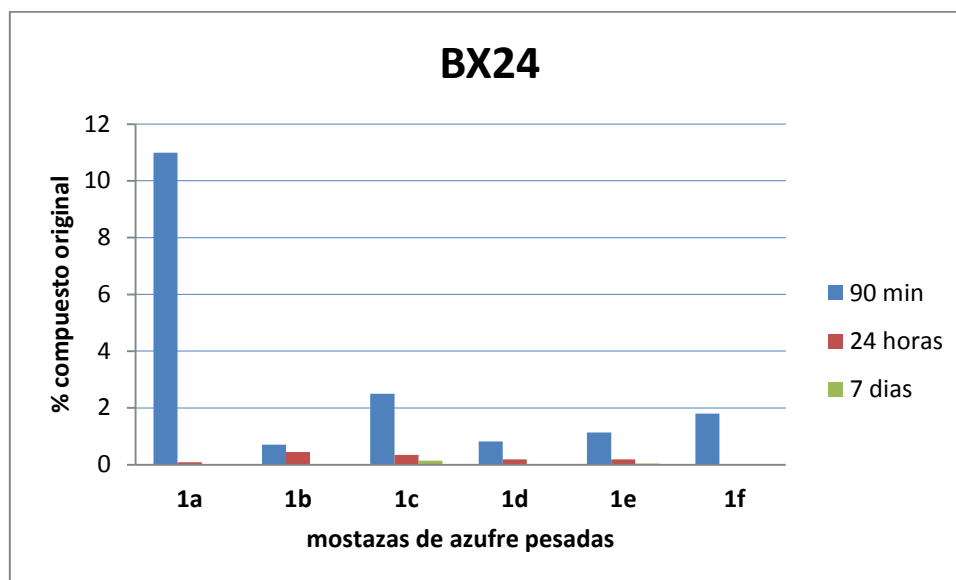
La acción del descontaminante RM35 deja un 4.4% de mostaza **1c** inalterada después de 90 minutos de reacción, un 2.2% a las 24 horas y la degradación total se alcanza después de 7 días de reacción.

La acción del descontaminante RM35 deja un 1.9% de mostaza **1d** inalterada después de 90 minutos de reacción, un 1.4% a las 24 horas y la degrada totalmente después de 7 días de reacción.

La acción del descontaminante RM35 deja un 2.2% de mostaza **1e** inalterada después de 90 minutos de reacción, un 0.8% a las 24 horas y la degradación total se alcanza después de 7 días de reacción.

La acción del descontaminante RM35 deja un 3% de mostaza **1f** inalterada después de 90 minutos de reacción, un 1.3% a las 24 horas y la degrada totalmente después de 7 días de reacción.

Los resultados presentados en la Figura II.4, muestran como el descontaminante RM35 no es capaz de degradar la mostaza **1a** después de 7 días. El resto de mostazas estudiadas **1b-f** se degradan después de 7 días de reacción. Puede concluirse, por tanto, que RM35 no es eficiente para la degradación de mostazas de azufre pesadas.



**Figura II.5:** Eficacia del descontaminante BX24 sobre los compuestos **1a-f**

Los datos recogidos en la Figura II.5 muestran como la acción del descontaminante BX24 deja un 11% de mostaza **1a** inalterada después de 90 minutos de reacción, un 0.1% a las 24 horas y la degrada totalmente después de 7 días de reacción.

La acción del descontaminante BX24 deja un 0.7% de mostaza **1b** inalterada después de 90 minutos de reacción, un 0.4% a las 24 horas con degradación total después de 7 días de reacción.

La acción del descontaminante BX24 deja un 2.5% de mostaza **1c** inalterada después de 90 minutos de reacción, un 0.3% a las 24 horas, pudiendo detectarse un 0.1% a los 7 días de reacción.

La acción del descontaminante BX24 deja un 0.8% de mostaza **1d** inalterada después de 90 minutos de reacción, un 0.2% a las 24 horas y la degradación total se alcanza después de 7 días de reacción.

La acción del descontaminante BX24 deja un 1% de mostaza **1e** inalterada después de 90 minutos de reacción, un 0.2% a las 24 horas, pudiendo detectarse un 0.03% a los 7 días de reacción.

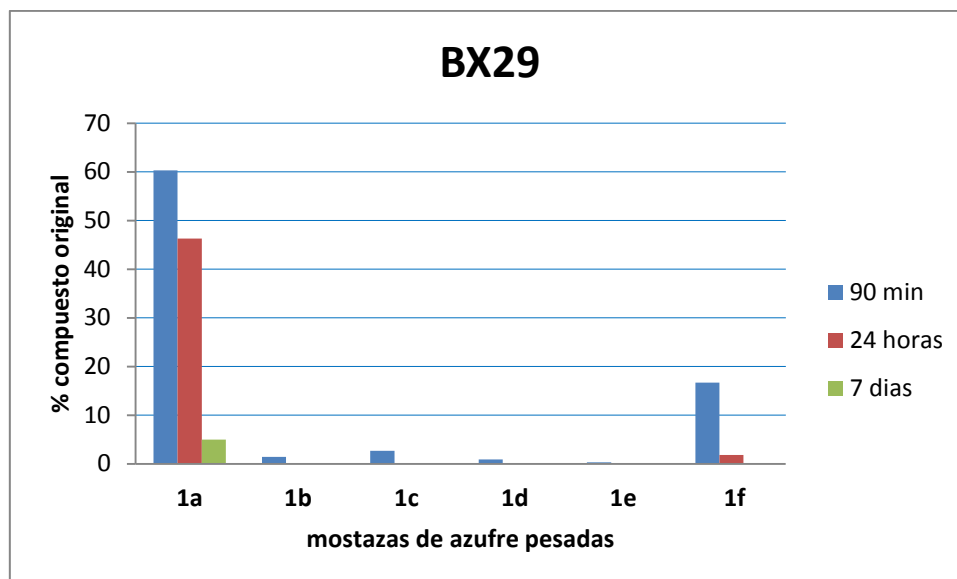
La acción del descontaminante BX24 deja un 1.8% de mostaza **1f** inalterada después de 90 minutos de reacción y la degradación total se alcanza después 24 horas de reacción.

Según los resultados recogidos en la Figura II.5, el descontaminante BX24 no es capaz de degradar a las mostazas **1c** y **1e** tras 7 días de reacción, si bien la cantidad remanente del agresivo químico es mínima. En cambio, degrada completamente a la mostaza **1f** a las 24 horas de reacción y a las mostazas **1a**, **1b** y **1d** a los 7 días de tratamiento. Puede concluirse, por tanto, que BX24 no es eficiente para la degradación de las mostazas de azufre pesadas **1a-e**.

Como comentario adicional, cabe señalar que el descontaminante BX24 se expende en estado sólido por lo que es necesario preparar una disolución acuosa antes del proceso de descontaminación. Si se prepara en la proporción indicada en la bibliografía,<sup>110</sup> la emulsión originada no presenta precipitado, lo que permite aplicar los métodos de tratamiento de muestra descritos en este trabajo y confirmar así la evolución de las mostazas de azufre pesadas. En cambio, si el descontaminante se prepara siguiendo las instrucciones recomendadas por el fabricante, se origina una emulsión con precipitado, impidiendo realizar el tratamiento de muestra utilizado en este trabajo. Kutti y colaboradores<sup>110</sup> recomiendan preparar el descontaminante BX24 en la proporción 12% en peso (para este estudio se disuelven 2 g de BX24 en 80 mL de agua). La casa comercial que suministra el descontaminante recomienda disolver 2 gramos de BX24 por cada 10 mL de agua.

---

<sup>110</sup> Kutti, R.; Laszlo, F. *AARMS Technology*. **2009**, 8(1), 127-132. Possible use of mobile water fog generators for decontamination tasks. [www.zmne.hu/aarms/docs/Volume8/Issue1/pdf/12kuti.pdf](http://www.zmne.hu/aarms/docs/Volume8/Issue1/pdf/12kuti.pdf) (6/7/2016)



**Figura II.6:** Eficacia del descontaminante BX29 sobre los compuestos **1a-f**

Los datos recogidos en la Figura II.6 muestran como la acción del descontaminante BX29 deja un 60% de mostaza **1a** inalterada después de 90 minutos de reacción, un 46% a las 24 horas y un 5% a los 7 días de reacción.

La acción del descontaminante BX29 deja un 1.4% de mostaza **1b** inalterada después de 90 minutos de reacción con degradación total después de 24 horas de reacción.

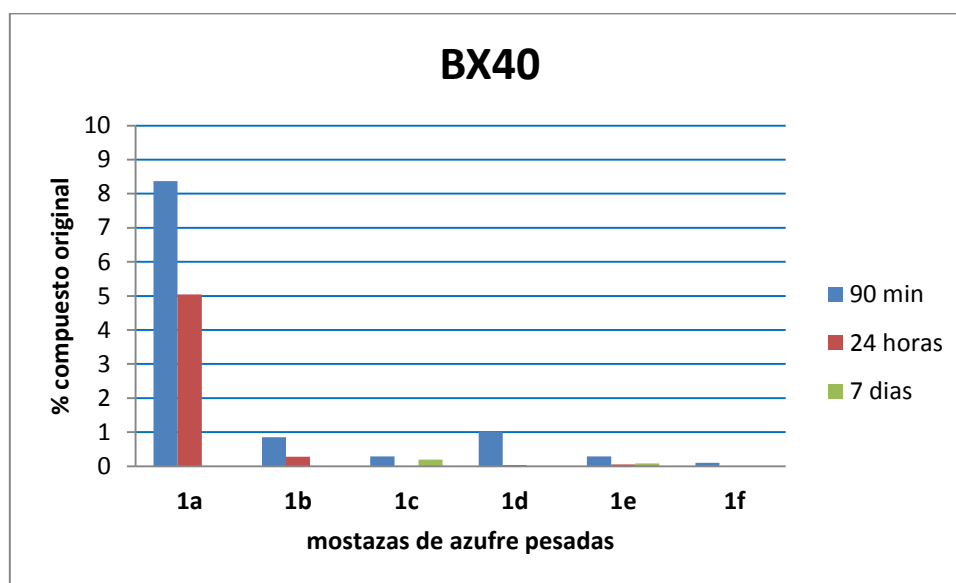
La acción del descontaminante BX29 deja un 2.6% de mostaza **1c** inalterada después de 90 minutos de reacción y la degrada totalmente después de 24 horas de reacción.

La acción del descontaminante BX29 deja un 0.9% de mostaza **1d** inalterada después de 90 minutos de reacción, un 0.08% a las 24 horas y la degradación total se alcanza después de 7 días de reacción.

La acción del descontaminante BX29 deja un 0.3% de mostaza **1e** inalterada después de 90 minutos de reacción y permanece en un 0.1% a las 24 horas y a los 7 días de reacción.

La acción del descontaminante BX29 deja un 16.7% de mostaza **1f** inalterada después de 90 minutos de reacción, un 1.8% a las 24 horas y la degrada totalmente después de 7 días de reacción.

Los resultados presentados en la Figura II.6, indican que el descontaminante BX29 no es capaz de degradar las mostazas **1a** y **1e** después de 7 días de reacción, aunque la cantidad remanente de la mostaza **1e** es mínima. Por el contrario, degrada completamente a las mostazas **1b** y **1c** a las 24 horas de reacción, necesitando en cambio 7 días para degradar completamente a las mostazas **1d** y **1f**. Puede concluirse, por tanto, que BX29 no es eficiente como agente descontaminante para las mostazas de azufre pesadas **1a**, **1d**, **1e** y **1f**.



(\*) No se realizaron medidas a las 24 horas en el ensayo con la mostaza **1c**

**Figura II.7:** Eficacia del descontaminante BX40 sobre los compuestos **1a-f**

De los datos recogidos en la Figura II.7 se deduce que la acción del descontaminante BX40 deja un 8.4% de mostaza **1a** inalterada después de 90 minutos de reacción, un 5% a las 24 horas y la degrada totalmente después de 7 días de reacción.

La acción del descontaminante BX40 deja un 0.8% de mostaza **1b** inalterada después de 90 minutos de reacción, un 0.3% a las 24 horas con degradación total después de 7 días de reacción.

La acción del descontaminante BX40 deja un 0.3% de mostaza **1c** inalterada después de 90 minutos de reacción y un 0.2% a los 7 días de reacción.

La acción del descontaminante BX40 deja un 1% de mostaza **1d** inalterada después de 90 minutos de reacción, un 0.03% a las 24 horas y la degradación total se alcanza después de 7 días de reacción.

La acción del descontaminante BX40 deja un 0.3% de mostaza **1e** inalterada después de 90 minutos de reacción manteniéndose en un 0.1% a las 24 horas y a los 7 días de reacción.

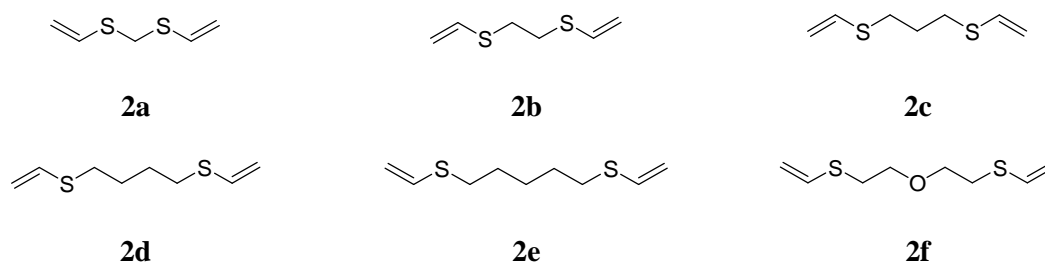
La acción del descontaminante BX40 deja un 0.1% de mostaza **1f** inalterada después de 90 minutos de reacción, con degradación total después de 24 horas de reacción.

A la vista de los resultados de la Figura II.7, el descontaminante BX40 no es capaz de degradar a las mostazas **1c** y **1e** aún después de 7 días de aplicación, aunque la cantidad remanente es mínima. Por el contrario, degrada completamente a la mostaza **1f** a las 24 horas de reacción y a las mostazas **1a**, **1b** y **1d** a los 7 días de reacción. Puede concluirse, por tanto, que BX40 no es eficiente para la degradación de las mostazas de azufre pesadas **1a-e**.

## II.4 Identificación de los productos formados en los procesos de descontaminación

### II.4.1 Descontaminantes orgánicos

Los productos de degradación identificados en todos los casos son los derivados de una doble reacción de eliminación, que, como se ha indicado en el caso de la iperita, proceden de la acción de la base del descontaminante sobre el agresivo químico. En la Figura II.8 se indican los distintos productos identificados.

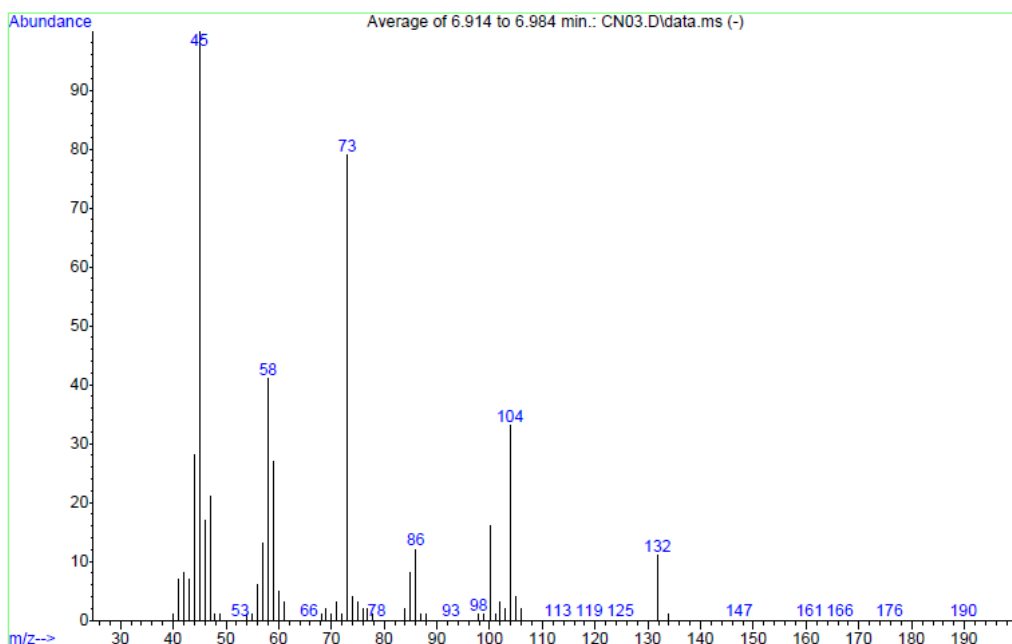


**Figura II.8:** Productos formados por una doble reacción de eliminación

En todos los casos, los productos de degradación, **2a-f**, se identificaron mediante GC-EI-MS y GC-CI-MS. Estos productos, con excepción del compuesto **2b**, no se encuentran en las bases de datos comerciales.<sup>107</sup> La caracterización estructural de los compuestos de degradación se ha llevado a cabo comparando los espectros de masas de impacto electrónico (EI) de los compuestos **2a-e** con los espectros obtenidos por Sachin y colaboradores,<sup>84</sup> observándose solamente ligeras variaciones en la intensidad de los fragmentos. Se ha propuesto un patrón de fragmentación para el compuesto **2f** en base a la fragmentación descrita en la bibliografía para los compuestos **2a-e**. Además, estos productos de degradación se han estudiado mediante GC-CI-MS con amoníaco como gas de reacción para confirmar su masa molecular. Se puede destacar que en el espectro MS-CI se observa, además de los aductos característicos,  $[M+NH_4]^+$  y/o  $[M+H]^+$ , un ion  $m/z$  105 que se puede atribuir a la fragmentación  $\{[M+H]^+-olefina\}$ . El peso de la olefina depende de la estructura de la mostaza de azufre pesada estudiada. A continuación, se representan los espectros EI-MS de los distintos productos de degradación recogidos en la Figura II.8.

#### *Bis(viniltio)metano, 2a*

MS(EI,70eV)  $m/z$  (%B): 132(M<sup>+</sup>,11), 105(4), 104(33), 100(16), 86(12), 85(6), 73(79), 59(26), 58(41), 57(12), 45(100)

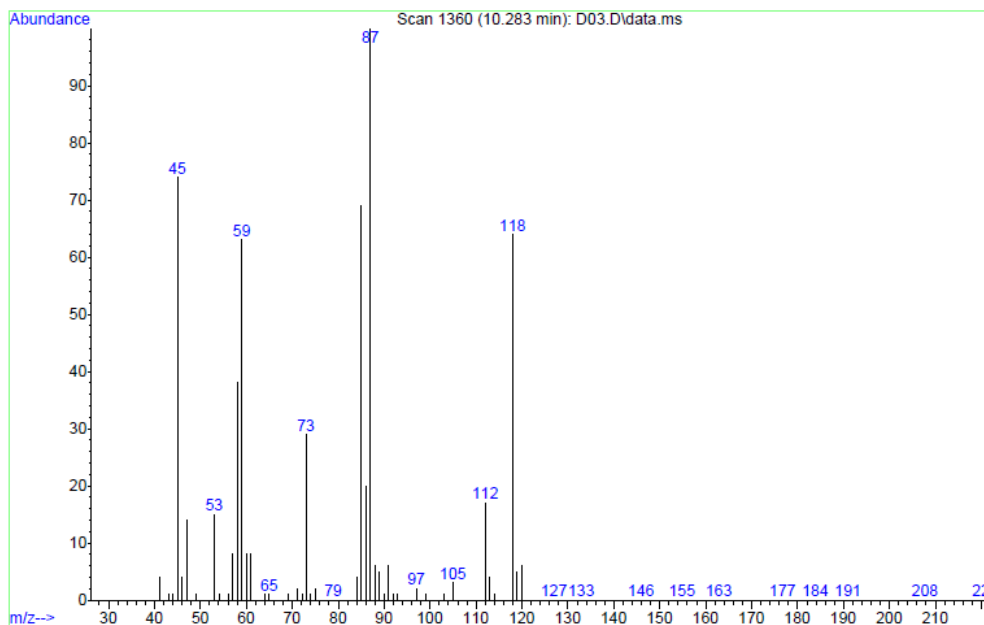


**Figura II.9:** Espectro de masas EI del compuesto **2a**

MS(CI,NH<sub>3</sub>)  $m/z$  (%B): 150[M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>(10), 133[M+H]<sup>+</sup>(80), 105(100)

*1,2-Bis(viniltio)etano, 2b*

MS(EI,70eV)  $m/z$  (%B): 146 (M<sup>•+</sup>, no se observa), 119(4), 118(64), 113(4), 112(17), 87(100), 86(18), 85(69), 73(29), 59(63), 58(36), 57(6), 53(16), 45(74)

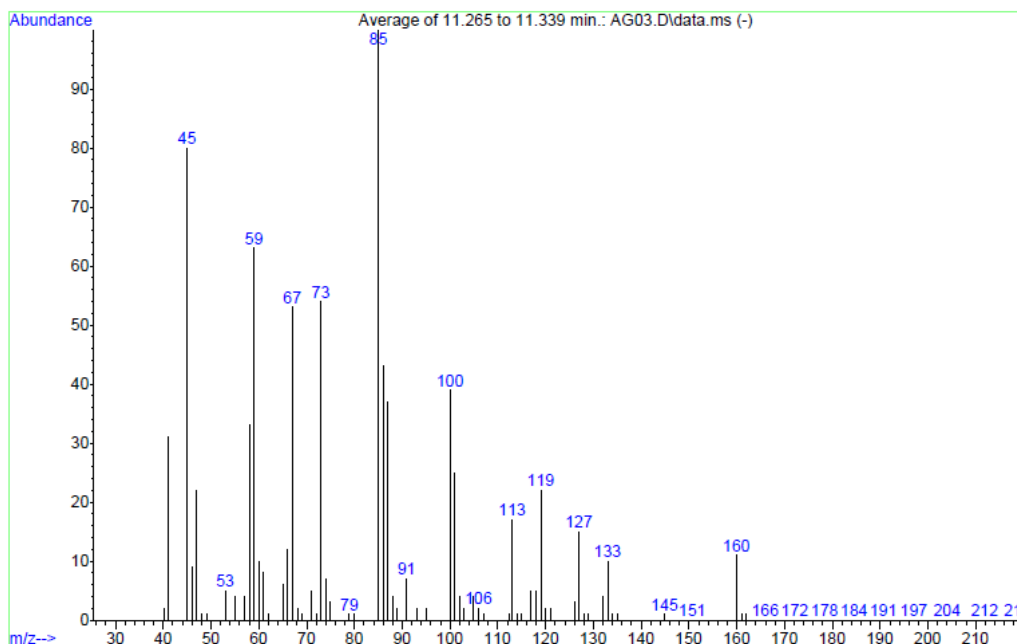


**Figura II.10:** Espectro de masas EI del compuesto **2b**

MS(CI,NH<sub>3</sub>)  $m/z$  (%B): 147[M+H]<sup>+</sup>(100), 105(10)

*1,3-Bis(viniltio)propano, 2c*

MS(EI,70eV)  $m/z$  (%B): 160(M<sup>•+</sup>,11), 133(10), 127(15), 119(22), 113(17), 101(24), 100(39), 87(36), 86(42), 85(100), 73(54), 67(53), 59(63), 58(32), 57(4), 45(80), 41(32)

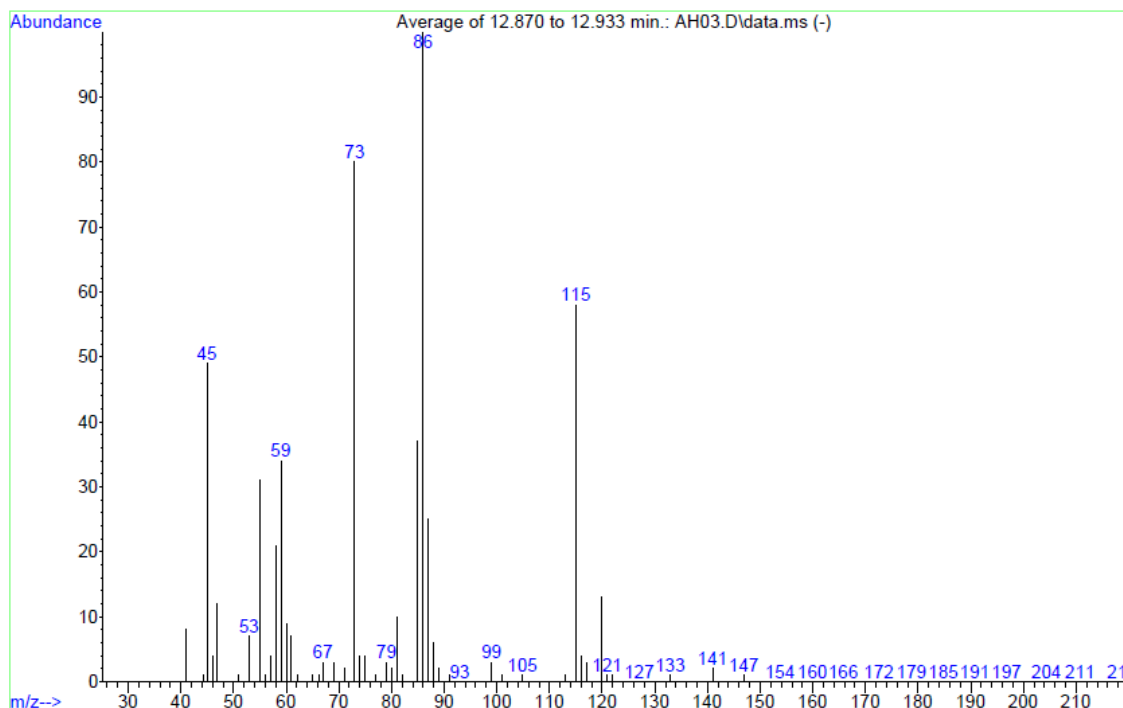


**Figura II.11:** Espectro de masas EI del compuesto **2c**

MS(CI,NH<sub>3</sub>) *m/z* (%B): 161[M+H]<sup>+</sup>(100)

*1,4-Bis(viniltio)butano, 2d*

MS(EI,70eV) *m/z* (%B): 174(M<sup>+</sup>, no se observa), 141(4), 120(13), 115(58), 87(24), 86(100), 81(10), 73(80), 59(34), 58(22), 57(4), 55(30), 45(49)

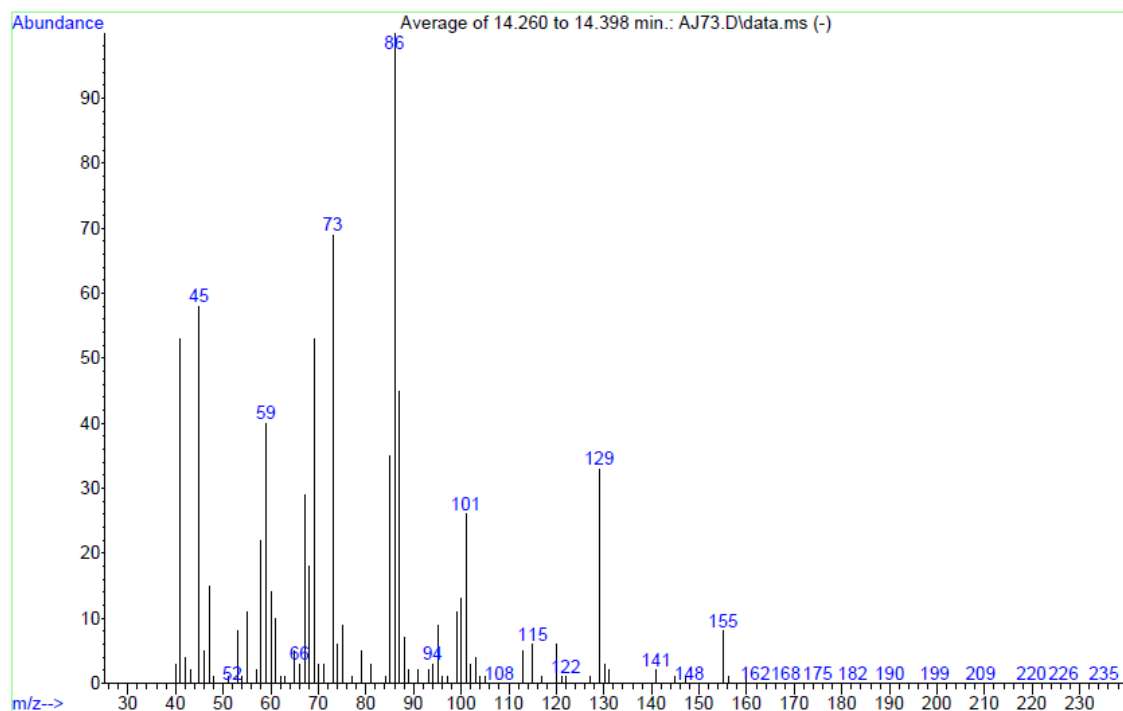


**Figura II.12:** Espectro de masas EI del compuesto **2d**

MS(CI,NH<sub>3</sub>) *m/z* (%B): 175[M+H]<sup>+</sup>(100)

*1,5-Bis(viniltio)pentano, 2e*

MS(EI,70eV) *m/z* (%B): 188(M<sup>++</sup>, no se observa), 155(8), 129(33), 115(6), 101(26), 95(10), 87(44), 86(100), 85(34), 73(69), 69(53), 59(40), 58(22), 57(2), 45(58)

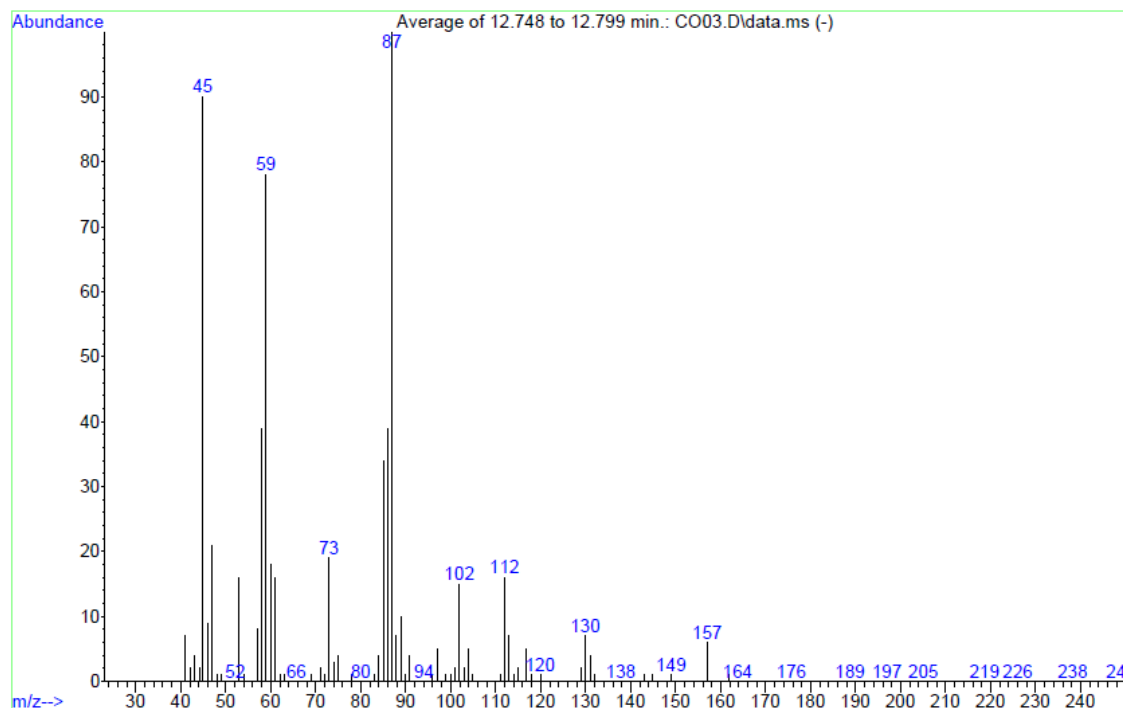


**Figura II.13:** Espectro de masas EI del compuesto **2e**

MS(CI,NH<sub>3</sub>) *m/z* (%B): 189[M+H]<sup>+</sup>(100)

*Bis[2-(viniltio)etil]éter, 2f*

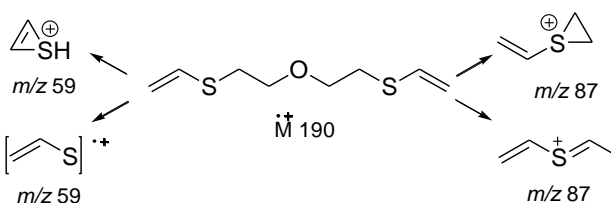
MS(EI,70eV) *m/z* (%B): 190(M<sup>++</sup>, no se observa), 130(7), 112(16), 102(15), 87(100), 86(38), 85(32), 73(19), 59(78), 58(34), 57(6), 45(90)



**Figura II.14:** Espectro de masas EI del compuesto **2f**

MS(CI,NH<sub>3</sub>)  $m/z$  (%B): 208[M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>(15), 191[M+H]<sup>+</sup>(100)

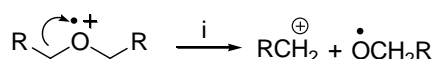
Las fragmentaciones observadas para este tipo de compuestos en condiciones de impacto electrónico (EI) son fragmentaciones en posición  $\alpha$  respecto del heteroátomo (es decir respecto del electrón desapareado del correspondiente catión radical), las cuales originan iones cíclicos. Cálculos teóricos DFT<sup>111</sup> demuestran que los iones sulfonio son aproximadamente 2 kcal mol<sup>-1</sup> menos estables que sus correspondientes iones cíclicos tiironio. (Esquema II.4)



**Esquema II.4:** Iones sulfonio cíclicos y lineales

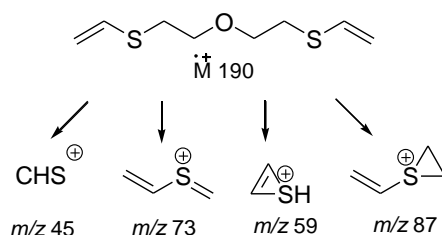
<sup>111</sup> M06 usando “ultrafine grid” según implementación en Gaussian 09. En ambos casos las geometrías de los cationes se optimizaron usando una base 2 $\zeta$  en el vacío. Los detalles se recogen en la parte experimental

Además de estas fragmentaciones, se detectan abundantes iones formados por reacciones de fragmentación iniciadas por la carga. Dichas reacciones, no frecuentes en otras sustancias, precisan de la transferencia de un par electrónico a la carga y ruptura del enlace contiguo a la carga. Por ello, se produce un movimiento electrónico de la carga pero no del electrón desapareado. Estas reacciones nombradas por McLafferty<sup>112</sup> como “inductive cleavage i reactions” se producen tanto en cationes radicales como en cationes y suelen estar favorecidas por la presencia de un átomo de oxígeno tipo éter. (Esquema II.5)



**Esquema II.5:** Reacciones de fragmentación iniciadas por la carga

En el caso del compuesto **2f** el patrón de fragmentación EI-MS propuesto sería, (Esquema II.6)



**Esquema II.6:** Patrón de fragmentación EI-MS de **2f**

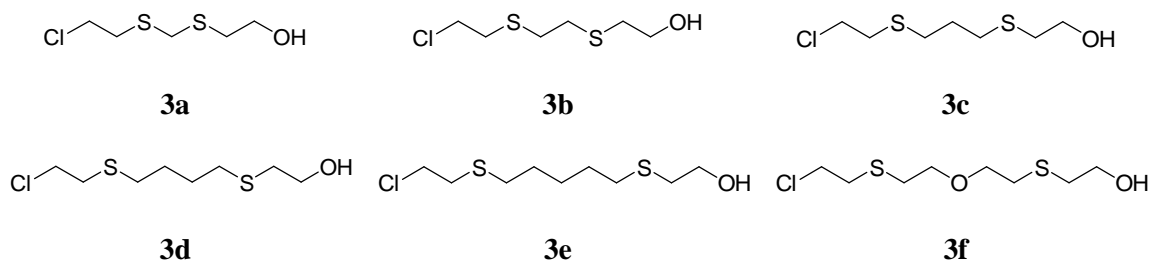
El patrón de fragmentación propuesto en el Esquema II.6 para el compuesto **2f** es análogo al de sus homólogos **2a-e**.<sup>84</sup> Se observa el ion característico a  $m/z$  59, debido a un fragmento cíclico de tres eslabones, además de los iones  $m/z$  73 y  $m/z$  87, el cual es el pico base del espectro.

