

2ej



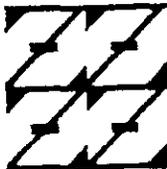
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA

ESTUDIOS DE DEGRADACION DE
POLICLOROFENOLES Y BIFENILOS POLICLORADOS
CON RADIACIONES GAMMA Y ULTRAVIOLETA

TESIS MANCOMUNADA
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A N :
ORLANDO MARTINEZ RIVAS
JOEL ASUNCION OROZCO MARTINEZ

U N A M
F E S
Z A R A G O Z A



LO HOMBRO EJZ
DE NUESTRA REFLEXION

DIRECTOR DE TESIS: DR. THANGARASU PANDIYAN

MEXICO, D. F.

1999

277964

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA

OFICIO: FESZ/JCIQ/002/99

ASUNTO: Asignación de Jurado

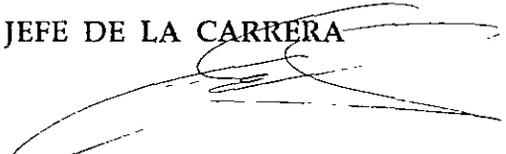
C. JOEL ASUNCIÓN OROZCO MARTÍNEZ y
ORLANDO MARTÍNEZ RIVAS
Presente

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para el Examen Profesional, le comunico que la Jefatura a mi cargo ha propuesto la siguiente designación:

Presidente: Q. Fernando A. Cantú Garza
Vocal: Dr. Thangarasu Pandiyan
Secretario: I.Q. Flora Antor Hernández
Suplente: Q.F.B. Enriqueta Castrejón Rodríguez
Suplente: Fisc. Carlos Javier Martínez Gómez

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
México, D.F., 11 de Enero de 1999

EL JEFE DE LA CARRERA



I.Q. ARTURO E. MÉNDEZ GUTIÉRREZ

Irm

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Universidad Nacional Autónoma de México, a la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza y a la Facultad de Química todas las oportunidades y apoyo que nos han dado para nuestra formación profesional.

A nuestro asesor el Dr. Thangarasu Pandiyan, le agradecemos profundamente sus comentarios, enseñanzas, apoyo y pláticas formativas llevadas a cabo durante nuestra estancia en el laboratorio 201 "Tecnologías Limpias" de la Facultad de Química.

A la Dra. Carmen Duran de Bazúa directora general del Programa de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental (PIQAYQA) de la Facultad de Química por todo el apoyo brindado

Un agradecimiento muy especial a la Dra. Guillermina Burillo Amezcua del Instituto de Ciencias Nucleares (ICN), por todo el apoyo, orientación y tiempo brindado para el desarrollo de esta tesis

Especialmente a nuestro amigo M. en C. Emilio Bucio Carrillo, por toda la ayuda y apoyo en el desarrollo experimental de este trabajo y por la amistad que nos a brindado.

A la Dra. Pilar Carreon Castro por todos sus consejos.

A nuestro amigo I. Q. Gerardo Cedillo Valverde, por su ayuda y amistad.

A nuestro buen amigo I. Q. Xicotencatl López Andrade, por su gran ayuda, orientación y amistad

Al M. en C. Francisco Rojo Callejas, por su valiosa ayuda en el área de cromatografía de gases.

A los profesionales de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la facultad de Química de la UNAM: M. En C. José Luis Gallegos Pérez y la Química Georgina Duarte Lisci, en la aplicación de la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas objeto de esta tesis.

Al Programa Universitario del Medio Ambiente (PUMA) proyectos 166/97 y 0095/98, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) proyecto 400313-5-2406PB, y a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) proyectos IN203395 y IN205398, por el apoyo económico recibido para la realización de esta investigación y ayuda para el desarrollo de la misma.

A todas las personas que trabajan en el laboratorio 301 edificio "E" "PIQAYQA" de la Facultad de Química por su ayuda

A todos nuestros amigos del laboratorio 201 edificio "B" "Tecnologías Limpias" de la Facultad de Química por su ayuda y por los buenos momentos que hemos pasado en compañía de todos ellos.

A los sinodales de este trabajo.

*Q. Fernando A. Cantú Garza,
I.Q. Flora Antor Hernández,
Q.F.B. Enriqueta Castrejón Rodríguez,
Fisc. Carlos Javier Martínez Gómez,*

por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo de tesis y por sus sugerencias que mejoraron substancialmente el contenido del mismo.

A todas las personas que incondicionalmente nos ayudaron durante la realización de nuestros estudios y en la elaboración de este trabajo.

Orlando,

Joel

DEDICATORIAS

*A la memoria de mi madre Isabel^f,
Quién a pesar de no estar a mi lado hoy,
Siempre ha estado y estará,
En mi corazón.*

*A mi padre José Othón:
Con todo respeto, admiración y cariño,
pero especialmente,
con todo mi amor.
Sin el no sería lo que soy,
ni hubiera logrado sin su apoyo,
su confianza y su amor incondicional,
una de las metas más importantes de mi vida,
tener una carrera.*

*A mis hermanos:
Othón e Isabel
Que siempre me han apoyado,
y a quienes admiro,
respeto y amo.*

*A mis tías, primos,
abuelas Consuelo^f y Candelaria
con mucho cariño.*

*A mis buenos amigos:
Víctor M. Tavares, Enrique Morales y
Edmundo Méndez,
con quienes he compartido
buenos y malos momentos
a lo largo de nuestra amistad.*

*A Yanira:
por su apoyo, cariño,
comprensión, motivación
y sobre todo
su amor.*

*A todos mis amigos
de la Facultad de Estudios Superiores
“Zaragoza”*

*A todos mis amigos
del Aeropuerto Internacional
de la Ciudad de México (AICM).*

*A todas las personas
con las que compartí grandes momentos
a lo largo de mi vida
y no he nombrado.*

*Por Siempre
Siempre*

Orlando.

*Doy gracias a Dios
por haberme permitido lograr
mi segundo triunfo en la vida,
el primero es haber nacido.*

*A mis padres
por el apoyo y por la confianza
que siempre tuvieron en mí,
pero sobre todo por su amor y comprensión.*

*A mis hermanas:
Elsa, Eli y Elba
Que han estado conmigo
y siempre me apoyaron.*

*A mis amigos:
Elías Granados, Oswaldo Arrellano,
Daniel Olguin, Daniel Conde y Carlos Rivera
que en todo momento han estado conmigo
y siempre me alentaron.*

*A mi amigo Orlando Martínez
por su paciencia y ayuda
con la cual no hubiera sido posible
la culminación de esta tesis.*

*A todas aquellas personas
que han colaborado de una u otra forma
para la culminación de este trabajo
y que no he nombrado.*

*A Michaela Holzer;
por su amor, apoyo y comprensión
en todo momento y por alentarme
a seguir siempre adelante.*

Joel.

	Página
AGRADECIMIENTOS	iii
DEDICATORIAS	v
RESUMEN	x
ABSTRACT	xi
ABREVIATURAS	xii
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Contaminación ambiental	1
1.2 Compuestos tóxicos	2
1.3 Compuestos aromáticos halogenados	5
1.3.1 Clorofenoles	5
1.3.2 Bifenilos policlorados	7
1.4 Técnicas para la degradación de clorofenoles y bifenilos policlorados	8
1.4.1 Tratamientos Biológicos	8
1.4.2 Tratamientos Físicos	9
1.4.3 Tratamientos Térmicos	10
1.4.4 Tratamientos Químicos	12
1.5 Radiación electromagnética	14
1.5.1 Radiación <i>gamma</i>	16
1.5.2 Radiación ultravioleta	20
1.6 Fotoquímica	21
1.6.1 Oxidación/reducción	22
1.6.2 Procesos de oxidación avanzada	23
1.6.3 Propiedades físicas y químicas del TiO ₂	25
2. OBJETIVOS	27
2.1 Objetivo general	27
2.2 Objetivos particulares	27

3. MÉTODOS DE ANÁLISIS	28
3.1 Cromatografía de gases	28
3.2 Espectrometría de masas	29
3.3 Espectrometría de luz ultravioleta y luz visible	30
4. TRABAJO EXPERIMENTAL	32
4.1 Material y equipo	32
4.2 Desarrollo experimental	32
4.2.1 Análisis de estándares	32
4.2.2 Oxidación fotoquímica de policlorofenoles y diclorobifenil por radiación UV en presencia y ausencia de catalizador y oxidantes	34
4.2.3 Irradiación de policlorofenoles y diclorobifenil con luz UV	34
4.2.4 Irradiación de policlorofenoles y diclorobifenil con rayos Gamma	36
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
5.1 Análisis de degradación de policlorofenoles con radiación UV	40
5.2 Análisis de degradación del diclorobifenil con radiación UV	53
5.3 Análisis del tratamiento tipo 3 usando espectrometría de UV/Vis	57
5.4 Análisis de degradación con radiación Gamma	62
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	69
BIBLIOGRAFÍA	72
APÉNDICE A	77
APÉNDICE B	79
APÉNDICE C	81

RESUMEN

La producción de compuestos tóxicos y su emisión al medio ambiente, es un grave problema que provoca la pérdida del equilibrio ecológico de determinadas regiones; muchos de estos compuestos son generados o utilizados en procesos industriales y por falta de una tecnología adecuada para su tratamiento y/o recuperación, son desechados como gases o acompañando a los residuos líquidos y sólidos de un proceso sin ser reducido su poder tóxico. Este es el caso de los compuestos aromáticos halogenados, los cuales son ampliamente utilizados, tanto en la industria, como para uso doméstico y agrícola. En las últimas décadas se ha observado el gran potencial tóxico que muchos de estos compuestos poseen y a partir de ello se busca una tecnología eficiente para eliminarlos. Los procesos de oxidación avanzada (POA) surgieron como métodos potencialmente poderosos, capaces de transformar a estos contaminantes en sustancias inocuas. Un POA que ha presentado éxitos considerables, es la oxidación fotolítica con luz UV y TiO_2 como catalizador combinados con un poderoso oxidante, los oxidantes son propuestos para aumentar parcialmente la eficiencia cuántica por inhibición de la recombinación del par electrón-hueco a través de los electrones expulsados de la banda de conducción en la superficie del TiO_2 . En la presente investigación se estudió la degradación del 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol, 2,4,6-triclorofenol y 4,4'-diclorobifenil, con radiaciones gamma y ultravioleta, en presencia y ausencia de TiO_2 como catalizador y NaClO_4 como oxidante. Los reactivos y productos generados fueron analizados por técnicas de cromatografía de gases, espectrometría de UV/Vis y cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas. Los resultados muestran que la concentración inicial de los compuestos halogenados decreció en el siguiente orden 4-clorofenol > 2,4-diclorofenol > 2,4,6-triclorofenol y al final el 4,4'-diclorobifenil por ser un compuesto más estable. Los resultados de las técnicas de degradación indican que se tienen una mayor eficiencia con TiO_2 y oxidante. El uso de la radiación gamma, tuvo como finalidad establecer una comparación con la radiación UV en el proceso de degradación.

ABSTRACT

The production of toxic compounds and their emission to the environment, are a serious problem that causes the loss of the ecological balance of certain regions. Most of these compounds are generated in industries. Recent days, the halogenated aromatic compounds, which are broadly used, so much in the industrials, domestic and also in agricultural aspects. However, there is not appropriate technology available for the treatment of the halogenated aromatic compounds containing residues. All Kinds of investigations are initiated to find out methodology to eliminate hazardous compounds from environment. Advanced oxidation process (AOP) merged as potentially powerful methods, able to transform these pollutants to harmless substances and it generates the considerable attention towards AOP recently. It is nothing but, the photolytic oxidation of organic compounds by using UV light, in presence of TiO_2 as catalyst combined with oxidant. The oxidants are proposed to partially increase the quantum efficiency for inhibiting electron-hole pair recombination through scavenging conduction-band electrons at the surface of TiO_2 . The present work deals the degradation of 4-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol and 4,4'-dichlorobiphenyl by using UV and gamma radiation, in presence and absence of TiO_2 as catalyst and NaClO_4 as oxidant. The reaction products generated in photochemical studies were analyzed for techniques of gas chromatography, UV-Visible spectrometry and gas chromatography coupled to mass spectrometry. The results show that the initial concentration of the halogenated compounds decreased in the following order: 4-chlorophenol > 2,4-dichlorophenol > 2,4,6-trichlorophenol. Also, molecular disintegration of the 4,4'-dichlorobiphenyl is discussed in the thesis. The results of the degradation process indicate that destruction of halogenated compounds has been accelerated in presence of TiO_2 and NaClO_4 (oxidant). The proposed use of the gamma radiation, was to establish a comparison with the UV radiation in the degradation process.

ABREVIATURAS

Å	Angstrom
AOP	Advanced Oxidation Process
β	Beta
BPCs	Bifenilos Policlorados
c	Velocidad de la Luz (3.00×10^8 m/s)
CH ₄	Metano
Ci	Curie
CG	Cromatografía de Gases
CG-EM	Cromatografía de Gases Acoplado a Espectrometría de Masas
CO ₂	Dióxido de Carbono
⁶⁰ Co	Cobalto 60
DL ⁵⁰	Dosis Letal que produce la muerte del 50 por 100 de los animales (en ppm)
E	Energía
e ⁻ _{BC}	Electrones de la Banda de Conducción (fotogenerados)
v	Frecuencia
γ	Gamma
h	Constante de Planck (6.63×10^{-34} J s)
H ⁺	Iones Hidrógeno

$H\cdot$	Radicales Hidrógeno
h^{\cdot}_{BV}	Huecos de la Banda de Valencia (fotogenerados)
HCl	Ácido Clorhídrico
H_2	Hidrógeno Molecular
H_2O_2	Peróxido de Hidrógeno
HO^-	Iones Hidroxilo
$HO\cdot$	Radicales Hidroxilo
Kev	Kilo electrón-volt
KOH	Hidróxido de Potasio
Kpa	Kilo pascal
Kw	Kilo watt
λ	Longitud de Onda
Mev	Mega electrón-volt
Mhz	Mega hertz
Mrad	Mega rad
$NaClO_4$	Perclorato de Sodio
O_2	Oxígeno Molecular
O_3	Ozono
Ox	Oxidantes
PCBs	Polychlorinated Biphenyls

PCDD	Policlorodibenzodioxinas
PCDF	Policlorodibenzofuranos
PEG	Polietilenglicol
POA	Procesos de Oxidación Avanzada
Red	Reductores
TiO₂	Dióxido de Titanio
tr	Tiempo de Retención
UV	Ultravioleta
UV/Vis	Ultravioleta y Visible
ZnO	Oxido de Zinc

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Contaminación ambiental

En la actualidad tanto la tecnología como la explosión demográfica mundial son responsables del fenómeno de la contaminación, ya que han alterado el equilibrio entre las necesidades del hombre y la capacidad de la tierra para satisfacerlas. Este fenómeno ha originado el deterioro del medio ambiente debido a la presencia de una gran cantidad de materiales que por su naturaleza nociva causan el desequilibrio ecológico al contaminar tanto el aire, el suelo y el agua. Estos materiales son principalmente residuos industriales, domésticos, agrícolas, de transporte y de centrales nucleares (Alloway y Ayres, 1993). Este equilibrio es fracturado debido a un aumento en los procesos de transformación que convierten las materias primas naturales en productos y servicios para el consumo humano, los cuales no sólo reducen la existencia de ciertos materiales naturales sino que también retornan contaminantes en forma de desechos y subproductos, acumulándose consecuentemente en depósitos, y afectando a los principales cuerpos receptores de la biosfera (Manahan, 1984).

En México, los problemas ambientales se han acrecentado, especialmente a partir de la acelerada urbanización e industrialización que se ha tenido, en especial en ciertas zonas metropolitanas. El desarrollo obligó a intensificar el uso de recursos naturales, la extracción y consumo de energéticos. Sin dejar de lado los beneficios hacia la sociedad que dicha industrialización conlleva, este creciente desarrollo permitió la generación de una gran cantidad y diversidad de residuos que van desde los altamente peligrosos hasta los que no representan ningún tipo de riesgo ambiental (Rivero y col., 1996).

El desarrollo de industrias a lo largo de la frontera con los Estados Unidos, ha contribuido con diversas formas de contaminación, debido al uso de ácidos, resinas, pinturas, plásticos, metales, aceites, barnices, etc., los cuales son peligrosos por manejo inadecuado y por ser descargados al ambiente, contaminando los principales ríos del norte del país y afectando de forma peligrosa a ambos lados de la frontera. México tiene en la actualidad problemas de contaminación de agua que han producido graves daños y que

de no atacarse adecuadamente, probablemente provoquen consecuencias irreversibles o difíciles de controlar y abatir (Rivero y col., 1996). En la parte central del país, los problemas ambientales más estudiados, son la existencia de dioxinas en los ríos y la contaminación del aire, especialmente en el Distrito Federal. Los efectos del deterioro del medio ambiente en la ciudad de México, cada vez son más percibidos por la ciudadanía, ya que por el incremento en los niveles de contaminación, especialmente en el aire, se ha incrementado la manifestación de daños en la salud de la población (SEMARNAP, 1994).

1.2 Compuestos tóxicos

La acción que ejercen los contaminantes químicos, resulta de sustancias o compuestos nuevos poco frecuentes y raramente encontrados en estado natural (xenobióticos), los cuales son catabolizados lentamente y tienden a persistir en el ambiente, su mecanismo de acción explica que basten concentraciones muy pequeñas introducidas en el ambiente para producir efectos tóxicos, por lo que se les caracteriza como contaminantes tóxicos (Margalef, 1986). Estas sustancias o compuestos tóxicos se generan en los procesos industriales, y cuando carecen de carácter utilitario, son desechados siendo considerados residuos peligrosos. Un **residuo peligroso** se clasifica a todos aquellos residuos en cualquier estado físico, que por sus características corrosivas, reactivas, explosivas, tóxicas, inflamables, venenosas y biológico infecciosas (CRETIB) representen un peligro para el equilibrio ecológico o al ambiente (Sedesol, 1993).