#### II.4.2 Descontaminantes acuosos

La descontaminación de mostazas de azufre pesadas con descontaminantes acuosos sigue tres procesos diferentes: hidrólisis parcial, hidrólisis total y condensación. Los

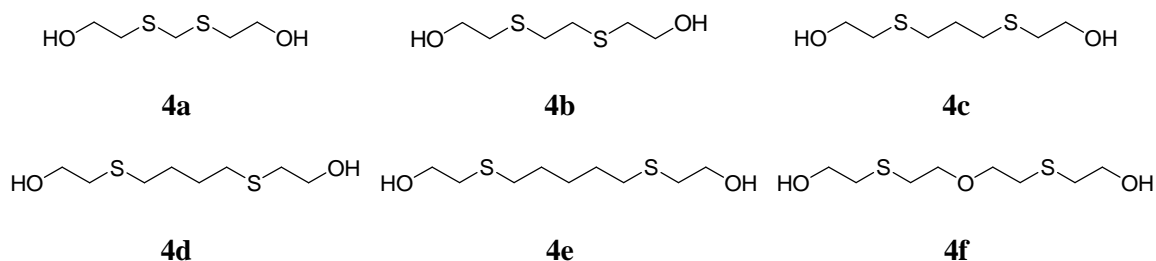
<sup>112</sup> Interpretation of Mass Spectra. McLafferty, F. W.; Turecek, F. 4<sup>th</sup> ed. University Science Books, Mill Valley, USA, 1993.

productos de degradación identificados debidos a una reacción de hidrólisis parcial, **3a-f** se indican en la Figura II.15.



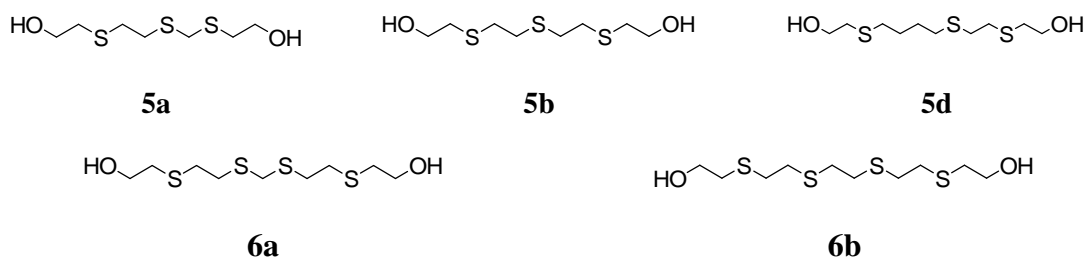
**Figura II.15:** Productos debidos a una hidrólisis parcial, **3a-f**

Los productos de degradación identificados debidos a una reacción de hidrólisis total, **4a-f** se indican en la Figura II.16.



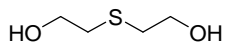
**Figura II.16:** Productos debidos a una hidrólisis total, **4a-f**

Los productos de degradación identificados debidos a reacciones de condensación, **5a**, **5b**, **5d**, **6a** y **6b** se representan en la Figura II.17.



**Figura II.17:** Productos debidos a reacciones de condensación, **5a**, **5b**, **5d**, **6a** y **6b**

Así mismo se ha identificado el tiodiglicol **7** (Figura II.18)

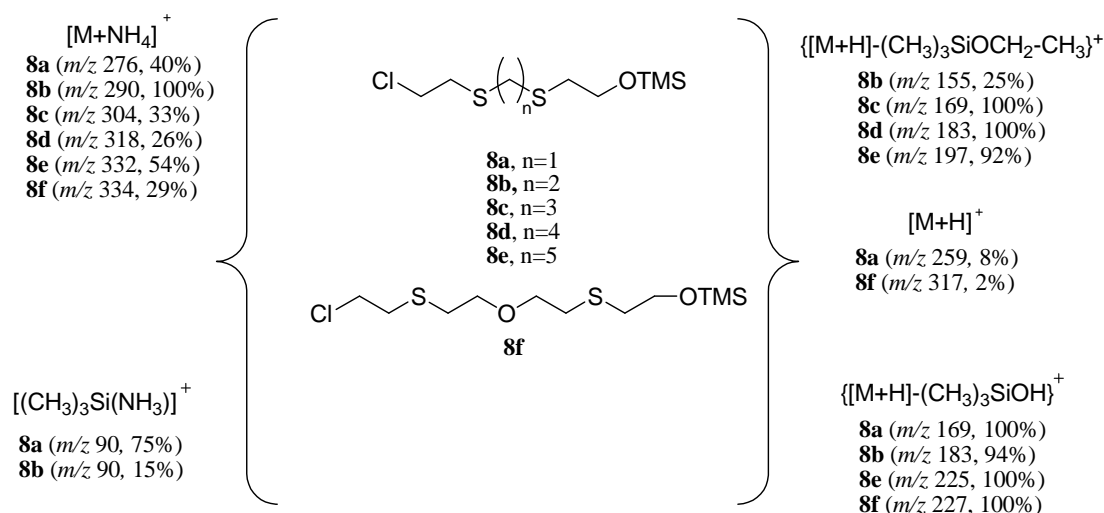


7

**Figura II.18:** Estructura química del tiodiglicol

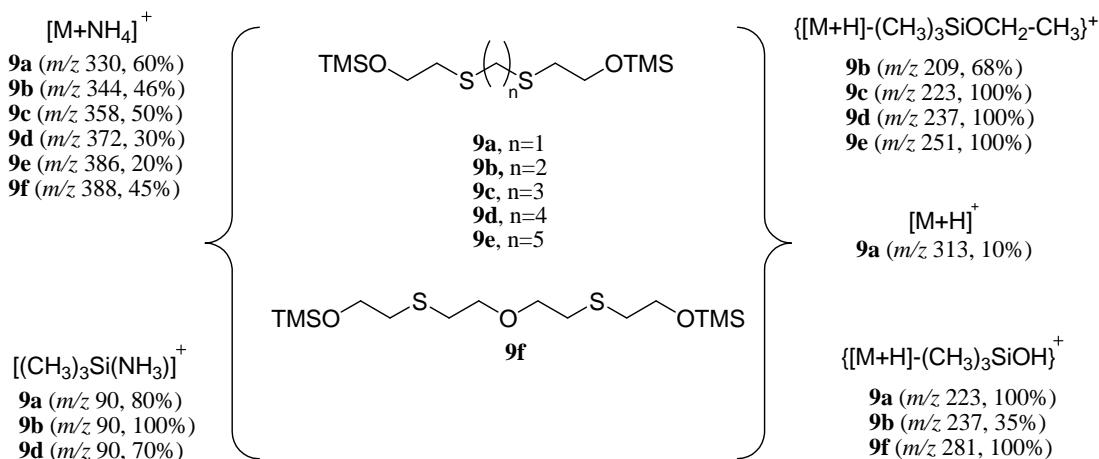
Los productos recogidos en las Figuras II-15 a II-18 son polares y precisaron de una derivatización previa para su análisis cromatográfico. Así se procedió a derivatizar los productos formados, **3a-f**, **4a-f**, **5a**, **5b**, **5d**, **6a**, **6b** y **7** con BSTFA, dando lugar a los derivados **8a-f**, **9a-f**, **10a**, **10b**, **10d**, **11a**, **11b** y **12**. En todos los casos, los productos de degradación se identificaron mediante GC-EI-MS y GC-CI-MS con amoníaco como gas de reacción para confirmar su peso molecular. La caracterización estructural de los compuestos de degradación se ha llevado a cabo comparando los espectros de masas de impacto electrónico (EI) de los compuestos **9a-e** con los espectros de masas de los *bis*(2-hidroxi)alcanos correspondientes derivatizados con BSTFA obtenidos por Kanaujia y colaboradores,<sup>108</sup> y con el espectro de masas del compuesto **12** obtenido por Wils y Hulst,<sup>92,101</sup> observándose ligeras variaciones en la intensidad de los fragmentos. La identificación del resto de los compuestos **8a-f**, **9f**, **10a**, **10b**, **10d**, **11a** y **11b** se ha basado en los patrones de fragmentación observados.

En el espectro MS-CI(NH<sub>3</sub>) de los compuestos **8a-f** se observaron los aductos [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, siendo éste el pico base en el compuesto **8b**, y el aducto [M+H]<sup>+</sup> en los compuestos **8a** y **8f**, en muy baja intensidad. Además se observa un ion que se puede atribuir a la fragmentación {[M+H]-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH}<sup>+</sup> en los compuestos **8a**, **8b**, **8e** y **8f**, siendo el pico base en los compuestos **8a**, **8e** y **8f**. El ion que se puede atribuir a la estructura [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si(NH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>, *m/z* 90, se observa en los compuestos **8a** y **8b**, mientras que el ion de fórmula {[M+H]-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>}<sup>+</sup> se observa en los compuestos **8b-e**, siendo el pico base en los compuestos **8c** y **8d**. (Esquema II.7)



**Esquema II.7:** Iones característicos en el espectro MS-CI(NH<sub>3</sub>) de los compuestos **8a-f**

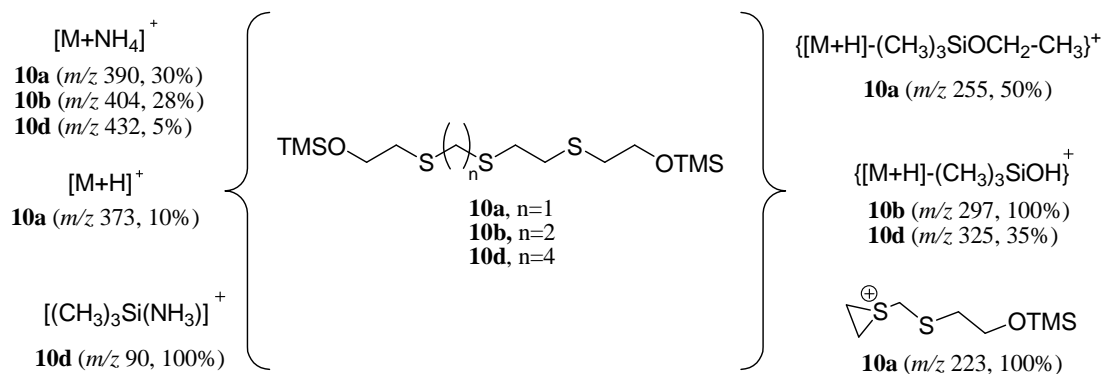
En el espectro MS-CI(NH<sub>3</sub>) de los compuestos **9a-f** se observa el aducto  $[M+NH_4]^+$  y el aducto  $[M+H]^+$  en el compuesto **9a**. Además, se observan los fragmentos característicos  $\{[M+H]-(CH_3)_3SiOH\}^+$  en los compuestos **9a**, **9b** y **9f**, siendo el pico base en los compuestos **9a** y **9f** y el ion que se puede atribuir a la estructura  $[(CH_3)_3Si(NH_3)]^+$ , *m/z* 90, en los compuestos **9a**, **9b** y **9d** siendo el pico base en el compuesto **9b**. Además, se observa el ion de fórmula  $\{[M+H]-(CH_3)_3SiOCH_2-CH_3\}^+$  en los compuestos **9b-e**, siendo el pico base en **9c**, **9d** y **9e**. (Esquema II.8)



**Esquema II.8:** Iones característicos en el espectro MS-CI(NH<sub>3</sub>) de los compuestos **9a-f**

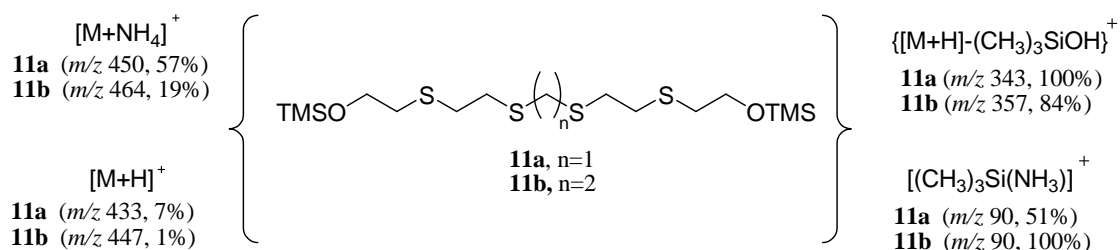
En el espectro MS-CI(NH<sub>3</sub>) de los compuestos **10a**, **10b** y **10d** se observa el aducto  $[M+NH_4]^+$  y el aducto  $[M+H]^+$  en el compuesto **10a**. Además, se observa un ion que se puede atribuir a la fragmentación  $\{[M+H]-(CH_3)_3SiOH\}^+$  en los compuestos **10b** y **10d**, siendo el pico base en el compuesto **10b** y el ion que se puede atribuir a la estructura

$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{NH}_3)]^+$ ,  $m/z$  90, en el compuesto **10d**, siendo además el pico base. Además se observa el ion de fórmula  $\{[\text{M}+\text{H}]-(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_2\text{-CH}_3\}^+$  en el compuesto **10a**. (Esquema II.9)



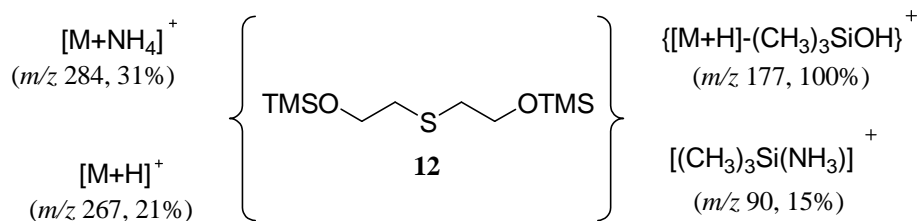
**Esquema II.9:** Iones característicos en el espectro  $\text{MS-CI}(\text{NH}_3)$  de los compuestos **10a**, **10b** y **10d**

En el espectro  $\text{MS-CI}(\text{NH}_3)$  de los compuestos **11a** y **11b** se observan los aductos  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$  y  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . También se observan los fragmentos  $\{[\text{M}+\text{H}]-(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}\}^+$  siendo el pico base en el compuesto **11a** y el ion que se puede atribuir a la estructura  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{NH}_3)]^+$ ,  $m/z$  90, el cual es el pico base en el compuesto **11b** (Esquema II.10).



**Esquema II.10:** Iones característicos en el espectro  $\text{MS-CI}(\text{NH}_3)$  de los compuestos **11a** y **11b**

En el espectro  $\text{MS-CI}(\text{NH}_3)$  del compuesto **12**, se observan los aductos  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$  y los iones que se pueden atribuir a las estructuras  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{NH}_3)]^+$ ,  $m/z$  90 y  $\{[\text{M}+\text{H}]-(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}\}^+$  el cual es el pico base del espectro (Esquema II.11).

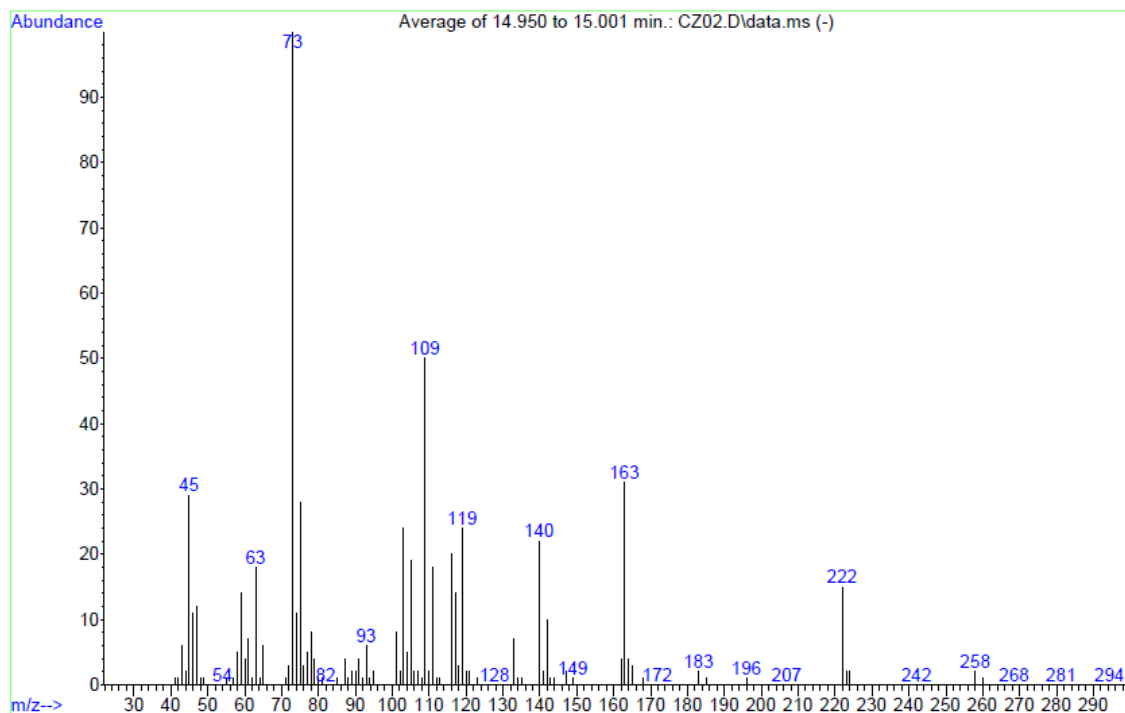


**Esquema II.11:** Iones característicos en el espectro MS-Cl(NH<sub>3</sub>) del compuesto **12**

A continuación se representan los espectros EI-MS de los distintos productos de degradación recogidos en la Figura II.15 a II.18, derivatizados con BSTFA.

**10-Cloro-2,2-dimetil-3-oxa-6,8-ditia-2-siladecano, 8a**

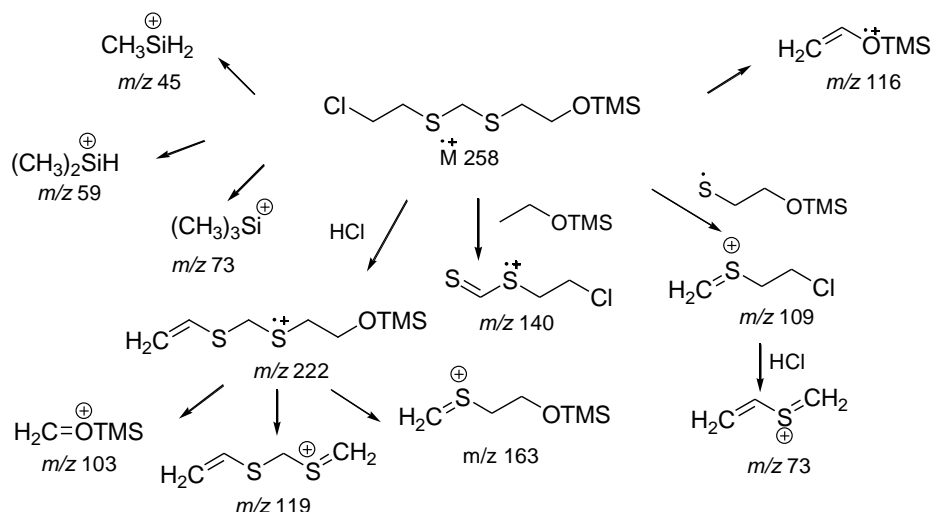
MS(EI,70eV) *m/z* (%B): 258(M<sup>+</sup>, 2), 222(16), 163(31), 140(22), 119(24), 117(13), 109(50), 103(24), 73(100), 63(18), 45(29)



**Figura II.19:** Espectro de masas EI del compuesto **8a**

MS(Cl,NH<sub>3</sub>) *m/z* (%B): 276[M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>(40), 259[M+H]<sup>+</sup>(8),  
169{[M+H]-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH}<sup>+</sup>(100), 90[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si(NH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>(75)

El patrón de fragmentación EI-MS propuesto para el compuesto **8a** sería,

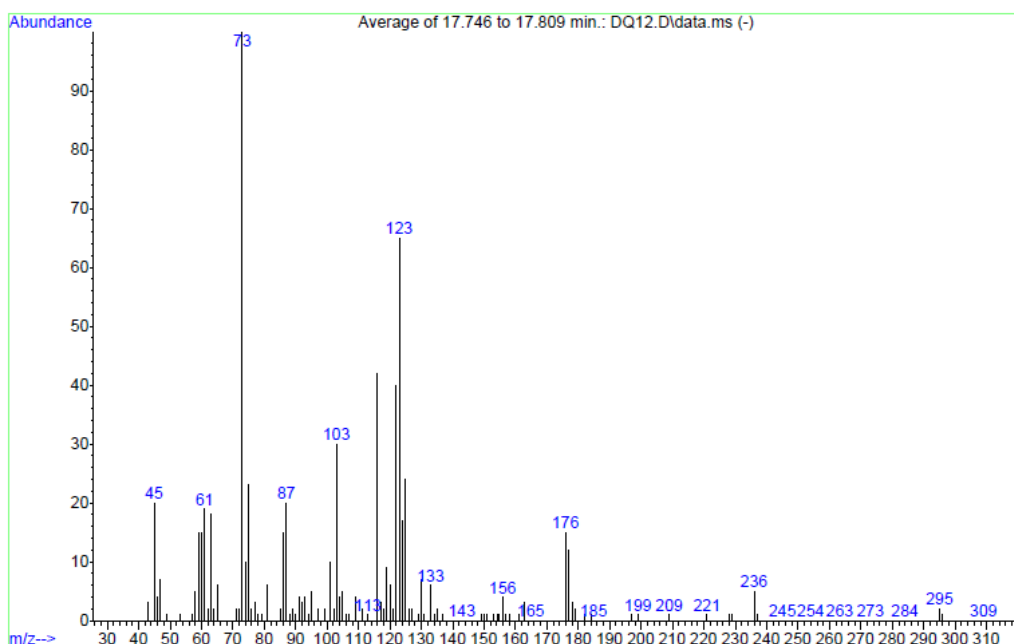


**Esquema II.12:** Patrón de fragmentación EI-MS del compuesto **8a**

Se observa el ion molecular,  $m/z$  258 y los iones característicos  $m/z$  140 y  $m/z$  109. El ion  $m/z$  109 evoluciona al ion  $m/z$  73 por eliminación de una molécula de cloruro de hidrógeno. Además, se observan los iones  $m/z$  222,  $m/z$  116,  $m/z$  45,  $m/z$  59 y el ion  $m/z$  73 siendo este último el pico base del espectro. El ion  $m/z$  222 evoluciona a los iones  $m/z$  119,  $m/z$  103 y  $m/z$  163.

#### 11-Cloro-2,2-dimetil-3-oxa-6,9-ditia-2-silaundecano, **8b**

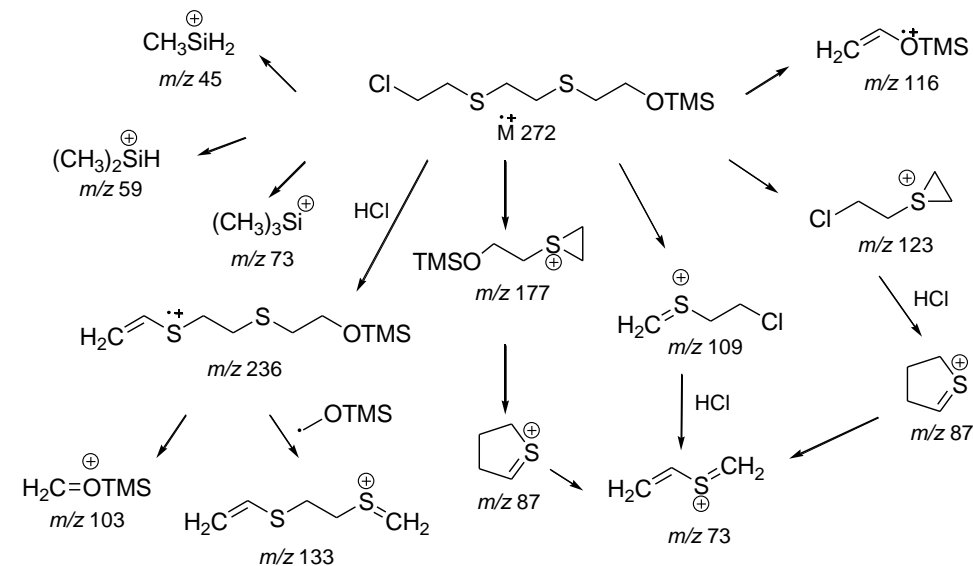
MS(EI,70eV)  $m/z$  (%B): 272( $M^+$ , no se observa), 236(5), 176(13), 123(62), 116(41), 103(28), 87(18), 73(100)



**Figura II.20:** Espectro de masas EI del compuesto **8b**

MS(CI,NH<sub>3</sub>)  $m/z$  (%B): 290[M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>(100), 183{[M+H]-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH}<sup>+</sup>(94),  
155{[M+H]-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>}<sup>+</sup>(25), 90[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si(NH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>(15)

El patrón de fragmentación EI-MS propuesto para el compuesto **8b** sería,



**Esquema II.13:** Patrón de fragmentación EI-MS del compuesto **8b**

No se observa el ion molecular,  $m/z$  272. Se observan los iones característicos  $m/z$  123 y  $m/z$  109, el cual evoluciona al ion  $m/z$  73 por pérdida de una molécula de cloruro de hidrógeno. Además, se observan los iones  $m/z$  236,  $m/z$  177,  $m/z$  116 y  $m/z$  73, siendo este último el pico base del espectro. El ion  $m/z$  236 evoluciona a los iones  $m/z$  103 y  $m/z$  133. El ion  $m/z$  177 evoluciona a los iones 87 y  $m/z$  73.

#### 12-Cloro-2,2-dimetil-3-oxa-6,10-ditia-2-siladodecano, **8c**

MS(EI,70eV)  $m/z$  (%B): 286(M<sup>++</sup>,9), 250(12), 223(83), 169(22), 137(24), 117(27),  
109(12), 103(18), 73(100), 61(11), 45(17)

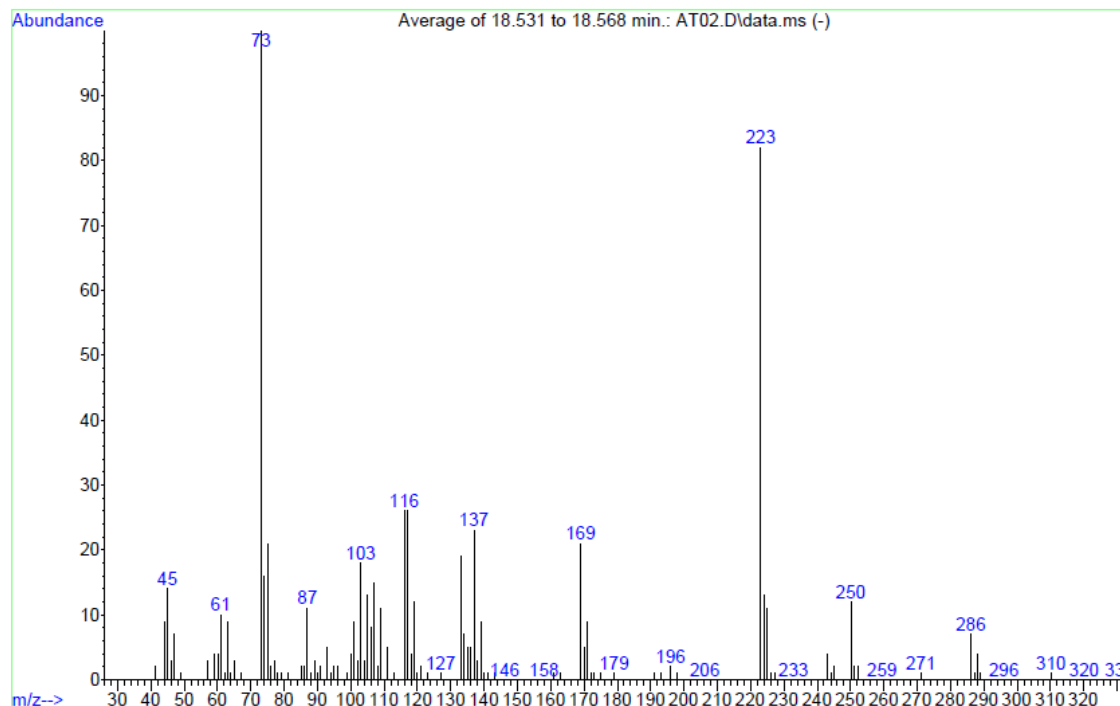
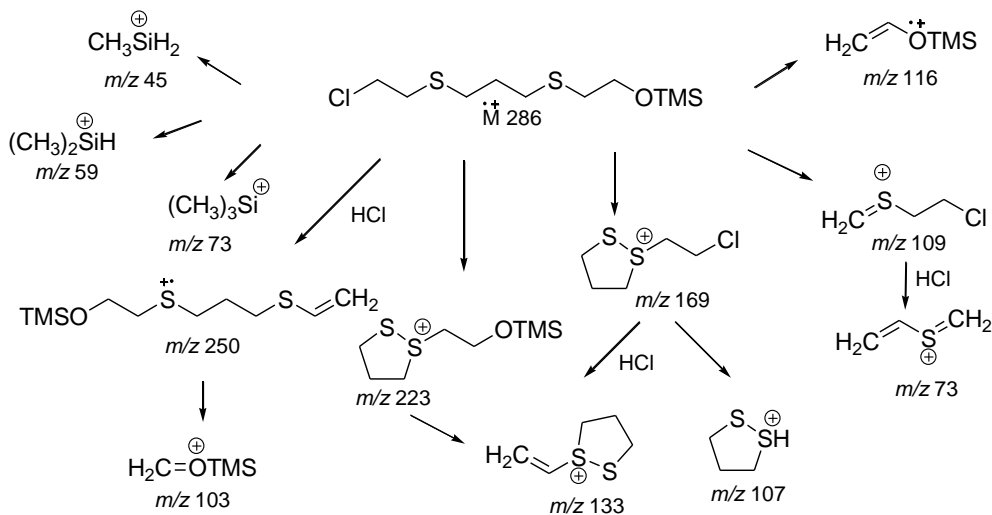


Figura II.21: Espectro de masas EI del compuesto **8c**

MS(CI,NH<sub>3</sub>) *m/z* (% B): 304[M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>(33), 169{[(M+H)-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>(100)

El patrón de fragmentación EI-MS propuesto para el compuesto **8c** sería,

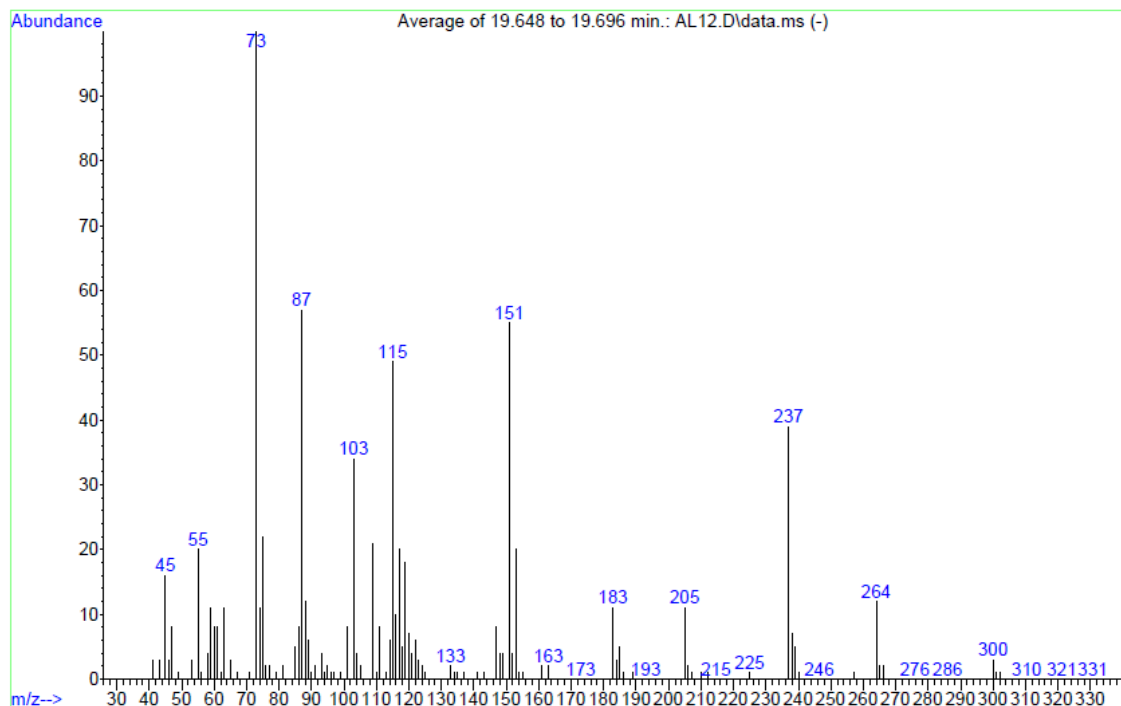


Esquema II.14: Patrón de fragmentación EI-MS del compuesto **8c**

Se observa el ion molecular,  $m/z$  286 y los iones característicos  $m/z$  169 y  $m/z$  109. El ion  $m/z$  169 evoluciona a los iones  $m/z$  133 y  $m/z$  107 mientras que el ion  $m/z$  109 lo hace a  $m/z$  73. Además, se observan los iones  $m/z$  250,  $m/z$  223,  $m/z$  116 y  $m/z$  73, siendo este último el pico base del espectro.

*13-Cloro-2,2-dimetil-3-oxa-6,11-ditia-2-silatridecano, 8d*

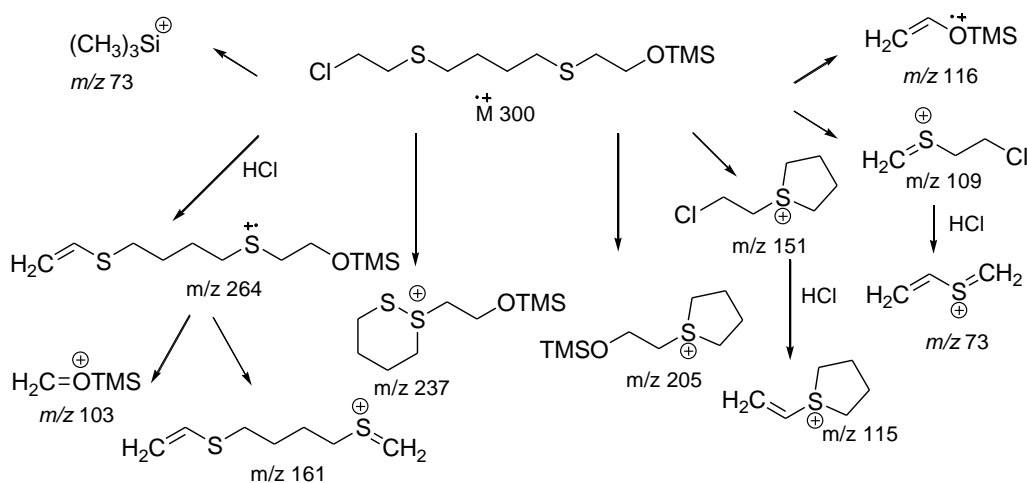
MS(EI,70eV)  $m/z$  (%B): 300( $M^{+}$ ,3), 264(12), 237(40), 205(11), 183(11), 151(55), 115(49), 109(21), 103(34), 87(57), 73(100)



**Figura II.22:** Espectro de masas EI del compuesto **8d**

MS(CI,NH<sub>3</sub>)  $m/z$  (%B): 318[M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>(26), 183{[M+H]-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>}<sup>+</sup>(100)

El patrón de fragmentación EI-MS propuesto para el compuesto **8d** sería,



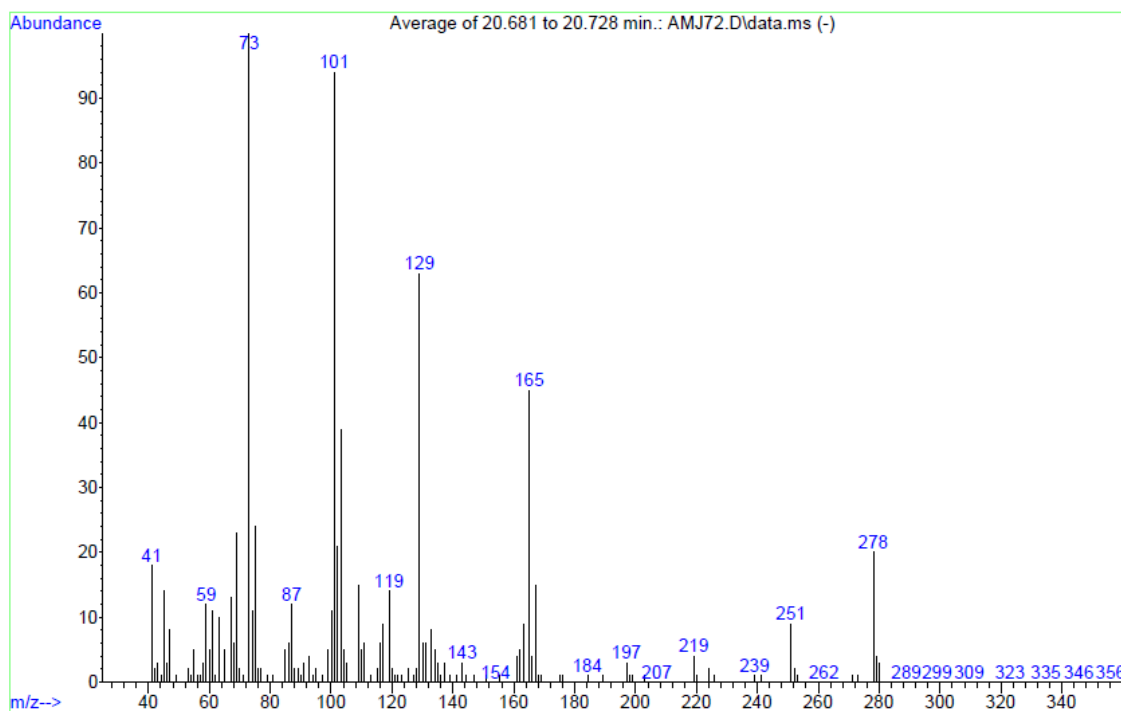
**Esquema II.15:** Patrón de fragmentación EI-MS del compuesto **8d**

Se observa el ion molecular,  $m/z$  300 y los iones característicos  $m/z$  151 y  $m/z$  109. El ion  $m/z$  151 evoluciona al ion  $m/z$  115 y el ion  $m/z$  109 origina el fragmento  $m/z$  73.

Además, se observan los iones  $m/z$  264,  $m/z$  237 y  $m/z$  205. El ion  $m/z$  264 evoluciona a los iones  $m/z$  103 y  $m/z$  161. El ion  $m/z$  73, es el pico base del espectro.

*14-Cloro-2,2-dimetil-3-oxa-6,12-ditia-2-silatetradecano, 8e*

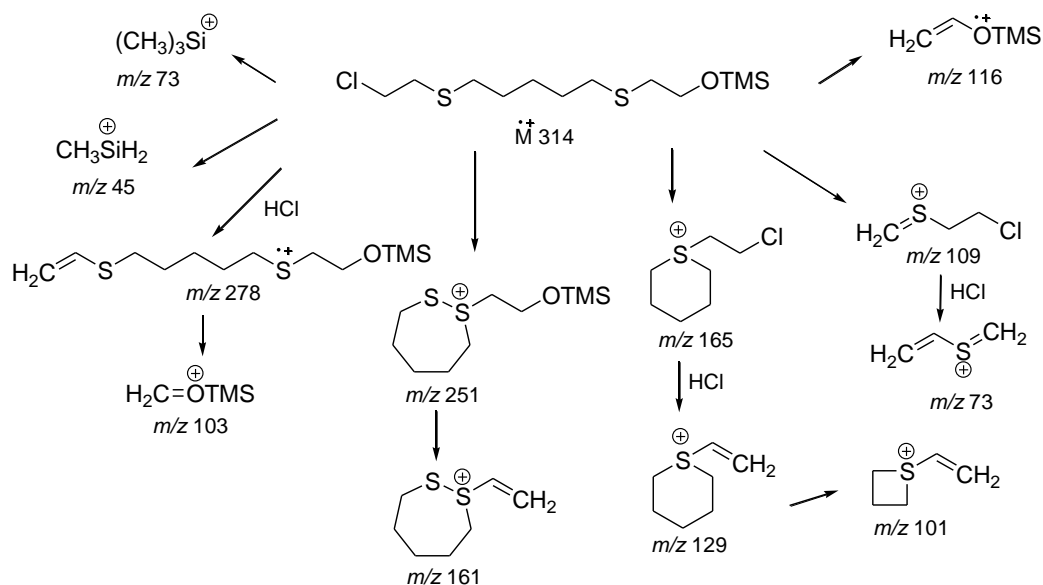
MS(EI,70eV)  $m/z$  (%B): 314( $M^{++}$ , no se observa), 278(20), 251(10), 165(45), 129(63), 119(14), 109(15), 101(94), 87(12), 73(100)



**Figura II.23:** Espectro de masas EI del compuesto **8e**

MS(CI,NH<sub>3</sub>)  $m/z$  (%B): 332[ $M+NH_4$ ]<sup>+</sup>(54), 225{[ $M+H$ ]-( $CH_3$ )<sub>3</sub>SiOH}<sup>+</sup>(100),  
197{[ $M+H$ ]-( $CH_3$ )<sub>3</sub>SiOCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>}<sup>+</sup>(92)

El patrón de fragmentación EI-MS propuesto para el compuesto **8e** sería,

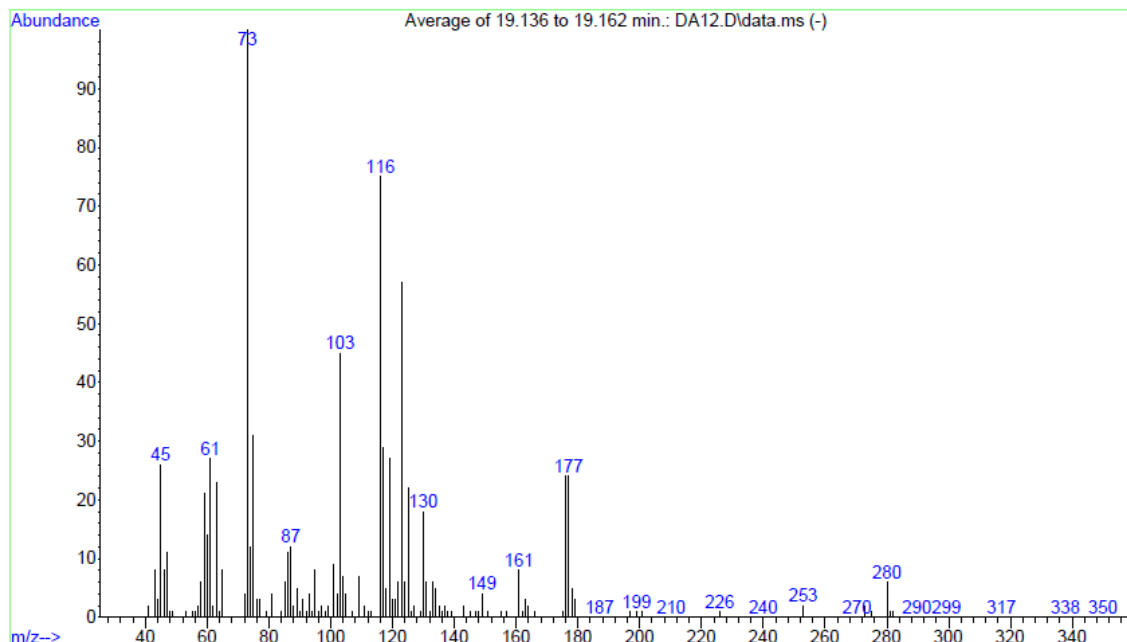


**Esquema II.16:** Patrón de fragmentación EI-MS del compuesto **8e**

No se observa el ion molecular,  $m/z$  314. En cambio, se observan los iones característicos  $m/z$  165 y  $m/z$  109. El ion  $m/z$  165 evoluciona a los iones  $m/z$  129 y  $m/z$  101 y el ion  $m/z$  109 origina el fragmento  $m/z$  73. También, se observan los iones  $m/z$  278,  $m/z$  251 y  $m/z$  116. El ion  $m/z$  278 evoluciona al ion  $m/z$  103 y el ion  $m/z$  251 al ion  $m/z$  161. El ion  $m/z$  73 es el pico base del espectro.

**14-Cloro-2,2-dimetil-3-oxa-6,12-ditia-2-silatetradecano, 8f**

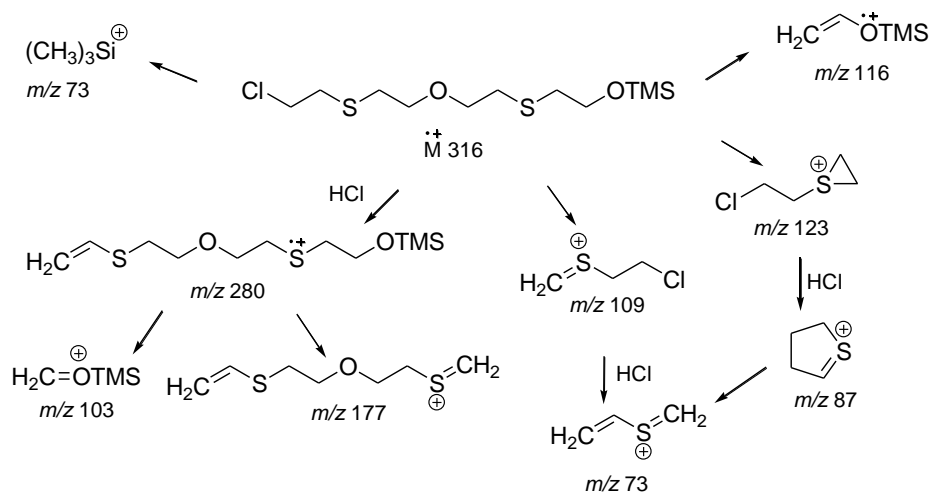
MS(EI,70eV)  $m/z$  (%B): 316( $M^+$ , no se observa), 177(24), 161(8), 130(18), 125(22), 119(27), 117(29), 116(75), 103(45), 95(8), 87(12), 73(100), 59(21), 45(26)



**Figura II.24:** Espectro de masas EI del compuesto **8f**

MS(CI,NH<sub>3</sub>) *m/z* (%B): 334[M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>(29), 317[M+H]<sup>+</sup>(2),  
227{[M+H]-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH}<sup>+</sup>(100)

El patrón de fragmentación EI-MS propuesto para el compuesto **8f** sería,

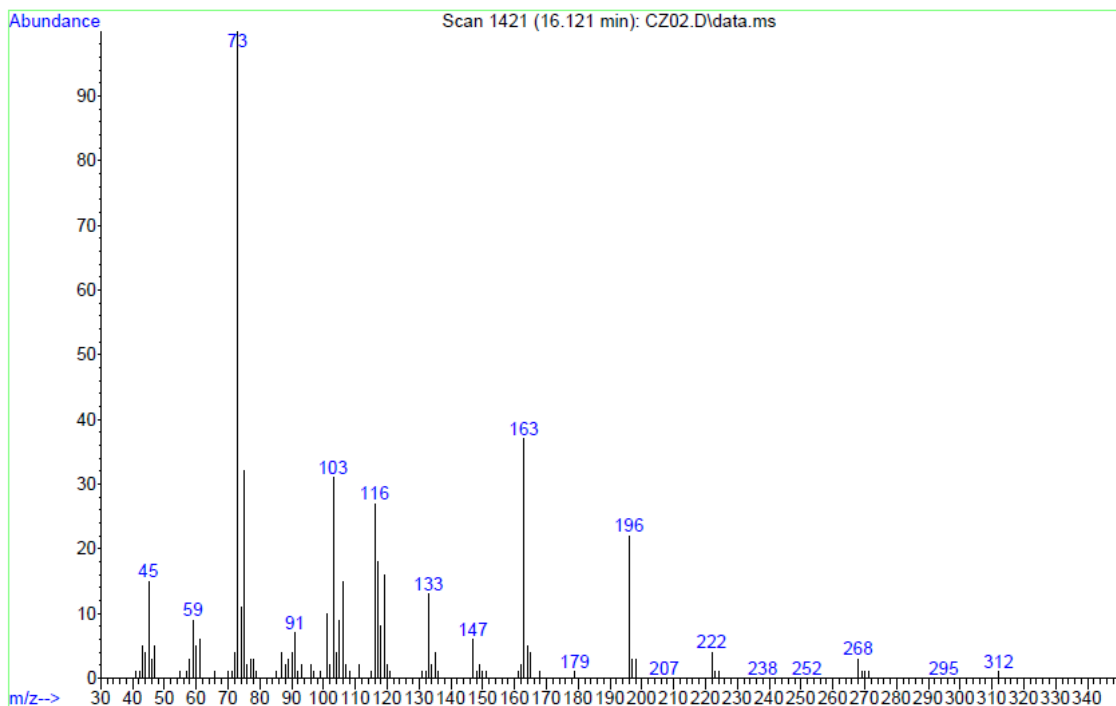


**Esquema II.17:** Patrón de fragmentación EI-MS del compuesto **8f**

No se observa el ion molecular, *m/z* 316. En cambio se observan los iones característicos *m/z* 123 y *m/z* 109. El ion *m/z* 123 evoluciona al ion *m/z* 87 y el ion *m/z* 109 origina el fragmento *m/z* 73. Además, se observan los iones *m/z* 280 y *m/z* 116. El ion *m/z* 280 evoluciona al ion *m/z* 177 y al ion *m/z* 103. El ion *m/z* 73 es el pico base del espectro.

*2,2,12,12-Tetrametil-3,11-dioxa-6,8-ditia-2,12-disilatridecano, 9a*<sup>108</sup>

MS(EI,70eV)  $m/z$  (%B): 312( $M^+$ ,1), 222(3), 196(22), 163(36), 147(6), 133(13), 117(18), 116(26), 103(30), 73(100), 59(9), 45(16)

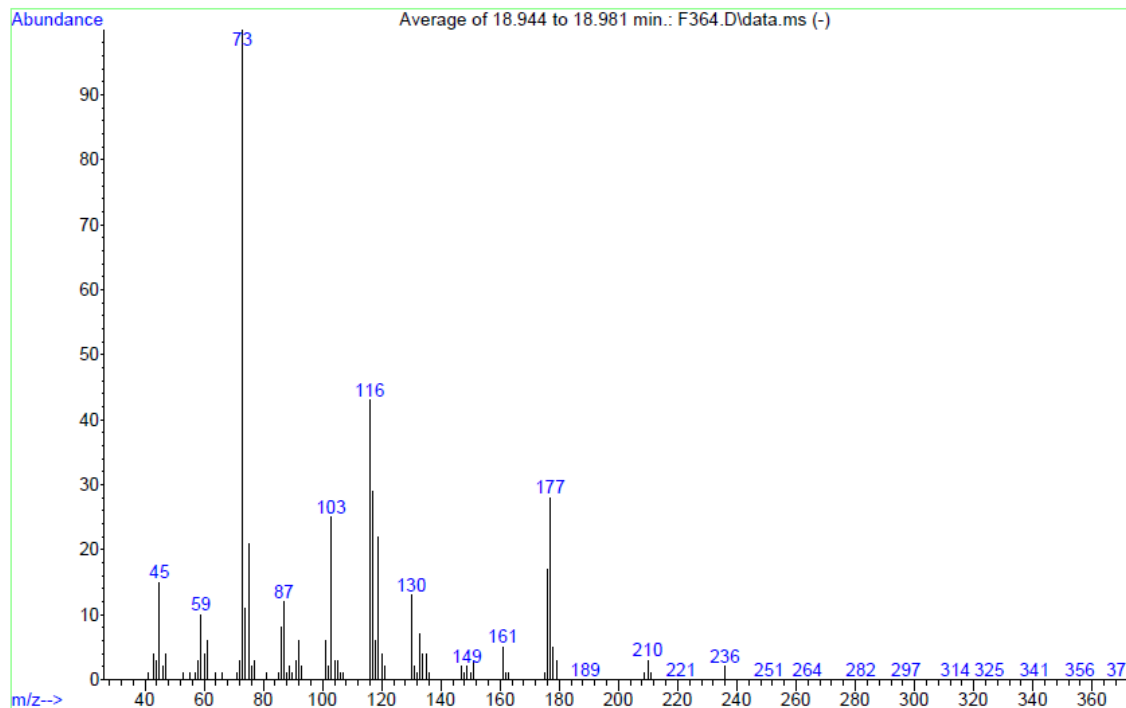


**Figura II.25:** Espectro de masas EI del compuesto **9a**

MS(CI,NH<sub>3</sub>)  $m/z$  (%B): 330[ $M+NH_4$ ]<sup>+</sup>(60), 313[ $M+H$ ]<sup>+</sup>(10), 223{[ $(M+H)-(CH_3)_3SiOH$ ]<sup>+</sup>(100), 90[ $(CH_3)_3Si(NH_3)$ ]<sup>+</sup>(80)}

*2,2,13,13-Tetrametil-3,12-dioxa-6,9-ditia-2,13-disilatetradecano, 9b*<sup>108</sup>

MS(EI,70eV)  $m/z$  (%B): 326( $M^+$ ,no se observa), 236(3), 210(4), 177(28), 148(3), 147(4), 133(6), 117(30), 116(44), 103(24), 87(12), 73(100), 59(10), 45(16)



**Figura II.26:** Espectro de masas EI del compuesto **9b**

MS(CI,NH<sub>3</sub>) *m/z* (%B): 344[M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>(46), 237{[M+H]-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH}<sup>+</sup>(35),  
209{[M+H]-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>}<sup>+</sup>(68), 90[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si(NH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>(100)

2,2,14,14-Tetrametil-3,13-dioxa-6,10-ditia-2,14-disilapentadecano, **9c**<sup>108</sup>

MS(EI,70eV) *m/z* (%B): 340(M<sup>+</sup>,10), 250(8), 224(24), 223(77), 191(33), 148(1), 147(5),  
133(18), 117(37), 106(20), 103(19), 101(8), 73(100), 59(6), 45(9)

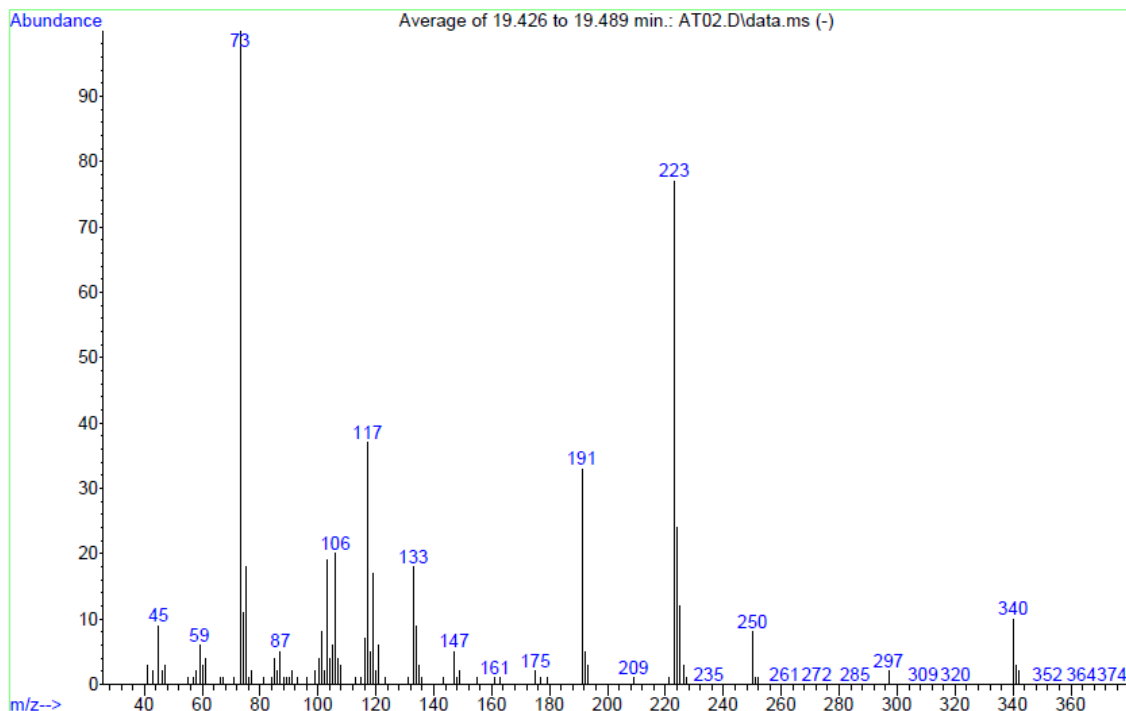


Figura II.27: Espectro de masas EI del compuesto **9c**

MS(CI,NH<sub>3</sub>) *m/z* (%B): 358[M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>(50), 223{[M+H]-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>}<sup>+</sup>(100)

2,2,15,15-Tetrametil-3,14-dioxa-6,11-ditia-2,15-disilahexadecano, **9d**<sup>108</sup>

MS(EI,70eV) *m/z* (%B): 354(M<sup>+</sup>,4), 264(6), 238(14), 237(42), 205(47), 148(6), 147(6), 133(6), 117(39), 116(15), 115(43), 103(25), 87(42), 73(100), 59(6), 45(9)

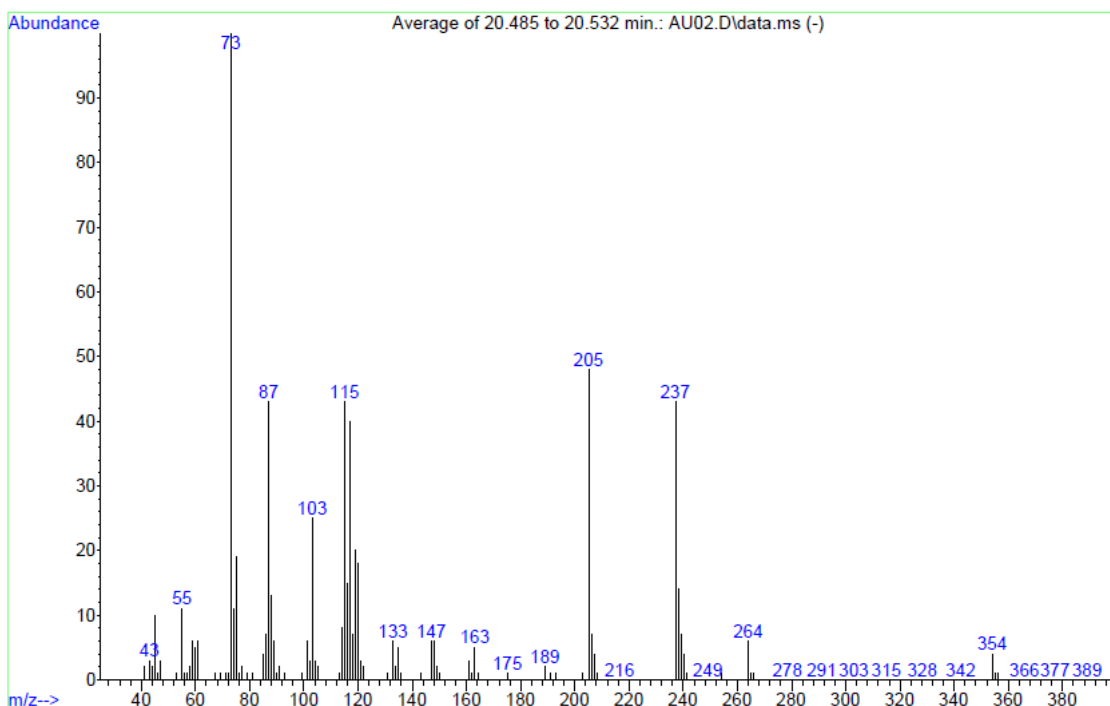


Figura II.28: Espectro de masas EI del compuesto **9d**

MS(CI,NH<sub>3</sub>) *m/z* (%B): 372[M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>(30), 237{[M+H]-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>}<sup>+</sup>(100), 90[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si(NH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>(70)

2,2,16,16-Tetrametil-3,15-dioxa-6,12-ditia-2,16-disilaheptadecano, **9e**<sup>108</sup>

MS(EI,70eV) *m/z* (%B): 368(M<sup>++</sup>,1), 278(12), 252(5), 251(10), 219(38), 148(2), 147(8), 133(10), 129(55), 117(24), 103(30), 101(73), 73(100), 59(7), 45(8)

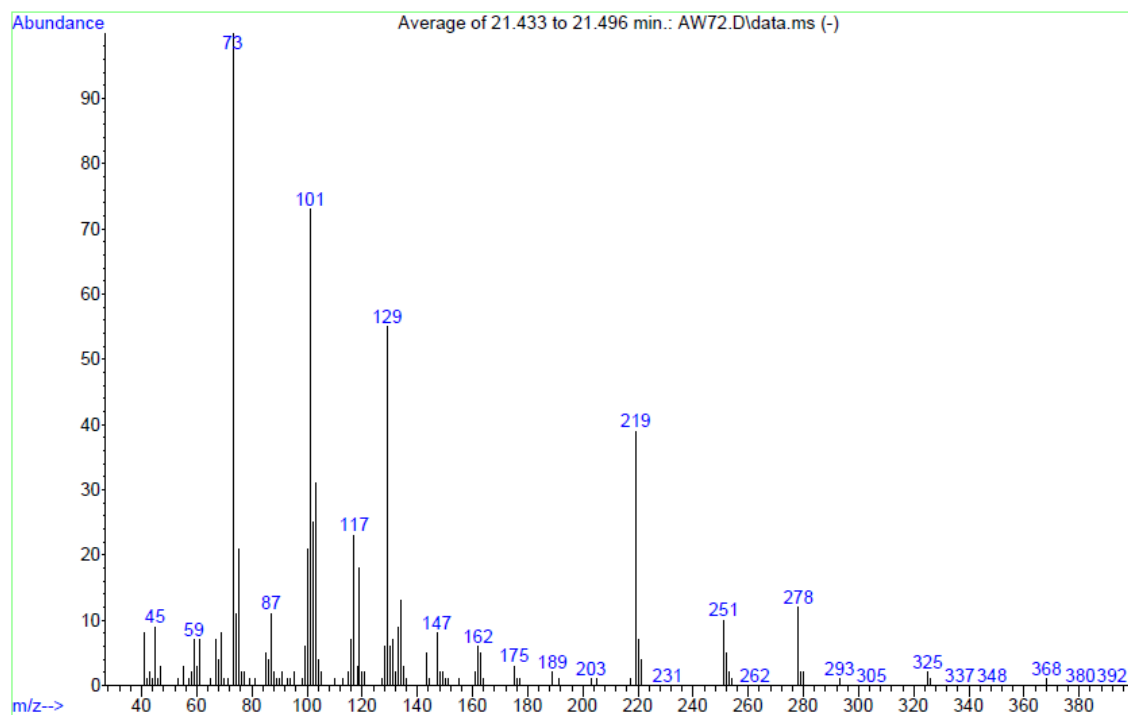


Figura II.29: Espectro de masas EI del compuesto **9e**

MS(CI,NH<sub>3</sub>) *m/z* (%B): 386[M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>(20), 251{[M+H]-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>}<sup>+</sup>(100)

2,2,16,16-Tetrametil-3,9,15-trioxa-6,12-ditia-2,16-disilaheptadecano, **9f**

MS(EI,70eV) *m/z* (%B): 370(M<sup>++</sup>, no se observa), 280(5), 177(47), 161(11), 130(21), 116(75), 103(34), 87(9), 73(100), 59(9), 45(12)

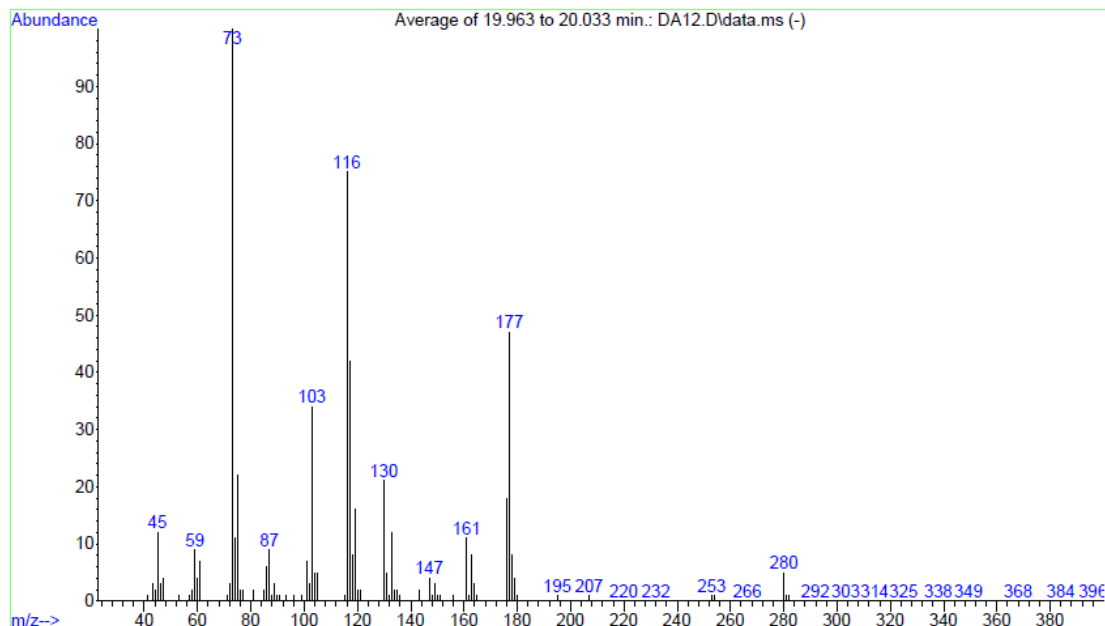
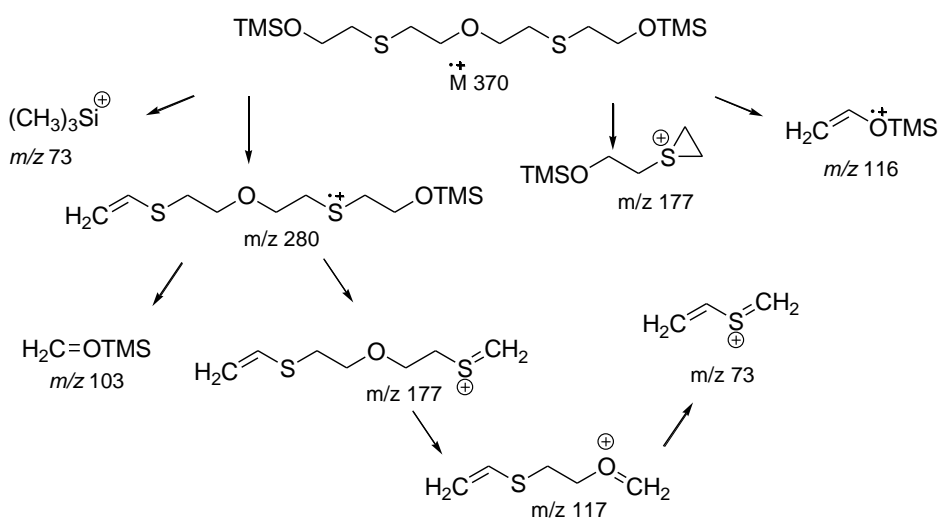


Figura II.30: Espectro de masas EI del compuesto **9f**

MS(CI,NH<sub>3</sub>) *m/z* (%B): 388[M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>(45), 281{[M+H]-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH}<sup>+</sup>(100)

El patrón de fragmentación EI-MS propuesto para el compuesto **9f** sería,



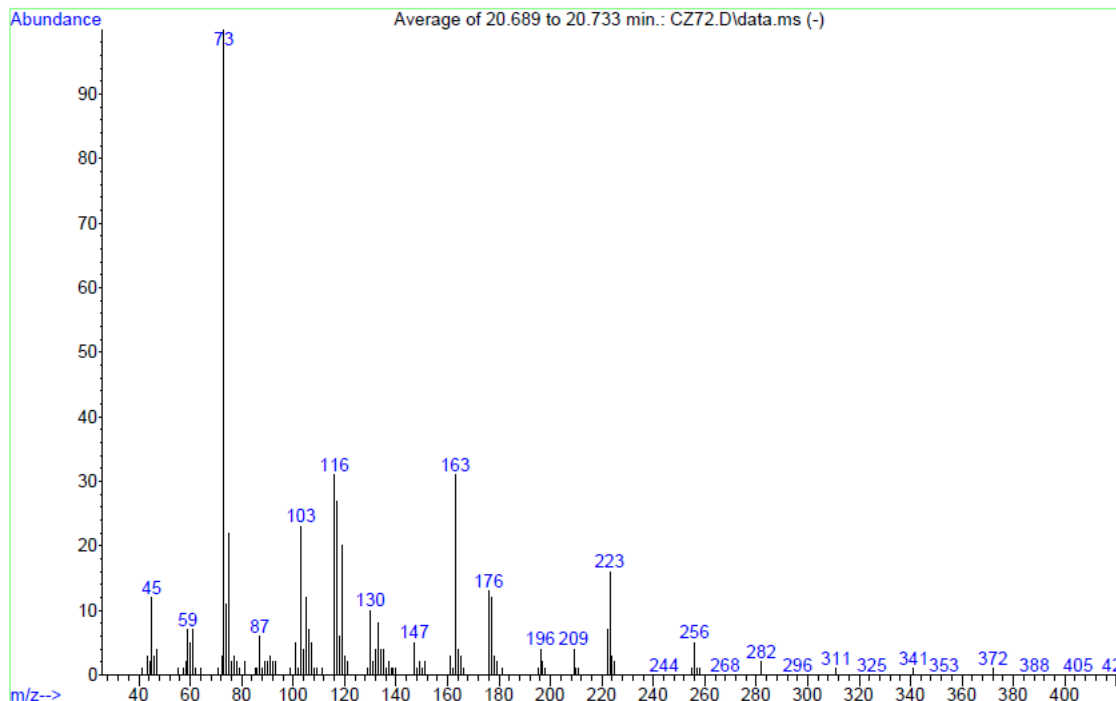
Esquema II.18: Patrón de fragmentación EI-MS del compuesto **9f**

No se observa el ion molecular,  $m/z$  370. En cambio se observan los iones  $m/z$  280,  $m/z$  116,  $m/z$  103,  $m/z$  177 y  $m/z$  73, siendo este último el pico base del espectro. El ion  $m/z$  280 evoluciona al ion  $m/z$  177.