Los constituyentes de los residuos peligrosos pueden disolverse o ser arrastrados por el agua, penetrar y difundirse a través de los suelos y alcanzar los mantos friáticos y/o los acuíferos subterráneos, además pueden contaminar las aguas superficiales y transferirse a lo largo de la cadena alimentaria hasta llegar de nuevo a los seres humanos (Wania y Mackay, 1996). El factor de mayor relevancia dentro del problema lo constituye la falta de control en cuanto al manejo que involucra, entre otras actividades, el tratamiento y disposición final de los residuos. Los sistemas desarrollados de manejo de residuos peligrosos en países industrializados no siempre son aplicables a países en desarrollo como el nuestro, debido a su gran complejidad.

*Las dioxinas son combinaciones de varios compuestos orgánicos llamados policlorodibenzodioxinas (PCDD), se caracterizan por tener una estructura de tres anillos, los cuales son dos anillos de benceno conectados por dos átomos de oxígeno (Manahan, 1990).

Asimismo, las características de los residuos son propias de cada país y, por lo tanto, se deben definir cuáles son los sistemas de manejo más convenientes a las necesidades específicas de cada nación (Rivero y col., 1996). La lista de residuos peligrosos incluye 53 sustancias o combinaciones de éstas que pueden hacer peligroso un residuo por su toxicidad al ambiente y la salud (Tabla 1.1).

Tabla 1.1 Constituyentes que hacen peligroso un residuo por su toxicidad al ambiente (Rivero y col., 1996).

Constituyentes	Concentración máxima Permisible (ppm)		Constituyentes	Concentración máxima Permisible (ppm)	
Acrilonitrilo	5		Hexaclorobenceno	0.13	
Ácido 2,4,4-Triclorofenoxipropiónico	1.0		Hexacloro-1,3-Butadieno	0.5	*0.720
Arsénico	5		Hexacloroetano	3.0	*4.3
Bario	100		Isobutanol	36.0	
Benceno	0.5	*0.07	Lindano	0.4	*0.06
Cadmio	1		Mercurio	0.2	
Clordano	0.03		Metoxicloro	10.0	*1.4
Clorobenceno	100	*1.4	Níquel	5.0	
Cloroformo	6.0	*0.07	Nitrobenceno	2.0	*0.13
Cloruro de metileno	8.6		Pentaclorofenol	100	*3.6
Cloruro de vinilo	0.2	*0.05	Piridina	5.0	
m-cresol	200	*10.0	Plata	5.0	
o-cresol	200	*10.0	Plomo	5.0	
p-cresol	200	*10.0	Selenio	1.0	
Cromo hexavalente	5		1,1,1,2-Tetracloroetano	10.0	
2,4-Diclorofenoxiacético	10.0	*1.4	1,1,2-Tetracloroetano	1.3	
1,2-Diclorobenceno	4.3		2,3,4,6-Tetraclorofenol	1.5	
1,4-Diclorobenceno	7.5	*10.8	Tetracloruro de carbono	0.5	*0.07
1,2-Dicloroetano	0.5	*0.4	Tetracloroetileno	0.7	
1,1-Dicloroetileno	0.7	*0.1	Tolueno	14.4	
2,4-Dinitroetileno	0.13		Toxafeno	0.5	*0.07
Disulfuro de carbono	14.4		1,1,1-Tricloroetano	30.0	
Endrín	0.02	*0.003	1,1,2-Tricloroetano	1.2	
Éter bis (2-Cloro etílico)	0.05		Tricloroetileno	0.05	*0.07
Etilmetilcetona	200.0	*7.2	2,4,5-Triclorofenol	400	
Fenol	14.4		2,4,6-Triclorofenol	2.0	*5.8
Heptacloro (y su epóxido)	0.008	*0.001			

Nota: Es importante mencionar que al comparar la Normas Técnicas Ecológicas (NTE) con las Normas Oficiales Mexicanas (NOM). En el cuadro se muestran los valores de las NTE con asterisco (Diario Oficial de la Federación, 22 de octubre 1993).

Los residuos son generados por casi todas las ramas de la industria moderna. Cada sector industrial genera diversas cantidades y tipos de residuos peligrosos (Tabla 1.2), incluso es distinta dentro de diferentes plantas de una misma rama industrial que fabriquen similares o idénticos productos (Rivero y col , 1996).

Tabla 1.2 Principales fuentes de residuos peligrosos (Bastone, y col., 1989).

Sector	Fuente	Residuo Generado
Servicios y agricultura	Mantenimiento de Vehículos, Gasolineras y Aeropuertos Lavado en seco	Aceites usados, Aceites, fluidos Hidráulicos Combustibles Disolventes
	Transformadores Eléctricos Hospitales	Halogenados Bifenilos policlorados Residuos biológicos infecciosos
	Jardinería y agricultura	Plaguicidas, Fertilizantes
Gran industria	Procesamiento de Bauxita Refinación de Petróleo Química y Farmacéutica Producción de cloro	Lodos rojos Catalizadores, Aceites Alquitranes Mercurio
Pequeña industria	Tratamiento de Metales Fotoacabado Procesamiento de Textiles Imprenta Curtido de pieles	Ácidos y metales Pesados Disolventes, ácidos Cadmio y disolventes Disolventes, tintas Disolventes, cromo

Dentro de los residuos peligrosos se encuentran los compuestos aromáticos clorados, muchos de estos compuestos clorados son generados en procesos industriales y algunos de ellos son descargados al entorno o al ambiente. La contaminación por compuestos clorados es uno de los más serios problemas del ambiente ya que no se dispone de tecnologías adecuadas para su eliminación. Dibenzo-p-dioxinas, dibenzofuranos, fenoles, fenoxiácidos,

bifenilos y bencenos, todos ellos clorados, son algunos contaminantes que acompañan a materiales y productos de desecho (Choudhry y Hutzinger, 1982, Freeman y Olexsey, 1986, Arthur y Frea, 1989).

1.3 Compuestos aromáticos halogenados

Los compuestos aromáticos halogenados, son derivados del benceno y del tolueno y presentan muchos usos en la síntesis química. Como ejemplo, podemos citar, su uso en la síntesis de plaguicidas y otros más, son usados ampliamente en la conservación de la industria maderera. Normalmente los compuestos aromáticos halogenados se componen de un anillo de benceno, como es el caso de los clorobencenos, bromobencenos y fenoles. La mayoría contienen dos anillos de benceno, hechos por la cloración del naftaleno y bifenilo, los cuales se emplean como mezclas, con varios grados de contenido de cloro (Manahan, 1990).

El número, posición y tipo de átomos de halógeno en los anillos bencenicos, juegan un papel importante en el metabolismo de compuestos aromáticos halogenados. El metabolismo de los compuestos aromáticos con átomos de flúor, es diferente que el de compuestos aromáticos con cloro, bromo y yodo. En general el grado del metabolismo oxidativo disminuye con la electronegatividad de los sustituyentes del anillo bencenico ($F < Cl < Br < I$), sin embargo, las velocidades metabólicas tienden a disminuir dependiendo de la cantidad de halógenos que se tenga en cada molécula, debido al aumento del impedimento estérico (Birnbbaum, 1985).

1.3.1 Clorofenoles

Los fenoles clorados o clorofenoles, son biocidas ampliamente utilizados en el tratamiento de la madera, para evitar el crecimiento de hongos en ella y el ataque de termitas, también son usados como intermediarios en reacciones químicas para la síntesis de plaguicidas, herbicidas, fungicidas, fármacos, alguicidas, preservadores de pieles y tintes. Industrialmente, los fenoles son clorados sin disolvente. El cloro reacciona rápidamente con el fenol y los clorofenoles iniciales (mono o diclorofenoles) lo cual hace difícil determinar las velocidades relativas de la reacción por la supercloración (Kirk & Othmer, 1993).

Las principales aplicaciones de mono-, di-, o triclorofenol son en agroquímicos, el 4-clorofenol se emplea en la síntesis de drogas y como

agente reductor del colesterol, el 2,4-diclorofenol es utilizado en la síntesis de herbicidas y en la manufactura del ácido 2,4-diclorofenoxiacético y el 2,4,6-triclorofenol, principalmente en la síntesis de fungicidas. El clorofenol de mayor uso en el mercado es el pentaclorofenol, principalmente utilizado para la preservación de la madera y en la industria textil, para la manufactura de cables y encerado (Kirk & Othmer, 1993). Las estructuras de los clorofenoles se presentan en la figura 1.1.

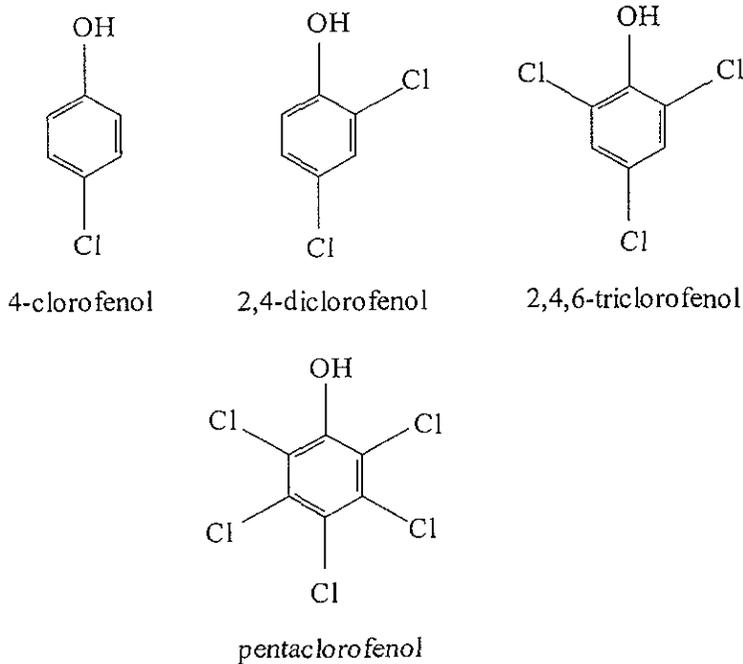


Figura 1.1 Estructuras de los clorofenoles más comunes.

Los clorofenoles son persistentes en el ambiente, se pueden originar también de la degradación o metabolismo de los pesticidas, de la cloración del agua y su introducción directa a efluentes industriales dando origen a la contaminación de suelos y aguas superficiales. Por su alta toxicidad, algunos de clorofenoles son considerados contaminantes prioritarios ya que aún en bajas concentraciones alteran considerablemente la calidad del agua (como el pentaclorofenol y los isómeros del triclorofenol), por lo tanto dañan la salud del hombre, plantas y animales (Bingley y Grob, 1985). El grado de toxicidad varía con el grado de cloración y pureza que presenten, ya que si éste se

encuentra contaminado con dibenzodioxinas y dibenzofuranos, aumenta el grado de toxicidad (IUPAC, 1981).

1.3.2 Bifenilos policlorados

Los bifenilos policlorados o BPCs (sus siglas en ingles PCBs), denominados genéricamente askareles*, comprenden un grupo de posiblemente 209 hidrocarburos clorados aromáticos que tienen la siguiente composición química: $C_{12}H_{10-n}Cl_n$, los átomos de la molécula bifenilica son reemplazados por átomos de cloro. En la figura 1.2. se indican las posiciones en que los cloros pueden estar sustituidos (Finkelman, 1988).

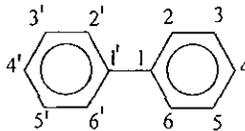


Figura 1.2 Posiciones en que los cloros pueden estar sustituidos.

Estos compuestos se obtienen de la cloración del bifenilo (figura 1.3); su fabricación, produce una mezcla de compuestos y las propiedades de cada uno se designan de acuerdo al contenido de cloro presente (Weininger y Stermitz, 1995).

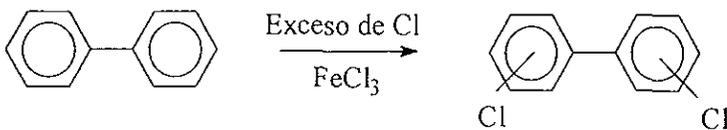


Figura 1.3 Síntesis de los bifenilos policlorados por cloración progresiva del bifenilo.

En general, los bifenilos policlorados son térmica y químicamente estables, son insolubles en agua pero pueden mezclarse con aceites y son resistentes al fuego.

*Frecuentemente, los bifenilos policlorados se conocen como askareles, que es un nombre genérico para los materiales sintéticos aislantes de la electricidad (Manahan 1990).

Las características antes mencionadas han llevado a dar muchos usos a estos productos en transformadores y condensadores como dieléctricos, fluidos transmisores de calor, fluidos hidráulicos y componentes en revestimientos interiores de frenos. También se emplearon en la fabricación de adhesivos, selladores, barnices y tintas de imprenta, así como plastificadores y en la producción de pinturas marinas alguicidas y molusquicidas (Finkelman, 1988)

Desafortunadamente, las propiedades que hacen tan útiles a los bifenilos policlorados son la causa de que estos compuestos permanezcan intactos en el ambiente aún después de usarse y no ser necesarios ya. La toxicidad aguda de los bifenilos policlorados es relativamente baja con DL⁵⁰ de 4 gramos por kilogramo de peso corporal. Esto provocó una gran controversia respecto de sus posibles efectos sobre la salud humana. Sin embargo diversos incidentes hicieron que la comunidad científica y el público se preocupara por sus consecuencias negativas. Recientemente, diversos estudios han indicado que los bifenilos policlorados pueden causar cáncer en algunos animales e, incluso, pueden producir efectos mutagénicos (Finkelman, 1988).

1.4 Técnicas para la degradación de clorofenoles y bifenilos policlorados

Se ha tratado de encontrar una técnica que sea la más adecuada para tratar los clorofenoles y bifenilos policlorados, pero esto depende de muchos factores como: costo, cantidad de compuesto que se va a tratar, así como las características de este, es decir el grado de cloración que este presente, las principales técnicas de tratamiento y destoxificación de estos residuos son: tratamientos biológicos, tratamientos físicos, tratamientos térmicos y tratamientos químicos (Rich, 1988).

1.4.1 Tratamientos Biológicos

Los tratamientos biológicos utilizan microorganismos desarrollados selectivamente para degradar sustancias tóxicas específicas. Los procesos de destrucción biológica de BPCs y clorofenoles representan una opción práctica para el tratamiento de suelos, también como una alternativa de limpieza de derrames. Se han investigado procesos utilizando bacterias que no se han desarrollado a escala comercial. El criterio de efectividad para este tipo de tecnologías es que sean capaces de disminuir la contaminación a niveles de uno a 10 ppm (INIE, 1994).

El problema de degradación de los BPC y clorofenoles utilizando métodos biológicos, es el que los BPC y clorofenoles se encuentran en mezclas de diferentes isómeros y los microorganismos sólo pueden degradar estructuras con bajos contenidos de cloro, esto provoca que la eficiencia de degradación disminuya cuando el número de cloros es mayor en las moléculas contaminantes (Iñaki, 1992).

Actualmente se realiza la degradación de BPC utilizando un proceso biológico; el cual se basa en la biodegradación aeróbica de lodos y sedimentos contaminados con BPCs. Esta metodología requiere primeramente un proceso de degradación anaeróbico para que los BPC puedan ser parcialmente declorinados (un cloro es reemplazado por un hidrógeno) y sufrir subsecuentemente una oxidación por ambiente aeróbico. Además, la velocidad de declorinación anaeróbica y la oxidación aeróbica se efectúa fácilmente cuando menos átomos de cloro están presentes (INIE, 1994).

1.4.2 Tratamientos Físicos

Más que procesos de tratamiento para destrucción de clorofenoles y bifenilos policlorados, los procesos físicos se pueden considerar como métodos de separación de estos compuestos de materiales que pueden volver a ser aprovechados. En general, estos procesos separan el residuo por aplicación de fuerzas físicas o cambiando la forma física del mismo, dependen esencialmente de las propiedades físicas del contaminante, como tamaño de partícula, peso específico, viscosidad, etcétera. Estos pueden ser sedimentación, filtración, centrifugación, flotación, destilación, evaporación, arrastre mediante vapor o aire, absorción, adsorción, ultrafiltración, ósmosis inversa, cristalización, encapsulamiento, electrodiálisis. Sus ventajas son: simplicidad, costo relativamente bajo y amplio intervalo de aplicación. La mayor desventaja que tienen es que se requiere que los residuos concentrados de clorofenoles y BPCs obtenidos al final del proceso, sean dispuestos conforme a las regulaciones establecidas (Rich, 1987). Los tratamientos físicos más relevantes son:

a) **Destilación:** La destilación no puede considerarse como un proceso de disposición ni destrucción, sino como método de separación. Si la concentración de estos compuestos en materiales contaminados se logra disminuir por debajo de las 50 ppm utilizando el método de destilación, los aceites pueden reciclarse, pero si se logra bajar la concentración a menos de 500 ppm; los aceites pueden incinerarse en calderas a menor costo que el de

incineración en hornos especiales de BPCs. El proceso de destilación no es aplicable a todos los procesos de descontaminación de BPCs y clorofenoles; ya que esta aplicación sólo se utiliza para compuestos puros (INIE, 1994).

b) Adsorción: La remoción por adsorción en un sistema contaminado se utiliza principalmente para descontaminar sistemas de concentración hasta de 500 ppm y reducirlos a menos de 50 ppm. El principio de operación se basa en hacer recircular un líquido contaminado a través de filtros empacados con material adsorbente; estos por interacción superficial entre la polaridad del adsorbente y las moléculas del clorofenol o BPC, atrapan estas últimas reteniéndolas de la corriente principal del fluido. La eficiencia total en la remoción de clorofenoles y BPCs depende de factores tales como: la aromaticidad del aceite y los productos de oxidación contenidos en él (INIE, 1994).

c) Extracción: La eliminación de estos compuestos en suelos contaminados utilizando la tecnología de extracción con disolventes, se lleva a cabo de la siguiente manera: los suelos contaminados se mezclan con un disolvente, logrando extraer los clorofenoles y BPCs del suelo al interactuar con el disolvente, obteniendo como resultado una disolución de cada uno de estos compuestos. Esta etapa se conoce generalmente con el nombre de ciclo de lavado. Si el contenido residual de contaminante en el suelo es grande, se procede a otro ciclo de lavado y así sucesivamente hasta lograr un nivel aceptable de concentración del BPCs o clorofenoles en el suelo. Después de eliminar los compuestos contaminantes, el disolvente residual se elimina por volatilización con vapor. El disolvente contaminado se procesa para eliminar los BPCs o clorofenoles y el disolvente limpio se reutiliza. La etapa final en el proceso de tratamiento de suelo es la adición de microorganismos y nutrientes para eliminar algún residuo del disolvente contaminado después de la extracción con vapor. Este proceso se efectúa durante dos días máximo. Después del tratamiento, el suelo se regresa a su sitio (INIE, 1994).