El patrón de fragmentación propuesto para el compuesto **9f**, (Esquema II.18), confirma las fragmentaciones observadas para sus compuestos análogos.<sup>108</sup>

**2,2,15,15-Tetrametil-3,14-dioxa-6,8,11-tritia-2,15-disilahexadecano, 10a**

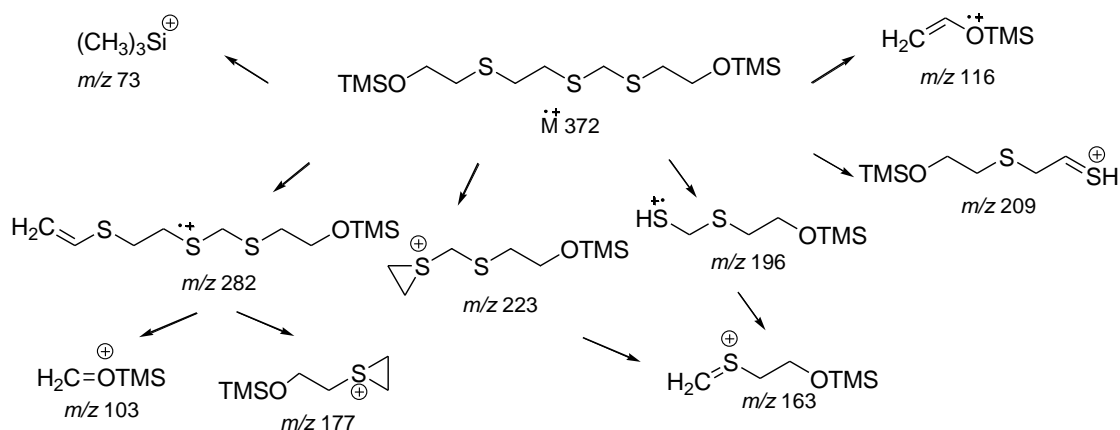
MS(EI,70eV)  $m/z$  (%B): 372( $\dot{M}^+$ , no se observa), 282(2), 256(4), 223(13), 177(11), 163(30), 147(4), 133(7), 116(32), 103(23), 73(100), 59(7), 45(11)



**Figura II.31:** Espectro de masas EI del compuesto **10a**

MS(CI,NH<sub>3</sub>)  $m/z$  (%B): 390[M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>(30), 373[M+H]<sup>+</sup>(10), 255{[M+H]-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>}<sup>+</sup>(50), 223(100)

El patrón de fragmentación EI-MS propuesto para el compuesto **10a** sería,

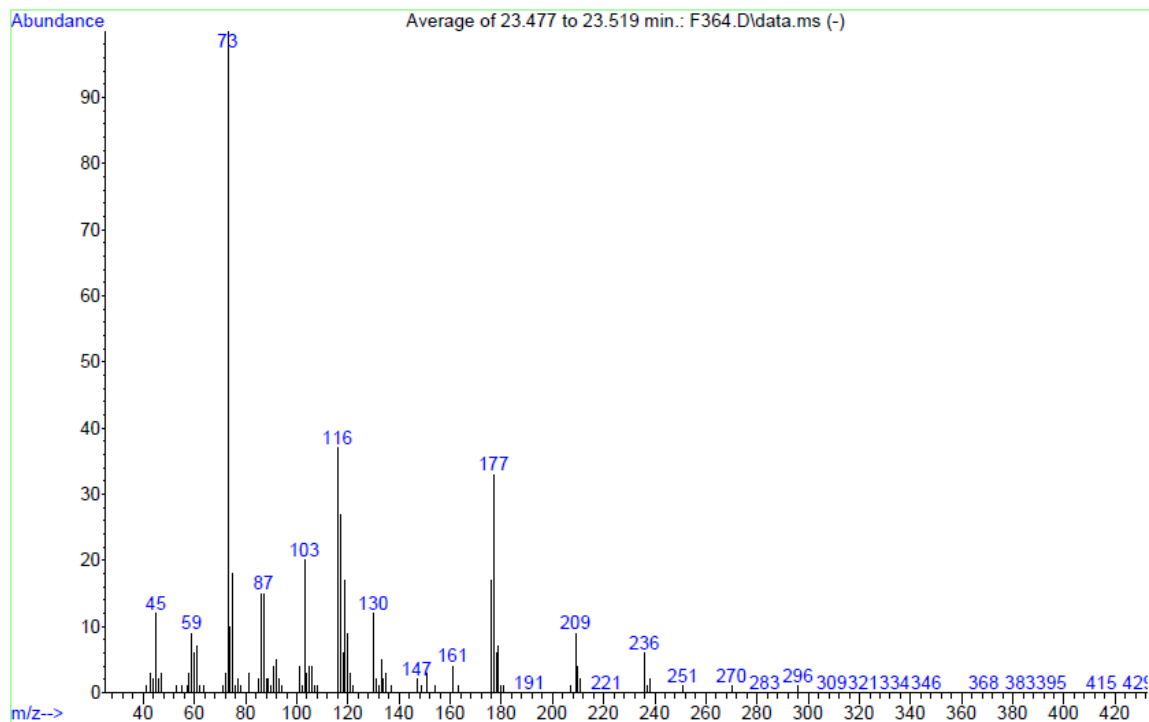


**Esquema II.19:** Patrón de fragmentación EI-MS del compuesto **10a**

No se observa el ion molecular,  $m/z$  372. En cambio se observan los iones  $m/z$  282,  $m/z$  223,  $m/z$  196,  $m/z$  116,  $m/z$  103 y  $m/z$  73, siendo este último el pico base del espectro. Los iones  $m/z$  223 y  $m/z$  196 evolucionan al ion  $m/z$  163.

*2,2,16,16-Tetrametil-3,15-dioxa-6,9,12-tritia-2,16-disilaheptadecano, 10b*

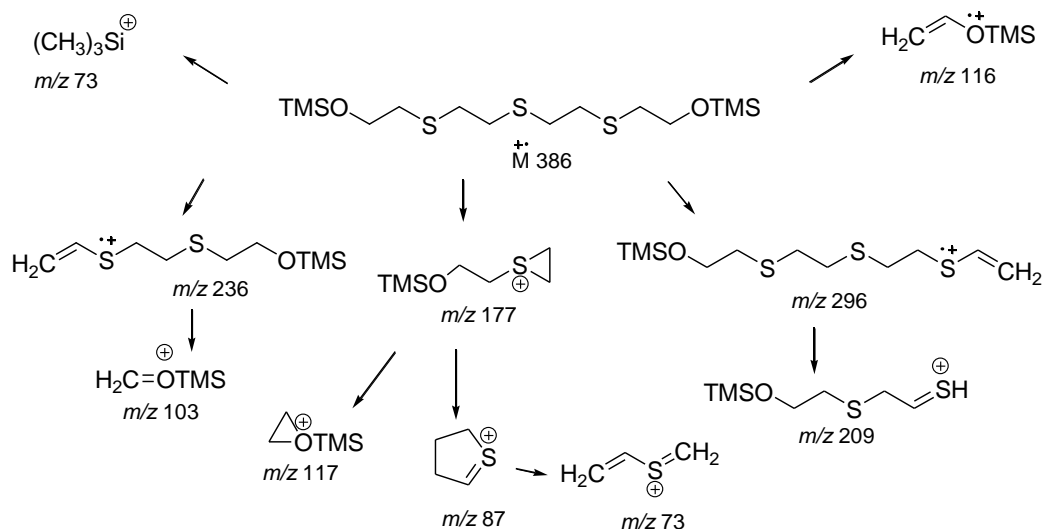
MS(EI,70eV)  $m/z$  (%B): 386( $M^{++}$ , no se observa), 296 (1), 236(6), 209(9), 177(33), 130(12), 116(38), 103(20), 87(15), 73(100)



**Figura II.32:** Espectro de masas EI del compuesto **10b**

MS(CI,NH<sub>3</sub>)  $m/z$  (%B): 404[ $M+NH_4$ ]<sup>+</sup>(28), 297{[( $M+H$ )-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH]<sup>+</sup>(100)

El patrón de fragmentación EI-MS propuesto para el compuesto **10b** sería,

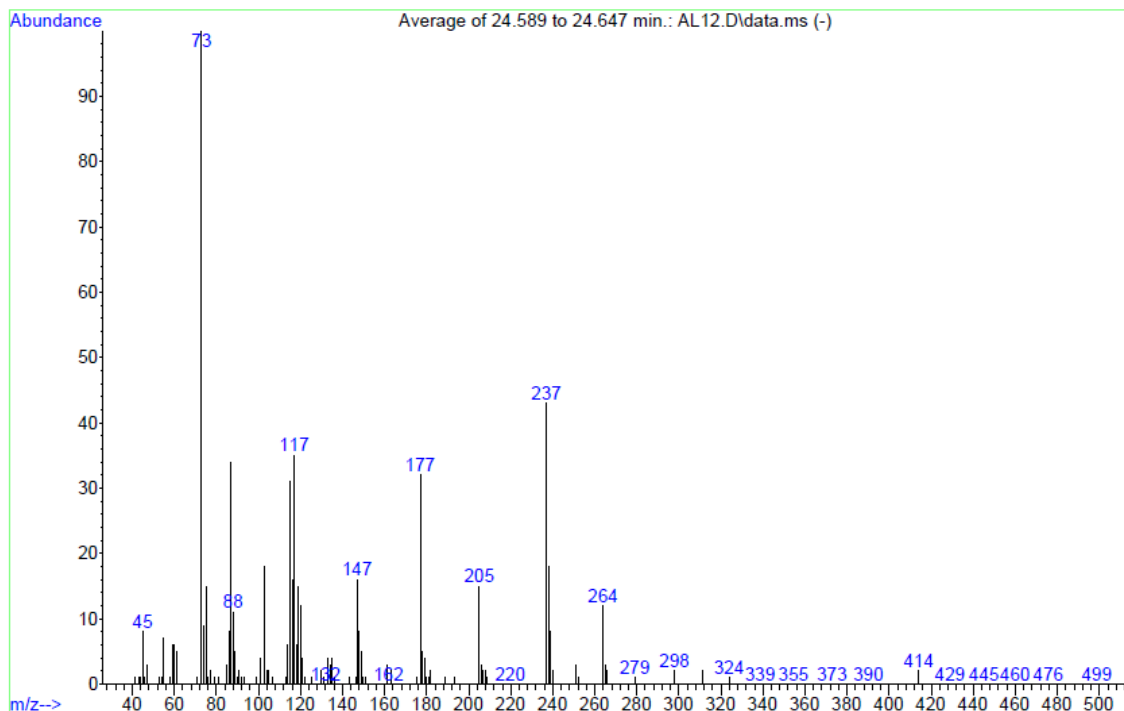


**Esquema II.20:** Patrón de fragmentación EI-MS del compuesto **10b**

No se observa el ion molecular,  $m/z$  386. En cambio se observan los iones  $m/z$  296,  $m/z$  236,  $m/z$  209,  $m/z$  177,  $m/z$  116,  $m/z$  103 y  $m/z$  73, siendo este último el pico base del espectro.

**2,2,18,18-Tetrametil-3,17-dioxa-6,9,14-tritia-2,18-disilanonadecano, 10d**

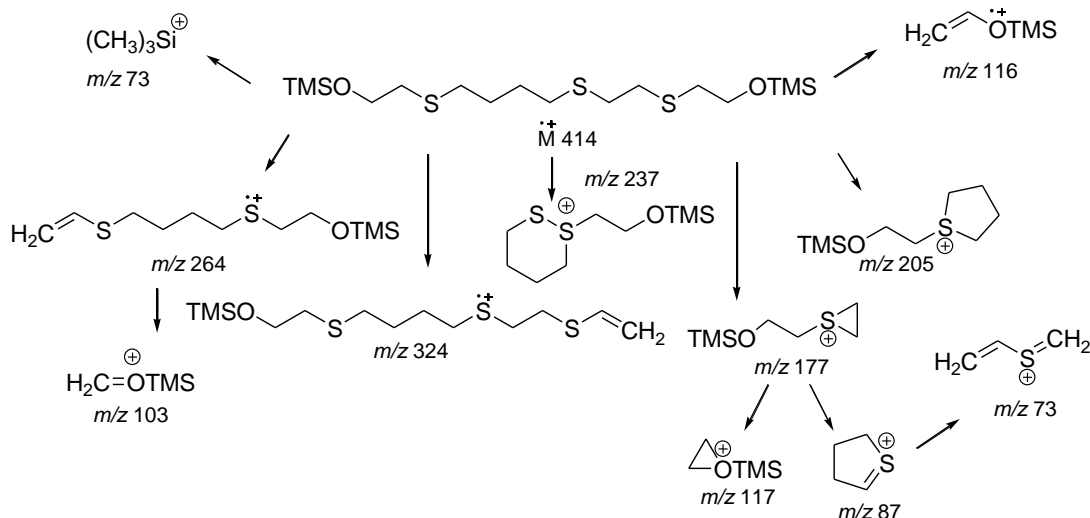
MS(EI,70eV)  $m/z$  (%B): 414( $M^+$ ,2) 264(12), 251(3), 237(43), 205(15), 177(32), 147(16), 117(35), 103(18), 87(34), 73(100)



**Figura II.33:** Espectro de masas EI del compuesto **10d**

MS(CI,NH<sub>3</sub>) *m/z* (%B): 432[M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>(5), 325{[M+H]-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH}<sup>+</sup>(35),  
90[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si(NH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>(100)

El patrón de fragmentación EI-MS propuesto para el compuesto **10d** sería,

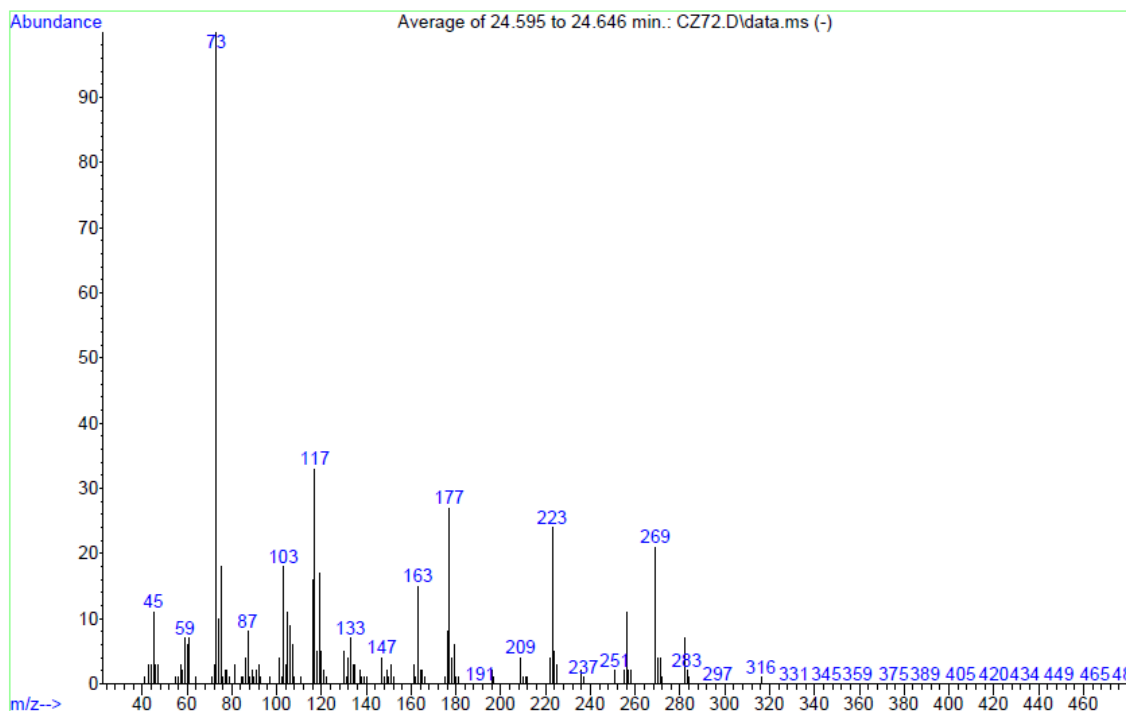


**Esquema II.21:** Patrón de fragmentación EI-MS del compuesto **10d**

Se observa el ion molecular, *m/z* 414, aunque con muy baja intensidad. También se observan los iones *m/z* 324, *m/z* 264, *m/z* 237, *m/z* 205, *m/z* 177, *m/z* 116, *m/z* 103, *m/z* 87 y *m/z* 73, siendo este último el pico base del espectro.

**2,2,18,18-Tetrametil-3,17-dioxa-6,9,11,14-tetratria-2,18-disilanonadecano, 11a**

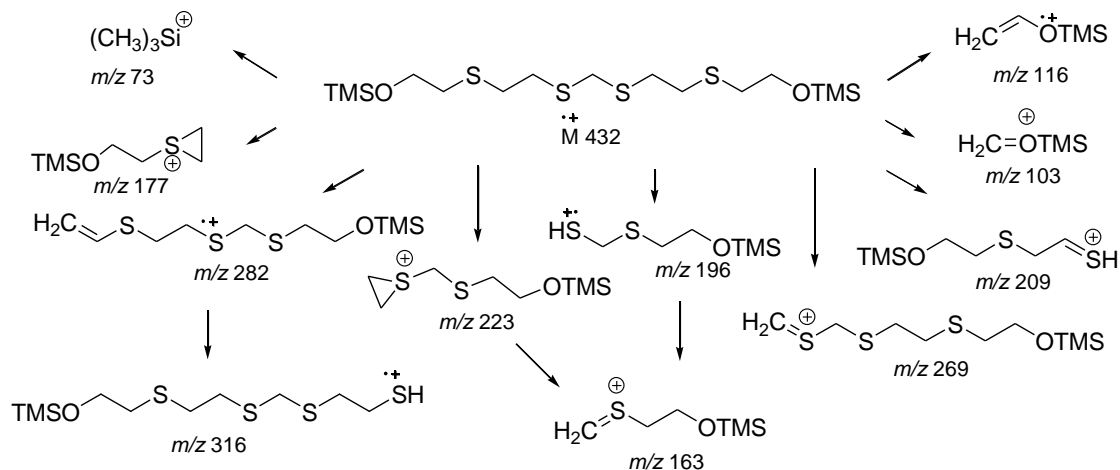
MS(EI,70eV) *m/z* (%B): 432(M<sup>++</sup>, no se observa), 282(2), 269(20), 256(11), 223(27),  
177(33), 163(14), 147(4), 133(7), 117(34), 103(17), 73(100), 59(7), 45(12)



**Figura II.34:** Espectro de masas EI del compuesto **11a**

MS(CI,NH<sub>3</sub>) *m/z* (%B): 450[M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>(57), 433[M+H]<sup>+</sup>(7), 343{[M+H]-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH}<sup>+</sup>(100), 90[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si(NH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>(51)

El patrón de fragmentación EI-MS propuesto para el compuesto **11a** sería,



**Esquema II.22:** Patrón de fragmentación EI-MS del compuesto **11a**

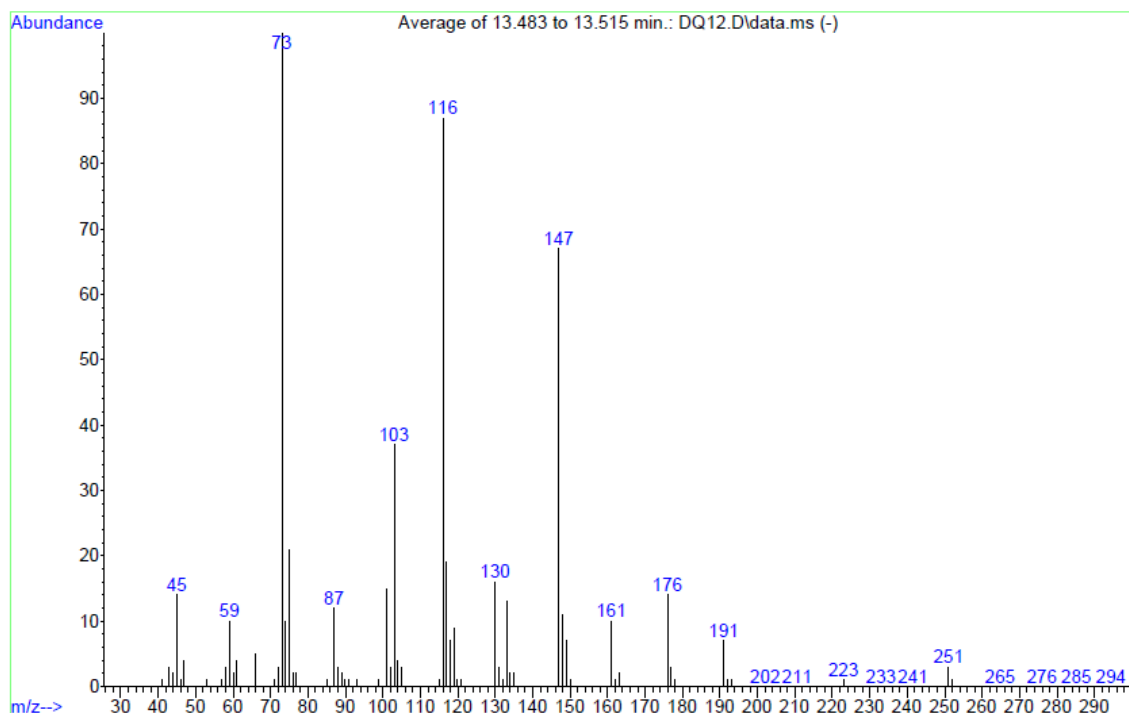
No se observa el ion molecular, *m/z* 432. En cambio, se observan los iones *m/z* 316, *m/z* 282, *m/z* 269, *m/z* 223, *m/z* 209, *m/z* 177, *m/z* 163, *m/z* 116, *m/z* 103, *m/z* 87 y *m/z* 73, siendo este último el pico base del espectro.



No se observa el ion molecular,  $m/z$  446. En cambio, se observan los iones  $m/z$  296,  $m/z$  269,  $m/z$  236,  $m/z$  209,  $m/z$  177,  $m/z$  117,  $m/z$  103,  $m/z$  87 y  $m/z$  73, siendo este último el pico base del espectro.

*2,2,10,10-Tetrametil-3,9-dioxa-6-tia-2,10-disilaundecano*, **12**<sup>101</sup>

MS(EI,70eV)  $m/z$  (%B): 266( $M^{+}$ , no se observa), 251(3), 191(6), 176(12), 161(9), 147(66), 130(15), 116(84), 103(35), 87(12), 73(100), 59(10), 45(14)



**Figura II.36:** Espectro de masas EI del compuesto **12**

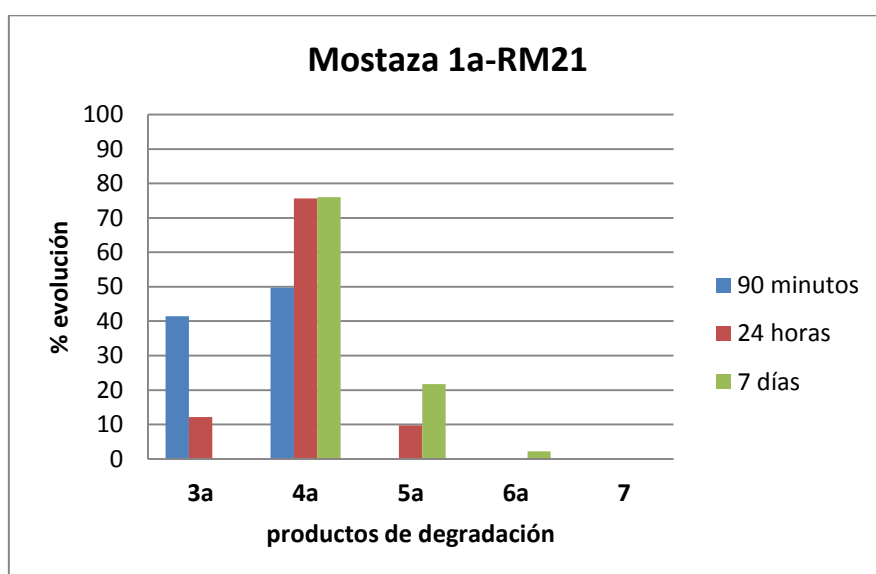
MS(CI,NH<sub>3</sub>)  $m/z$  (%B): 284[ $M+NH_4$ ]<sup>+</sup>(31), 267[ $M+H$ ]<sup>+</sup>(21), 177{[( $M+H$ )-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH]<sup>+</sup>(100), 90[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si(NH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>(15)

### II.4.3 Formación de los productos de degradación en función del tiempo

Una vez discutida la identificación estructural de los productos obtenidos en los distintos procesos de descontaminación, es posible ahora interpretar la evolución de las distintas mostazas estudiadas en función del descontaminante empleado. Así, los descontaminantes orgánicos DS2, GD5, GD6 y GDS2000 en su reacción con las mostazas de azufre pesadas, **1a-f**, producen una degradación total a los 90 minutos de reacción, originando los productos de eliminación **2a-f**.

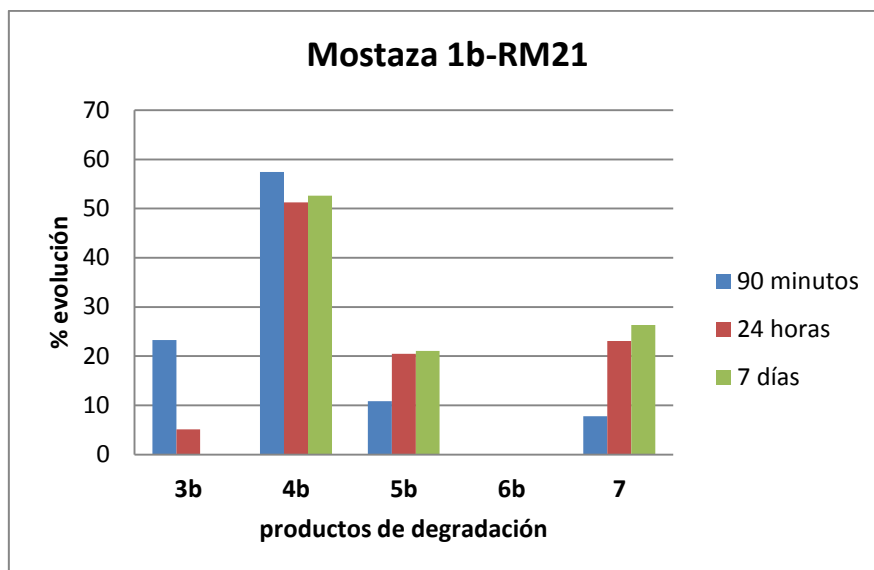
En cuanto a los descontaminantes de base acuosa, las mostazas **1a-f** originan distintos productos de hidrólisis (parcial o total) al reaccionar con los descontaminantes RM21, RM31, RM35, BX24, BX29 y BX40. Además, las mostazas **1a**, **1b** y **1d** originan los productos **5a**, **5b** y **5d** y las mostazas **1a** y **1b** originan los productos **6a** y **6b**, derivados de reacciones de condensación.

A continuación se discute la formación de los diferentes productos observados en las reacciones de descontaminación para cada mostaza estudiada en función del tiempo y del descontaminante empleado.



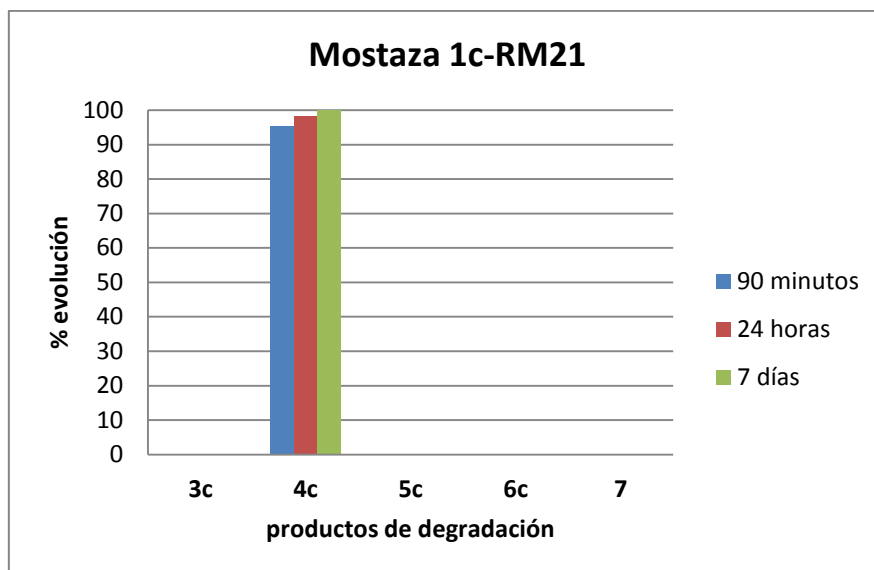
*Figura II.37: Productos de degradación de la mostaza 1a por acción del descontaminante RM21*

La Figura II.37 muestra que la acción del descontaminante RM21 sobre la mostaza **1a** origina un 41% del compuesto **3a** a los 90 minutos, un 12% a las 24 horas de reacción, desapareciendo a los 7 días. El compuesto **4a** se origina en un 50% a los 90 minutos incrementándose al 76% a las 24 horas de reacción. Este porcentaje se mantiene inalterado después de 7 días de descontaminación. El compuesto **5a** aparece en un 10% a las 24 horas de reacción y un 22% a los 7 días, mientras que el compuesto **6a** se observa en un 2% a los 7 días de reacción. Claramente, el producto mayoritario en la descontaminación de la mostaza **1a** es el debido a la hidrólisis total **4a** tanto para tiempos largos como cortos de reacción.



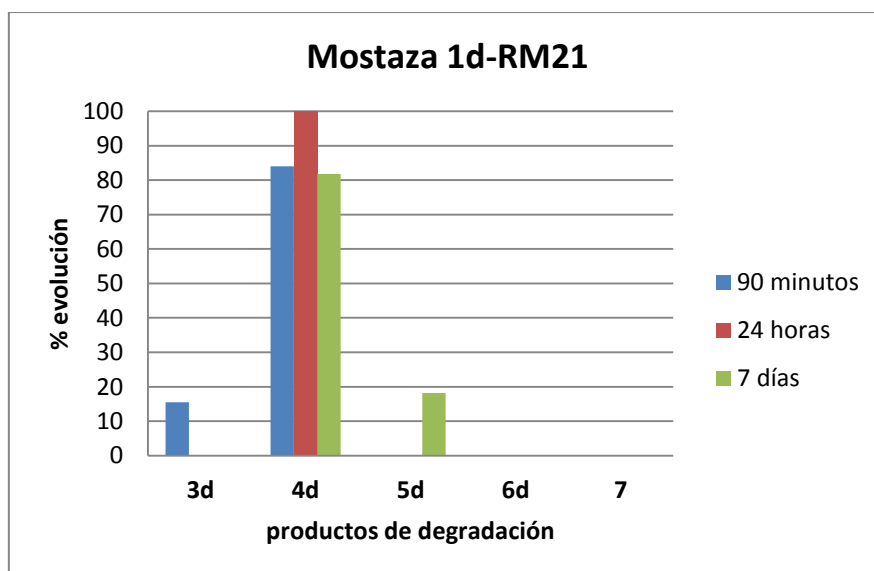
*Figura II.38: Productos de degradación de la mostaza 1b por acción del descontaminante RM21*

Los resultados representados en la Figura II.38 muestran que la acción del descontaminante RM21 sobre la mostaza **1b** origina un 23% del compuesto **3b** a los 90 minutos disminuyendo a un 5% a las 24 horas de reacción, llegando a desaparecer a los 7 días. El compuesto **4b**, que es el producto mayoritario para todos los tiempos de reacción estudiados, se origina en un 57% a los 90 minutos, disminuyendo al 51% a las 24 horas de reacción y evolucionando al 53% a los 7 días. El compuesto **5b** se forma en un 11% a los 90 minutos, evolucionando a un 21% a las 24 horas. Este porcentaje se mantiene a los 7 días. Se observa además el compuesto **7** en un 8% a los 90 minutos de reacción, un 23% a las 24 horas y se mantiene en un 26% después de 7 días de reacción.



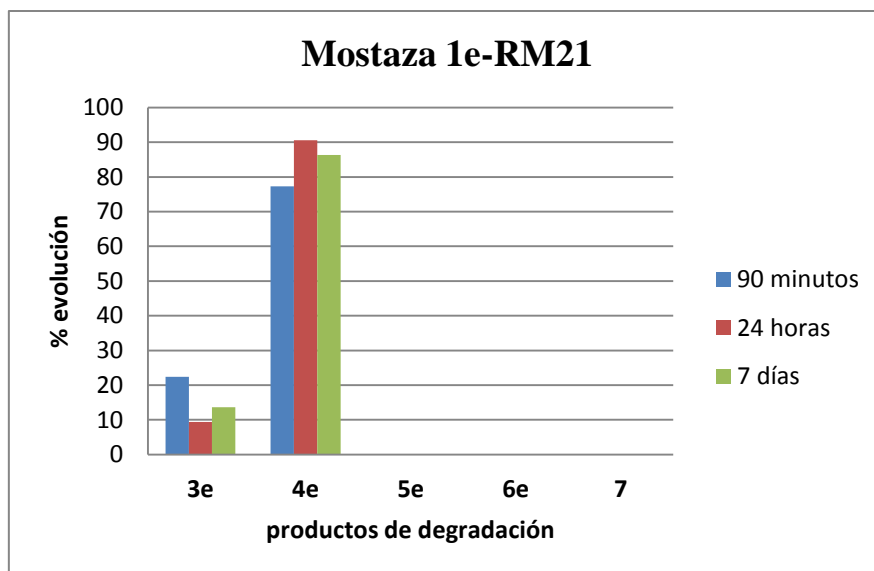
*Figura II.39: Productos de degradación de la mostaza 1c por acción del descontaminante RM21*

Los resultados recogidos en la Figura II.39 muestran claramente que la acción del descontaminante RM21 sobre la mostaza **1c** origina únicamente el compuesto **4c**. A los 90 minutos se genera un 95%, a las 24 horas evoluciona al 98% y después de 7 días de reacción, se alcanza el 100%. En los análisis efectuados no se aprecia la aparición de ningún otro producto adicional.



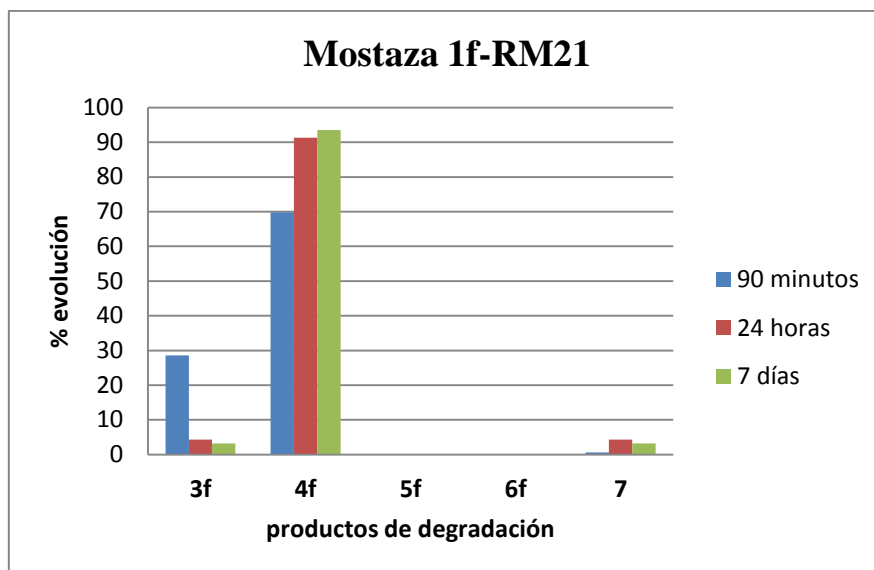
*Figura II.40: Productos de degradación de la mostaza 1d por acción del descontaminante RM21*

Los resultados mostrados en la Figura II.40 señalan que la acción del descontaminante RM21 sobre la mostaza **1d** origina un 15% del compuesto **3d** a los 90 minutos, desapareciendo a las 24 horas. El compuesto **4d** se genera en un 84% a los 90 minutos, alcanza el 100% a las 24 horas y disminuye al 82% a los 7 días. Por último, se observa que el compuesto **5d** aparece (18%) a los 7 días.



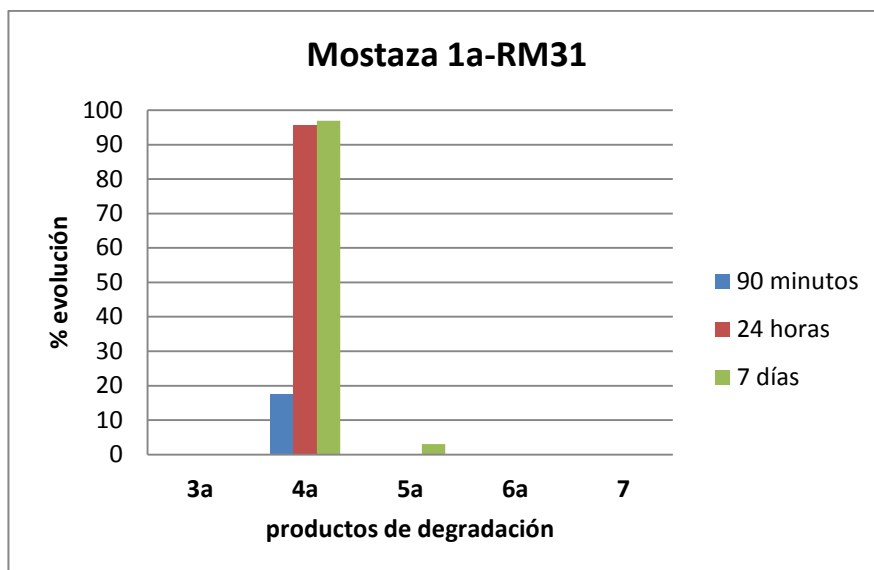
*Figura II.41: Productos de degradación de la mostaza 1e por acción del descontaminante RM21*

La Figura II.41 representa la acción del descontaminante RM21 sobre la mostaza **1e**. En la descontaminación de **1e** se forman los compuestos **3e** y **4e**, siendo el producto debido a la hidrólisis total, **4e**, el mayoritario para cualquier tiempo de reacción. El compuesto **3e** se origina en un 22% a los 90 minutos, disminuyendo a un 9% a las 24 horas de reacción y un 14% a los 7 días. El compuesto **4e** se origina en un 77% a los 90 minutos, evoluciona al 91% a las 24 horas de reacción y se estabiliza en un 86% a los 7 días.



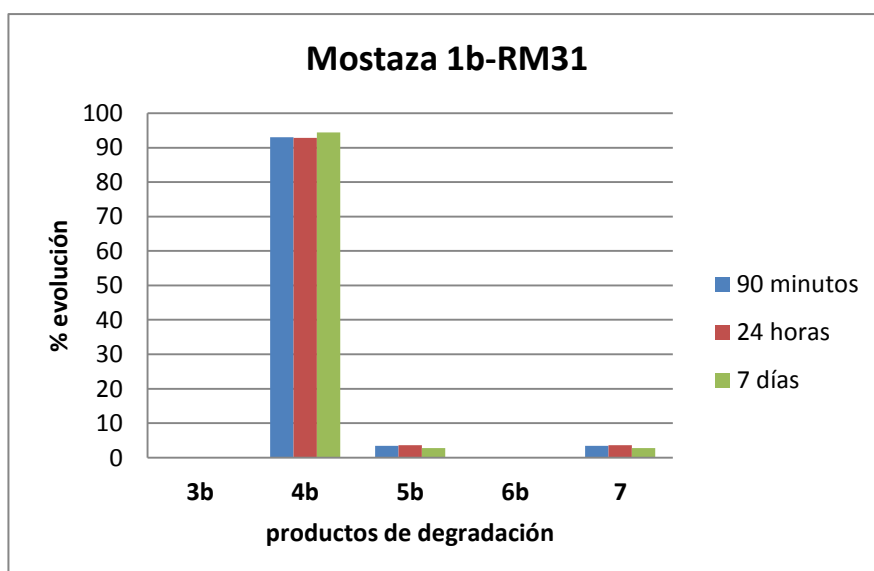
*Figura II.42: Productos de degradación de la mostaza 1f por acción del descontaminante RM21*

Los resultados recogidos en la Figura II.42 muestran que el producto de degradación mayoritario es el compuesto **4f** (hidrólisis total) para cualquier tiempo de aplicación. A los 90 minutos de reacción se genera en un 70%, a las 24 horas en un 91% y evoluciona al 94% a los 7 días. Además, en este caso, se observa el producto de hidrólisis parcial, **3f**. A los 90 minutos se genera en un 29% disminuyendo al 4% a las 24 horas y estabilizándose en un 3% a los 7 días de reacción. Por último, se observa el compuesto **7** en un 1% a los 90 minutos de reacción, un 4% a las 24 horas, manteniéndose constante a los 7 días de reacción.



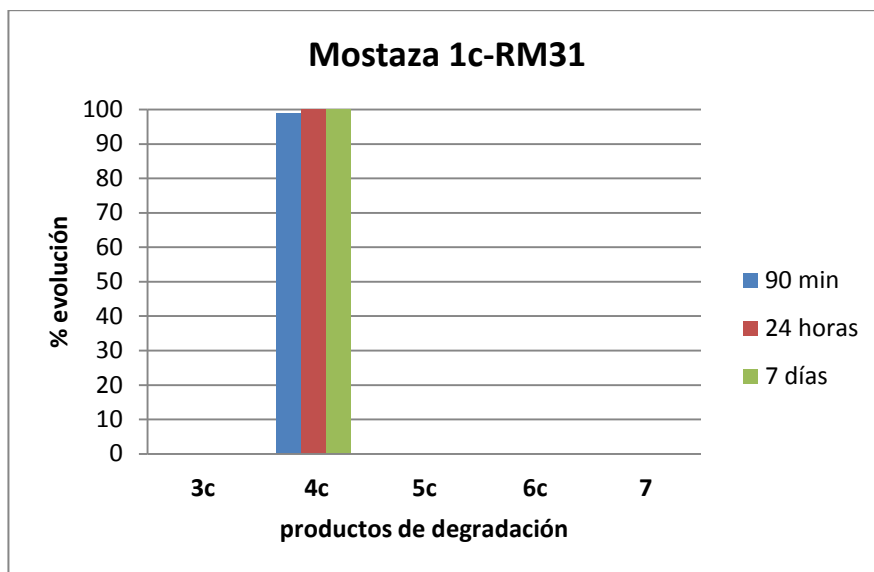
*Figura II.43: Productos de degradación de la mostaza 1a por acción del descontaminante RM31*

La Figura II.43 muestra que la mostaza **1a** evoluciona principalmente al producto de hidrólisis total, **4a**, por la acción del descontaminante RM31. El producto **4a** se origina en un 18% a los 90 minutos, un 96% a las 24 horas de reacción y un 97% a partir de los 7 días de reacción. Además, se observa el producto de condensación, **5a**, en un 3% después de 7 días. En ningún caso se observa la formación de productos de hidrólisis parcial.



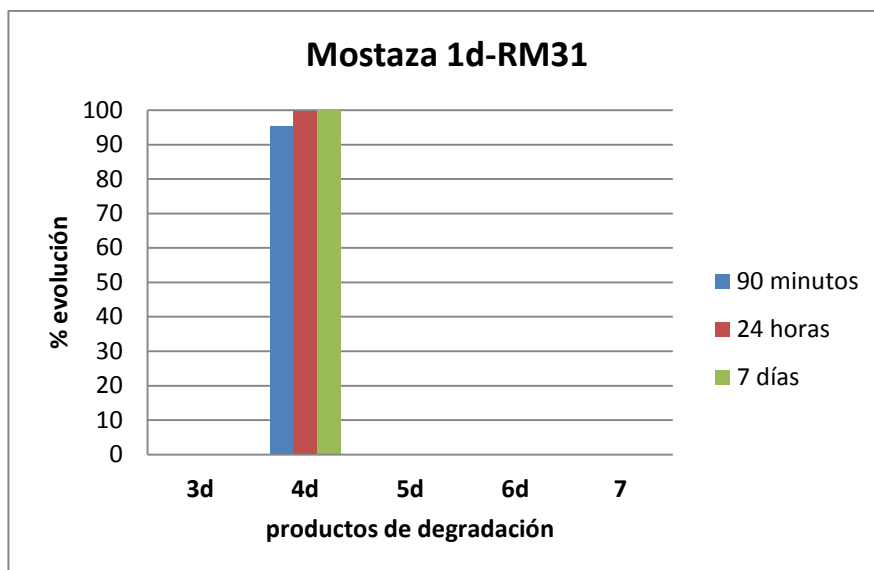
*Figura II.44: Productos de degradación de la mostaza 1b por acción del descontaminante RM31*

Los datos presentados en la Figura II.44 confirman que la acción del descontaminante RM31 sobre la mostaza **1b** origina el producto debido a la hidrólisis total, **4b**, como producto mayoritario. Se origina en un 93% a los 90 minutos, mantiene el porcentaje a 24 horas y se estabiliza en el 94% a los 7 días. Además, se originan en menor proporción el compuesto **5b** y el compuesto **7**, ambos en unos porcentajes del 3% a los 90 minutos, 4% a las 24 horas y 3% a los 7 días.



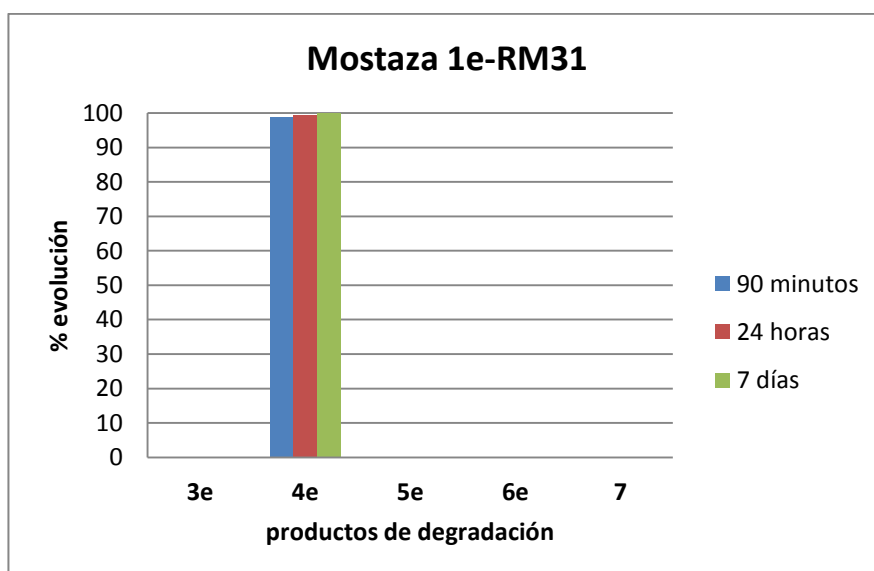
*Figura II.45: Productos de degradación de la mostaza 1c por acción del descontaminante RM31*

De acuerdo con los resultados presentados en la Figura II.45, la acción del descontaminante RM31 sobre la mostaza **1c** origina únicamente el compuesto **4c**, con independencia del tiempo de reacción. A los 90 minutos se genera un 99%, a las 24 horas evoluciona al 100%, manteniendo el porcentaje después de 7 días de reacción.



*Figura II.46: Productos de degradación de la mostaza 1d por acción del descontaminante RM31*

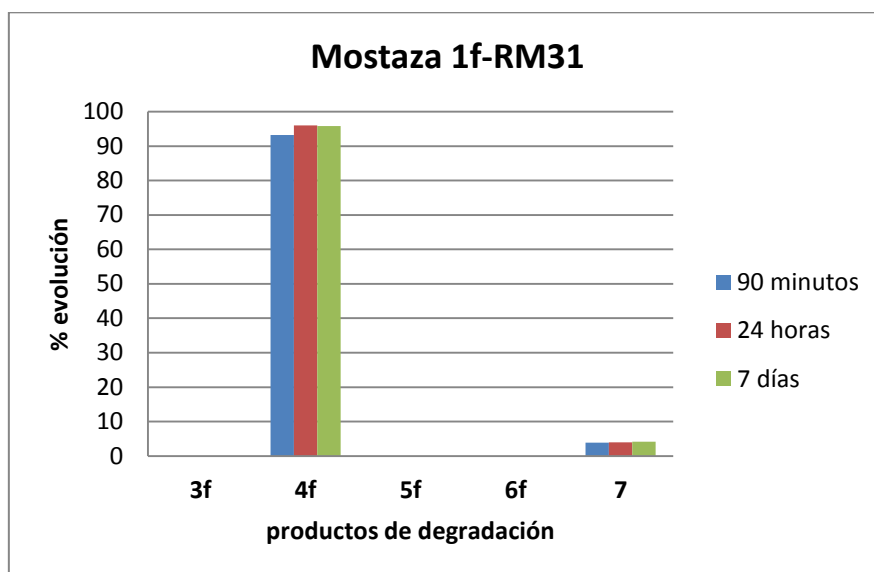
De acuerdo con los resultados presentados en la Figura II.46, la acción del descontaminante RM31 sobre la mostaza **1d** origina únicamente el compuesto **4d**, independientemente del tiempo de reacción. A los 90 minutos se genera un 95%, a las 24 horas evoluciona al 100%, manteniendo el porcentaje después de 7 días de reacción.



*Figura II.47: Productos de degradación de la mostaza 1e por acción del descontaminante RM31*

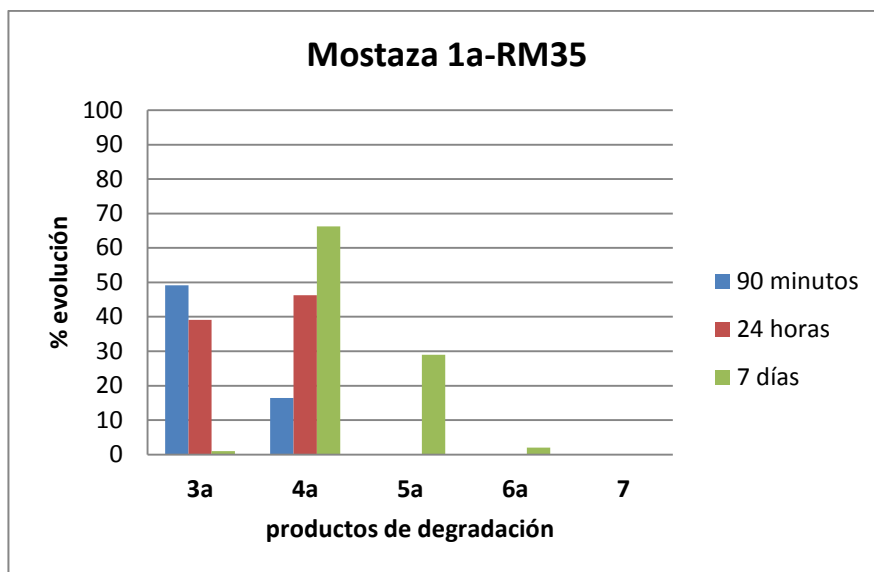
Según los resultados presentados en la Figura II.47, la acción del descontaminante RM31 sobre la mostaza **1e** origina únicamente el compuesto **4e**, independientemente del

tiempo de reacción. A los 90 minutos se genera un 99%, a las 24 horas evoluciona al 100%, manteniendo el porcentaje después de 7 días de reacción.



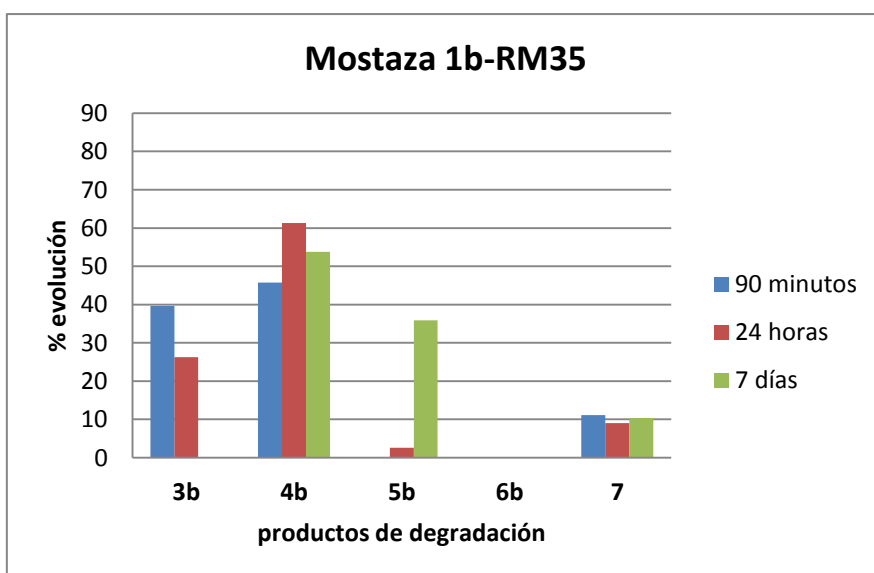
*Figura II.48: Productos de degradación de la mostaza 1f por acción del descontaminante RM31*

Al igual que en los casos **1c-e** los datos presentados en la Figura II.48 confirman que la acción del descontaminante RM31 sobre la mostaza **1f** origina el producto debido a la hidrólisis total, **4f**, como producto mayoritario, sin que se detecten productos de hidrólisis parcial ni de condensación, al menos para los tiempos de descontaminación estudiados. El compuesto **4f** se forma en un 93% a los 90 minutos, evoluciona al 96% a las 24 horas y mantiene el porcentaje a los 7 días. Sin embargo, en este caso se detecta la formación del compuesto **7** en un 4%.



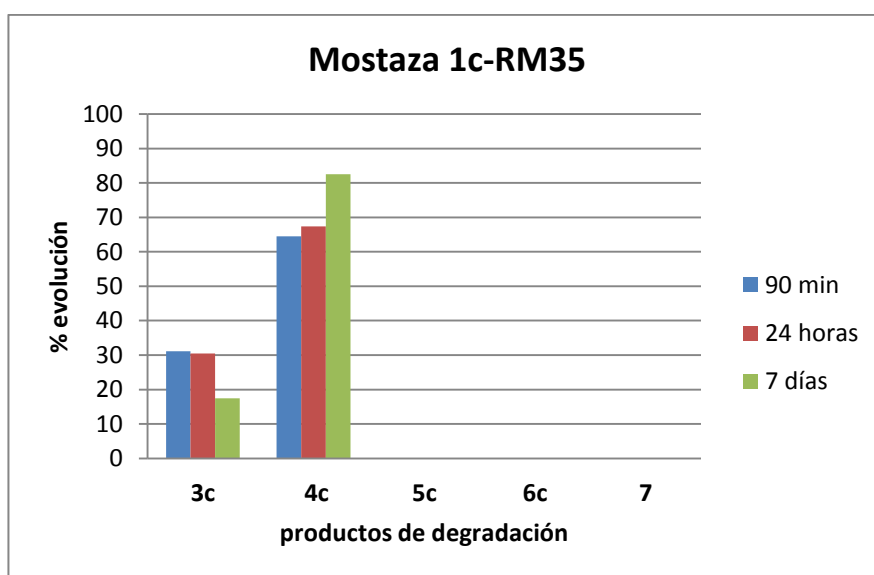
*Figura II.49: Productos de degradación de la mostaza 1a por acción del descontaminante RM35*

Los datos presentados en la Figura II.49 muestran que la acción del descontaminante RM35 sobre la mostaza **1a** forma productos debidos a reacciones de hidrólisis parcial, total y de condensación. El producto **3a** se forma en un 49% a los 90 minutos, un 39% a las 24 horas y disminuye al 1% a los 7 días. El producto **4a**, se origina en un 16% a los 90 minutos, un 46% a las 24 horas y un 66% a los 7 días. Los compuestos **5a** y **6a** se generan después de 7 días de descontaminación en un 29% y un 2% respectivamente.



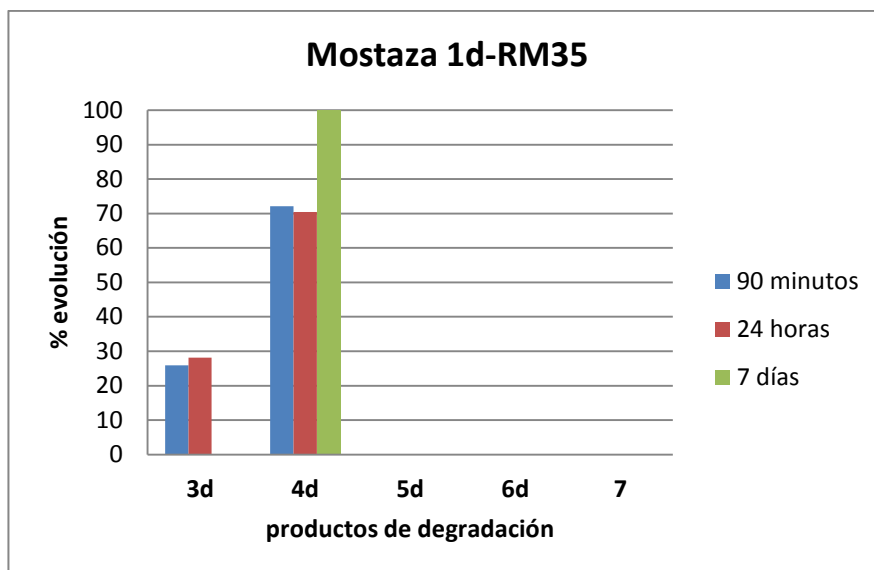
*Figura II.50: Productos de degradación de la mostaza 1b por acción del descontaminante RM35*

Los datos presentados la Figura II.50 confirman que la acción del descontaminante RM35 sobre la mostaza **1b** produce, de forma análoga a **1a**, productos debidos a reacciones de hidrólisis parcial, total y de condensación. Adicionalmente, en este caso se observa el producto **7**. El producto de hidrólisis parcial **3b** se forma en un 40% a los 90 minutos y un 26% a las 24 horas, desapareciendo a los 7 días. El producto **4b** se forma en un 46% a los 90 minutos, un 61% a las 24 horas y se estabiliza en un 54% a los 7 días. El compuesto **5b** se genera a las 24 horas con un 3% y un 36% a los 7 días. Finalmente, el compuesto **7** se genera con un 11% a los 90 minutos, manteniendo el porcentaje a las 24 horas y a los 7 días de reacción.



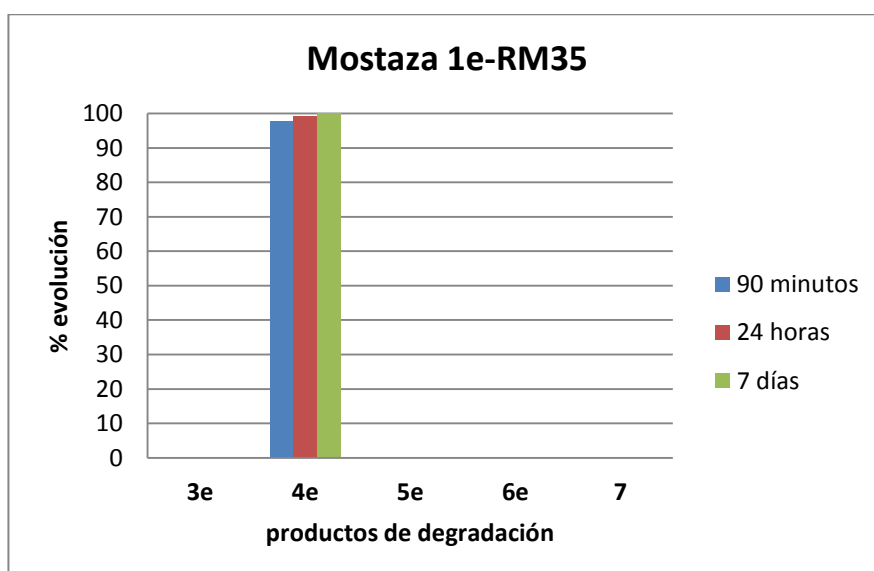
*Figura II.51: Productos de degradación de la mostaza 1c por acción del descontaminante RM35*

La Figura II.51 representa la acción del descontaminante RM35 sobre la mostaza **1c**. Los productos de degradación originados son los compuestos **3c** y **4c**, siendo el producto debido a la hidrólisis total **4c**, el mayoritario para cualquier tiempo de reacción. El compuesto **3c** se origina en un 31% a los 90 minutos, un 30% a las 24 horas y un 18% a los 7 días. El compuesto **4c** se origina en un 64% a los 90 minutos, evoluciona al 67% a las 24 horas de reacción y se estabiliza en un 83% a los 7 días.



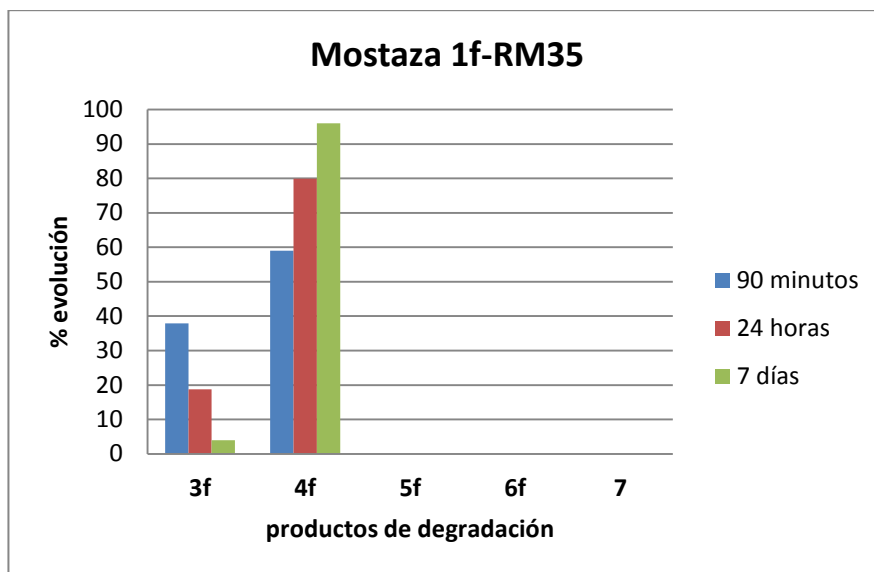
*Figura II.52: Productos de degradación de la mostaza 1d por acción del descontaminante RM35*

La Figura II.52 representa la acción del descontaminante RM35 sobre la mostaza **1d**. Los productos de degradación originados son los compuestos **3d** y **4d**, siendo el producto **4d**, debido a la hidrólisis total, el mayoritario para cualquier tiempo de aplicación. El compuesto **3d** se origina en un 26% a los 90 minutos, un 28% a las 24 horas y desaparece a los 7 días. El compuesto **4d** se origina en un 72% a los 90 minutos, un 74% a los 24 horas y se estabiliza en el 100% a los 7 días.



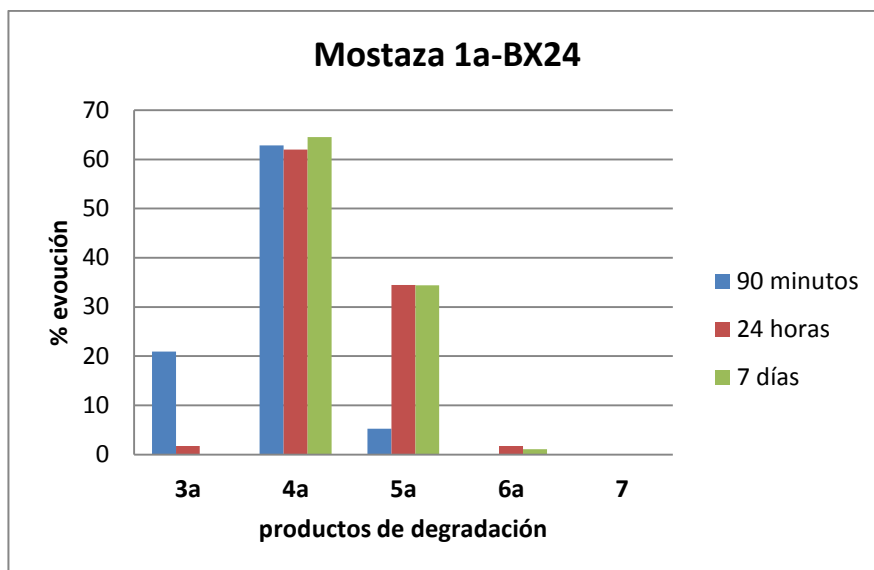
*Figura II.53: Productos de degradación de la mostaza 1e por acción del descontaminante RM35*

Según los resultados presentados en la Figura II.53, la acción del descontaminante RM35 sobre la mostaza **1e** origina únicamente el compuesto de hidrólisis total **4e**. A los 90 minutos se genera un 98%, a las 24 horas asciende al 99% y después de 7 días de reacción, el porcentaje aumenta al 100%. En este caso no se detectaron ni productos de hidrólisis parcial, ni productos de condensación al menos en los tiempos de reacción estudiados.



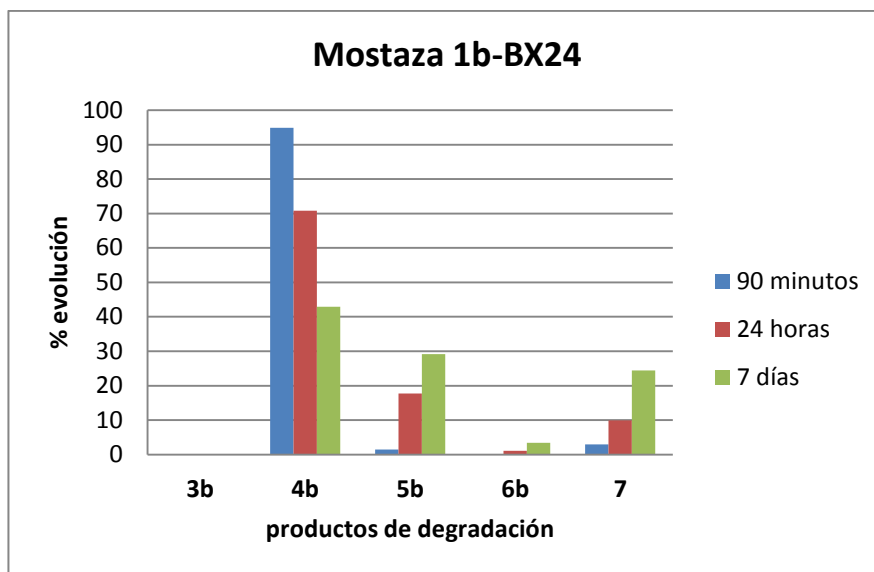
*Figura II.54: Productos de degradación de la mostaza 1f por acción del descontaminante RM35*

La Figura II.54 representa la acción del descontaminante RM35 sobre la mostaza **1f**. Los productos de degradación originados son los compuestos **3f** y **4f**, siendo el producto **4f**, debido a la hidrólisis total, el mayoritario para cualquier tiempo de aplicación. El compuesto **3f** se origina en un 38% a los 90 minutos, un 19% a las 24 horas y un 4% a los 7 días. El compuesto **4f** se origina en un 59% a los 90 minutos, un 80% a las 24 horas y aumenta al 96% a los 7 días.



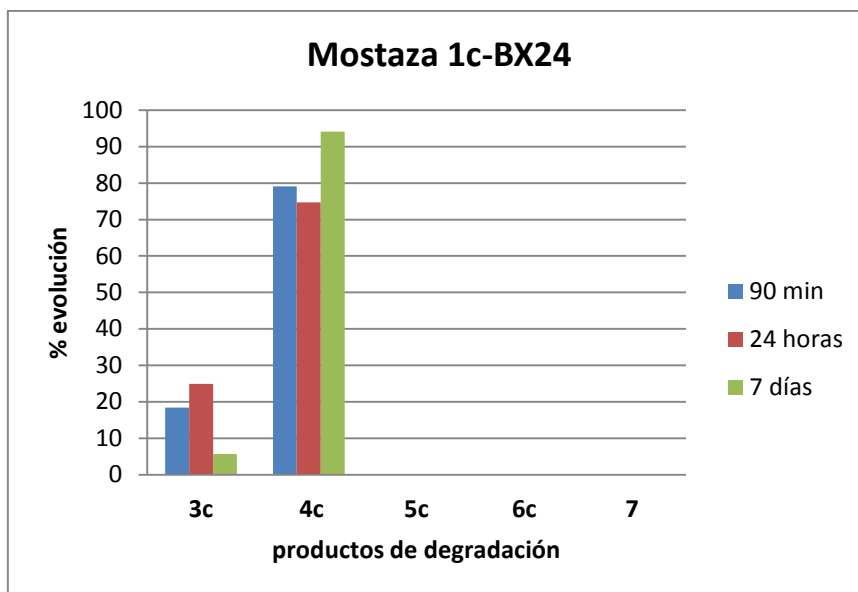
*Figura II.55: Productos de degradación de la mostaza 1a por acción del descontaminante BX24*

Los datos presentados en la Figura II.55 confirman que la acción del descontaminante BX24 sobre la mostaza **1a** origina productos debidos a reacciones de hidrólisis parcial, total y de condensación. El producto **3a** se origina en un 21% a los 90 minutos, disminuye al 2% a las 24 horas y desaparece a los 7 días. El producto **4a** se origina en un 63% a los 90 minutos, 62% a las 24 horas y se estabiliza en un 65% a los 7 días. El compuesto **5a** se genera a los 90 minutos con un 5%, aumenta al 34% a las 24 horas y mantiene el porcentaje a los 7 días. Por su parte, el compuesto **6a** se genera en un 2% a las 24 horas y se estabiliza en el 1% a los 7 días.