1.4.3 Tratamientos Térmicos

Los tratamientos térmicos inducen cambios permanentes en los residuos peligrosos; el volumen final se reduce considerablemente y permite la recuperación de energía, ya que es posible obtener importantes cantidades de vapor a alta presión, a partir de lo cual se pueden generar diversos servicios (Iñaki, 1992). Entre estos se encuentran los siguientes:

a) **Incineración:** La incineración es una técnica térmica que, en muchos países es utilizada para la destrucción de una gran variedad de residuos, tanto urbanos como industriales. Esta técnica consiste en quemar los residuos a temperaturas suficientemente altas como para asegurar su combustión completa, llevando a cabo la oxidación del carbono y del hidrógeno. El gas oxidante es el oxígeno y los productos finales de combustión son dióxido de carbono y agua, mientras que los parámetros a considerar son el tiempo de residencia de los compuestos orgánicos, y la temperatura, esta técnica puede ser por lecho fluidizado, hogar múltiple, horno rotatorio, inyección líquida (Doménech, 1994).

La aplicación de este procedimiento en la destrucción de clorofenoles y especialmente de BPCs, requiere tener en cuenta el comportamiento de este producto cuando se le somete a una combustión *parcial o incompleta*. Se ha constatado que cuando se calienta el BPC a temperaturas inferiores a 700°C se generan unos productos de descomposición muy tóxicos denominados policlorodibenzodioxinas (PCDD) y policlorodibenzofuranos (PCDF). Cuanto mayor es la temperatura, menor es la proporción de estos productos, habiéndose comprobado que a 700°C, el rendimiento de eliminación es del 99.99%. Actualmente no se ha demostrado que a temperaturas superiores a 800°C haya formación de PCDF (Iñaki, 1992).

b) **Método de microondas:** Este es un método en vías de desarrollo, en el cual se precalientan los clorofenoles y los bifenilos policlorados, vaporizándolos en ausencia de oxígeno. Después se inyectan a un tubo con cantidades estequiométricas de oxígeno; la presión se baja hasta 6.65 kpa; la mezcla se bombardea con energía de microondas de 15 Kw en 2450 Mhz y las moléculas se excitan; esto provoca que se impacten entre ellas, se rompan y oxiden liberando únicamente dióxido de carbono, agua y ácidos (INIE, 1994).

c) **Método de vitrificación:** La vitrificación *in situ* es un procedimiento para la limpieza de suelos contaminados de clorofenoles y BPCs (Rich, 1987). Se necesitan cuatro electrodos de molibdeno dispuestos en un cuadro englobando a la superficie de trabajo. Sobre la superficie del suelo, entre los electrodos, se establece un camino conductor de electricidad utilizando una mezcla de grafito y de fibra de vidrio. El calor disipado dentro de este camino conductor produce una temperatura suficiente para fundir el suelo. Esta zona fundida continúa su crecimiento hacia abajo del suelo contaminado, esto hace que las temperaturas de operación estén alrededor de 1700°C, los productos orgánicos pirolisados, se difunden hacia la superficie y queman la parte contaminada.

Las piedras con menos capacidad de fusión y menos densas, forman una capa flotante por encima de la zona fundida, permaneciendo a su vez debajo de otra zona de vidrio poroso formado por la desgasificación del gas de la pirólisis. La zona fundida está cubierta por una campana puesta en ligera depresión, donde se recogen los gases formados, para posteriormente ser sometidos a un lavado antes de su paso por filtros de carbón activado (Rich, 1987).

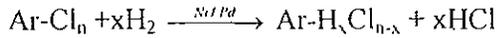
1.4.4 Tratamientos Químicos

Estos tratamientos se basan en la modificación química de las propiedades de los residuos peligrosos; haciéndolos reaccionar con productos químicos para eliminar los átomos de cloro de la molécula, también para cambiar la estructura molecular de los productos o para destruir selectivamente los productos clorados. Con esto las sustancias se convierten en no tóxicas y su solubilidad en el agua se reduce. Estos procesos son neutralización, precipitación, oxidación, reducción, solidificación y adsorción con carbón (Rich, 1987). Algunos ejemplos de estos tratamientos son:

a) **Sodio disperso a baja temperatura:** La destrucción química se puede realizar en fluidos, con bajas o altas concentraciones de BPC y clorofenoles. El método de destrucción no térmico más común se basa en reactivo de metal alcalino (sodio); el cual reacciona selectivamente con el cloro de la molécula de BPC o clorofenol para producir cloruro de sodio y un residuo de bifenil o fenol no halogenado. En este proceso, se requiere mover la humedad o el exceso de agua antes de iniciar el tratamiento, para evitar reacciones violentas con el sodio metálico (Iñaki, 1992).

b) **Poliglicoles con hidróxido de potasio:** Esta técnica de destrucción se realiza dentro de un reactor (100° C) con agitación, donde se alimenta el aceite contaminado con BPC o clorofenol, agua, polietilenglicol (PEG) e hidróxido de potasio (KOH). La reacción completa ocurre rápidamente, obteniéndose como producto final el aceite descontaminado y algunos subproductos. Los subproductos son insolubles en el aceite y se remueven fácilmente por decantación o filtrado. Este proceso destruye los BPC como resultado de una simple sustitución química de átomos de cloro por moléculas de glicol en los clorofenoles o BPCs. Los subproductos pueden incinerarse (INIE, 1994).

c) **La dehidrocloración catalítica:** Usando 61% de níquel o 10% de paladio sobre carbono. Se informa que el 90% de cloro puede removerse de los BPC y clorofenoles en cinco horas a 100-200°C. La reacción que se lleva a cabo es:



Un inconveniente en esta reacción es que requiere el manejo de presiones relativamente altas de hidrógeno (30-50 atm). El HCl liberado tiene que eliminarse con el propósito de impedir la desactivación del catalizador y evitar problemas de corrosión (INIE, 1994).

d) Proceso de reducción en fase gaseosa: El proceso involucra la reducción en fase gaseosa de los compuestos orgánicos por hidrógeno a temperaturas altas. Los BPCs, clorofenoles y las dibenzodioxinas, se reducen químicamente a metano y ácido clorhídrico (HCl); al mismo tiempo que los contaminantes orgánicos no clorados se reducen a metano (CH₄), el HCl producido se puede recuperar o neutralizar. El beneficio de utilizar atmósfera de hidrógeno para destrucción de compuestos orgánicos clorados, es que no ocurre la formación de dioxinas o furanos y si llegasen a existir en el residuo, se destruyen efectivamente. La atmósfera reductora de hidrógeno se mantiene a más de 50% de hidrógeno seco para prevenir la formación de hidrocarburos poliaromáticos. Por medio de la medición de la concentración de los productos de la reacción intermedia, se obtiene una indicación continua de la eficiencia de destrucción del proceso. El proceso es una metodología comprobada para la destrucción de residuos de BPCs y clorofenoles en altas concentraciones, así como para otros contaminantes orgánicos en tierras y sedimentos (INIE, 1994).

e) Oxidación a baja temperatura: Los compuestos aromáticos halogenados se pueden destruir por medio de oxidantes sólidos en presencia de ácidos a temperatura ambiente. El compuesto oxidante puede ser óxido de manganeso, cromo o vanadio; o bien, un cromato o dicromato. Específicamente se ha utilizado el permanganato de potasio con ácido sulfúrico, con un tiempo de reacción de aproximadamente 30-90 minutos (INIE, 1994).

f) Ozonólisis con luz ultravioleta: Otro método de disposición que se encuentra en desarrollo, utiliza ozono para la oxidación de clorofenoles y BPCs. Se encontró que excesos de ozono en el intervalo de 6 a 8 % es suficiente para producir la destrucción de los de clorofenoles y BPCs del orden de 90-95 %. De esta forma para 100 lbs de compuestos clorados se requiere 100 lbs de ozono y aproximadamente 1000 Kw/h de consumo eléctrico (INIE, 1994).

g) **Método electroquímico:** La oxidación electroquímica catalizada utiliza reacciones químicas para la destrucción de residuos orgánicos. Para aquellas en estado sólido y líquido se emplea ácido nítrico y cerio metálico disuelto como catalizador. En la mayoría de los compuestos orgánicos en que les aplica este proceso, los productos resultantes obtenidos de la reacción son dióxido de carbono y agua (INIE, 1994).

1.5 Radiación electromagnética

La radiación electromagnética particularmente la luz, es muy importante como fuente de energía en los sistemas ambientales (Manahan, 1984). La **radiación electromagnética** es energía transmitida a través del espacio en forma de ondas (Fessenden y Fessenden). Esta energía puede transportarse a través del espacio a la velocidad de la luz¹. La radiación electromagnética incluye la luz visible, radiación ultravioleta, radiación infrarroja, microondas, ondas de radio, rayos gamma y rayos X (Manahan, 1984). En la figura 1.4 se puede observar una clasificación general de la radiación electromagnética en los términos de frecuencia, número de onda y longitud de onda.

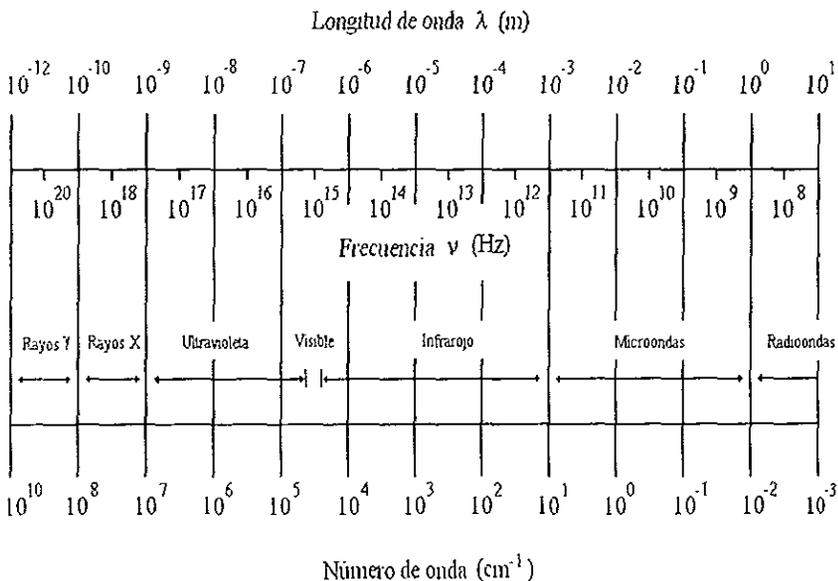


Figura 1.4 Espectro de la radiación electromagnética.

¹La velocidad de la luz (c) se considera de 3.00×10^8 m/s en el vacío

La radiación electromagnética tiene un comportamiento ondulatorio como se muestra en la figura 1.5. Las ondas se mueven a la velocidad de la luz, c , caracterizadas por su longitud de onda (λ), amplitud y frecuencia (ν) (Manahan, 1984).

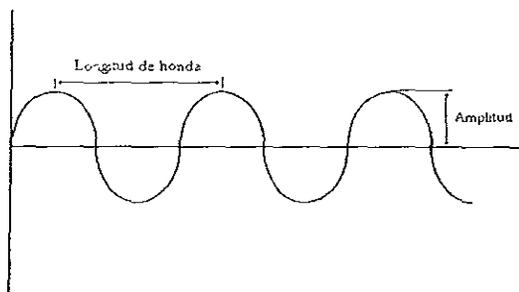


Figura 1.5 Carácter ondulatorio de la radiación electromagnética.

La **longitud de onda** es la distancia para un ciclo completo y la **frecuencia** es el número de ciclos por unidad de tiempo. Están relacionadas por la ecuación:

$$\nu = c / \lambda$$

La radiación electromagnética, además de comportarse como onda tiene también característica de partícula. La característica dual de la radiación electromagnética (de onda y partícula), es la base de la teoría cuántica, que establece que la energía radiante puede absorberse o emitirse en forma de paquetes separados de energía llamados *cuantos* (quantum) o fotones. La energía E de cada fotón está dada por:

$$E = h \nu$$

Donde h es la constante de Planck, $6.63 \times 10^{-34} \text{ J seg}^{-1}$ y ν su frecuencia en seg^{-1} . De lo antes mencionado puede verse que la energía de un fotón es más alta cuando la frecuencia de la onda es más alta y la longitud de onda más corta (Manahan, 1984). Cuando un compuesto orgánico se expone a radiación electromagnética, absorbe solo la energía de ciertas longitudes de onda, y el que la energía de la luz sea absorbida, depende tanto de la estructura del compuesto como de la longitud de onda de la radiación a la que se expone (McMurry, 1994).

1.5.1 Radiación gamma

Los rayos gamma (γ) son fotones, o paquetes de radiación electromagnética, no tienen masa ni carga, y solamente constituyen energía emitida en forma de onda. En consecuencia, cuando un núcleo emite un rayo gamma, se mantiene como el mismo núcleo, pero en estado de menor energía. La energía de los rayos gamma abarca un intervalo de Kev a Mev. La ionización específica promedio es 1/100 de aquella causada por la partícula β^+ , de manera que la mayor parte de la ionización causada por los rayos gamma es ionización secundaria. Cuando la radiación incide sobre un electrón de los átomos que atraviesa, se le transfiere una determinada cantidad de energía, por lo cual es disparado del átomo, en forma de una partícula negativa. El átomo permanece como un ion positivo y en esta manera se ha formado un par de iones o par iónico. La ionización específica para cualquier radiación, se define como el número de pares iónicos producidos por cada milímetro de trayectoria en un medio dado (Rickards y Cameras, 1991).

Los tres mecanismos de interacción de la radiación electromagnética con la materia son:

1. Efecto fotoeléctrico

El fotón interactúa con el absorbente como un paquete de energía que es completamente absorbido. Como resultado de esta interacción, un electrón, denominado fotoelectrón, se lanza fuera del átomo desde una órbita exterior al núcleo con una energía cuyo valor esta dado por la relación:

$$E_{c.} = E_{\gamma} - E_{c. a}$$

Donde: $E_{c.}$ = Energía del fotoelectrón

E_{γ} = Energía del rayo gamma absorbido

$E_{c. a}$ = Energía de amarre del electrón lanzado

El fotoelectrón, a su vez, pierde energía causando producción de pares iónicos. La vacante orbital es ocupada por otro electrón proveniente de órbitas exteriores o niveles superiores de energía, emitiéndose un rayo X con energía específica, igual a la diferencia de las energías de amarre de los electrones de ambos niveles. Aunque en lugar de rayo X, esta energía puede ser transferida a otro electrón en una órbita cercana al núcleo con un nivel bajo de energía,

* Tanto los rayos gamma (γ) como las partículas beta (β), son constituyentes de la radiación atómica.

mismo que es lanzado del átomo y al que se conoce como electrón de Auger (Rickards y Camaras, 1991).

2. Efecto Compton

Cuando un rayo gamma tiene una mayor energía que en el caso previo, no es absorbido completamente en una colisión. Al causar el lanzamiento de un electrón, desvía su trayectoria, para continuarla con menor energía, con mejor oportunidad de encontrar electrones en su camino a quienes comunicarle su energía. La energía del rayo dispersado se obtiene por la relación:

$$E_{g2} = E_{g1} - E_{e \cdot a}$$

Donde: E_{g2} = Energía del rayo dispersado.

E_{g1} = Energía del rayo incidente.

$E_{e \cdot a}$ = Energía de amarre del electrón lanzado.

El rayo dispersado puede sufrir varias colisiones, antes de ser absorbido por efecto fotoeléctrico. Si el electrón lanzado pertenece a una órbita cercana al núcleo de bajo nivel energético, tendrá lugar la emisión de rayos X o electrón Auger, igual que durante el efecto fotoeléctrico.

3. Producción de pares

Cuando la energía del rayo gamma incidente es muy alta, al ser absorbido por la materia se transforma en masa y se producen 2 partículas β , una negativa y una positiva*. Como se producen 2 electrones, es necesario al menos una energía equivalente a la masa de ambos (1.02 MeV). Si la energía del rayo gamma inicial es mayor que este valor umbral, el exceso aparecerá como energía cinética del par formado. El negatrón a su vez causa ionización y el positrón existe hasta que interactúa con otro electrón para aniquilar el par, produciéndose ahora dos rayos gamma de 0.51 MeV cada uno, conocidos como radiación de aniquilación, el proceso de aniquilación puede considerarse hasta cierto punto como el inverso de la producción (Tabata & Tagawa, 1991).

De los mecanismos descritos, el efecto fotoeléctrico es predominante de rayos gamma con energías menores de 60 KeV - 600 KeV; el efecto Compton predomina para energías de rayos gamma entre 60 KeV 5 MeV y la producción de pares, es el principal mecanismo de interacción para energías

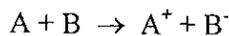
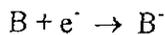
*La negativa se denomina negatrón y la positiva positrón.

mayores al límite donde se produce principalmente el efecto Compton. Cuando un flujo de rayos gamma pasa a través de la materia, el número de radiaciones detectadas decrece exponencialmente con el espesor del material absorbente. Por tanto, existe una relación análoga de la ley fundamental del decaimiento radiactivo. Los rayos gamma son absorbidos según la ley exponencial caracterizada por un espesor medio y un coeficiente de absorción (Rickards y Cameras, 1991).