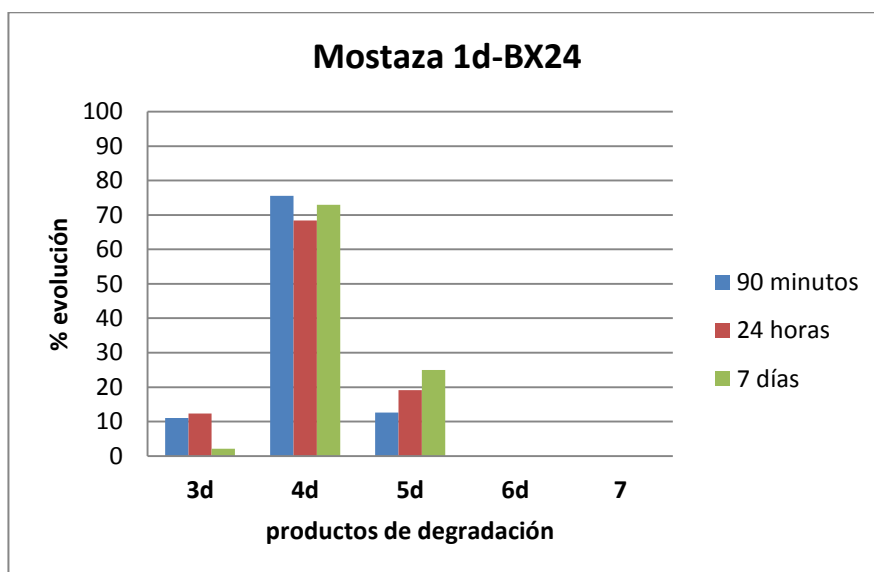
*Figura II.56: Productos de degradación de la mostaza 1b por acción del descontaminante BX24*

Los datos presentados en la Figura II.56 confirman que la acción del descontaminante BX24 sobre la mostaza **1b** origina productos debidos a reacciones de hidrólisis total, de condensación y el producto **7**. El producto **4b** se origina en un 95% a los 90 minutos, un 71% a las 24 horas y se estabiliza en el 43% a los 7 días. El compuesto **5b** se genera a los 90 minutos con un 1%, un 18% a las 24 horas y un 29% a los 7 días. El compuesto **6b** se genera a las 24 horas con un 1% y se estabiliza en un 3% a los 7 días. Finalmente, el compuesto **7** se genera con un 3% a los 90 minutos, un 10% a las 24 horas y un 24% a los 7 días.



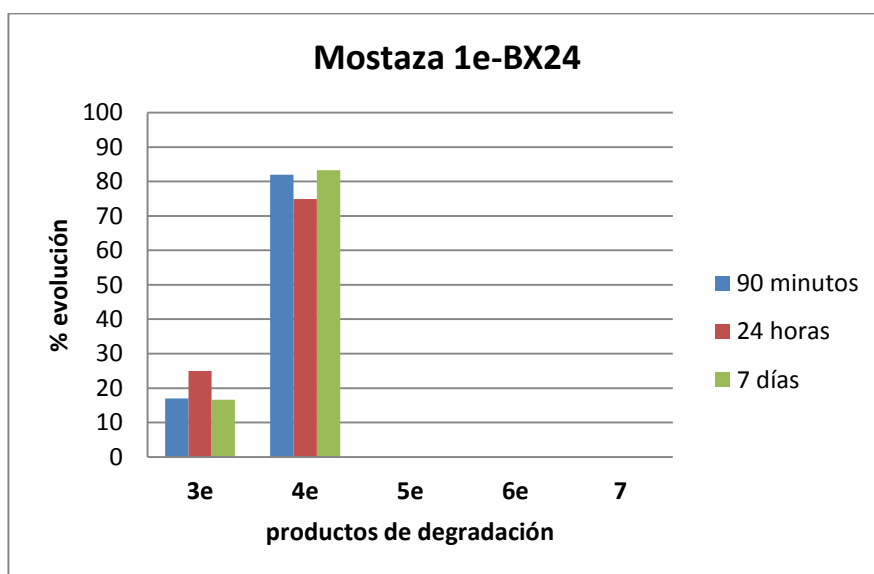
*Figura II.57: Productos de degradación de la mostaza 1c por acción del descontaminante BX24*

La Figura II.57 representa la acción del descontaminante BX24 sobre la mostaza **1c**. Los productos de degradación originados son los compuestos de hidrólisis **3c** y **4c**, siendo el producto debido a la hidrólisis total **4c**, el mayoritario para cualquier tiempo de aplicación. El compuesto **3c** se origina con un 18% a los 90 minutos, un 25% a las 24 horas y disminuye a un 6% a los 7 días. El compuesto **4c** se origina con un 79% a los 90 minutos, un 75% a las 24 horas y un 94% a los 7 días.



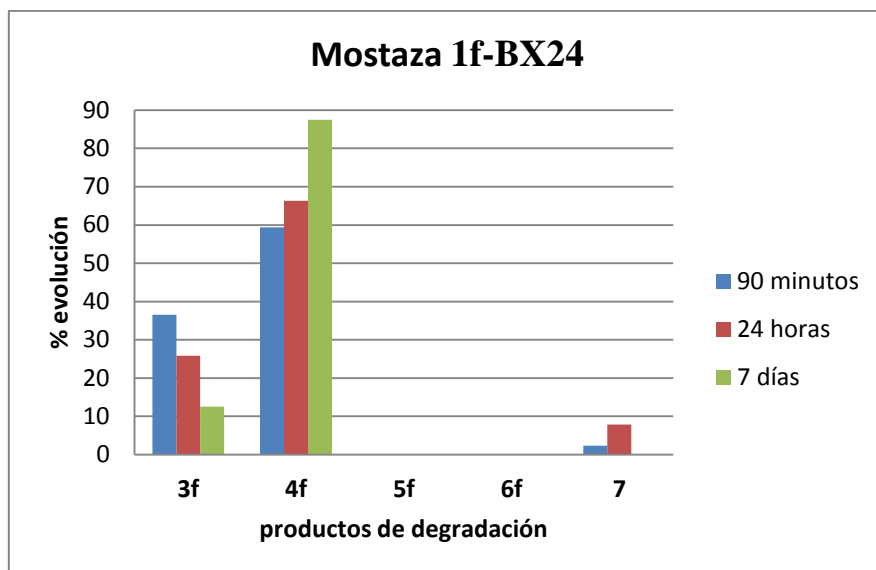
*Figura II.58: Productos de degradación de la mostaza 1d por acción del descontaminante BX24*

Los datos presentados en el Figura II.58 muestran que la acción del descontaminante BX24 sobre la mostaza **1d** origina productos debidos a reacciones de hidrólisis parcial, total y de condensación. El producto **3d** se origina con un 11% a los 90 minutos, un 12% a las 24 horas y disminuye al 2% a los 7 días. El producto **4d** se origina con un 76% a los 90 minutos, 68% a las 24 horas y se estabiliza en un 73% a los 7 días. El compuesto **5d** se genera a los 90 minutos con un 13%, aumenta al 19% a las 24 horas y se estabiliza en un 25% a los 7 días.



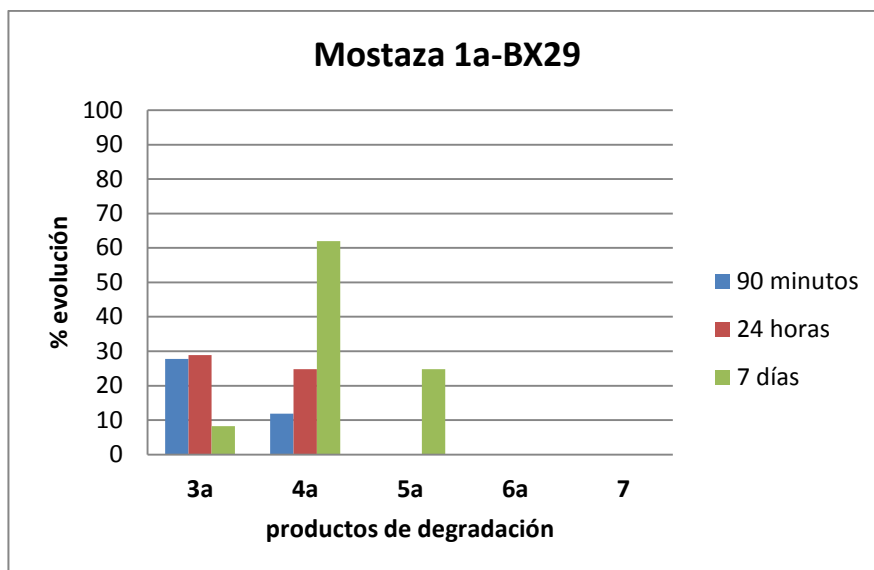
*Figura II.59: Productos de degradación de la mostaza 1e por acción del descontaminante BX24*

La Figura II.59 representa la acción del descontaminante BX24 sobre la mostaza **1e**. Los productos de degradación originados son los compuestos de hidrólisis **3e** y **4e**, siendo el producto debido a la hidrólisis total **4e**, el mayoritario para cualquier tiempo de aplicación. El compuesto **3e** se origina en un 17% a los 90 minutos, un 25% a las 24 horas y disminuye al 17% a los 7 días. El compuesto **4e** se origina con un 82% a los 90 minutos, un 75% a las 24 horas y un 83% a los 7 días. En este caso no se detectaron productos de condensación en los tiempos de descontaminación estudiados.



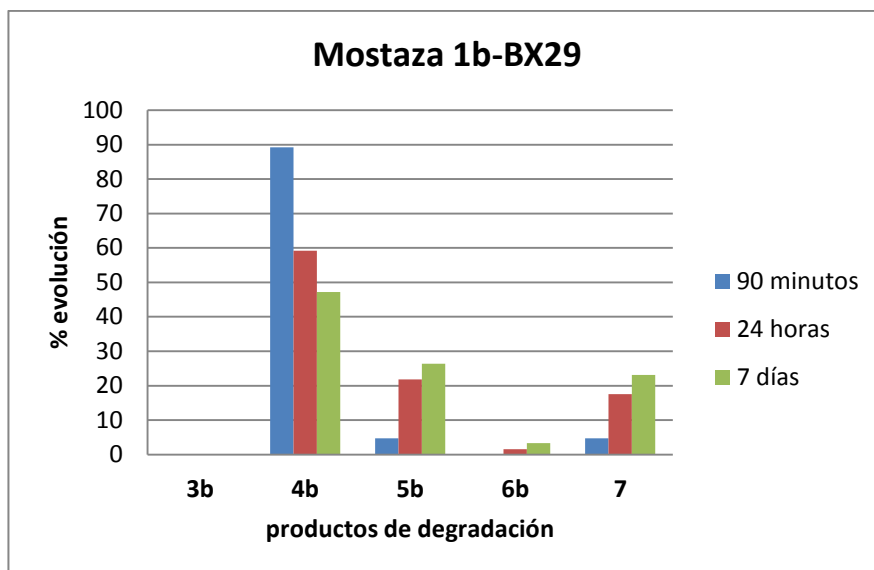
*Figura II.60: Productos de degradación de la mostaza 1f por acción del descontaminante BX24*

Los datos presentados en la Figura II.60 confirman que la acción del descontaminante BX24 sobre la mostaza **1f** origina productos debidos a reacciones de hidrólisis parcial, total y el producto **7**. El producto **3f** se origina en un 37% a los 90 minutos, disminuye al 26% a las 24 horas y se estabiliza en el 13% a los 7 días. El compuesto **4f** se genera a los 90 minutos con un 59%, aumenta al 66% a las 24 horas y llega al 88% a los 7 días. Finalmente, el compuesto **7** se genera con un 2% a los 90 minutos y un 8% a las 24 horas. En este caso no se detectaron productos de condensación en los tiempos de descontaminación estudiados.



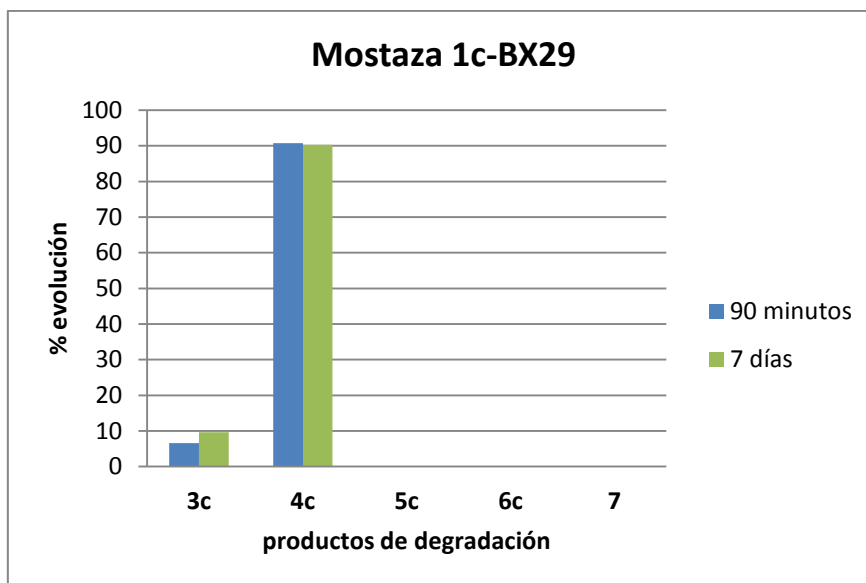
*Figura II.61: Productos de degradación de la mostaza 1a por acción del descontaminante BX29*

La Figura II.61 representa la acción del descontaminante BX29 sobre la mostaza **1a**. Los productos de degradación originados son los compuestos de hidrólisis **3a**, **4a** y el producto de condensación **5a**. El compuesto **3a** se origina en un 28% a los 90 minutos, un 29% a las 24 horas y disminuye al 8% a los 7 días. El compuesto **4a** se origina con un 12% a los 90 minutos, sube al 25% a las 24 horas y llega al 62% a los 7 días. El compuesto **5a** se origina con un 25% a los 7 días, sin que se detecte a tiempos más cortos.



*Figura II.62: Productos de degradación de la mostaza 1b por acción del descontaminante BX29*

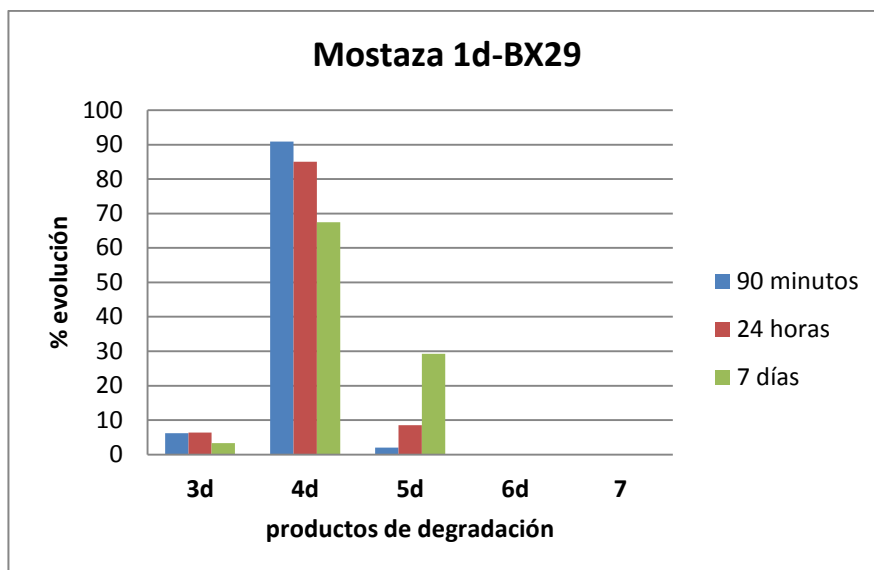
Los datos presentados en la Figura II.62 confirman que la acción del descontaminante BX29 sobre la mostaza **1b** origina productos debidos a reacciones de hidrólisis total, de condensación y el producto **7**. El compuesto **4b** se genera a los 90 minutos con un 89%, disminuye a un 59% a las 24 horas y se estabiliza en un 47% a los 7 días. El compuesto **5b** se genera a los 90 minutos con un 5%, aumenta al 22% a las 24 horas y llega al 26% a los 7 días. El compuesto **6b** se genera a las 24 horas con un 2% y aumenta al 3% a los 7 días. Finalmente, el compuesto **7** se genera con un 5% a los 90 minutos, se incrementa al 18% a las 24 horas y se estabiliza en el 23% a los 7 días.



(\*) No se realizaron medidas a las 24 horas en este ensayo

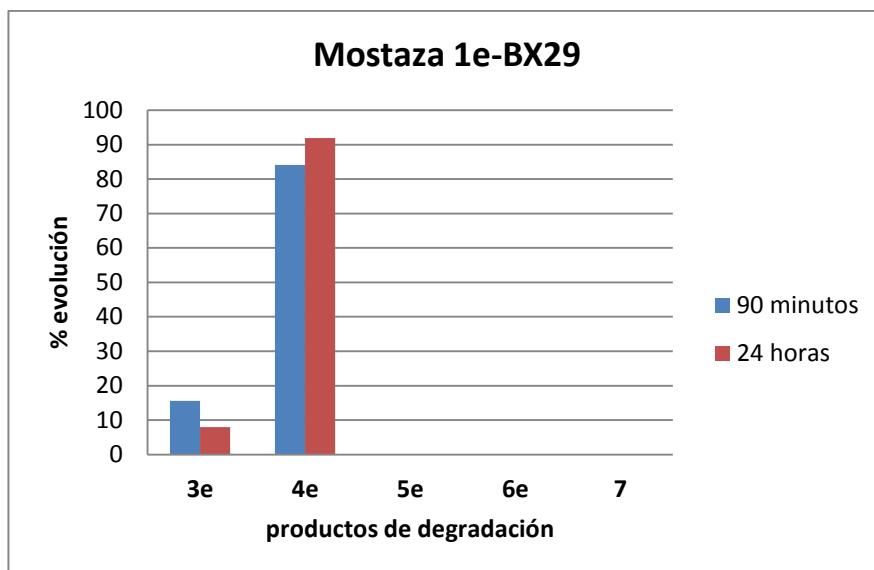
**Figura II.63:** Productos de degradación de la mostaza **1c** por acción del descontaminante **BX29**

La Figura II.63 representa la acción del descontaminante **BX29** sobre la mostaza **1c**. Los productos de degradación originados son los compuestos de hidrólisis parcial y total **3c** y **4c**. El compuesto **3c** se origina en un 7% a los 90 minutos y aumenta al 10% a los 7 días. El compuesto **4c** se origina con un 90% a los 90 minutos y mantiene el mismo porcentaje a los 7 días. En este caso no se detectaron productos de condensación en los tiempos de descontaminación estudiados.



*Figura II.64: Productos de degradación de la mostaza 1d por acción del descontaminante BX29*

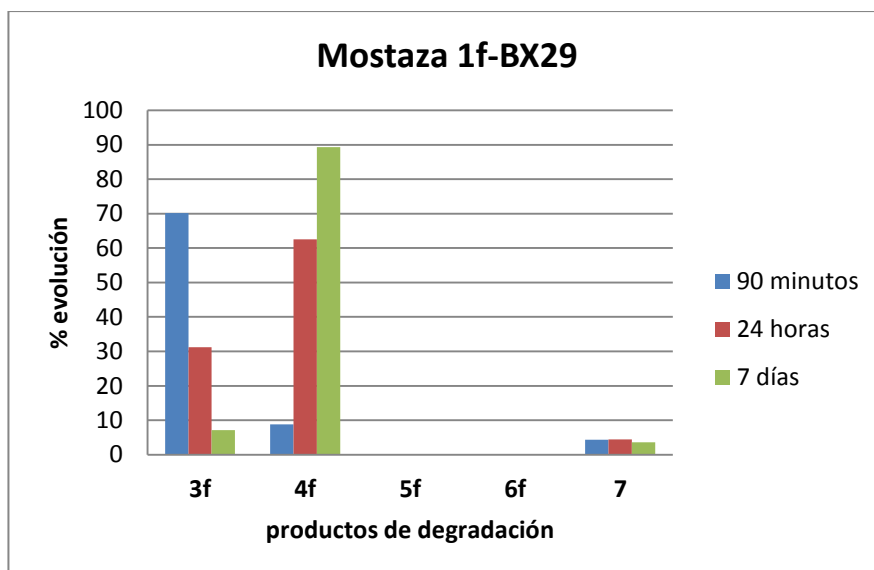
La Figura II.64 representa la acción del descontaminante BX29 sobre la mostaza **1d**. Los productos de degradación originados son los compuestos **3d**, **4d** y **5d**. El compuesto **3d** se origina en un 6% a los 90 minutos, mantiene el mismo porcentaje a las 24 horas y disminuye al 3% a los 7 días. El compuesto **4d** se origina con un 91% a los 90 minutos, disminuye al 85% a las 24 horas y se estabiliza en el 67% a los 7 días. El compuesto **5d** se origina con un 2% a los 90 minutos, aumenta al 9% a las 24 horas y se estabiliza en el 29% a los 7 días.



(\*) No se realizaron medidas a los 7 días en este ensayo

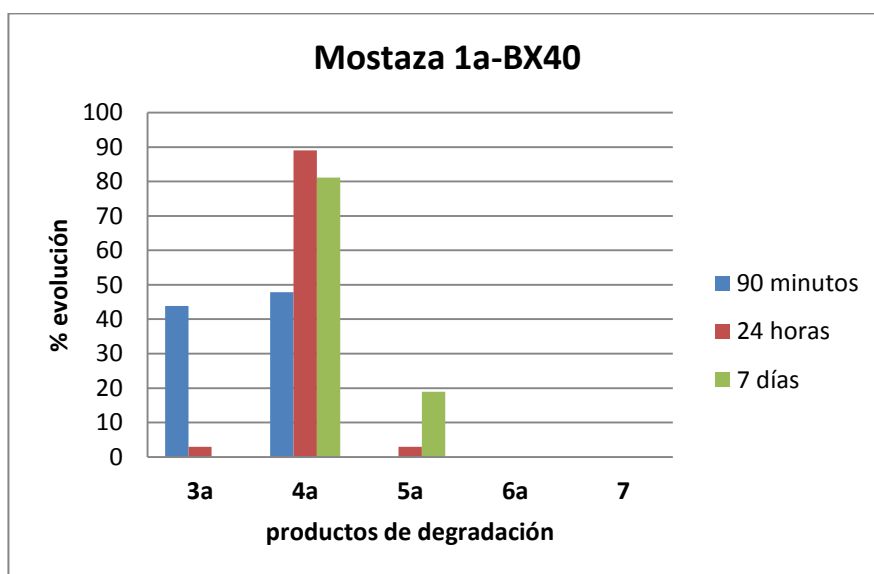
**Figura II.65:** Productos de degradación de la mostaza **1e** por acción del descontaminante BX29

La Figura II.65 representa la acción del descontaminante BX29 sobre la mostaza **1e**. Los productos de degradación originados son los compuestos de hidrólisis parcial y total **3e** y **4e**, respectivamente. El compuesto **3e** se origina en un 16% a los 90 minutos y disminuye al 8% a las 24 horas. El compuesto **4e** se origina con un 84% a los 90 minutos, y aumenta al 92% a las 24 horas. En este caso no se detectaron productos de condensación en los tiempos de descontaminación estudiados.



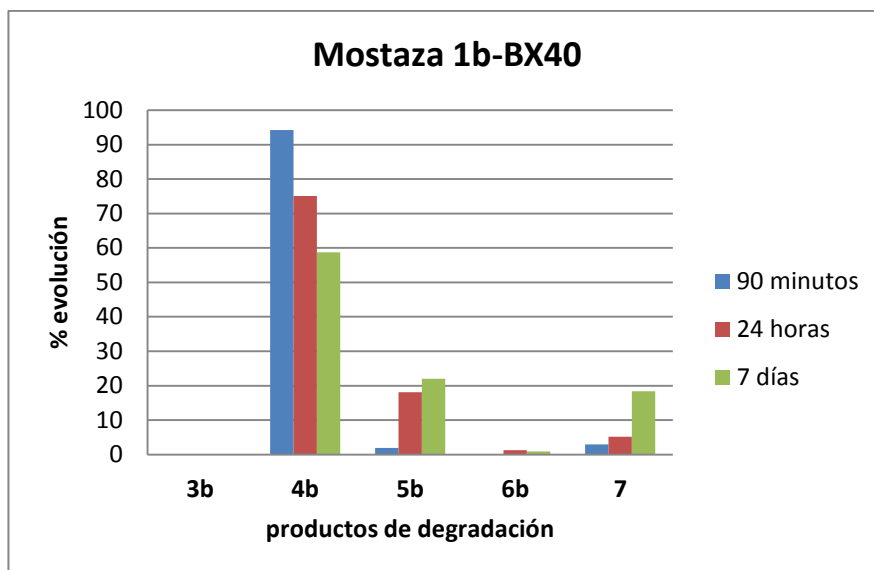
**Figura II.66:** Productos de degradación de la mostaza **1f** por acción del descontaminante BX29

Los datos presentados en la Figura II.66 muestran que la acción del descontaminante BX29 sobre la mostaza **1f** origina productos debidos a reacciones de hidrólisis parcial, total y el producto **7**. El producto **3f** se origina en un 70% a los 90 minutos, disminuye al 31% a las 24 horas y se estabiliza en el 7% a los 7 días. El compuesto **4f** se genera a los 90 minutos con un 9%, aumenta al 63% a las 24 horas y llega al 89% a los 7 días. Finalmente, el compuesto **7** se genera con un 4% a los 90 minutos y mantiene el porcentaje a 24 horas y a los 7 días.



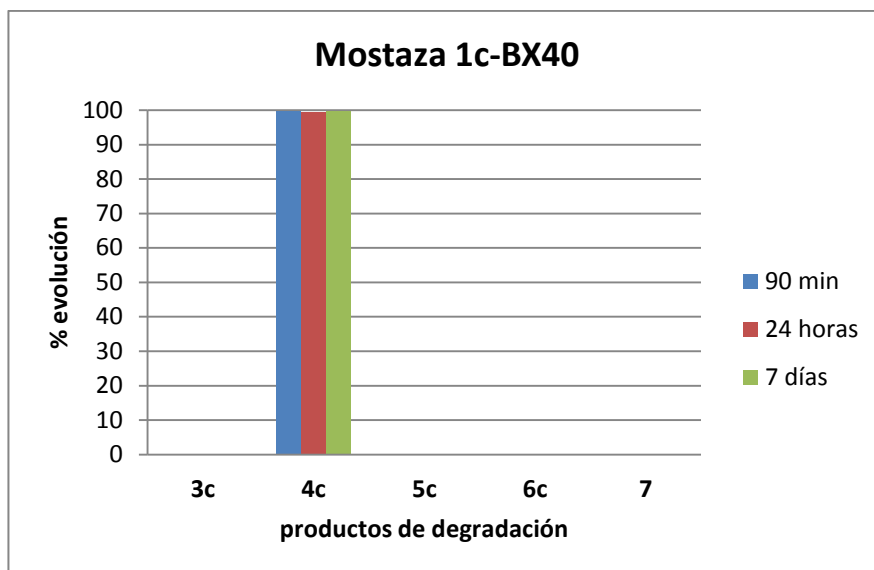
*Figura II.67: Productos de degradación de la mostaza **1a** por acción del descontaminante BX40*

La Figura II.67 representa la acción del descontaminante BX40 sobre la mostaza **1a**. Los productos de degradación originados son los compuestos de hidrólisis **3a**, **4a** y condensación **5a**. El compuesto **3a** se origina en un 44% a los 90 minutos, disminuye al 3% a las 24 horas y desaparece a los 7 días. El compuesto **4a** se origina con un 48% a los 90 minutos, aumenta al 89% a las 24 horas y se estabiliza en el 81% a los 7 días. El compuesto **5a** se origina con un 3% a las 24 horas y se estabiliza en el 19% a los 7 días.



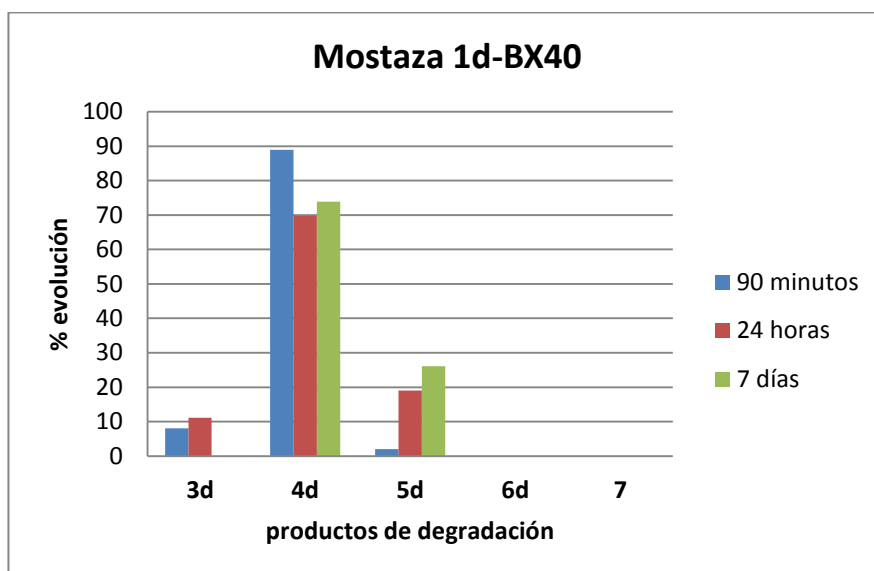
*Figura II.68: Productos de degradación de la mostaza 1b por acción del descontaminante BX40*

Los datos presentados en la Figura II.68 confirman que la acción del descontaminante BX40 sobre la mostaza **1b** origina el producto **4b** debido a hidrólisis total, los productos **5b** y **6b** de condensación y el producto **7**. El compuesto **4b** se genera a los 90 minutos con un 94%, disminuye al 75% las 24 horas y se estabiliza en el 59% a los 7 días. El compuesto **5b** se genera a los 90 minutos con un 2%, aumenta al 18% a las 24 horas y llega al 22% a los 7 días. El compuesto **6b** se genera a las 24 horas con un 1% y mantiene el porcentaje a los 7 días. Finalmente, el compuesto **7** se genera con un 3% a los 90 minutos, sube al 5% a las 24 horas y se estabiliza en el 18% a los 7 días.



*Figura II.69: Productos de degradación de la mostaza 1c por acción del descontaminante BX40*

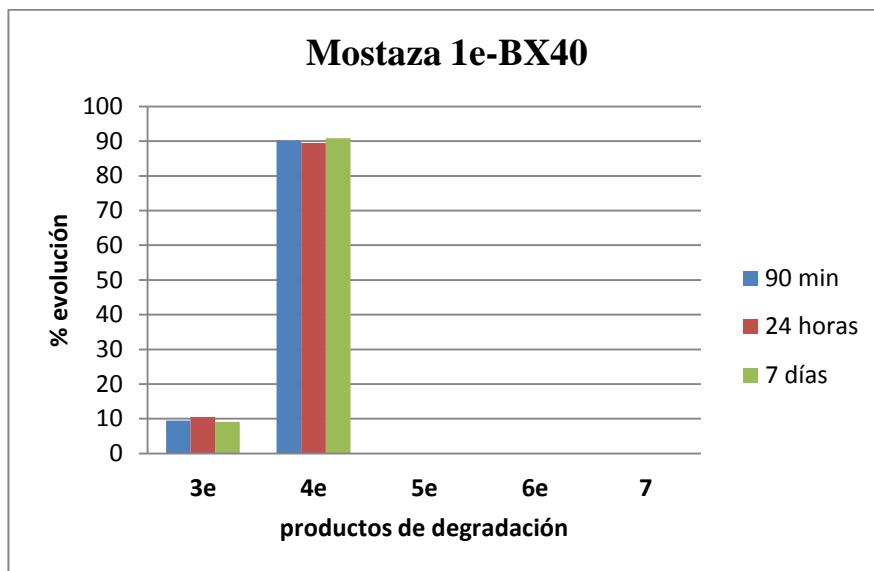
De acuerdo a los resultados presentados en la Figura II.69, la acción del descontaminante BX40 sobre la mostaza **1c** origina únicamente el compuesto **4c** en un 100% desde los 90 minutos de reacción.



*Figura II.70: Productos de degradación de la mostaza 1d por acción del descontaminante BX40*

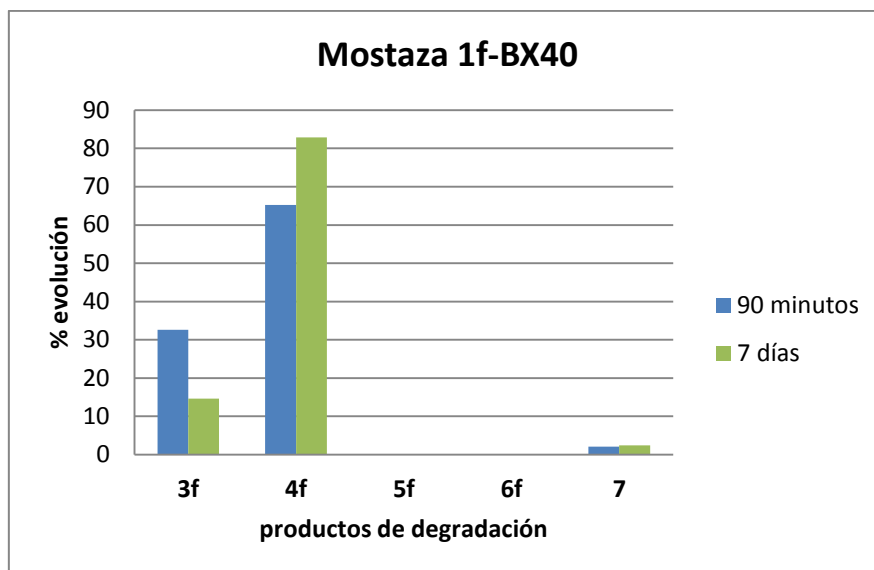
La Figura II.70 representa la acción del descontaminante BX40 sobre la mostaza **1d**. Los productos de degradación originados son los compuestos **3d**, **4d** y **5d**. El compuesto **3d** se origina en un 8% a los 90 minutos, aumenta al 11% a las 24 horas y desaparece a

los 7 días. El compuesto **4d** se origina con un 89% a los 90 minutos, disminuye al 70% a las 24 horas y se estabiliza en el 74% a los 7 días. El compuesto **5d** se origina con un 2% a los 90 minutos, se incrementa en un 19% a las 24 horas y se estabiliza en un 26% a los 7 días.