El coeficiente de absorción lineal es una función de la energía de radiación y de la densidad del medio absorbente. Si llamamos I_0 a la intensidad inicial de un flujo de rayos gamma, medida en términos de cuenta por unidad de tiempo en un sistema de detección, X el espesor en centímetros de un determinado material colocado entre la fuente radiactiva y el detector y μ al coeficiente de absorción lineal de este material, tendremos que la intensidad I del rayo gamma después de atravesar el material, estará dada por la expresión:

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

Cuando un electrón es expulsado de un átomo resulta un ion $A^{(+)}$ y un electrón (e^-) los cuales tienen una gran energía, el electrón puede no existir libre por un gran tiempo debido a la captura por otra molécula o átomo, produciendo un ion negativo (B^-), el resultado total es la formación de dos iones, uno positivo y otro negativo siendo:



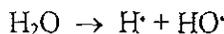
Aunque los productos de la primera reacción son los primeros iones formados. La afinidad electrónica relativa de las moléculas próximas al electrón expulsado, determinan cual puede capturar al electrón. El oxígeno que es uno de los elementos que tienen mayor afinidad electrónica es el más común. Cuando los electrones sólo son capturados por iones (+) de los que fueron removidos se le llama neutralización de carga o reacción de recombinación, esto puede o no ocurrir en forma usual, ya que hay otras moléculas que tienen una mayor afinidad electrónica, un gran porcentaje del total de ionizaciones es igual al número de recombinaciones ocurridas. Las

moléculas formadas por estas recombinaciones (A^*), tienen más energía que aquellas con estabilidad normal y se disocian inmediatamente, por lo general esta disociación origina radicales libres muy reactivos (Mohler, 1968).



Donde: C^* y D^* son radicales libres.

La reacción general aceptada para la radiólisis del agua es:

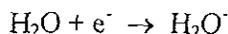


Los planteamientos más probables de la formación de radicales libres, son:

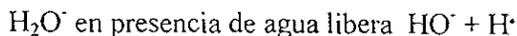
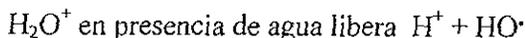
1) Un electrón expulsado de la molécula de agua.



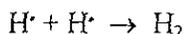
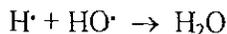
2) Un electrón capturado por otra molécula de agua.

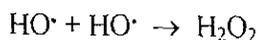


3) El ion positivo (H_2O^+) y el ion negativo (H_2O^*), que son formados en presencia de otras moléculas de agua, se descomponen en iones y radicales libres.



Los iones H^+ y HO^* , no contienen una cantidad excesiva de energía y pueden recombinarse para formar H_2O . En cambio los radicales libres HO^* y H^* son altamente reactivos, pueden reaccionar para dar: H_2O , H_2 y H_2O_2 .





La probabilidad de las tres reacciones anteriores, depende de la distribución espacial de los radicales, un radical es más probable que reaccione con otro próximo, que con uno que tenga gran distancia con respecto a él. El mecanismo sugerido para la formación de radicales libres, es suponer que el electrón expulsado no se mueva suficientemente rápido para escapar de la vecindad de los iones (H_2O^+) de los cuales fueron expulsados, la recapturación del e^- por (H_2O^+), forma una molécula muy energética (H_2O^*), la cual inmediatamente se disocia en radicales libres $\text{HO}\cdot$ y $\text{H}\cdot$, que son altamente reactivos y pueden reaccionar para formar H_2O , H_2 y H_2O_2 .

1.5.2 Radiación ultravioleta

Es la radiación electromagnética que tiene longitudes de onda en el intervalo entre 200 a 400 nanómetros (nm). La radiación ultravioleta natural es producida principalmente por el sol y la radiación ultravioleta artificial por lamparas de arco eléctrico. La radiación ultravioleta se divide frecuentemente en tres categorías basadas en la longitud de onda, UV-A, UV-B y UV-C. En general a menores longitudes de onda de luz ultravioleta, la radiación es más peligrosa para organismos vivientes, UV-A tiene longitudes de onda de 400 nm hasta 315 nm. UV-B tiene longitudes de 315 nm hasta 280 nm y causa quemadura de sol; prolongadas exposiciones de UV-B pueden causar cáncer de piel. UV-C tiene longitudes de onda 280 nm a 15 nm y se usa para esterilizar superficies y matar virus y bacterias (Encarta, 1998).

La atmósfera de la tierra protege a los seres vivos de la radiación ultravioleta del sol, si toda la radiación ultravioleta proveniente del sol llegara a la tierra, probablemente mucha vida de la que hay en la tierra no existiría. Afortunadamente, la capa de ozono absorbe casi toda la radiación ultravioleta de longitud corta y mucha de la radiación de luz ultravioleta de onda larga. Sin embargo no toda la radiación ultravioleta es dañina ya que una gran porción de la vitamina D que los humanos y animales necesitan para su buena salud es producida cuando los humanos o animales son expuestos a la radiación de rayos ultravioleta (Encarta, 1998).

Cuando se expone a la luz ultravioleta algunas sustancias sufren cambios que difieren de los que sufren con la luz visible, por ejemplo, cuando se expone a radiación ultravioleta, ciertos minerales, vitaminas y aceites naturales así como otros productos adquieren fluorescencia (Borrell, 1980).

Un átomo excitado electrónicamente por radiación ultravioleta, tiene un periodo de vida de unos 10^{-7} a 10^{-8} segundos. Si el átomo no sufre colisión con otra partícula a la cual puede pasar algo de su energía excesiva, se producirá una remisión de esta energía en forma parcial o total, y a este fenómeno se le conoce con el nombre de fluorescencia (Maron y Pruton, 1996). En las moléculas las sustancias absorben luz ultravioleta invisible, que se transforma en energía (Borrell, 1980).

1.6 Fotoquímica

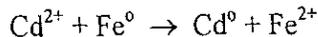
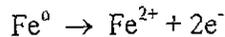
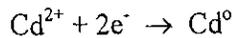
La fotoquímica trata del estudio del efecto de la energía radiante en las reacciones químicas y de las velocidades y mecanismos de las reacciones iniciadas por la acción de la luz, esto es en las regiones que comprende el visible (400 a 700 nm), el ultravioleta (200 a 400 nm), y el ultravioleta al vacío (50 a 200 nm) (Borrell, 1980). Las reacciones ordinarias o térmicas se inician por la activación debida a las colisiones moleculares. Es característico de todas estas reacciones, que pueden acontecer sólo cuando hay un decremento de energía libre. En caso contrario, es decir, si hay un aumento de energía libre no es posible que la reacción ocurra. Sin embargo, la agitación térmica no es el único procedimiento por el cual la energía de los átomos y moléculas asciende suficiente para causar la reacción. Los átomos y moléculas pueden absorber la radiación, con la absorción de un cuanto de energía radiante lo suficientemente grande, puede romperse una molécula. Tal absorción de luz por un átomo o molécula conduce a su excitación; y si la activación es suficientemente grande, puede resultar una reacción química. De esta manera, la luz absorbida afecta la velocidad de reacción química y con frecuencia produce cambios químicos bajo condiciones donde la activación térmica sola no sería efectiva (Maron y Pruton, 1996).

La influencia de la luz sobre los sistemas químicos puede ser diversa. Si los cuantos de luz no son suficientemente energéticos como para producir un efecto profundo, como es la disociación de una molécula, la energía puede simplemente degradarse en energía térmica. Este último efecto puede considerarse ligero en el sentido fotoquímico, ya que puede alcanzarse el mismo resultado elevando la temperatura por cualquier medio. Cualquier efecto de la luz, sea ligero o profundo, sólo puede ser producido por la luz que absorbe el sistema en cuestión (Castellan, 1987). La luz puede producir diferentes tipos de reacción: síntesis, descomposición, hidrólisis, reducción, oxidación, polimerización y cambios isotérmicos. Una molécula absorbe luz de un fotón y toma la energía para formar una molécula excitada. La energía

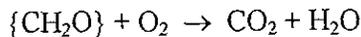
que adquiere una molécula cuando absorbe un fotón en la región visible, es del mismo orden de magnitud que la energía requerida para romper los enlaces normales de la molécula. A longitudes de onda menores, en el ultravioleta, aún resulta posible inyectar más energía a la molécula por cada fotón. La región visible del espectro electromagnético se halla en el umbral de la ruptura del enlace químico (Borrell, 1980).

1.6.1 Oxidación/reducción

Son las reacciones químicas en las que el estado de oxidación de una o más especies químicas cambia. La oxidación implica la pérdida de electrones y la reducción implica la ganancia de electrones. En cualquier reacción redox, ocurre tanto un proceso como otro, es decir, para que una sustancia se oxide otra se tiene que reducir. La sustancia que se oxida se conoce como agente reductor y la que sufre la reducción se llama agente oxidante (Bahnmann y col., 1991). Por ejemplo, el ion cadmio, es removido de aguas residuales por reacción con hierro metálico. Esta reacción es la suma de dos medias reacciones, una media reacción de reducción, en la cual un ion cadmio acepta dos electrones y es reducido, y una media reacción de oxidación, en la que el hierro elemental se oxida. Cuando estas dos medias reacciones son añadidas algebraicamente, los electrones son cancelados de ambos lados, el resultado es la primera reacción.



Los fenómenos de oxidación/reducción son muy importantes en la química ambiental del agua natural y las aguas residuales. En un lago, por ejemplo, la reducción del oxígeno (O_2) por materia orgánica (representada por $\{\text{CH}_2\text{O}\}$), da como resultado la formación del CO_2 y H_2O según la reacción:



Dando lugar al agotamiento del oxígeno, lo cual es fatal para los peces. Muchos ejemplos pueden ser citados demostrando la importancia de las reacciones redox en el agua natural y las aguas residuales (Manahan, 1984).

1.6.2 Procesos de oxidación avanzada

Actualmente, los procesos de oxidación avanzada (POA), han surgido como un método potencial capaz de transformar los contaminantes o compuestos xenobióticos en sustancias menos peligrosas. Estos métodos se denominan así porque promueven la reacción que lleva al contaminante a la oxidación completa, produciendo CO_2 , H_2O y una pequeña cantidad de ácidos y sales. El término "oxidación avanzada" se debe a que el mecanismo de oxidación depende de la generación de radicales, como el hidroxilo. Los POAs más conocidos son los tratamientos de aguas usando, luz ultravioleta combinada con ozono (UV/ O_3), ozono con peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), peróxido de hidrógeno con luz ultravioleta (UV/ H_2O_2), la combinación de los tres ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) y la fotocatalisis, en la cual se usa dióxido de titanio (TiO_2) en combinación con luz UV y oxígeno molecular (O_2) (Ollis, 1993). Otros POAs son el uso de radiación gamma (γ), plasmas no térmicos*, haz de electrones**, cavitación electrohidráulica, sonólisis*** y oxidación supercrítica del agua (374 °C y 221 bar) (Iñaki, 1992, Ollis, 1993). En la figura 1.6 se muestran los principales procesos de oxidación avanzada haciendo referencia a la formación de radicales OH.

*Se emplea una antorcha de plasma a una temperatura de 2500 °C, por medio de un arco eléctrico entre dos electrodos que son atravesados por aire seco a baja presión, el aire es ionizado en el arco y se transforma en plasma.

**Una molécula orgánica es bombardeada con electrones, la colisión entre la molécula y uno de estos electrones, da lugar a la pérdida de un electrón de la molécula y a la formación de un ión orgánico.

***Este proceso ocurre en presencia de luz UV y un catalizador, las burbujas formadas por la cavitación y el rompimiento de moléculas del agua por sonólisis, ayudan a la formación de los radicales OH.

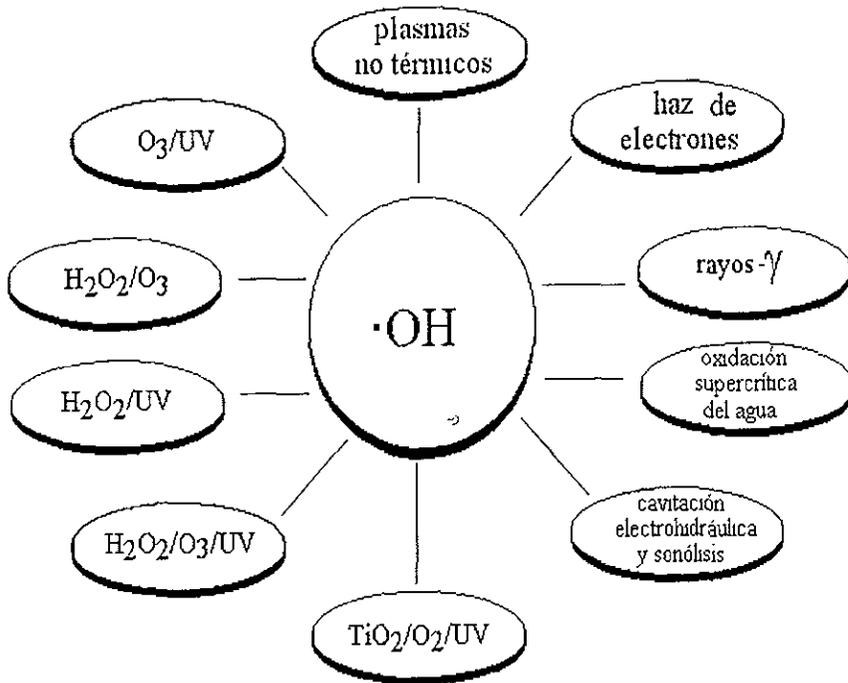
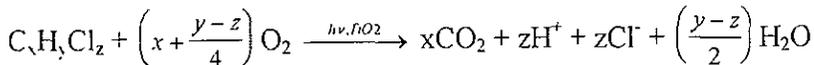


Figura 1.6 Procesos de oxidación avanzada.

De acuerdo a los estudios realizados por Martin y col. (1994), la descomposición de compuestos organoclorados por medio de la fotocatalisis, se obtiene la completa mineralización de los mismos en términos de la siguiente reacción:

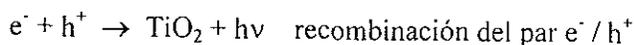
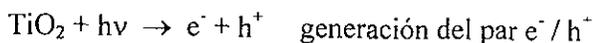


La aplicación potencial de los POAs incluye descontaminación y deodorización. También se puede integrar como otra operación en el tratamiento de aguas, puede servir como un paso inicial, donde un compuesto tóxico es parcialmente degradado, pero los productos restantes son oxidados por una tecnología menos cara como un tratamiento biológico (Ollis, 1993).

1.6.3 Propiedades físicas y químicas del TiO₂

El dióxido de titanio, de peso molecular 79.90, existe en tres formas alotrópicas: anatasa, brookita y rutilo. La anatasa es tetragonal, negativa uniáxica, con $a = b = 3.7852$, $c = 9.5139$ como parámetros de red; la celda elemental contiene cuatro moléculas de TiO₂ y un volumen de 136.1 Å³. El rutilo es tetragonal, es isómero, pero no isomorfo de la anatasa; positivo monoáxico, $a = b = 4.4933$, $c = 2.9592$; la celda elemental contiene dos unidades de TiO₂ y un volumen de 62.4 Å³. El dióxido de titanio es muy estable a temperaturas ordinarias, relativamente insoluble en agua, álcalis diluidos y en la mayoría de los ácidos orgánicos; sólo los ácidos sulfúricos y fluorhídricos, concentrados y calientes lo disuelven. No se afecta por los gases de la atmósfera. Reacciona con carbono y nitrógeno a elevadas temperaturas y forma carburos, nitruros y carbonitruros. Las formas alotrópicas, rutilo (tetragonal P) y anatasa (tetragonal I) presentan una brecha de banda de magnitud aproximada de 3.0 a 3.2 eV, respectivamente. Ambos son materiales fotoconductivos (Wise y Oudar, 1990).

Si se ilumina la superficie del catalizador (en este caso TiO₂) con radiación electromagnética $h\nu > E_g$ (3.2 eV), los fotones en el intervalo UV, inducen transiciones electrónicas en el catalizador. Los electrones en la banda de valencia absorben la energía del fotón, la cual es suficiente para alcanzar el nivel de energía de la banda de conducción; con esto se genera un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia, lo que se conoce como el par electrón/hueco, e^-/h^+ . Dichas partículas están electrónicamente cargadas y, en la mayoría de los casos, emigran a la superficie del catalizador, si es que no ocurre antes la recombinación entre ellos. La representación de este proceso es:



En la figura 1.7 se puede observar la generación del par electrón/hueco, e^-/h^+ sobre el TiO₂.

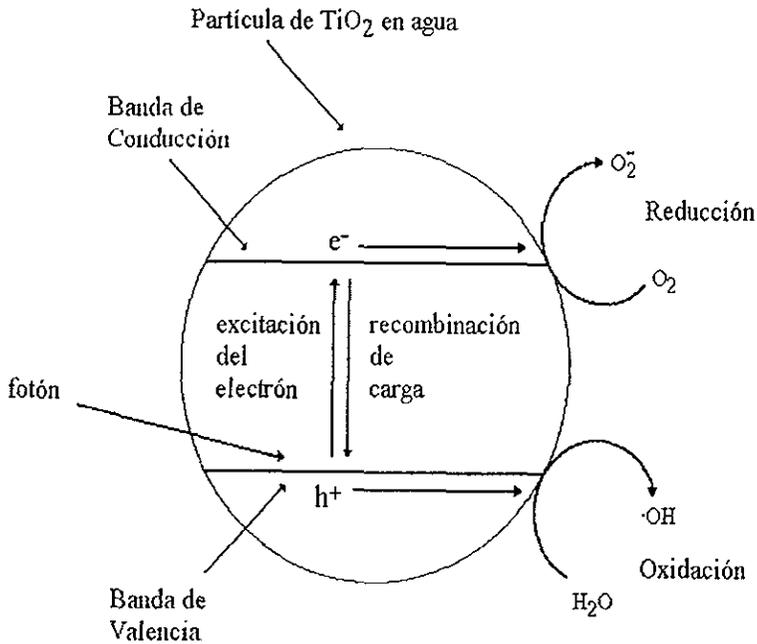
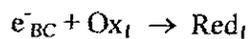


Figura 1.7 Esquema de la generación del efecto electrón/hueco sobre un semiconductor (TiO_2).

En la superficie o en la subsuperficie, estas cargas (e^- o h^+) pueden ocupar estados superficiales o sub-superficie. Las cargas atrapadas pueden a su vez recombinarse o inducir reacciones redox vía transferencia de electrones con donadores (Red_2) y aceptores (Ox_1) de electrones. Así, en fase acuosa, la superficie del catalizador iluminada es ampliamente considerada como un productor de radicales hidroxilo (Pelizzetti y col., 1994).



Capítulo 2

OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Desarrollar una técnica de degradación de policlorofenoles y bifenilos policlorados para ser aplicado en aguas residuales, de lagos y ríos, por medio de radiaciones gamma y UV.

2.2 Objetivos particulares

- Estudios de degradación de los compuestos señalados en ausencia y presencia de TiO_2 como catalizador.
- Correlacionar la eficiencia de degradación en presencia de un agente oxidante para incrementar la velocidad de degradación.
- Analizar la eficiencia de degradación por cromatografía de gases, cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas y espectrometría de UV/Vis.

Capítulo 3

MÉTODOS DE ANÁLISIS

En este capítulo nos enfocaremos a la cromatografía de gases, espectrometría de masas y espectrometría de luz ultravioleta y luz visible, que fueron las técnicas analíticas empleadas en la realización de esta tesis.

3.1 Cromatografía de gases

El término cromatografía se emplea actualmente para hacer referencia a una variedad de técnicas de separación relacionadas entre sí y que comparten un principio común: La mezcla que se desea separar se disuelve en un disolvente al que denominamos fase móvil y se hace pasar por una fase estacionaria, de material adsorbente. Dado que diferentes compuestos se adsorben en la fase estacionaria en diferentes grados, emigran por ella con distintas velocidades y se separan al salir (eluir) por el extremo de la columna de cromatografía (McMurry, 1994). La cromatografía de gases se basa en la diferencia de velocidades de migración de los componentes de una mezcla, al ser arrastrados por un gas inerte (fase móvil) a través de un tubo relleno de un material adecuado (Perkin-Elmer, 1996).

En cromatografía de gases la muestra se convierte en vapor (en caso de que no sea gaseosa) y el eluyente es un gas (gas de arrastre). La fase estacionaria generalmente es un líquido no volátil sostenido por un sólido inerte como ladrillo rojo (cromosorb-P o W, etc.) o tierra de diatomeas. Existe un gran número de fases líquidas y variando estas fases en vez de la fase móvil de gas, se efectúan las diversas separaciones (Willart y col., 1991). La muestra se inyecta con rapidez empleando una jeringa hipodérmica a través de una membrana de hule, para introducirla a la columna. El inyector, la columna y el detector se encuentran a una temperatura tal que la muestra tiene presión de vapor por lo menos de 10 torr. El gas de transporte es un gas inerte y de gran pureza, como el argón, helio, nitrógeno y dióxido de carbono. Los gases de mayor densidad son más eficaces, aunque los gases de menor densidad circulan con menor rapidez. El gas se elige según el tipo de detector (Willart y col., 1991). La muestra se detecta automáticamente al salir de la columna (a una velocidad de flujo constante), mediante una variedad de detectores cuya respuesta depende de la composición de vapor. El área bajo el pico es proporcional a la concentración y por ello puede determinarse la cantidad de

sustancia cuantitativamente. Cuando el pico es simétrico, el área se obtiene multiplicando la altura del mismo por la anchura de un punto intermedio de la altura. Los picos suelen ser muy agudos y por tanto puede tomarse la altura de los mismos y compararla con la curva de calibración preparada del mismo modo (Willart y col., 1991). Cuando las mezclas son muy complejas no es muy sencillo identificar los diversos componentes. Existen en el mercado instrumentos en que el gas que sale se alimenta automáticamente a un espectrómetro de masa en el cual se identifican los componentes positivamente según su masa (peso fórmula) (Willart y col., 1991).

3.2 Espectrometría de masas

La espectrometría de masas es básicamente una técnica que permite determinar la masa de una molécula (peso molecular), además, a menudo proporciona valiosa información estructural acerca de compuestos desconocidos si se mide la masa de los fragmentos que se producen cuando se rompen moléculas de alta energía (McMurry 1994). Un espectrómetro de masas bombardea la sustancia bajo investigación con un haz de electrones y registra cuantitativamente el resultado a modo de un espectro de fragmentos de ion positivo. Este registro corresponde al espectro de masas. La separación de los fragmentos de ion positivo tiene como base la masa (estrictamente, la relación masa/carga) (Silverstein y Bassler, 1980).

Los espectros de masas se obtienen rutinariamente a una energía del haz de electrones equivalente a 70 electrón-volts. El fenómeno más sencillo que se presenta es la remoción de un electrón simple de la molécula en la fase gaseosa por parte de un electrón (del haz de electrones) para formar un ion molecular padre (M^+), éste representa el radical catión. El espectrómetro de masas clasifica estos cationes con base en su relación masa/carga o relación *m/e*. Como para propósitos prácticos la carga de los iones es +1, esto equivale a clasificarlos con base en sus masas. Además, imparte a estos iones moleculares un excedente grande de energía, el necesario como para romper los enlaces covalentes que hacen que la mayoría se fragmenten (Solomons, 1988).

El espectrómetro de masas acelera iones a través de una serie de rendijas, un campo magnético ejerce influencia sobre estos iones con una *m/e* específica, que siguen el trayecto de la curvatura del tubo y, en este momento, los iones están "en registro". Al estar en registro, los iones pasan a través de otra rendija e inciden sobre un colector de iones donde se mide su intensidad.

Esta medida de la intensidad es la medida de la abundancia de los iones con una relación m/e específica (Solomons, 1988).

Existen dos categorías importantes de espectrómetros de masa de reflexión magnética: el de baja resolución y de alta resolución. Los instrumentos de baja resolución pueden definirse arbitrariamente como los instrumentos que separan masas unitarias hasta de 2000 m/e . Los espectros de masa unitaria se obtienen por medio de estos instrumentos. Los de alta resolución pueden separar dos iones que difieren muy poco en sus masas. Algunos espectros de masas son tan sensibles que pueden detectar la presencia de un solo ion (Silverstein y Bassler, 1980).

El espectro de masas es una representación de las masas de los fragmentos cargados positivamente (incluyendo el ion padre) en función de su concentración relativa. El pico más intenso del espectro, denominado pico base, tiene asignado un valor de 100% y las intensidades (altura x factor de sensibilidad) de los otros picos, incluyendo el pico padre, se indican como porcentajes de pico base. Evidentemente, el pico del ion molecular o el pico padre pueden constituir ocasionalmente el pico base (Solomons, 1988).

La representación del espectro puede ser tabular o gráfica. La gráfica tiene la ventaja de presentar modelos que, cuando se tiene experiencia, pueden reconocerse rápidamente (Morrison y Boyd, 1987).

3.3 Espectrometría de luz ultravioleta y luz visible

El espectro UV-Vis se utiliza para medir la cantidad de luz absorbida en cada longitud de onda de la región visible y ultravioleta, es decir, cuando los compuestos absorben en estas regiones los electrones se excitan desde los niveles basales de energía a otros de mayor energía; por esta razón los espectros de UV-Vis se denominan espectros electrónicos. La mayoría de las bandas de absorción en la región UV (200nm – 350nm)-Vis (400-750) son manchas ya que cada nivel electrónico de energía está asociado con niveles rotacionales y vibracionales, provocando la transición de los electrones (Sabater y col., 1985).

En contraste con el espectro infrarrojo, el ultravioleta y visible no se emplea fundamentalmente para demostrar la presencia de grupos funcionales individuales, sino más bien para establecer relaciones entre ellos, principalmente conjugación entre dos o más dobles enlaces (o Triples)

carbono-carbono; entre dobles enlaces carbono-carbono y carbono-oxígeno; entre dobles enlaces y un anillo aromático, incluso la presencia de un anillo aromático. Además puede revelar el número y la ubicación de sustituyentes unidos a los carbonos del sistema conjugado (Morrison y Boyd, 1987).

Capítulo 4

TRABAJO EXPERIMENTAL

4.1 Material y equipo

Reactivos: Los reactivos que se mencionan a continuación se utilizaron en este trabajo de tesis: 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol, 2,4,6-triclorofenol (Aldrich), 4,4-diclorobifenil (Chem service, USA), dióxido de titanio (Prolabo, Alemania), perclorato de sodio, Metanol (Merck).

Equipo de radiación: Lámpara de luz ultravioleta de 100 Watts, arco de mercurio de inmersión y presión media, con chaqueta de cuarzo y regulador de voltaje todo de ACE GLASS Incorporated. Este equipo se usó para la degradación fotoquímica en presencia y ausencia de TiO_2 , y un oxidante. El otro experimento de degradación estuvo constituido por el uso de radiación gamma; con una fuente de radiación de ^{60}Co Gamma Beam 651-PT tipo alberca.

Infraestructura analítica: Cromatógrafo de Gases modelo GC-9000, Autosystem, Perkin Elmer, con detector de ionización de flama y software Autosystem 2600. Este equipo se empleó para el análisis de los productos obtenidos, durante la degradación fotoquímica. Para confirmar el análisis, se usó cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, con espectrómetro de masas modelo GCQ, Finnigan Mat, con impacto electrónico y analizador de trampa de iones. También se empleó un espectrómetro de UV/Vis (Lambda 2 serie 3742 Perkin Elmer).

4.2 Desarrollo experimental

4.2.1 Análisis de estándares

Se prepararon disoluciones de 4-clorofenol (1.0×10^{-3} M, 1.28 mg), 2,4-diclorofenol (1.0×10^{-3} M, 1.63 mg), 2,4,6-triclorofenol (1.0×10^{-3} M, 1.97 mg) y 4,4'-diclorobifenil (1.0×10^{-3} M, 2.20 mg) en una mezcla de 10 ml de metanol-agua (40:60), como estándares. Se llevó a cabo el análisis de los estándares por cromatografía de gases (CG) con una columna J and W Scientific DB-608, longitud 30 m, D.I. 0.53 mm, film 0.5 um, megabore, helio

como gas de arrastre y un detector de ionización de flama. Las condiciones de análisis por GC para cada uno de los compuestos se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Condiciones de análisis de los estándares por cromatografía de gases.

Condiciones	4-clorofenol	2,4-diclorofenol	2,4,6-triclorofenol	4,4'-diclorobifenil
Temperatura del inyector	250°C	250°C	250°C	280°C
Temperatura del detector	270°C	270°C	270°C	290°C
Temperatura del horno	85°C	85°C	115°C	170°C
Presión del gas de arrastre	12 psi	12 psi	12 psi	10 psi
Tiempo de retención (tr)	8.9 min	6.26 min	5.85 min	7.46 min

La duración del tiempo en la corrida fue de 10 y 11 minutos para los clorofenoles y el diclorobifenil respectivamente. Las disoluciones estándar también fueron corridas por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (CG-EM). Igualmente se hizo el análisis de espectrometría UV/Vis., con los estándares de las muestras a tratar con NaClO₄ (Tabla 4.2).

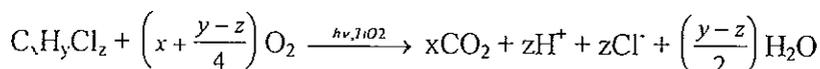
Tabla 4.2 Condiciones de análisis de los estándares por espectrometría de luz ultravioleta y visible.

Condiciones	4-clorofenol	2,4-diclorofenol	2,4,6-triclorofenol	4,4'-diclorobifenil
Longitud de onda (nm)	280.14	284.87	293.95	289.75
Absorbancia	1.8345	2.2816	2.7135	1.3289

Posteriormente se hicieron las curvas de calibración de los estándares con los resultados obtenidos en cromatografía de gases y espectrometría de UV/Vis.

4.2.2 Oxidación fotoquímica de policlorofenoles y diclorobifenil por radiación UV en presencia y ausencia de catalizador y oxidantes

En el presente, las reacciones fotoquímicas están tomando más importancia en la química orgánica, inorgánica y ambiental, debido a las reacciones de radicales libres con otros reactivos, las cuales son más rápidas que cualquier otra reacción. Bajo condiciones normales, el TiO_2 cataliza la oxidación de compuestos clorados en presencia de radiación UV de acuerdo a la siguiente ecuación estequiométrica (Martin y col., 1994):



Los compuestos aromáticos clorados son oxidados a dióxido de carbono, agua y iones cloro en presencia de radiación ultravioleta.

Los reactivos y productos fueron analizados por cromatografía de gases (CG), la técnica de CG también fue empleada para el análisis del proceso de fotodegradación, los tiempos de retención y las condiciones de operación del análisis por CG son presentadas en la tabla 4.1, el porcentaje de área de los picos de los compuestos detectados fue convertido a concentración, cada análisis cromatográfico fue repetido tres veces para reproducibilidad. La lámpara de luz UV de arco de mercurio de presión media, de 100 watts, fue usada para irradiar el 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol, 2,4,6-triclorofenol y 4,4'-diclorobifenil en metanol/agua, los productos de la radiación UV fueron analizados por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (CG-EM), al inicio y al final de la reacción. El sistema de radiación UV para la degradación de clorofenoles y el diclorobifenil se muestra en la Figura 4.1.

4.2.3 Irradiación de policlorofenoles y diclorobifenil con luz UV

La disolución de 20 ml de 4-clorofenol (1.0×10^{-3} M) fue tratada con luz UV a una longitud de onda de $\lambda < 380$ nm, y en presencia de TiO_2 (4g/L) como película, por 8 horas (tipo 2). En intervalos de una hora, el proceso de degradación fotoquímica fue analizado por CG y los resultados se compararon con el cromatograma del estándar. Las soluciones se filtraron a través de filtros nylon de $0.45 \mu\text{m}$ antes de inyectar al CG, para eliminar el TiO_2 suspendido. Se midió el pH de la disolución al inicio y al final del proceso fotoquímico, también se hizo el análisis de la muestra por CG-EM, al inicio y al final de la irradiación.

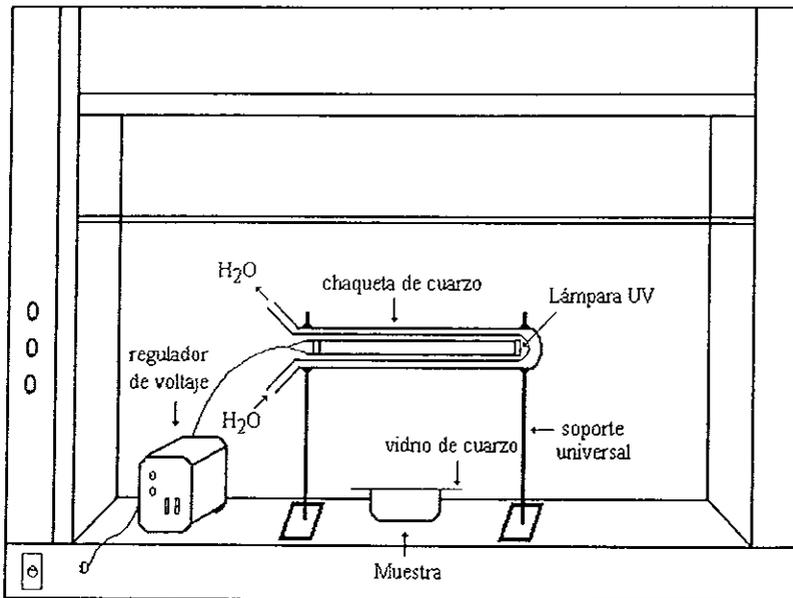


Figura 4.1 Sistema de radiación UV.

Las mismas condiciones experimentales se aplicaron en presencia de un oxidante como el NaClO₄ (100 mM) (tipo 3). El control fotoquímico estuvo constituido por la ausencia de catalizador y oxidante (tipo 1^{*}). El incremento de la degradación se observó en presencia del oxidante.

Los oxidantes son propuestos para incrementar parcialmente la eficiencia cuántica, para inhibir la recombinación del par electrón-hueco a través de los electrones expulsados de la banda de conducción, en la superficie del TiO₂. El oxígeno es un ingrediente esencial para la fotomineralización, atrapa los electrones de la banda de conducción, generando iones superóxido, posteriormente reacciona con los protones produciendo peróxido de hidrógeno. El oxígeno no solamente atrapa los electrones de la banda de conducción y prolonga la vida de los huecos de la banda de valencia, sino que adicionalmente también produce radicales OH.

^{*}Irradiación de clorofenoles y diclorobifenil con UV sin TiO₂ y sin oxidante (Tipo 1)

Irradiación de clorofenoles y diclorobifenil con UV y TiO₂ (Tipo 2).

Irradiación de clorofenoles y diclorobifenil con UV, TiO₂ y con NaClO₄ como oxidante (Tipo 3)

La misma metodología experimental fue empleada para el 2,4-diclorofenol, 2,4,6-triclorofenol y 4,4'-diclorobifenil, para investigar el efecto de dechloración y destrucción en los diferentes sustituyentes, en los anillos del fenol y bifenilo. El experimento de degradación fotoquímica del 4,4'-diclorobifenil también estuvo constituido por reacciones del tipo 1, tipo 2 y tipo 3.

4.2.4 Irradiación de policlorofenoles y diclorobifenil con rayos Gamma

Guiándonos con los estudios realizados por Lépine, Massé (1990) y Kartasheva y col. (1995), para la degradación de compuestos organoclorados por medio de radiación gamma, la metodología fue la siguiente. El ^{60}Co es la fuente de radiación Gamma, el esquema del sistema de radiación se muestra en la Figura 4.2, las posiciones dentro del irradiador y el diagrama de la fuente Gammabeam 651-PT tipo alberca se muestran en el apéndice A.