*Figura II.71: Productos de degradación de la mostaza 1e por acción del descontaminante BX40*

La Figura II.71 representa la acción del descontaminante BX40 sobre la mostaza **1e**. Los productos de degradación originados son los compuestos de hidrólisis parcial y total **3e** y **4e**. El compuesto **3e** se origina en un 9% a los 90 minutos, se incrementa en un 11% a las 24 horas y se estabiliza en el 9% a los 7 días. El compuesto **4e** se origina con un 11% a los 90 minutos, un 89% a las 24 horas y llega al 91% a los 7 días.



(\*) No se realizaron medidas a las 24 horas en este ensayo

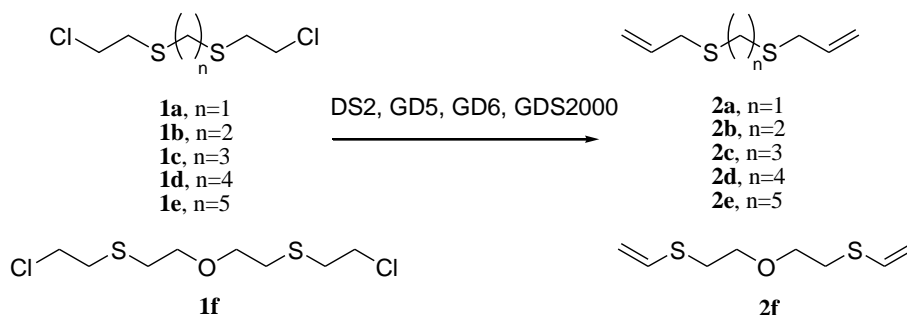
**Figura II.72:** Productos de degradación de la mostaza **1f** por acción del descontaminante **BX40**

Los datos presentados en la Figura II.72 muestran que la acción del descontaminante **BX40** sobre la mostaza **1f** origina productos debidos a reacciones de hidrólisis parcial y total y el producto **7**. El producto **3f** se origina en un 33% a los 90 minutos y se estabiliza en el 15% a los 7 días. El compuesto **4f** se genera a los 90 minutos con un 65% y aumenta al 83% a los 7 días. Finalmente, el compuesto **7** se genera con un 2% a los 90 minutos, manteniendo el porcentaje a los 7 días.

## II.5 Mecanismos de los procesos de descontaminación

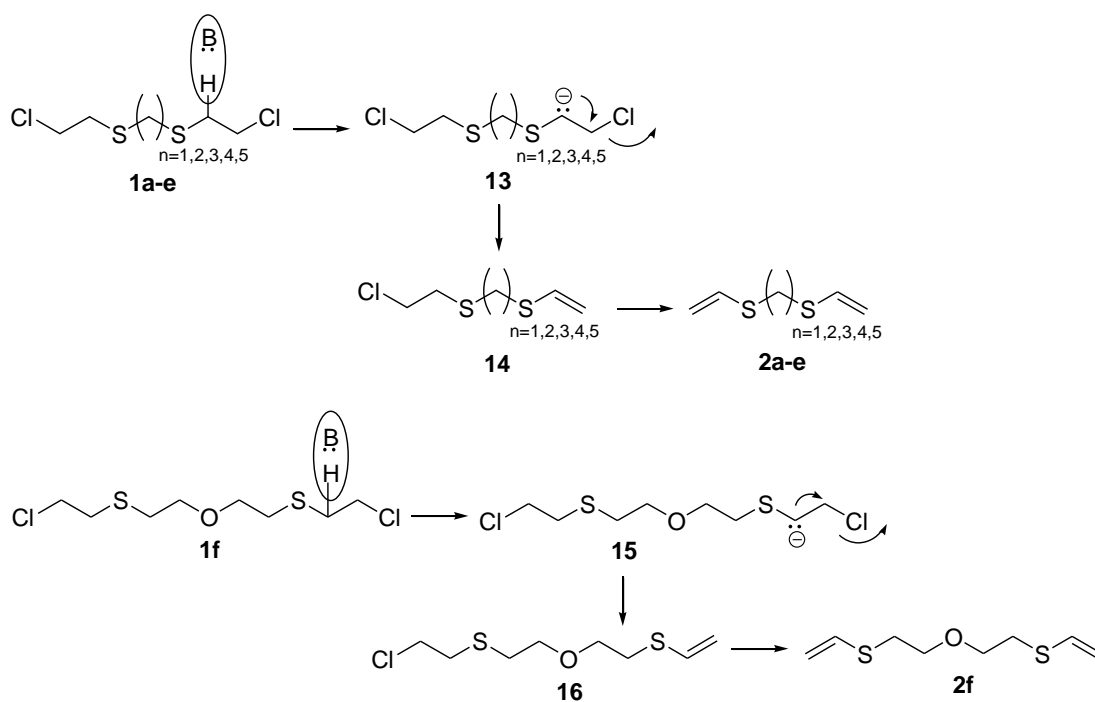
### II.5.1 Descontaminantes de base orgánica

Los descontaminantes orgánicos **DS2**, **GD5**, **GD6** y **GDS2000** en su reacción con las mostazas de azufre pesadas, **1a-f**, las degradan completamente a los 90 minutos de reacción, originando un único producto de degradación, **2a-f**, por cada mostaza de azufre evaluada. En todos los casos el producto de degradación se forma por doble eliminación de cloruro de hidrógeno por acción del descontaminante básico (Esquema II.24). El comportamiento de estos agresivos, **1a-f**, es independiente de la estructura de la mostaza empleada y es análogo al observado para la iperita.<sup>6</sup>



**Esquema II.24:** Productos de evolución de las mostazas **1a-f** por la acción de descontaminantes de base orgánica

La formación de los compuestos **2a-f** sigue un mecanismo  $E_{1cb}$ . La base fuerte presente en los descontaminantes, forma el carbanión **13** que evoluciona al producto final **14** por eliminación de cloruro de hidrógeno. La formación del segundo doble enlace en los compuestos **2a-e** ocurre por un mecanismo análogo. La formación del compuesto **2f** sigue el mismo mecanismo que el descrito para los compuestos **2a-e** (Esquema II.25)



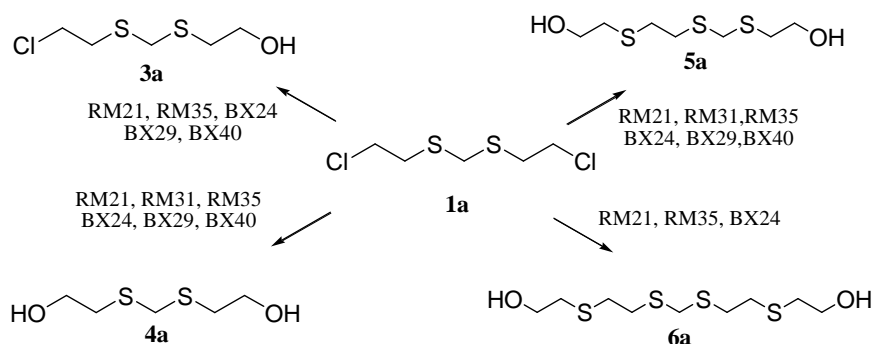
**Esquema II.25:** Mecanismo de formación de los productos de degradación por acción de los descontaminantes de base orgánica para las mostazas **1a-f**

### II.5.2 Descontaminantes de base acuosa

Las mostazas **1a-f**, originan distintos productos al reaccionar con los descontaminantes de base acuosa RM21, RM31, RM35, BX24, BX29 y BX40. El proceso principal es la hidrólisis de los grupos cloro. En primer lugar, se forman los productos derivados de la hidrólisis parcial, **3a-f**, en los que un átomo de cloro se ha sustituido por un grupo HO<sup>-</sup>. Estos productos se transforman en los correspondientes *bis*(2-hidroxi)alcanos, **4a-f**, a medida que aumenta el tiempo de descontaminación a costa de los productos **3**.

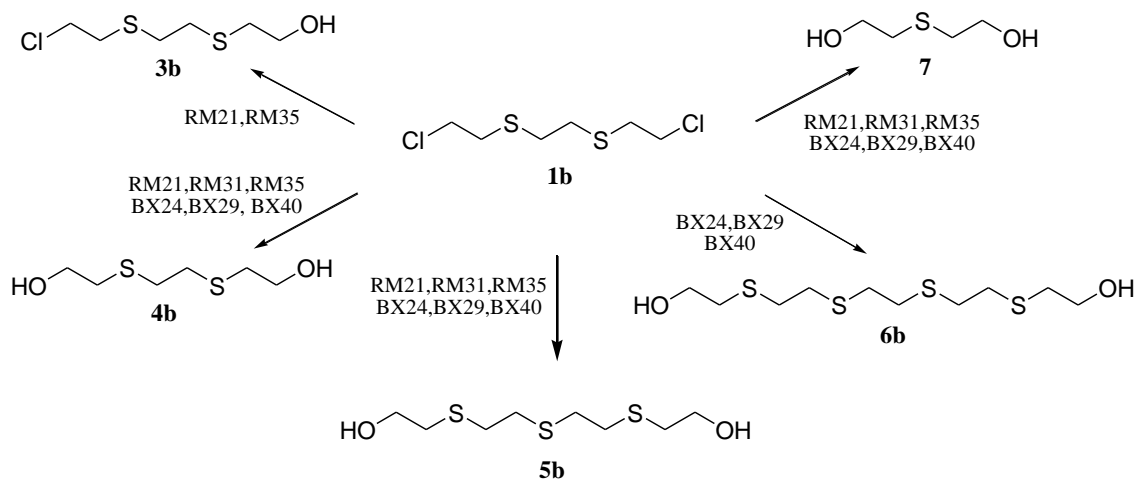
Las mostazas **1a**, **1b** y **1d**, originan, además, productos derivados de reacciones de condensación. La aparición de estos productos de condensación depende de la mostaza de partida, del descontaminante aplicado y de la presencia en el medio de reacción como impurezas de compuestos como 2-cloroetanol o 2-mercaptoetanol. Adicionalmente, en la descontaminación de las mostazas **1b** y **1f** se forma el compuesto **7**.

Así, la mostaza **1a** en su reacción con los descontaminantes RM21, RM35, BX24, BX29 y BX40 forma los compuestos **3a**, **4a** y **5a**, mientras que con el descontaminante RM31 se observan los compuestos **4a** y **5a**. Finalmente, los descontaminantes RM21, RM35 y BX24 permiten detectar el compuesto **6a** (Esquema II.26).



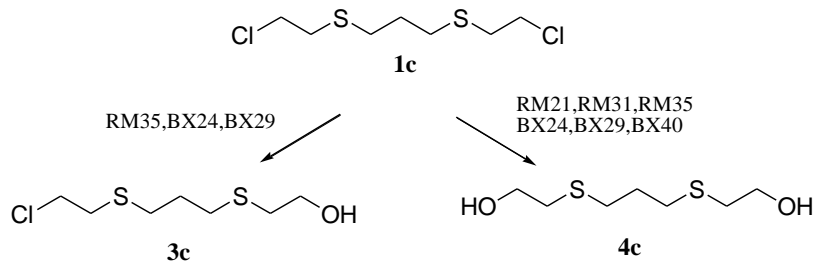
**Esquema II.26:** Productos de evolución de la mostaza **1a** por acción de descontaminantes de base acuosa

La mostaza **1b** en su reacción con los descontaminantes RM21, RM31, RM35, BX24, BX29 y BX40 forma los compuestos **4b**, **5b** y **7**. Además, los descontaminantes RM21 y RM35 producen la formación del compuesto de hidrólisis parcial **3b** y los descontaminantes BX24, BX29 y BX40 forman el compuesto **6b** (Esquema II.27).



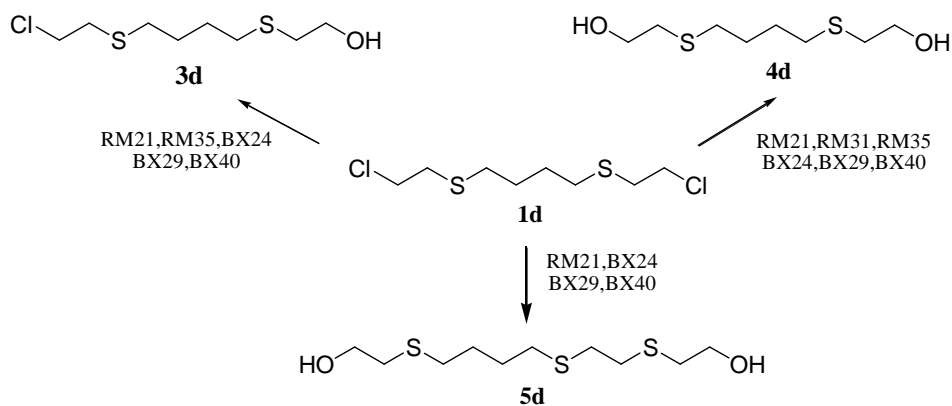
**Esquema II.27:** Productos de evolución de la mostaza **1b** por acción de descontaminantes de base acuosa

La reacción de la mostaza **1c** con los descontaminantes RM35, BX24 y BX29 da lugar a la formación del compuesto de hidrólisis parcial **3c**. En todos los casos ensayados se forma el compuesto **4c** como producto mayoritario (Esquema II.28).



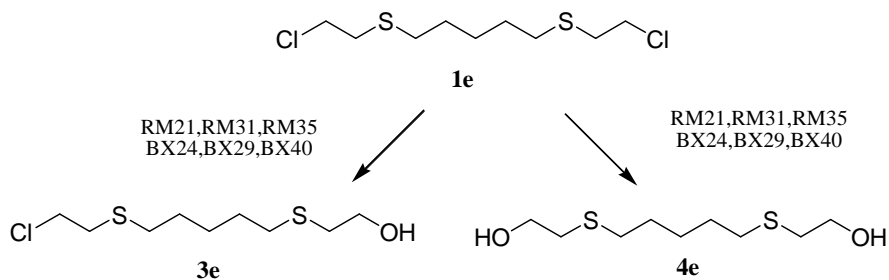
**Esquema II.28:** Productos de evolución de la mostaza **1c** por acción de descontaminantes de base acuosa

La mostaza **1d** en su reacción con los descontaminantes RM21, BX24, BX29 y BX40 forma el compuesto de hidrólisis parcial **3d** junto al producto de condensación **5d**. El descontaminante RM35 forma el compuesto de hidrólisis parcial **3d**. En todos los casos el producto mayoritario a largos tiempos de reacción fue el compuesto **4d** que se forma a expensas de **3d** (Esquema II.29).



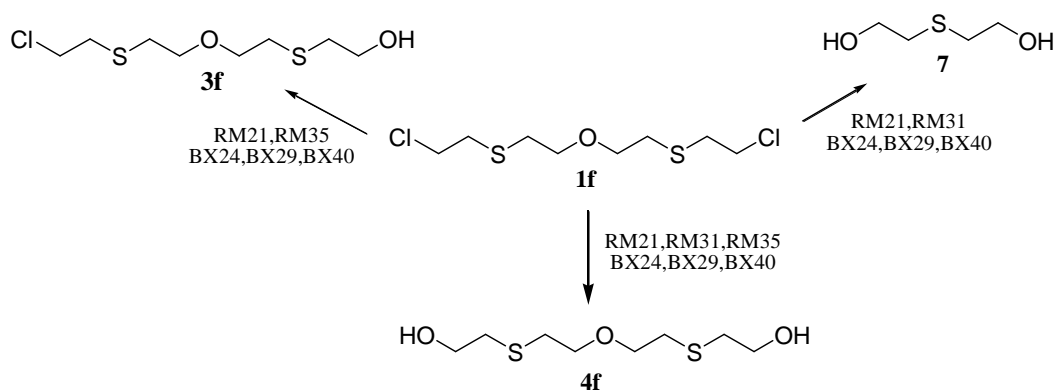
**Esquema II.29:** Productos de evolución de la mostaza **1d** por acción de descontaminantes de base acuosa

La mostaza **1e** en su reacción con los descontaminantes RM21, RM31, RM35, BX24, BX29 y BX40 da lugar a la formación del compuesto de hidrólisis parcial **3e**. De nuevo el compuesto **4e** procedente de la hidrólisis total de **1e** fue el mayoritario a largos tiempos de reacción (Esquema II.30).



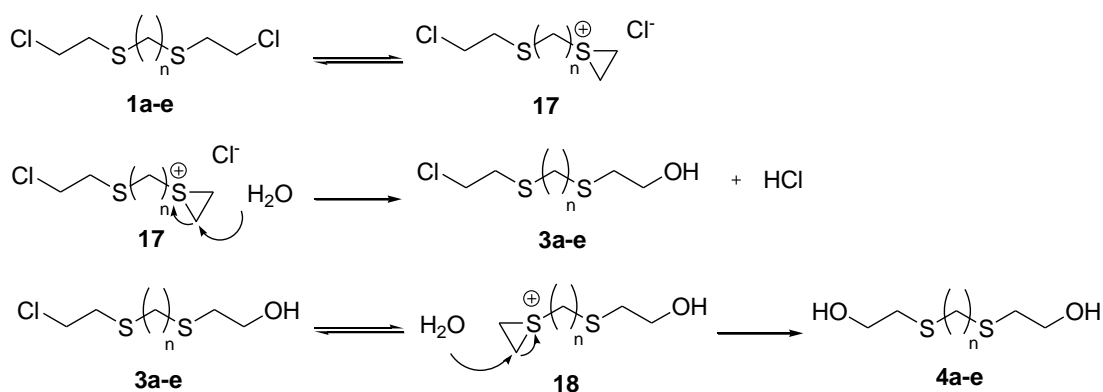
**Esquema II.30:** Productos de evolución de la mostaza **1e** por acción de descontaminantes de base acuosa

La mostaza **1f** en su reacción con los descontaminantes RM21, BX24, BX29 y BX40 forma los compuestos **3f**, **4f** y **7**. Además, el descontaminante RM31 forma los compuestos **4f** y **7** y el descontaminante RM35 los compuestos **3f** y **4f** (Esquema II.31).



**Esquema II.31:** Productos de evolución de la mostaza **1f** por acción de descontaminantes de base acuosa

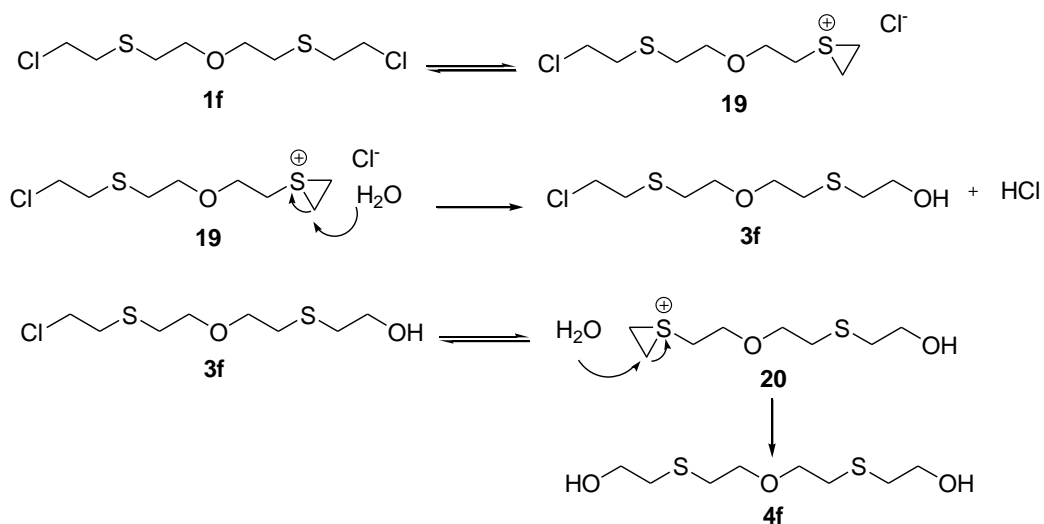
El mecanismo general para la formación de los productos de degradación de las mostazas **1a-e** por la acción de los descontaminantes de base acuosa supone que el primer paso es la formación del intermedio catiónico cíclico **17**. El agua a su vez ataca al carbono del intermedio cíclico **17**, provocando su apertura y originando una mezcla del compuesto parcialmente hidrolizado **3a-e** y cloruro de hidrógeno. El compuesto parcialmente hidrolizado, origina el intermedio catiónico cíclico **18** y su posterior reacción con agua origina el compuesto totalmente hidrolizado **4a-e** (Esquema II.32).



**Esquema II.32:** Mecanismo de formación de los productos de hidrólisis por acción de los descontaminantes de base acuosa para las mostazas **1a-e**

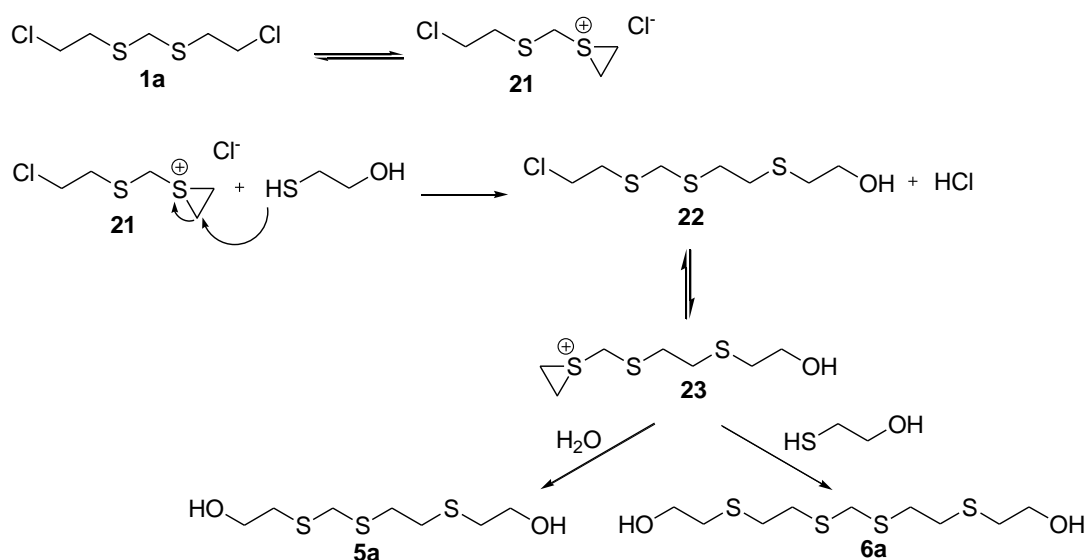
En el caso de la mostaza oxigenada, **1f**, la formación de los productos de hidrólisis puede explicarse mediante un mecanismo análogo al de las mostazas **1a-e**. Primeramente, se forma el intermedio catiónico cíclico **19** y posteriormente la molécula de agua ataca al carbono del intermedio cíclico **19**, provocando su apertura y originando una mezcla del compuesto parcialmente hidrolizado **3f** y cloruro de hidrógeno. El

compuesto parcialmente hidrolizado, **3f** origina el intermedio catiónico cíclico **20** y su posterior reacción con agua origina el compuesto totalmente hidrolizado **4f** (Esquema II.33).



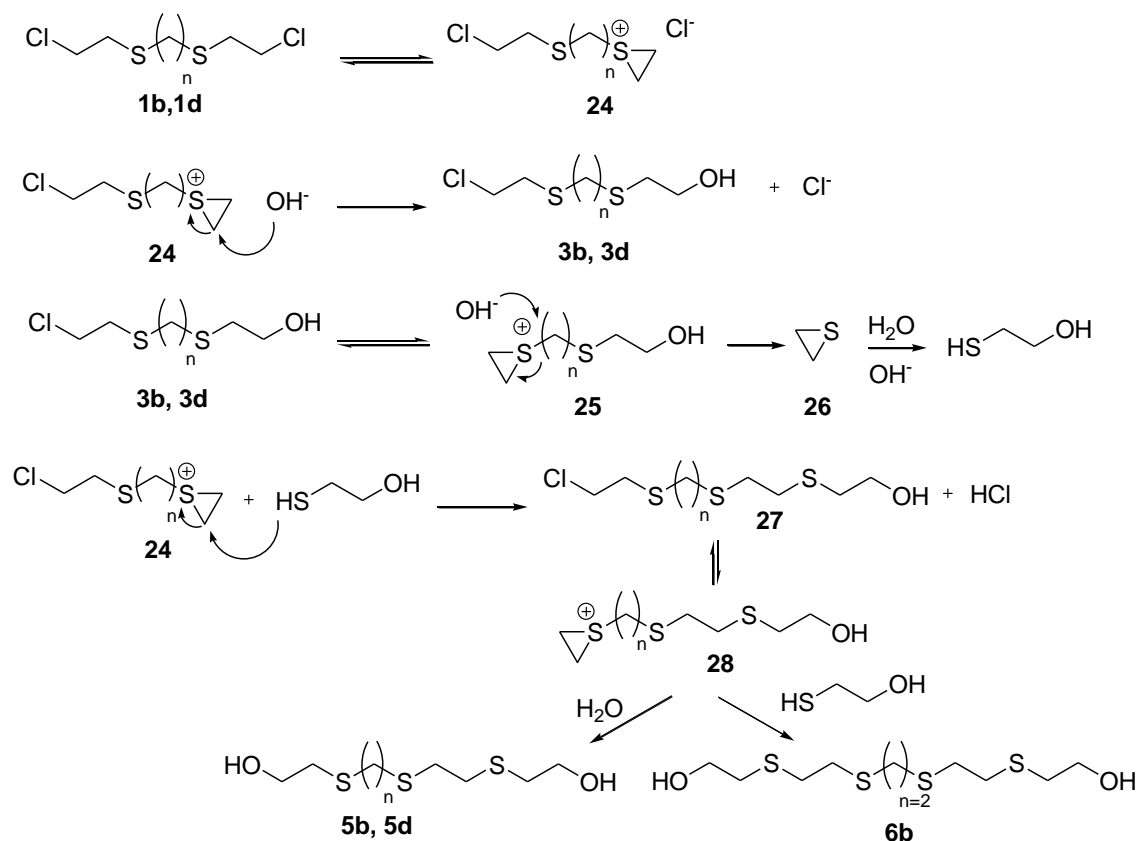
*Esquema II.33: Mecanismo de formación de los productos de hidrólisis por acción de los descontaminantes de base acuosa para la mostaza 1f*

La formación de los compuestos **5a** y **6a** puede explicarse por la reacción secuencial del catión cíclico **21** con el mercaptoetanol presente en la mostaza **1a** como impureza procedente del proceso de síntesis. Esta reacción conduce al compuesto **22**, que forma un nuevo catión sulfonio cíclico **23**. La reacción de este catión con una nueva molécula de mercaptoetanol formaría **6a**. Alternativamente, la reacción de **23** con agua formaría **5a** (Esquema II.34).



**Esquema II.34:** Mecanismo de formación de los productos de condensación por acción de los descontaminantes de base acuosa para la mostaza **1a**

Sin embargo, la formación de los compuestos **5b**, **5d** y **6b** debe ocurrir por un mecanismo de reacción diferente. Los compuestos **5b** y **5d** derivan de la incorporación de una molécula de mercaptoetanol a las mostazas **1b** y **1d** seguido de una hidrólisis, o bien de una reacción de los compuestos de hidrólisis parcial, **3b** y **3d**, con esta molécula. Por su parte, el compuesto **6b** se forma por incorporación de dos moléculas de mercaptoetanol a la mostaza **1b**. Puesto que en la síntesis de **1b** y **1d** no se usa este reactivo, debe generarse *in situ* por acción del descontaminante. La formación de este compuesto debe producirse desde los intermedios cíclicos de azufre **24**, **25** y **28**. Estos intermedios pueden reaccionar con la base amina del descontaminante para formar el intermedio tiirano y en el caso de la mostaza **1b**, el tiodiglicol **7**. La reacción de apertura del tiirano **26** por el agua en medio básico genera el mercaptoetanol. La reacción del catión **24** con mercaptoetanol conduce al intermedio **27**, que forma un nuevo catión sulfonio cíclico **28**. La reacción de este catión con una nueva molécula de mercaptoetanol formaría **6b**. Alternativamente, la reacción de **27** con agua formaría **5b** y **5d** (Esquema II.35).

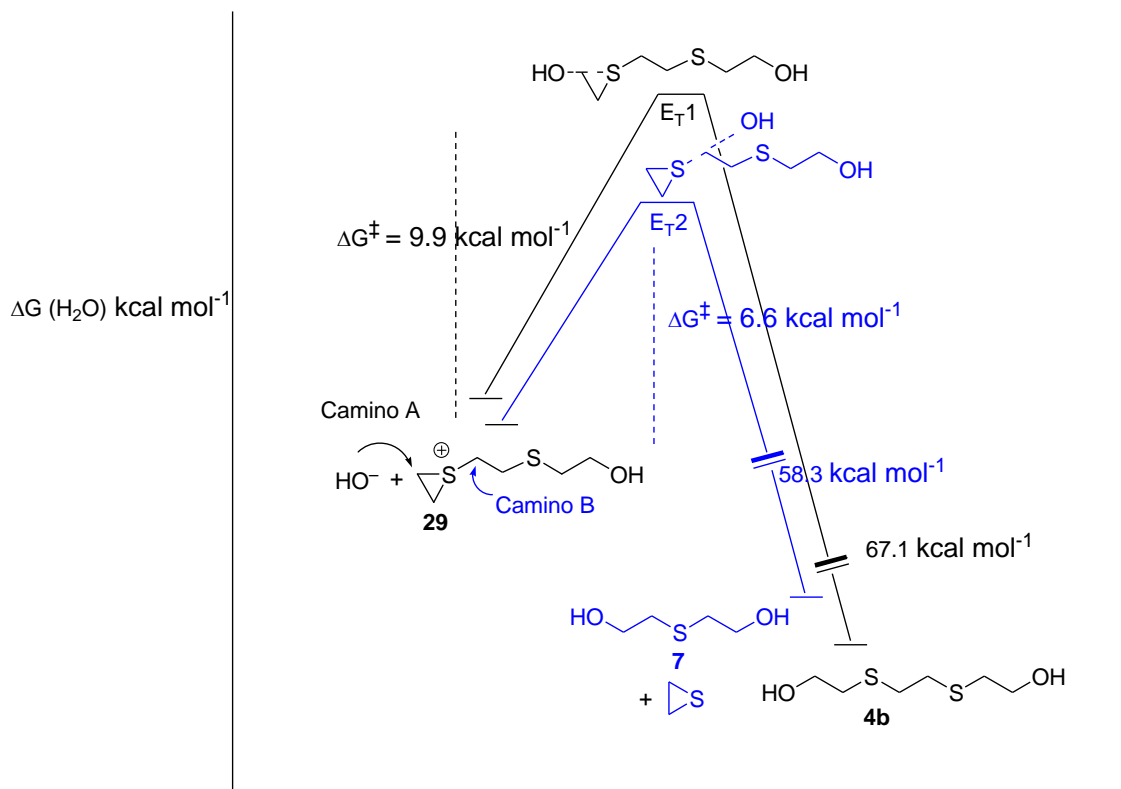


**Esquema II.35:** Mecanismo de formación de los productos de condensación por acción de los descontaminantes de base acuosa para las mostazas **1b** y **1d**

La operatividad de este mecanismo de degradación explica y se fundamenta en la detección de tiodiglicol **7** en la reacción de **1b** con todos los descontaminantes acuosos evaluados. Adicionalmente, se llevaron a cabo cálculos DFT<sup>113</sup> para las dos posibles rutas de evolución de catión **29** derivado de la mostaza pesada **1b**. En la Figura II.73 se representan los dos posibles ataques del anión HO<sup>-</sup> sobre el carbono del tiirano (camino A) y sobre el carbono unido al azufre (camino B). Ambos caminos de reacción son sustituciones nucleófilas bimoleculares. El ataque al carbono del anillo tiiránico en el catión **29** forma el compuesto **30** a través del estado de transición E<sub>T</sub>1 con una barrera energética de  $\Delta G^\ddagger = 9.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Alternativamente el ataque al C $\alpha$  al tiirano en el catión **29** forma tiodiglicol **7** con extrusión de tiirano a través del E<sub>T</sub>2 con una barrera energética de  $\Delta G^\ddagger = 6.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Estos datos demuestran que ambos caminos son posibles a temperatura ambiente. Adicionalmente ambos caminos son altamente exérgicos ( $\Delta G = -67.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  para el camino A y  $\Delta G = -58 \text{ kcal mol}^{-1}$  para el

<sup>113</sup> B3LYP, usando un modelo PCM para el disolvente (H<sub>2</sub>O). Ver parte experimental para los detalles computacionales.

camino B), como cabe esperar para procesos esencialmente irreversibles. La menor energía de activación requerida para la extrusión de tiorano deriva, probablemente, de una sobreestimación de la entropía de reacción derivada de la fragmentación de la molécula. (Figura II.73)



**Figura II.73:** Posibles ataques del anión  $\text{HO}^-$  sobre el carbono del catión 29

## **Capítulo III**

### **Parte experimental**



## Capítulo III. Parte Experimental

**Métodos Generales:** Todos los reactivos se utilizaron sin purificación previa, a menos que se indique. Las reacciones llevadas a cabo bajo atmósfera inerte de argón se realizaron utilizando los procedimientos Schlenk habituales. Los disolventes utilizados en la preparación de las muestras de descontaminación han sido de calidad análisis residuos GC. El agente derivatizante, BSTFA, ha sido suministrado por la casa Scharlab. Los descontaminantes utilizados no han necesitado preparación previa a excepción del descontaminante BX24 por ser sólido.

Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN se han realizado a t. a. en un equipo Varian Mercury 400 MHz en el laboratorio del LAVEMA. Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se dan en ppm, tomando como referencia interna el valor residual de  $\text{CHCl}_3$  (7.26). Las constantes de acoplamiento ( $J$ ) se dan en Hercios (Hz) aproximando a 0.1 Hz. Las abreviaturas utilizadas para las multiplicidades se dan a continuación: (s) singlete, (t) triplete, (q) quintuplete y (m) multiplete.

Los análisis GC-MS se han realizado en modo impacto electrónico (EI) a 70 eV y en modo ionización química (CI) con amoníaco. La columna cromatográfica utilizada ha sido apolar tipo DB5-ms (30 m, 0.25 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ ). Los espectros de masas de baja resolución se han registrado en un espectrómetro MSD 5973 acoplado a un cromatógrafo de gases 6890 (Agilent Technologies) en el laboratorio del LAVEMA. Los resultados obtenidos se expresan en función de la relación masa/carga ( $m/z$ ) para los picos más importantes y los valores entre paréntesis (%) corresponden a las intensidades relativas respecto al pico base (100%).