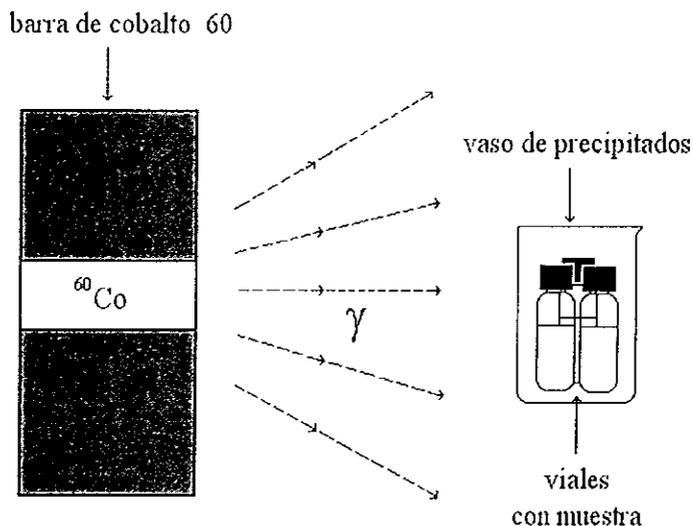


Figura 4.2 Irradiación de viales en el vaso de precipitados.

Las disoluciones de policlorofenoles y diclorobifenil (1.0×10^{-3} M) fueron preparadas en metanol/agua en las proporciones mencionadas en el primer procedimiento. Las disoluciones se introdujeron en frascos viales. La primera era únicamente la disolución del policlorofenol sin catalizador y

oxidante (tipo 1*), en los otros viales se prepararon con clorofenoles conteniendo catalizador TiO_2 y TiO_2 con $NaClO_4$ como oxidante respectivamente (tipo 2, tipo 3). Todas las disoluciones fueron puestas en presencia de radiación gamma por 358 minutos a una intensidad de radiación de 0.8402 Mrad/h (dosis de 5 Mrad \approx 136 Ci) (en la posición uno, apéndice A), otra prueba realizada, fue durante 715 min. a la misma intensidad (dosis de 10 Mrad \approx 271 Ci). El procedimiento usual de filtrado y medición de pH se llevó a cabo antes de inyectar al cromatógrafo de gases, para analizar los tipos de degradación. Únicamente las disoluciones inicial y final se tomaron para el análisis de CG y CG-EM.

En el proceso de degradación con radiaciones UV y gamma de las muestras que contenían perclorato de sodio como oxidante (tipo 3), era posible la formación de cloruro de sodio en la reacción; el cloruro de sodio no permite el análisis por CG, esto se debe a que el cloruro de sodio puede tapar la columna del cromatógrafo de gases, por lo tanto fue usado un equipo de espectrometría de luz ultravioleta y luz visible para el análisis de las muestras tipo 3.

En las figuras 4.3 y 4.4 se muestra los diagramas de flujo del desarrollo experimental para los procesos de degradación con radiaciones gamma y UV.

*Irradiación de clorofenoles y diclorobifenil con Gamma sin TiO_2 y sin oxidante (Tipo 1).

Irradiación de clorofenoles y diclorobifenil con Gamma y TiO_2 (Tipo 2).

Irradiación de clorofenoles y diclorobifenil con Gamma, TiO_2 y con $NaClO_4$ (Tipo 3).

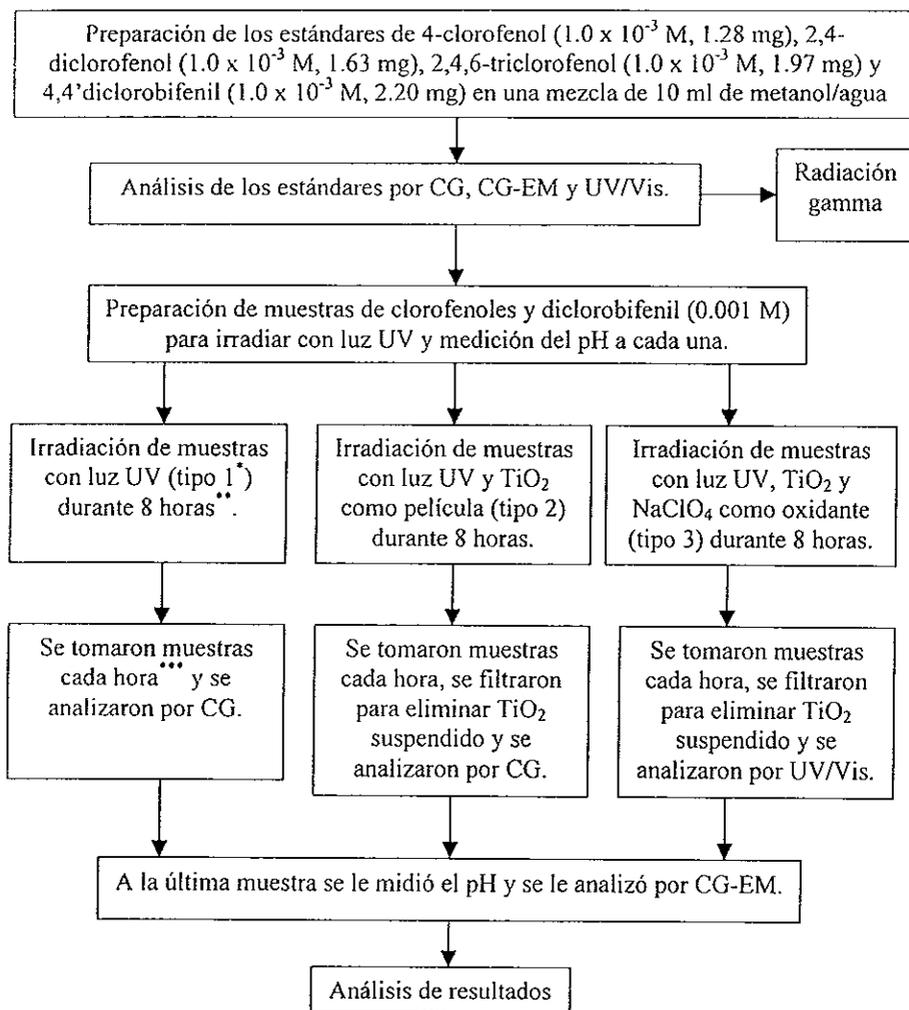


Figura 4.3 Diagrama de flujo del desarrollo experimental con luz UV.

*Irradiación de clorofenoles y diclorobifenil con UV sin TiO₂ y sin oxidante (Tipo 1)

Irradiación de clorofenoles y diclorobifenil con UV y TiO₂ (Tipo 2).

Irradiación de clorofenoles y diclorobifenil con UV, TiO₂ y con NaClO₄ (Tipo 3).

**Se irradió el 2,4-diclorobifenil, 2,4,6-triclorofenol y el 4,4'-diclorobifenil durante 8 horas y el 4-clorofenol durante 4 horas y 30 minutos.

***Se tomaron muestras del 2,4-diclorobifenil, 2,4,6-triclorofenol y el 4,4'-diclorobifenil cada hora y cada 30 minutos del 4-clorofenol.

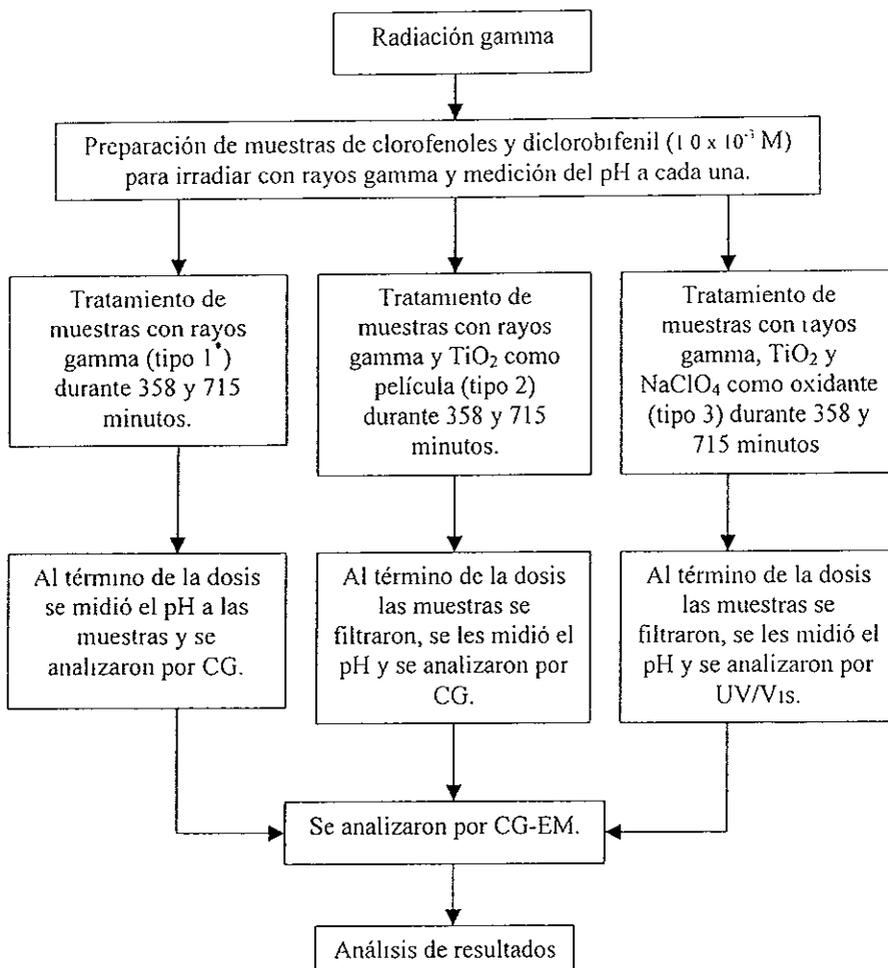


Figura 4.3 Diagrama de flujo del desarrollo experimental con radiación gamma.

Irradiación de clorofenoles y diclorobifenil con gamma sin TiO_2 y sin oxidante (Tipo 1).

Irradiación de clorofenoles y diclorobifenil con gamma y TiO_2 (Tipo 2)

Irradiación de clorofenoles y diclorobifenil con gamma, TiO_2 y con NaClO_4 (Tipo 3)

Capítulo 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Análisis de degradación de policlorofenoles con radiación UV

La degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos ha tenido una considerable atención en lo que se refiere a tratamiento de aguas. La degradación de contaminantes orgánicos por la radiación de TiO_2 esta bien documentada en la literatura (Pelizzetti y col., 1994, Martin y col., 1994), la irradiación del ancho de banda del TiO_2 promueve un electrón de la banda de valencia a un estado de energía más alto en la banda de conducción, generando una deficiencia de electrones (o huecos) en la banda de valencia. Los electrones y huecos fotogenerados reaccionan con las especies adsorbidas en la superficie, produciendo radicales OH y iones superóxido, los iones superóxido producen peróxido de hidrógeno. Los radicales hidroxilo son fuertes agentes oxidantes y altamente reactivos, siendo los responsables de la degradación de moléculas orgánicas. Otro semiconductor que posee actividad fotocatalítica similar es el ZnO (Tseng y Huang, 1994), sin embargo el óxido de zinc se disuelve en ácido y disoluciones alcalinas, y por lo tanto no puede ser utilizado en aplicaciones técnicas.

La reacción fotocatalítica del monoclorofenol utilizando luz ultravioleta en presencia de TiO_2 como catalizador (Tipo 2) se realizó como indica en la sección experimental. El experimento también se efectuó en ausencia del fotocatalizador (sin catalizador y oxidante, Tipo 1), y el último en presencia de catalizador y NaClO_4 como oxidante (Tipo 3). Los datos de fotodegradación del 4-clorofenol (1.0×10^{-3} M) se presentan en la tabla B.1 (apéndice B). Los resultados muestran que la luz UV consigue degradar considerables cantidades de clorofenol con rapidez. Por ejemplo, la concentración inicial del 4-clorofenol (1.0×10^{-3} M) se redujo hasta 4.0×10^{-5} M en 120 minutos, y en presencia de TiO_2 como catalizador, la concentración inicial (1.0×10^{-3} M) se redujo a 4.6×10^{-4} M en 90 minutos, indicando la aceleración de la velocidad de degradación.

En el caso de 4-clorofenol en presencia de oxidante (NaClO_4) junto con titanio no se obtuvieron los resultados esperados, sin embargo la velocidad de reacción fue alta en treinta minutos comparada previamente con los otros dos tipos de reacciones y bajó de 40 a 240 minutos (30 minutos después), esto

pudo ser ocasionado por una rápida evolución del O_2 del $NaClO_4$ del centro de la reacción llevando a una considerable disminución en la velocidad de reacción. La representación gráfica de la velocidad fotoquímica de la reacción se presenta en la figura 5.1. El pH del 4-clorofenol en la reacción de tipo 1 disminuyó de 6.11 a 3.05, del tipo 2 de 6.9 a 3.12 y tipo 3, de 6.0 a 2.55, observándose acidificación de todas las muestras.

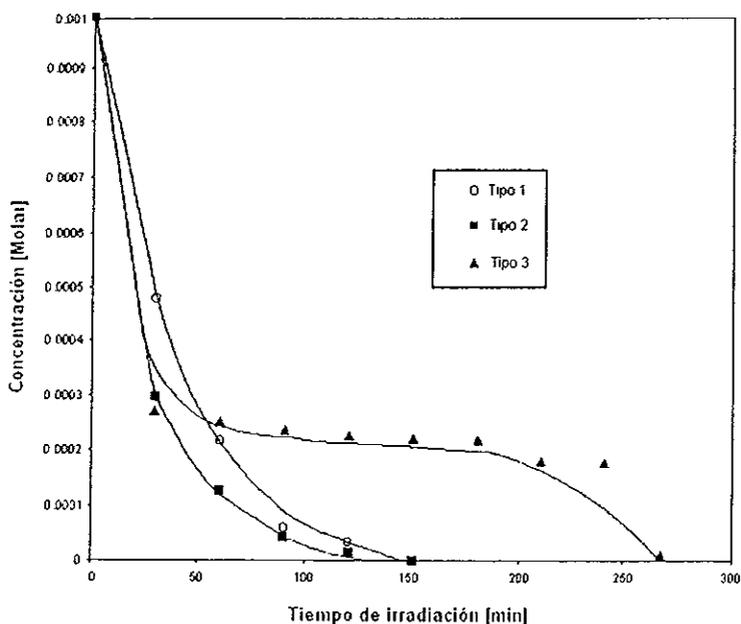


Fig. 5.1 Degradación del 4-clorofenol con luz UV.

Los experimentos de cromatografía muestran una intensidad alta en la señal del 4-clorofenol, que disminuye durante la reacción fotoquímica, y una nueva señal se detecta, aproximadamente en un tiempo de retención de 2.15 minutos, el nuevo pico crece a medida que disminuye el pico del 4-clorofenol, esto durante la reacción fotoquímica; ésta nueva señal corresponde al fenol, el cual fue confirmado por medio del empleo de un estándar de fenol en el ensayo cromatográfico. Esto indica que la dechloración del 4-clorofenol es el primer paso en la degradación fotoquímica, e inmediatamente se convierte en hidroquinona. Se observa lo mismo en el tipo 1 y tipo 2 (figuras 5.2 y 5.3). El análisis de la muestra de tipo 3 no se pudo llevar a cabo por cromatografía de

gases debido a la presencia de iones perclorato y sodio, los cuales afectan a la columna cromatográfica, sin embargo, la disminución en la concentración de 4-clorofenol se confirmó por medio de espectrometría UV/Vis.

Los datos de la degradación del 2,4-diclorofenol se muestran en la tabla B 2, observándose que la degradación fotoquímica es más acelerada en presencia del oxidante, la concentración inicial del 2,4-diclorofenol, que se reduce desde 1.0×10^{-3} M hasta 3.1×10^{-4} M, en un tiempo de 120 minutos (en el tipo 3). La velocidad de reacción del tipo 1 es considerablemente menor, y se reduce la concentración hasta 7.1×10^{-4} M. La tabla muestra que las velocidades de reacción, disminuyen en el siguiente orden:

Tipo 3 > tipo 2 > tipo 1, en 120 minutos. Después de 120 minutos no se pudo observar algún progreso por efecto del NaClO_4 , la curva fue muy similar a la observada en el caso del 4-clorofenol (tipo 3).

En el caso de los otros tipos de reacciones, tipo 1 y tipo 2, las velocidades de reacción son constantes, y las concentraciones se redujeron a 2.00×10^{-4} M y 7.49×10^{-5} M, en 480 minutos, respectivamente. La concentración inicial se redujo a 1.45×10^{-4} M en la destrucción fotoquímica usando oxidante (tipo 3), no se observó un notable progreso de la reacción al compararse con los otros tipos de reacción (figura 5.4). El pH del 2,4-diclorofenol en la reacción de tipo 1 disminuyó de 6.23 a 3.7, del tipo 2 de 6.4 a 3.6 y tipo 3, de 5.9 a 2.95, al igual que el clorofenol se observó acidificación de todas las muestras.

El cromatograma del estándar del 2,4-diclorofenol (figuras 5.5 y 5.6) indica la aparición de una señal alrededor de 6.15 minutos, como tiempo de retención. El decrecimiento en la intensidad de la señal del pico, y el crecimiento de un nuevo pico alrededor de 8.9 y 2.15 minutos (tiempos de retención), los cuales corresponden al 4-clorofenol y al fenol, respectivamente. Esto se confirmó por el empleo de los estándares de cada uno de éstos compuestos. Los experimentos también muestran la misma degradación rápida (decrecimiento de la concentración del 2,4-diclorofenol), observada en el tipo 2 y 3, comparadas con el tipo 1.

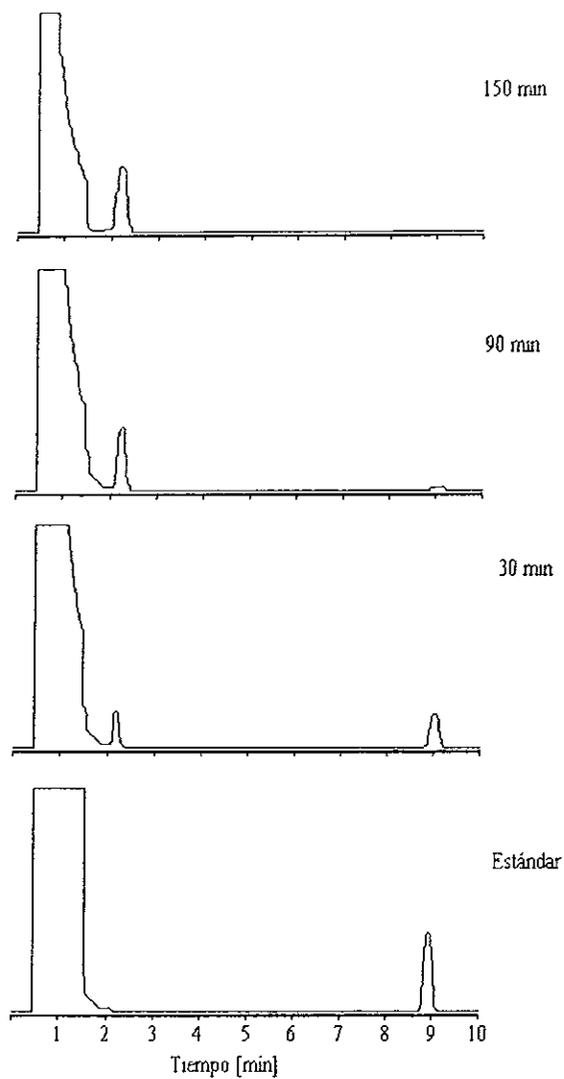


Fig. 5.2 Análisis por CG a diferentes tiempos de irradiación del 4-clorofenol con luz UV.

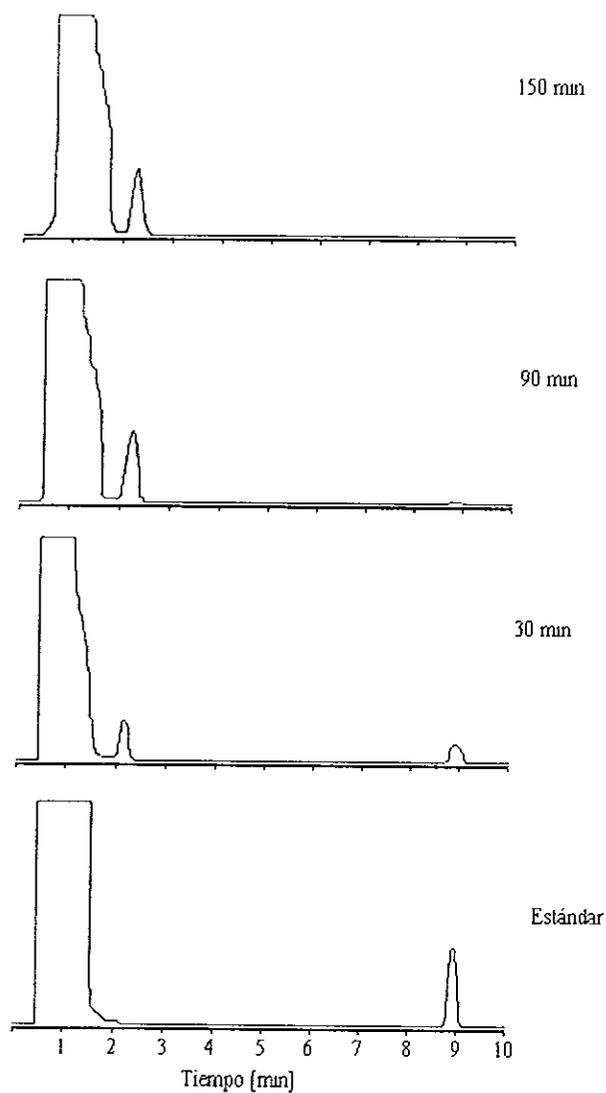


Fig. 5.3 Análisis por CG a diferentes tiempos de irradiación del 4-clorofenol con luz UV y TiO_2 .

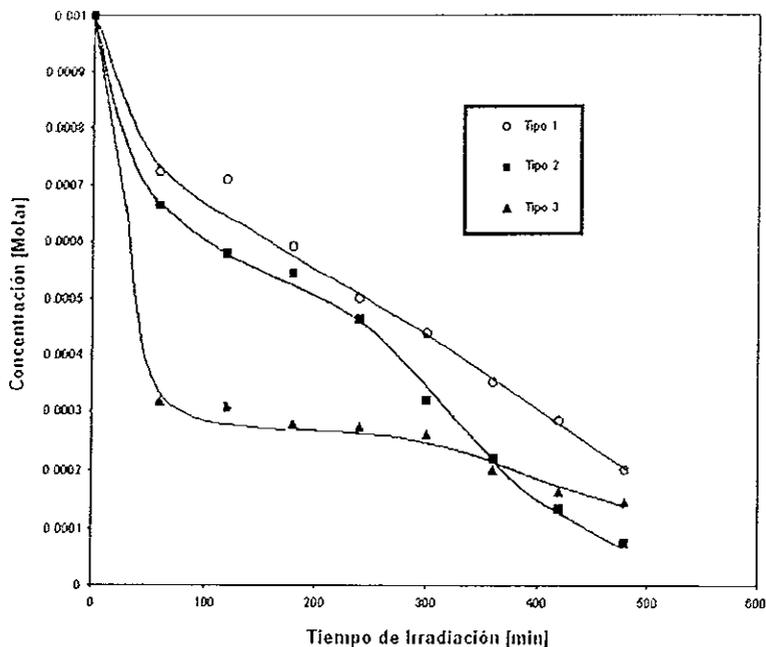


Fig. 5.4 Degradación del 2,4-diclorofenol con luz UV.

Finalmente en el caso del 2,4,6-triclorofenol, se pudo observar una clara diferencia en la velocidad de reacción en presencia y en ausencia del catalizador y del oxidante. Los datos y la representación gráfica se muestran en la tabla B.3 y figura 5.7 respectivamente. La concentración inicial se redujo a 8.14×10^{-4} , 4.93×10^{-4} y 2.35×10^{-4} M, para las muestra del tipo 1, 2 y 3 respectivamente, lo cual indica que la radiación UV, sin catalizador y sin oxidante es muy lenta. El pH del 2,4,6-triclorofenol en la reacción de tipo 1 disminuyó de 6.09 a 3.2, del tipo 2 de 6.12 a 5.4 y tipo 3, de 5.57 a 3.68.

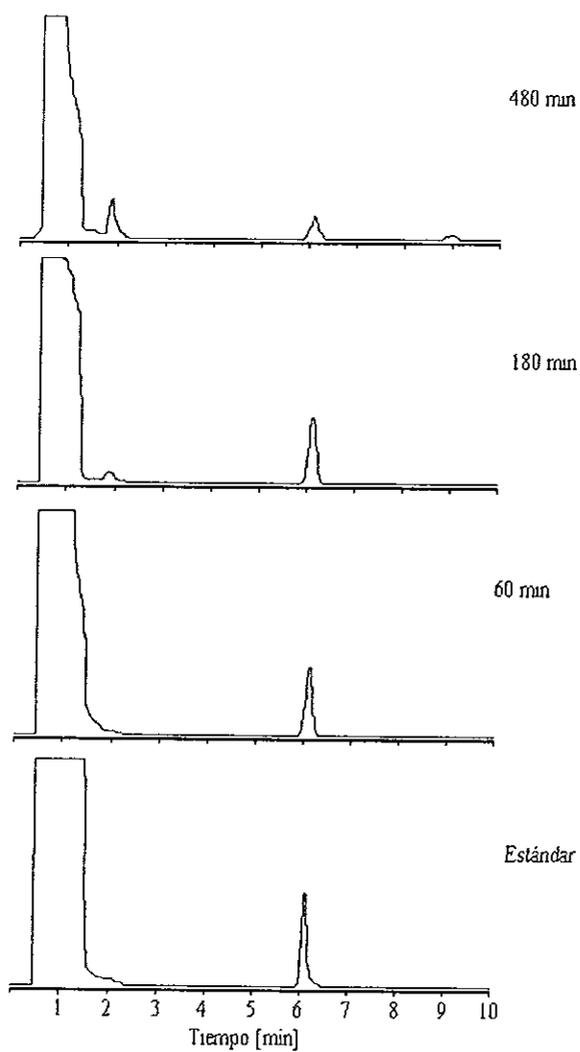


Fig. 5.5 Análisis por CG a diferentes tiempos de irradiación del 2,4-diclorofenol con luz UV.

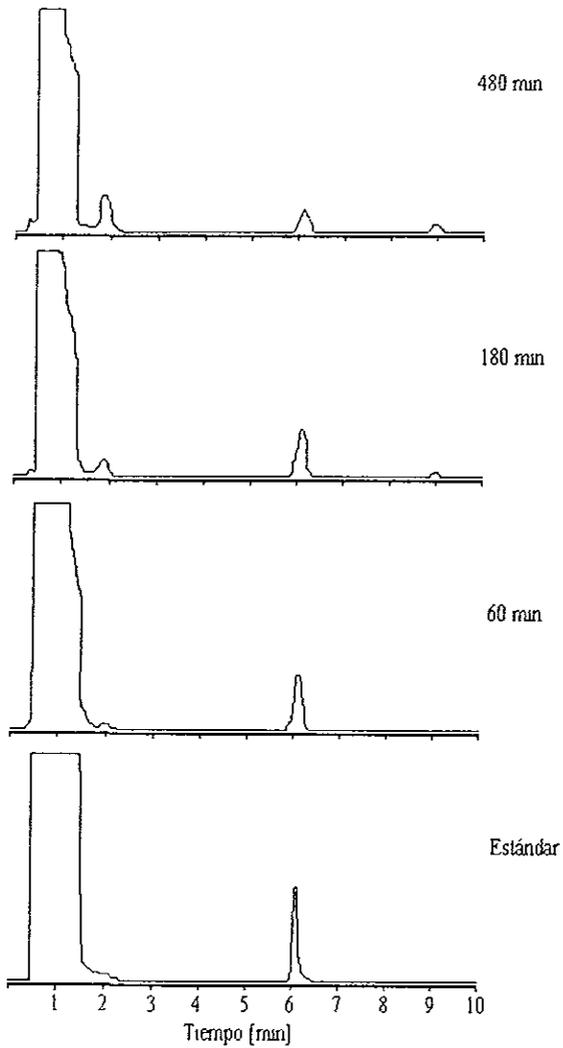


Fig. 5.6 Análisis por CG a diferentes tiempos de irradiación del 2,4-diclorofenol con luz UV y TiO_2 .

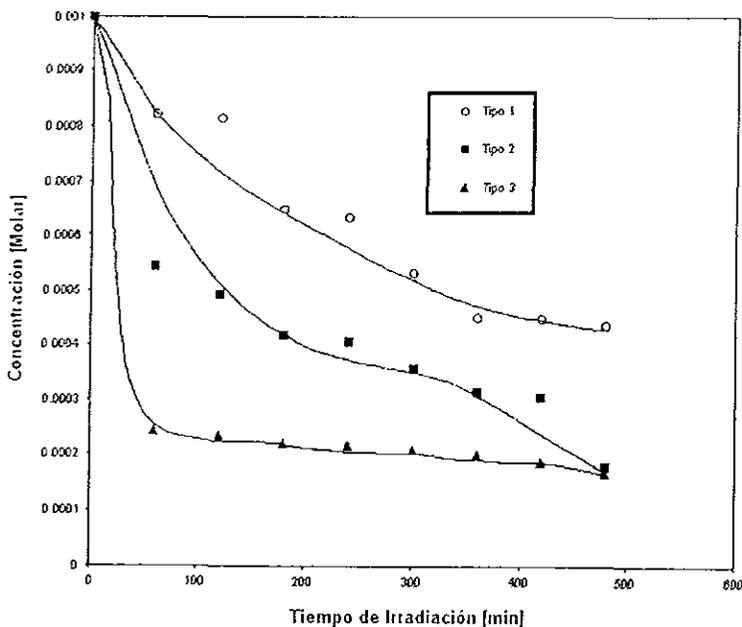


Fig. 5.7 Degradación del 2,4,6-triclorofenol con luz UV.

En los resultados de cromatografía de gases (figuras 5.8 y 5.9) se observa la misma información de los casos anteriores, se detectaron nuevos picos alrededor de 2.30, 3.65, 4.45 que corresponden al fenol, diclorofenol y clorofenol y sus señales correspondientes se confirmaron por análisis de espectrometría de masas, el experimento también se efectuó con incremento en la temperatura debido a que el triclorofenol no se pudo detectar a las mismas condiciones de temperatura que los clorofenoles anteriores, la señal del triclorofenol apareció en un tiempo de retención de 5.85, observándose posteriormente la disminución del pico.

En las figuras 5.10, 5.11 y 5.12 se observa que dependiendo del grado de cloración, la velocidad de descomposición disminuye en los tres tipos de reacción (tipo 1, 2, 3) en el siguiente orden: Monoclorofenol > diclorofenol > triclorofenol. Obteniéndose mejores resultados en la degradación en presencia de oxidante (NaClO_4).

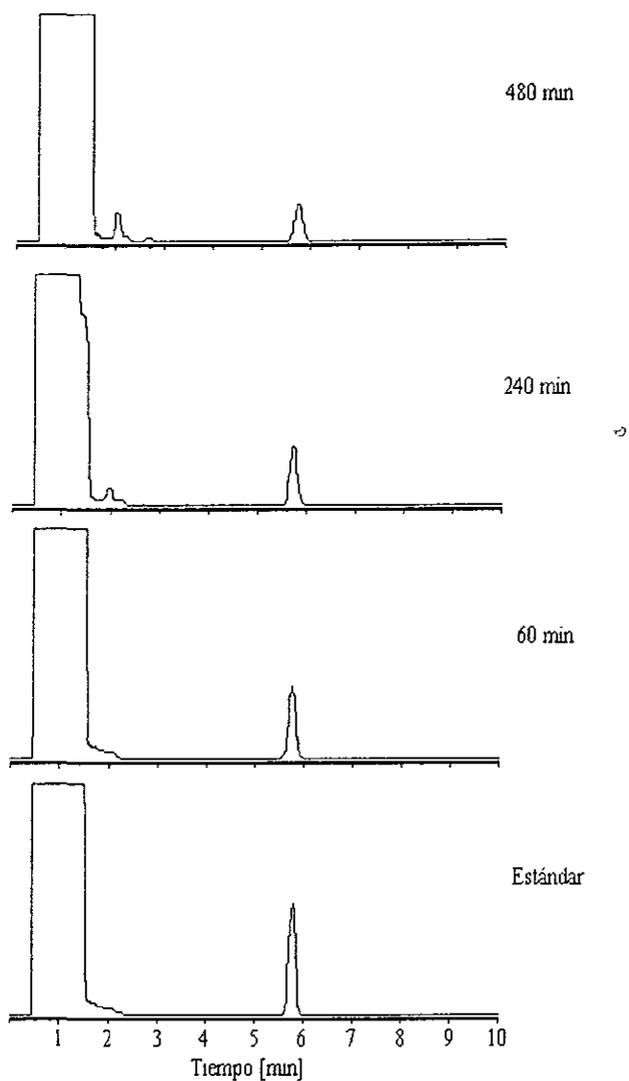


Fig. 5.8 Análisis por CG a diferentes tiempos de irradiación del 2,4,6-triclorofenol con luz UV.

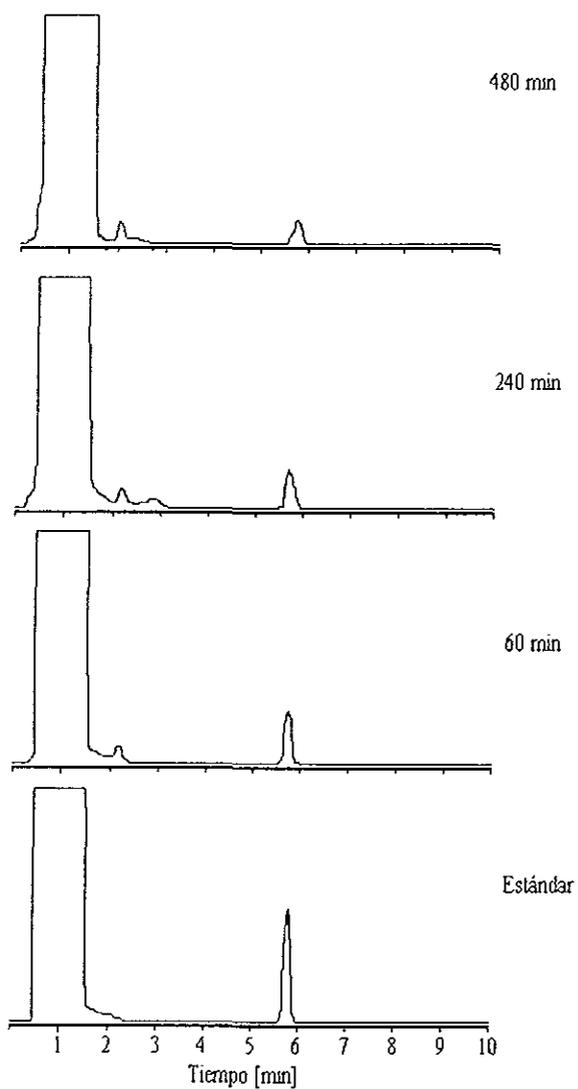


Fig. 5.9 Análisis por CG a diferentes tiempos de irradiación del 2,4,6-triclorofenol con luz UV y TiO_2 .