**Métodos Computacionales:** Las optimizaciones geométricas sin restricciones de simetría se llevaron a cabo empleando el conjunto de programas Gaussian09<sup>114</sup> en los

---

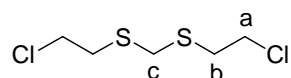
<sup>114</sup> Gaussian 09, Revision B.1, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.;

niveles de teoría B3LYP<sup>115</sup> y M06<sup>116</sup> con el funcional de base doble- $\zeta$  más polarización (6-311+G(d))<sup>117</sup>. Los puntos estacionarios se caracterizaron calculando la matriz Hessiana analíticamente en este nivel. Las estructuras de los estados de transición (TSs), muestran solo un autovalor negativo en sus matrices diagonalizadas de fuerza constante y sus autovectores se confirmaron como correspondientes al movimiento a lo largo de la coordenada de reacción bajo consideración considerando el empleo del método de la coordenada de reacción intrínseco (IRC).<sup>118</sup>

### III.1 Procedimiento general de síntesis

Las mostazas de azufre pesadas, **1a-f**, se sintetizaron empleando los métodos descritos por Gupta<sup>3</sup> y Kaushik.<sup>109</sup>

#### Preparación de 1,2-bis(2-cloroetil)tiolmetano, **1a**



Sobre una disolución de sodio metálico (36.2 mmol, 833 mg) en etanol (20 mL) bajo atmósfera de argón, se añade 2-mercaptoetanol (34.5 mmol, 2.41 mL) gota a gota. La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 30 minutos. Se deja que alcance temperatura ambiente y se añade dibromometano (17.2 mmol, 3g) calentando 2 horas a reflujo. Pasado ese tiempo se deja enfriar, se filtra y se evapora el disolvente. El residuo obtenido se redissuelve en 20 mL de CHCl<sub>3</sub> y se lava con agua destilada y disolución acuosa saturada de NaCl. La fase acuosa se extrae con acetato de etilo. Las fases

---

Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

<sup>115</sup> a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1998**, *37*, 785.

<sup>116</sup> Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 157.

<sup>117</sup> Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. R.; Pople, J. A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*; Wiley: New York, **1986**.

<sup>118</sup> González, C.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523.

orgánicas se secan sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se filtra y se evapora el disolvente, obteniéndose un líquido aceitoso.

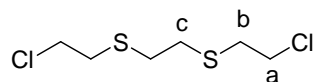
Posteriormente, sobre una disolución del compuesto así obtenido (5.95 mmol, 1000 mg) en 20 mL de diclorometano (DCM) a  $0^\circ\text{C}$  se adiciona gota a gota una disolución de cloruro de tionilo (23.8 mmol, 1.17 mL) en 5 mL de DCM. Se agita durante 1 hora a temperatura ambiente, obteniéndose 0.728 g de **1a** como un sólido de color blanco. (3.57 mmol, pureza  $^1\text{H}$ -RMN 94.4%, rendimiento 60%)

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : [3.75 (s, 2H,  $\text{CH}_2(\text{c})$ )], [3.00 (t,  $J=7.2\text{Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2(\text{b})$ )], [3.68 (t,  $J=7.2\text{Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2(\text{a})$ )]

MS(EI,70eV)  $m/z$  (%B): 204( $\text{M}^{++}$ ,19), 168(13), 109(100), 73(36), 63(33), 45(38)

MS(CI, $\text{NH}_3$ )  $m/z$  (%B): 222[ $\text{M}+\text{NH}_4$ ] $^+$ (10), 109(100), 126(30)

### Preparación de 1,2-bis(2-cloroetil)etano, **1b**



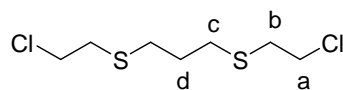
Se prepara una disolución de sodio metálico (23.41 mmol, 538.36 mg) en 20 mL de etanol bajo atmósfera de argón. Se añade gota a gota 1,2-etanoditiol (10.64 mmol, 1000 mg), calentando a reflujo bajo atmósfera de argón durante 1 hora. Se deja que alcance temperatura ambiente y se adiciona 2-cloroetanol (22.34 mmol, 1798.82 mg) gota a gota. Se calienta a reflujo con agitación constante durante 1.5 horas.

Sobre una disolución del compuesto obtenido (5.49 mmol, 1000 mg) en 5 mL de DCM a  $0^\circ\text{C}$  se adiciona gota a gota una disolución de cloruro de tionilo (22 mmol, 1.60 mL) en 5 mL de DCM. Se agita durante 1 hora a temperatura ambiente, obteniéndose 1.154 g de **1b** como un sólido de color blanco (5.30 mmol, pureza  $^1\text{H}$ -RMN, 91%, rendimiento 96.42%). La iperita se identifica como impureza de la reacción.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : [2.79(s, 4H,  $\text{CH}_2(\text{c})$ )], [2.90(t,  $J=7.8\text{Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2(\text{b})$ )], [3.65(t,  $J=7.8\text{Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2(\text{a})$ )]

MS(EI,70eV)  $m/z$  (%B): 218( $\text{M}^{++}$ ,7), 182(21), 123(100), 109(67), 73(30), 63(59), 45(33)

MS(CI, $\text{NH}_3$ )  $m/z$  (%B): 236[ $\text{M}+\text{NH}_4$ ] $^+$ (89), 183(100), 155(16), 140(13), 123(29)

Preparación de 1,3-bis(2-cloroetil)propano, **1c**

Se prepara una disolución de sodio metálico (20.38 mmol, 468 mg) en 20 mL de etanol bajo atmósfera de argón. Se añade gota a gota 1,3-propanoditiol (10.64 mmol, 1000 mg), calentando a reflujo bajo atmósfera de argón durante 1 hora. Se deja que alcance temperatura ambiente y se adiciona gota a gota 2-cloroetanol (20.38 mmol, 1637 mg). Se calienta a reflujo con agitación constante durante 1.5 horas.

Sobre una disolución del compuesto obtenido (9.23 mmol, 1813 mg) en 5 mL de DCM a 0°C se adiciona gota a gota una disolución de cloruro de tionilo (36.9 mmol, 2.7 mL) en 5 mL de DCM. Se agita durante 1 hora a temperatura ambiente, obteniéndose 1.264 g de **1c** como un líquido aceitoso de color amarillento. (5.45 mmol, pureza  $^1\text{H}$ -RMN, 77%, rendimiento 59.02%).

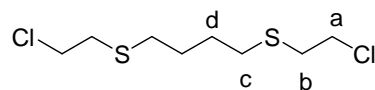
$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : [1.88(q,  $J=6\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2(\text{d})$ ), [2.69(t,  $J=6\text{Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2(\text{c})$ ), [2.86(t,  $J=6\text{Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2(\text{b})$ ), [3.64(t,  $J=6\text{Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2(\text{a})$ )]

MS(EI,70eV)  $m/z$  (%B): 232( $\text{M}^+$ ,8), 196(9), 169(100), 133(17), 107(33), 87(20), 73(34), 63(23), 45(21)

MS(CI, $\text{NH}_3$ )  $m/z$  (%B): 250[ $\text{M}+\text{NH}_4$ ] $^+$ (52), 169(100)

Se han identificado como impurezas del proceso de síntesis el disulfuro de bis(2-cloroetilo) **29**, disulfuro de (2-cloroetilo)(3-cloropropilo) **30**, disulfuro de bis(3-cloropropilo) **31** y trisulfuro de (2-cloroetilo)(3-cloropropilo) **32**.



**Preparación de 1,4-bis(2-cloroetil)butano, 1d**

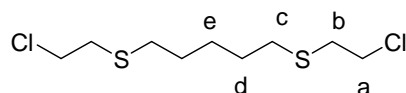
Se prepara una disolución de sodio metálico (17.99 mmol, 414 mg) en 20 mL de etanol bajo atmósfera de argón. Se añade gota a gota 1,4-butanoditiol (8.18 mmol, 1000 mg), calentando a reflujo bajo atmósfera de argón durante 1 hora. Se deja que alcance temperatura ambiente y se adiciona gota a gota 2-cloroetanol (17.99 mmol, 1448 mg). Se calienta a reflujo con agitación constante durante 1.5 horas.

Sobre una disolución del compuesto originado (8.18 mmol, 1717 mg) en 5 mL de DCM a 0°C se adiciona gota a gota una disolución de cloruro de tionilo (32.7 mmol, 2.4 mL) en 5 mL de DCM. Se agita durante 1 hora a temperatura ambiente, obteniéndose 1.263 g de **1d** como un líquido aceitoso de color marrón oscuro. (5.13 mmol, pureza <sup>1</sup>H-RMN, 93.3%, rendimiento 62.76%).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ: [1.71(m, 4H, CH<sub>2</sub>(d))], [2.59(m, 4H, CH<sub>2</sub>(c))], [2.86(t, *J*=6Hz, 4H, CH<sub>2</sub>(b))], [3.66(t, *J*=6Hz, 4H, CH<sub>2</sub>(a))]

MS(EI,70eV) *m/z* (%B): 246(M<sup>+</sup>,4), 210(15), 183(100), 151(52), 109(88), 87(67), 73(27), 63(39), 55(43), 45(30)

MS(CI,NH<sub>3</sub>) *m/z* (%B): 264[M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>(61), 183(100)

**Preparación de 1,5-bis(2-cloroetil)pentano, 1e**

Se prepara una disolución de sodio metálico (16.14 mmol, 371 mg) en 20 mL de etanol bajo atmósfera de argón. Se añade gota a gota 1,5-pentanoditiol (7.33 mmol, 1000 mg), calentando a reflujo bajo atmósfera de argón durante 1 hora. Se deja que alcance temperatura ambiente y se adiciona gota a gota 2-cloroetanol (16.14 mmol, 1299 mg). Se calienta a reflujo con agitación constante durante 1.5 horas.

Sobre una disolución del compuesto originado (7.33 mmol, 1645 mg) en 5 mL de DCM a 0°C se adiciona gota a gota una disolución de cloruro de tionilo (29.37 mmol, 2.1 mL) en 5 mL de DCM. Se agita durante 1 hora a temperatura ambiente. Se obtiene 0.728 g

de **1e** como un líquido aceitoso de color marrón oscuro. (3.57 mmol, pureza  $^1\text{H-RMN}$ , 81.8%, rendimiento 43.18%).

$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : [1.44-1.65(m, 6H,  $\text{CH}_2(\text{e})-\text{CH}_2(\text{d})$ )], [2.57(t,  $J=6\text{Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2(\text{c})$ )], [2.85(t,  $J=9\text{Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2(\text{b})$ )], [3.63(t,  $J=9\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2(\text{a})$ )]

MS(EI,70eV)  $m/z$  (%B): 260 ( $\text{M}^{++}$ , no se observa), 224(32), 197(23), 165(49), 129(64), 109(94), 101(87), 87(24), 69(100), 63(50), 45(29)

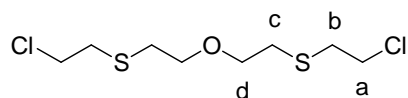
MS(CI, $\text{NH}_3$ )  $m/z$  (%B): 278[ $\text{M}+\text{NH}_4$ ] $^+$ (100), 225(46)

Se ha identificado como impureza 1,2-ditiepiano **33**.



**33**

### Preparación de bis(2-cloroetiltioetil)éter, **1f**



Sobre una disolución de sodio metálico (17 mmol, 390 mg) en etanol (20 mL) en atmósfera de argón, se añade 2-mercaptoetanol (16 mmol, 1.25 mL) gota a gota. La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 30 minutos. Se deja que alcance temperatura ambiente y se añade bis(2-bromoetil)éter (8 mmol, 2g) y se calienta a reflujo durante 2 horas. Pasado ese tiempo se obtiene un precipitado blanco, se filtra y se lava con 15 mL de DCM. Las aguas de filtrado se evaporan, se redisuelve en 20 mL de  $\text{CHCl}_3$  y se lavan con agua destilada y disolución acuosa saturada de NaCl. La fase orgánica se seca sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se filtra y se evapora el disolvente, obteniéndose un sólido blanco amarillento.

Sobre una disolución del compuesto originado (3.67 mmol, 830 mg) en 20 mL de DCM a  $0^\circ\text{C}$  se adiciona gota a gota una disolución de cloruro de tionilo (14.7 mmol, 1.05 mL) en 5 mL de DCM. Se agita durante 1 hora a temperatura ambiente, obteniéndose 0.692 g de **1f** como un líquido aceitoso de color marrón. (2.64 mmol, pureza  $^1\text{H-RMN}$ , 95%, rendimiento 71.96%).

$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : [2.75(m, 4H,  $\text{CH}_2(\text{c})$ )], [2.92(m, 4H,  $\text{CH}_2(\text{b})$ )], [3.65(m, 4H,  $\text{CH}_2(\text{a})$ )], [3.65(m, 4H,  $\text{CH}_2(\text{d})$ )]

MS(EI,70eV)  $m/z$  (%B): 262( $M^{++}$ , no se observa), 226(6), 199(6), 123(100), 63(51), 45(29)

MS(CI,NH<sub>3</sub>)  $m/z$  (%B): 280[M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>(100)

## III.2 Preparación de los agentes descontaminantes

Las fuerzas armadas y las fuerzas y cuerpos de seguridad del Estado han tenido o tienen en dotación los descontaminantes utilizados en esta memoria de Tesis. También disponen del descontaminante RM35 para la descontaminación de agentes de guerra biológica. Actualmente el descontaminante DS2 se ha sustituido debido a sus efectos nocivos para la salud.<sup>4</sup> Los descontaminantes utilizados en este trabajo han sido suministrados por la Unidad Militar de Emergencias, UME y por el Regimiento NBQ de Valencia.

Los descontaminantes de base orgánica, DS2,<sup>4,13</sup> GD5<sup>14</sup> y GD6<sup>15</sup>, comercializados por “OWR, CBRNe Security Systems and Technology” (Alemania), y el descontaminante GDS2000,<sup>16</sup> comercializado por “Kärcher Futurech” (Alemania), han sido utilizados directamente a partir de su envase original, sin preparación previa, análogamente los descontaminantes de base acuosa, RM21,<sup>17</sup> RM31<sup>18</sup> y RM35,<sup>19</sup> comercializados por la misma casa comercial no han necesitado preparación previa, al igual que los descontaminantes BX29<sup>21</sup> y BX40<sup>22</sup> comercializados por “Cristanini, Decontamination Systems for military and civil protection, water and steam technologies for environment cleaning” (Italia). En cambio el descontaminante BX24,<sup>20</sup> comercializado por la misma casa comercial, ha necesitado una preparación previa al ser sólido. Siguiendo las recomendaciones de Kutti y colaboradores,<sup>110</sup> se ha realizado una dilución de 2 g de descontaminante en 80 mL de agua para originar una emulsión sin precipitado.

## III.3 Preparación de muestra y análisis cromatográfico

### III.3.1 Descontaminantes de base orgánica

El procedimiento utilizado en el estudio de este tipo de descontaminantes consiste en añadir 3 mL del descontaminante sobre aproximadamente 20 mg de la mostaza pesada de azufre siendo la concentración final de la mezcla de 6000 ppm ( $\mu\text{g/mL}$ ). Una vez agitada la mezcla mediante ultrasonidos durante 90 minutos, 100  $\mu\text{L}$  de la mezcla se añaden a 3 mL de acetonitrilo (ACN) para llegar a una concentración final de

aproximadamente 200 ppm. Finalmente 300  $\mu\text{l}$  de la disolución de 200 ppm se diluyen con 1 mL de DCM, obteniéndose una concentración final de aproximadamente 60 ppm. La muestra blanco se prepara añadiendo 100  $\mu\text{L}$  del descontaminante a 3 mL de acetonitrilo, siguiendo el mismo tiempo de aplicación que la muestra objeto de estudio.

### ***III.3.2 Descontaminantes de base acuosa***

El procedimiento utilizado en el estudio de este tipo de descontaminantes consiste en añadir 3 mL del descontaminante sobre 20 mg de la mostaza pesada de azufre y 1 mL de acetona para favorecer la solubilidad de la mostaza en el descontaminante, siendo la concentración final de la mezcla de 5000 ppm. Una vez agitada mediante ultrasonidos durante 90 minutos, 500  $\mu\text{L}$  de la disolución mezcla se añaden sobre 3 mL de agua milli Q obteniendo una concentración final de 800 ppm.

En este tratamiento se han generado tres tipos de alícuotas.

La alícuota codificada como alícuota 2, se ha obtenido al redissolver el residuo obtenido al evaporar a sequedad 300  $\mu\text{l}$  de la disolución mezcla de 800 ppm. El proceso de redisolución ha consistido en añadir 300  $\mu\text{L}$  de ACN y 50  $\mu\text{l}$  de BSTFA sobre el residuo y calentar la mezcla a 60°C durante 30 minutos.

Para obtener las alícuotas codificadas como 3 y 4, 600  $\mu\text{l}$  de la disolución mezcla de 800 ppm se enrasan con agua milli-Q a 1 mL, se extraen con DCM (2X0.5 mL), se añade sulfato sódico anhidro y se filtra con un filtro de nylon de 0.45 micras. Se toman 300  $\mu\text{L}$  del extracto en DCM y se derivatizan con 50  $\mu\text{L}$  de BSTFA calentando la mezcla a 60°C durante 30 minutos, originando la alícuota 4 con una concentración aproximada de 300 ppm, mientras que los 200  $\mu\text{L}$  restantes originan la alícuota 3, con una concentración aproximada de 70 ppm.

La muestra blanco se ha preparado añadiendo 500  $\mu\text{L}$  del descontaminante en 3 mL de agua, siguiendo el mismo tratamiento que la muestra objeto de estudio.

### ***III.3.3 Análisis cromatográfico***

Las alícuotas generadas en los tratamientos de muestra se han analizado mediante GC-MS (EI, CI). Se ha utilizado una columna apolar, tipo DB5-ms (30 m, 0.25 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ ). La rampa de temperatura ha sido de 40°C, 1 minuto, 10°C/minuto, 280°C, 10 minutos con una temperatura del inyector de 250°C y un volumen de inyección de 1  $\mu\text{L}$ , en modo splitless. Para analizar muestras sin agente derivatizante se ha establecido un

“delay” (tiempo durante el cual el detector está apagado) de 3 minutos, mientras que para muestras derivatizadas, el “delay” ha sido de 6.5 minutos.

La temperatura de la fuente del detector de masas en modo EI ha sido 230°C y del analizador 150°C, mientras que en modo CI las temperaturas han sido 250°C y 150°C respectivamente.



## **Capítulo IV**

### **Conclusiones**



## Capítulo IV. Conclusiones

A continuación se presentan las conclusiones más importantes que pueden extraerse de esta memoria de Tesis:

1. Los compuestos **1a-f** se usaron sin ulterior purificación con objeto de simular un escenario real siendo la pureza de los compuestos sintetizados, en todos los casos, superior al 75%. La presencia de productos secundarios en el medio descontaminante podría utilizarse como “señuelos o indicadores” (huella química) para casos de estudios forenses como consecuencia de un atentado y así poder identificar el origen del agresivo químico en base a la metodología de síntesis empleada.
2. Los datos experimentales obtenidos en esta memoria de tesis permiten concluir que los descontaminantes de base orgánica son más efectivos que los de base acuosa para la descontaminación de las mostazas de azufre pesadas objeto de este estudio.
3. En base al criterio establecido en esta memoria, por el que un descontaminante se considera “apto” si el tiempo transcurrido para la degradación completa del agresivo químico es de 90 minutos o 24 horas, se confirma que, los descontaminantes de base orgánica, DS2, GD5, GD6 y GDS2000, son aptos para descontaminar las mostazas de azufre evaluadas ya que la degradación es completa a los 90 minutos de reacción. Este tipo de descontaminantes originan un único producto de degradación formado por una doble reacción de eliminación.
4. Para los descontaminantes de base acuosa la situación es más compleja. Al aplicar el criterio de aceptación establecido en esta memoria, se observa que:
  - a. El descontaminante RM21 es apto para descontaminar a las mostazas **1b**, **1d**, **1e** y **1f**.
  - b. El descontaminante RM31 es apto para descontaminar a las mostazas **1b**, **1c** y **1f**.
  - c. El descontaminante RM35 no es apto para descontaminar ninguna de las mostazas de azufre pesadas evaluadas.
  - d. Los descontaminantes BX24 y BX29 son aptos para descontaminar a la mostaza **1f** pero no son aptos para descontaminar a las mostazas **1a-e**.
  - e. El descontaminante BX29 es apto para descontaminar a las mostazas **1b** y **1c**.

- f. En los descontaminantes de base acuosa que cumplen el criterio de aceptación, la degradación completa ocurre a las 24 horas de aplicación.
5. Los descontaminantes de base acuosa que no promueven la degradación completa en el tiempo máximo establecido en esta memoria, el cual se ha establecido en 7 días, son:
- Descontaminantes RM21 y RM35 con la mostaza **1a**.
  - Descontaminantes BX24 y BX40 con las mostazas **1c** y **1e** aunque la cantidad remanente de agresivo químico es del orden del 0.1%.
  - Descontaminante BX29 con la mostaza **1a** y **1e** aunque la cantidad remanente de agresivo químico es 0.1% para la mostaza **1e**.
6. La solubilidad de las mostazas de azufre pesadas en el descontaminante es un factor crítico en el proceso de descontaminación. Todas las mostazas de azufre evaluadas son insolubles en agua, por lo que en el caso de los descontaminantes de base acuosa evaluados, RM21, RM31, RM35, BX24, BX29 y BX40, fue necesario añadir un disolvente orgánico (acetona) para favorecer su solubilidad en el medio de reacción y facilitar el proceso de descontaminación. La velocidad de degradación en ausencia de este disolvente es mucho menor.
7. En relación con los productos de degradación formados por la acción de los descontaminantes acuosos, los resultados del estudio establecen que:
- Los productos **3** formados por hidrólisis parcial de las mostazas de azufre pesadas,

Se observan en las mostazas **1a**, **1d** y **1f** por acción de los descontaminantes RM21, RM35, BX24, BX29, BX40, en la mostaza **1b** por acción de los descontaminantes RM21 y RM35, en la mostaza **1c** por acción de los descontaminantes RM35, BX24 y BX29 y en la mostaza **1e** por acción de todos los descontaminantes evaluados.
  - Los productos **4** formados por hidrólisis total de las mostazas de azufre pesadas,

Se observan en todas las mostazas de azufre pesadas por la acción de todos los descontaminantes evaluados, siendo los productos mayoritarios a cualquier tiempo de aplicación excepto para la mostaza **1a** con los descontaminantes RM35 (mayoritario a partir de los 90 minutos) y BX29 (mayoritario a partir de los 7 días) y la mostaza **1f** con el descontaminante BX29 (mayoritario a partir de los 90 minutos). Además, son los únicos

productos de degradación observados para las mostazas **1c**, **1d** y **1e** a cualquier tiempo de aplicación por la acción del descontaminante RM31, para la mostaza **1c** por acción de los descontaminantes RM21 y BX40 y para la mostaza **1e** por acción del descontaminante RM35.

- c. Los productos **5** debidos a una reacción de condensación entre los compuestos **23** y **28** con agua respectivamente,

Se observan en las mostazas **1a** y **1b** por acción de todos los descontaminantes evaluados y en la mostaza **1d** por acción de los descontaminantes RM21, BX24, BX29 y BX40.

- d. Los productos **6** debidos a una reacción de condensación entre los compuestos **23** y **28** con mercaptoetanol respectivamente,

Se observan en la mostaza **1a** por acción de los descontaminantes RM21, RM35 y BX24 y en la mostaza **1b** por acción de los descontaminantes BX24, BX29 y BX40.

- e. Los productos **5** son mayoritarios respecto a los productos **6** en todas las mostazas de azufre evaluadas.



## **Capítulo V**

### **Summary of the Doctoral Thesis**



## Capítulo V. Summary of the Doctoral Thesis

María Esther Gómez Caballero

### Study of the behavior of heavy sulfur mustards against commercial decontaminants

This Doctoral Thesis pursues the evaluation of the efficiency of commercial decontaminants against heavy sulfur mustards, the development of procedures for sample preparation to accomplish the analyses of the product contained in the matrices derived from the decontaminating agents using GC-based techniques, and, finally the characterization of the main degradation products derived from the decontamination reactions using mass spectrometry techniques.

In all cases, the heavy mustards were prepared and used without further purification to mimic a real scenario. The presence of by-products in the decontamination reactions of the unpurified vesicants could be used then as fingerprints in a forensic investigation. The identification of these chemicals could establish, in principle, a link between the chemical agent and the terrorist group in base of the synthetic methodology performed. The purity of the heavy mustards was always above 75%.

The efficiency of the decontamination process depends on the organic or aqueous nature decontaminant as well as the length of the aliphatic chain of the sulfur vesicant. The solubility of the CWA in the decontamination media is a critical factor in the efficiency of the decontamination process. In all cases, organic-base decontaminants (DS2, GD5, GD6 and GDS2000) were more efficient than water-based decontaminants (RM21, RM31, RM35, BX24, BX29 and BX40) to degrade heavy sulfur mustards.

Through this work a decontaminant was considered “suitable” when the time necessary to degrade completely the CWA was in the time lapse 1.5 – 24 hours. Based in this criterion all the organic based decontaminants were suitable to decontaminate heavy sulfur mustards forming as the main degradation products those arising from base-promoted double elimination reactions. However, for water-based decontaminants the situation was more complex.

Thus, the decontaminant RM35 was unable to fully decontaminate heavy mustards, while RM21 was suitable to decontaminate **1b**, **1d**, **1e** and **1f**, RM31 was suitable to decontaminate CWA **1b**, **1c** and **1f**, BX29 was suitable to decontaminate CWA **1b** and **1c** and finally BX24 and BX40 were suitable to decontaminate **1f**.

The main degradation products characterized upon treatment of heavy mustards with organic decontaminants were due to elimination reactions while hydrolysis and condensation reactions have been observed in aqueous decontaminants. However, a clear distinction between both classes of decontaminant agents was the apparition of condensation products, **5a**, **5b**, **5d**, **6a** and **6b**, when aqueous decontaminants were employed. These products were formed either from the reaction of contaminants derived from the synthesis of the heavy mustards, or by the in situ generation of  $\beta$ -mercapto ethanol in the decontamination media through a novel, unprecedented reaction pathway, involving the extrusion of thiirane by action of the base in a three membered thiirane cation, **29**. DFT calculations support these degradation pathways.

Overall, the efficiency of a decontaminant commercially available agent to decontaminate heavy mustards depends, essentially, on the nature (organic or aqueous) of the vehicle supporting the decontamination mixture. This efficiency is directly related with the solubility of the mustard in the decontamination media.

## **Capítulo VI**

### **Resumen de la Tesis Doctoral**



## **Capítulo VI. Resumen de la Tesis Doctoral**

**María Esther Gómez Caballero**

### **Estudio del comportamiento de mostazas de azufre pesadas frente a descontaminantes comerciales**

Los objetivos de esta Tesis Doctoral han sido la evaluación de la eficacia de descontaminantes comerciales frente a mostazas de azufre pesadas, el desarrollo de métodos de tratamiento de muestras y análisis para evaluar la eficacia de los distintos descontaminantes mediante cromatografía de gases y la caracterización de los productos de degradación mayoritarios mediante espectrometría de masas.

En todos los casos, las mostazas de azufre pesadas se han preparado y utilizado sin ulterior purificación con objeto de simular un escenario real. La presencia de productos secundarios en el medio descontaminante podría utilizarse como “señuelos o indicadores” (huella química) para casos de estudios forenses como consecuencia de un atentado y así poder identificar el origen del agresivo químico en base a la metodología de síntesis empleada. La pureza de las mostazas de azufre pesadas ha sido, en todos los casos, superior al 75%.

Los datos experimentales obtenidos en esta memoria de tesis, permiten concluir que la eficacia del proceso de descontaminación depende de la naturaleza del descontaminante, (base orgánica o acuosa) y de la longitud de la cadena alifática de la mostaza de azufre pesada. La solubilidad de los agresivos de guerra química (CWA) en el medio descontaminante es un factor crítico para la eficacia del proceso de descontaminación. En todos los casos, los descontaminantes de base orgánica (DS2, GD5, GD6 y GDS2000) han sido más eficaces que los descontaminantes de base acuosa (RM21, RM31, RM35, BX24, BX29 y BX40) en la descontaminación de las mostazas de azufre pesadas.

En base al criterio establecido en esta memoria, por el que un descontaminante se ha considerado “apto” si el tiempo transcurrido para la degradación completa del agresivo químico es de 1.5 a 24 horas, se confirma que los descontaminantes de base orgánica

son aptos para descontaminar las mostazas de azufre pesadas evaluadas, originando un único producto de degradación formado por una doble reacción de eliminación.

Sin embargo, la situación es más compleja para los descontaminantes de base acuosa. El descontaminante RM35 no es apto para descontaminar completamente ninguna de las mostazas de azufre pesadas, mientras que el descontaminante RM21 es apto para descontaminar completamente las mostazas **1b**, **1d**, **1e** y **1f**, RM31 es apto para descontaminar a las mostazas **1b**, **1c** y **1f**, BX29 es apto para descontaminar las mostazas **1b** y **1c** y los descontaminantes BX24 y BX40 son aptos para descontaminar a la mostaza **1f**.

Los principales productos de degradación formados por la acción de descontaminantes orgánicos son debidos a reacciones de eliminación mientras que se han observado productos debidos a reacciones de hidrólisis y condensación por la acción de descontaminantes acuosos. Así mismo, se han observado los productos de condensación **5a**, **5b**, **5d**, **6a** y **6b** al emplear descontaminantes acuosos. La formación de los productos de condensación puede deberse a la presencia de productos secundarios presentes en la síntesis de las mostazas de azufre pesadas o bien pueden haberse generado por la formación *in situ* de  $\beta$ -mercapto etanol en el medio descontaminante. Se ha establecido una ruta de reacción novedosa, en la que la apertura del tiorano, por acción de la base, origina el catión **29**. Se han realizado cálculos DFT los cuales han confirmado estas rutas de degradación.

La eficacia de los descontaminantes comerciales para descontaminar mostazas de azufre pesadas depende, principalmente, de la naturaleza (orgánica o acuosa) del descontaminante y de la solubilidad de la mostaza de azufre pesada en el medio de descontaminación.

**Anexo I**

**Listas de la CAQ**



## Anexo I. Listas de Sustancias Químicas Clasificadas por la CAQ

Las sustancias químicas clasificadas por la CAQ se dividen en 3 listas, en función de su uso y su toxicidad.

### Lista 1

#### A. Sustancias químicas tóxicas

**S1.A.01** Alquil (metil, etil, propil (normal o isopropil)) fosfonofluoridatos de O-alkilo ( $\leq C_{10}$ , incluido el cicloalquilo)

Ejemplo: *Sarín: Metilfosfonofluoridato de O-isopropilo*

**S1.A.02** *N,N*-dialquil (metil, etil, propil (normal o isopropil)) fosforamidocianidatos de O-alkilo ( $\leq C_{10}$ , incluido el cicloalquilo)

Ejemplo: *Tabún: N,N-dimetilfosforamidocianidato de O-Etilo*

**S1.A.03** S-2-dialquil (metil, etil, propil (normal o isopropil)) aminoetil alquil (metil, etil, propil (normal o isopropil)) fosfonotiolatos de O-alkilo (H ó  $\leq C_{10}$ , incluido el cicloalquilo) y sales alquiladas o protonadas correspondientes.

Ejemplo: *VX : S-2-diisopropilaminoetil metilfosfonotiolato de O-Etilo*

#### **S1.A.04 Mostazas de azufre**

Clorometilsulfuro de 2-cloroetilo

Gas mostaza: Sulfuro de bis(2-cloroetilo)

Bis(2-cloroetiltio)metano

Sesquimostaza : 1,2-bis(2-cloroetiltio)etano

1,3-bis(2-cloroetiltio)-n-propano

1,4-bis(2-cloroetiltio)-n-butano

1,5-bis(2-cloroetiltio)-n-pentano

Bis(2-cloroetiltiometil)éter

Mostaza O: Bis(2-cloroetiltioetil)éter

**S1.A.05 Lewisitas**

Lewisita 1: 2-clorovinildicloroarsina

Lewisita 2: Bis(2-clorovinil)cloroarsina

Lewisita 3: Tris(2-clorovinil)arsina

**S1.A.06 Mostazas de nitrógeno**

HN1: bis(2-cloroetil) etilamina

HN1: bis(2-cloroetil) metilamina

HN1: tris(2-cloroetil) amina

**S1.A.07 Saxitoxina****S1.A.08 Ricina****B. Precursores****S1.B.09 Fosfonildifluoruros de alquilo (metilo, etilo, propilo (normal o isopropilo))**

Ejemplo: *DF: metilfosfonildifluoruro*

**S1.B.10** O-2-dialquil (metil, etil, propil (normal o isopropil)) aminoetil alquil (metil, etil, propil (normal o isopropil)) fosfonitos de O-alquilo (H o <C10, incluido el cicloalquilo) y sales alquilatadas o protonadas correspondientes.

Ejemplo: *QL: O-2-diisopropilaminoetilmetilfosfonito de O-etilo*

**S1.B.11** Cloro Sarín: metilfosfonocloridato de O-isopropilo

**S1.B.12** Cloro Somán: metilfosfonocloridato de O-pinacolilo

## Lista 2

**A. Sustancias químicas tóxicas**

**S2.A.01** Amitón: Fosforotiolato de O,O-Dietil S-2-(dietilamino)etil y sales alquilatadas o protonadas correspondientes.

**S2.A.02** PFIB: 1,1,3,3,3-pentafluoro-2-(trifluorometil) 1-propeno

**S2.A.03** BZ: Bencilato de 3-quinuclidinilo

**B. Precursores**

**S2.B.04** Sustancias químicas, excepto las sustancias enumeradas en la Lista 1, que contengan un átomo de fósforo al que esté enlazado un grupo metilo, etilo o propilo (normal o isopropilo), pero no otros átomos de carbono.

**S2.B.05** Dihaluros *N,N*-dialquil (metil, etil, propil (normal o isopropil) fosforamídicos.

**S2.B.06** *N,N*-dialquil (metil, etil, propil (normal o isopropil)) fosforamidatos *O,O'*-dialquílicos (metílicos, etílicos, propílicos (propilo normal o isopropilo).

**S2.B.07** Tricloruro de arsénico

**S2.B.08** Acido 2,2-difenil-2-hidroxiacético

**S2.B.09** Quinuclidinol-3

**S2.B.10** Cloruros de *N,N*-dialquil (metil, etil, propil (normal o isopropil) aminoetilo-2 y sales protonadas correspondientes.

**S2.B.11** *N,N*-dialquil (metil, etil, propil (normal o isopropil) aminoetanol-2 y sales protonadas correspondientes.

**S2.B.12** *N,N*-dialquil (metil, etil, propil (normal o isopropil) aminoetanoltioles-2 y sales protonadas correspondientes.

**S2.B.13** Tiodiglicol: sulfuro de bis(2-hidroxietilo)

**S2.B.14** Alcohol pinacolílico (3,3,-dimetil-2-butanol)

**Lista 3****A. Sustancias químicas tóxicas**

**S3.A.01** Fosgeno: dicloruro de carbonilo

**S3.A.02** Cloruro de cianógeno

**S3.A.03** Cianuro de hidrógeno

**S3.A.04** Cloropicrina: tricloronitrometano

**B. Precursores**

**S3.B.05** Oxicloruro de fósforo

**S3.B.06** Tricloruro de fósforo

**S3.B.07** Pentacloruro de fósforo

**S3.B.08** Fosfito trimetílico

**S3.B.09** Fosfito trietílico

**S3.B.10** Fosfito dimetílico

**S3.B.11** Fosfito dietílico

**S3.B.12** Monocloruro de azufre

**S3.B.13** Dicloruro de azufre

**S3.B.14** Cloruro de tionilo

**S3.B.15** Etildietanolamina

**S3.B.16** Metildietanolamina

**S3.B.17** Trietanolamina