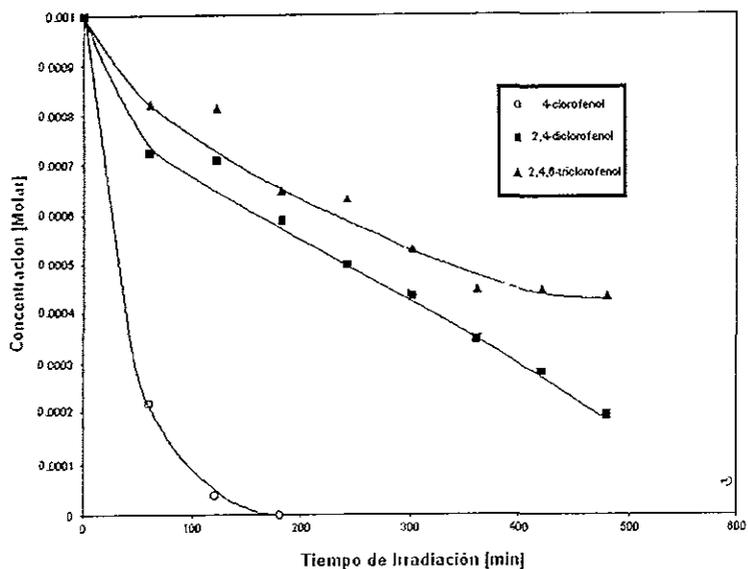


Fig. 5.10 Degradación de clorofenoles con luz UV.

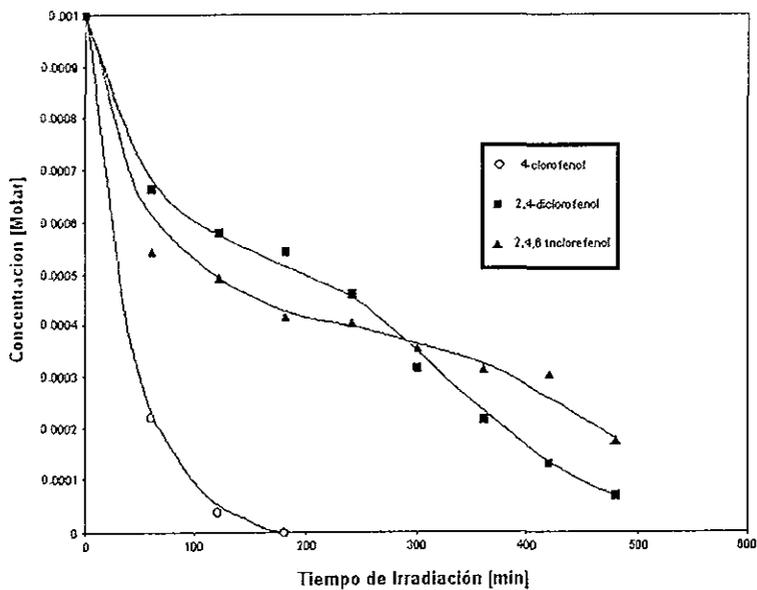


Fig. 5.11 Degradación de clorofenoles con luz UV y TiO₂.

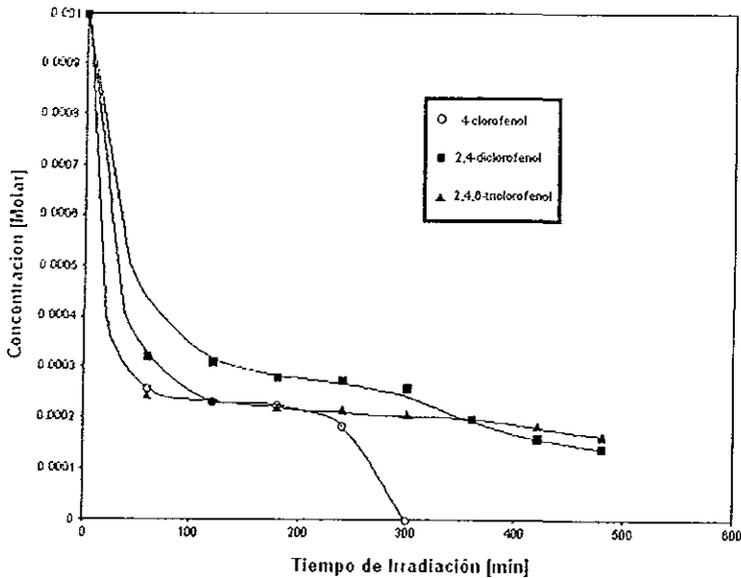


Fig. 5.12 Degradación de clorofenoles con luz UV, TiO_2 y NaClO_4 .

El espectro de masas de todas las muestras se comparó con estándares y las muestras ya expuestas a luz ultravioleta. El espectro de masas del estándar del 4-clorofenol muestra que el pico del ion molecular se observó a 128 (e/m) como pico base (100% de abundancia). El espectro de masas del estándar del 4-clorofenol se muestra en el apéndice C, los picos M+1 y M+2 corresponden a la presencia de los átomos de oxígeno y de cloro, sin embargo el pico M+2 es más abundante que el pico M+1 debido a la presencia alta de cloro. Todos los pequeños picos también se observaron a 128 (e/m), después de la irradiación del 4-clorofenol en presencia y ausencia de TiO_2 no encontrando señal de ningún tipo, esto indica que tuvo lugar la conversión de moléculas orgánicas a dióxido de carbono, esto mismo sucedió cuando se trató el 4-clorofenol con oxidante y catalizador.

En los espectros de masas de los estándares del 2,4-diclorofenol y el 2,4,6-triclorofenol, se pueden observar los picos de los iones moleculares a 162 (e/m) y 196 (e/m) respectivamente (apéndice C); después de la irradiación con luz UV se observa una fragmentación en los espectros del diclorofenol y triclorofenol (apéndice C), por lo cual no se puede observar una clara

degradación debido a que es un análisis cualitativo, pero sí se observó una clara diferencia en el análisis por cromatografía de gases.

5.2 Análisis de degradación del diclorobifenil con radiación UV

La degradación fotocatalítica del 4,4'-diclorobifenil, se efectuó de igual forma con las reacciones de tipo 1, 2 y 3. Los resultados se muestran en la tabla B.4, donde se aprecia que la concentración inicial (1.0×10^{-3} M) se redujo considerablemente a 1.6×10^{-4} M en 480 minutos únicamente con luz UV, sin embargo la concentración inicial del compuesto disminuyó a 7.0×10^{-5} M en 480 minutos en presencia de TiO_2 , indicando una mayor degradación en el mismo tiempo. En el caso del 4,4'-diclorobifenil en presencia de oxidante (NaClO_4) y catalizador, se obtuvieron resultados similares a los clorofenoles (figura 5.13). El pH del 4,4'-diclorobifenil en la reacción de tipo 1 disminuyó de 6.76 a 3.5, del tipo 2 de 6.9 a 3.3 y tipo 3, de 5.9 a 3.1.

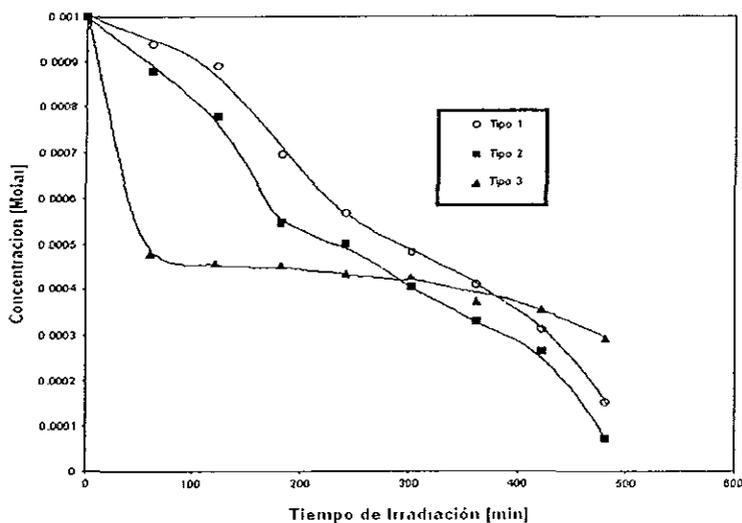


Fig. 5.13 Degradación del 4,4'-diclorobifenil con luz UV.

El estándar del 4,4'-diclorobifenil por cromatografía de gases muestra la aparición del compuesto en un tiempo de retención alrededor de 7.46 minutos. Durante el tratamiento fotoquímico se pudo observar un decremento del pico del compuesto, sin embargo no se observaron señales de la dechloración del

compuesto, posiblemente debido a la existencia de pequeños picos dentro de la señal del metanol o una lenta degradación del compuesto (figuras 5.14 y 5.15). Sin embargo, se observó una clara degradación del compuesto en el espectro de masas. El estándar del espectro de masas muestra el pico del ion molecular del diclorobifenil a 222 (e/m) con M+1, M+2, M+3 y M+4 que corresponden a la presencia de dos átomos de cloro, y también detecta al bifenil en 152 (apéndice C). En el caso del tratamiento de tipo 2, muchos picos aparecieron en el espectro con alta intensidad, esto muestra la destrucción y dechloración del diclorobifenil (apéndice C). Un espectro similar se obtuvo en el tratamiento del tipo 3, pero no hay un cambio con respecto al estándar con el tipo 1 (apéndice C).

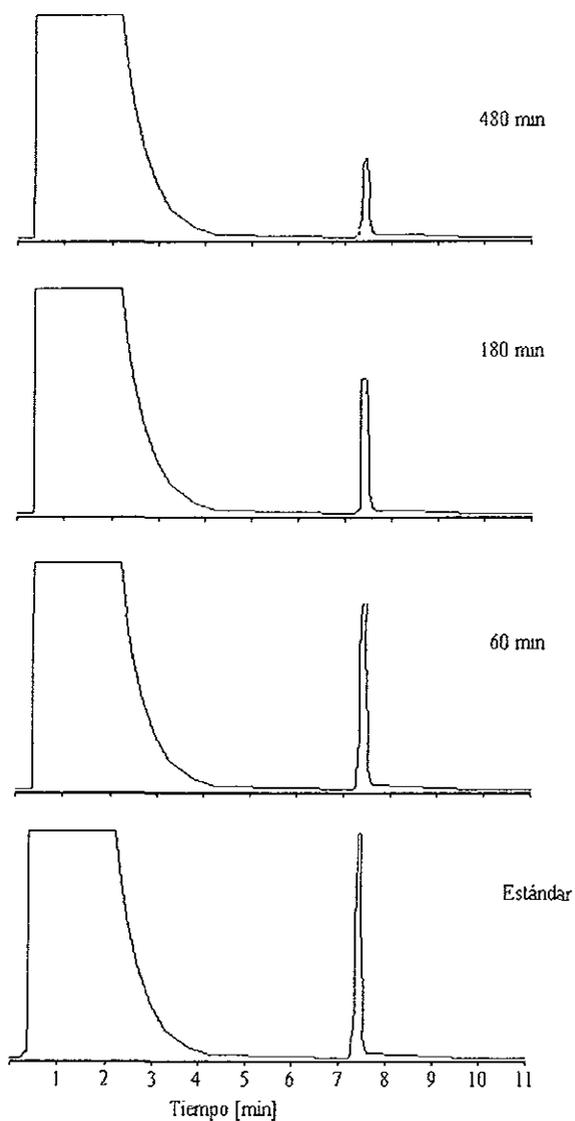


Fig. 5.14 Análisis por CG a diferentes tiempos de irradiación del 4,4'-diclorobifenil con luz UV.

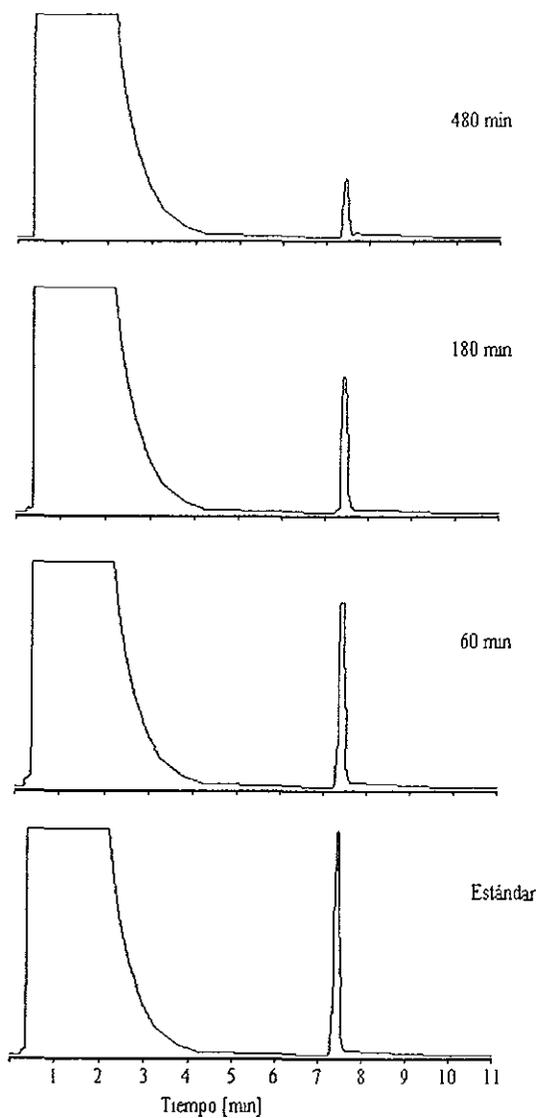


Fig. 5.15 Análisis por CG a diferentes tiempos de irradiación del 4,4'-diclorobifenil con luz UV y TiO_2 .

5.3 Análisis del tratamiento tipo 3 usando espectrometría de UV/Vis

La degradación con UV de los clorofenoles y del diclorobifenil en presencia de oxidante y catalizador (tipo 3), no pudo ser leído por cromatografía de gases debido a la presencia de los iones sodio y perclorato. Sin embargo la disminución de la concentración de los clorofenoles se pudo confirmar mediante el uso de espectrometría de UV/Vis. En los estándares del espectro de UV/Vis los picos de absorción del 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol y 2,4,6-triclorofenol a: 280.10 (1.83), 284.80 (2.28) y 293.95 (2.71) nm respectivamente, y los valores entre paréntesis indican las intensidades de absorción (figuras 5.16, 5.17, 5.18). Las intensidades de los picos de absorción se redujeron alrededor de 0.55, 0.60 y 0.62 respectivamente, después de 30 minutos. Posteriormente no hubo una mayor reducción de las intensidades de absorción. En el caso del 4,4'-diclorobifenil, la absorción del pico fue detectada a 289.80 nm (1.32), y luego una disminución de intensidad de (1.19) fue observada después de 358 minutos (figura 5.19).

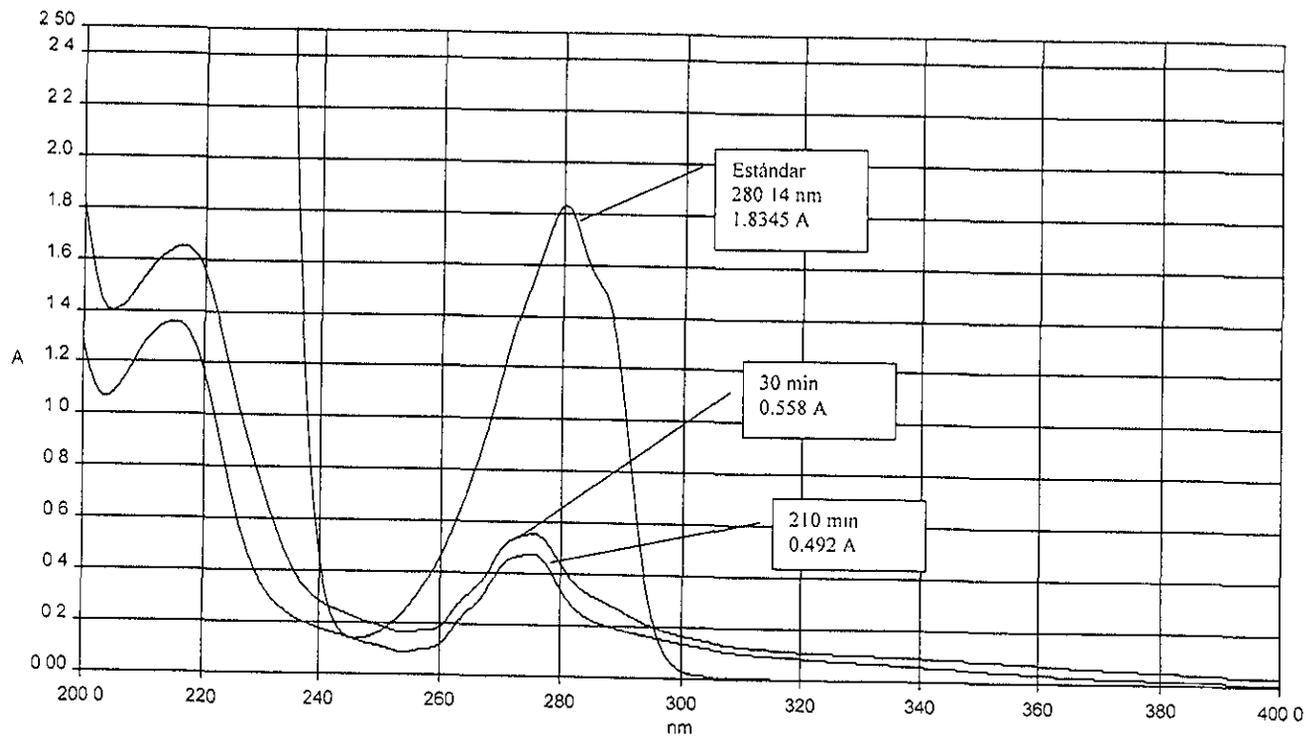


Fig. 5.16 Espectro de UV/Vis de la degradación del 4-clorofenol con luz UV, TiO_2 y NaClO_4 .

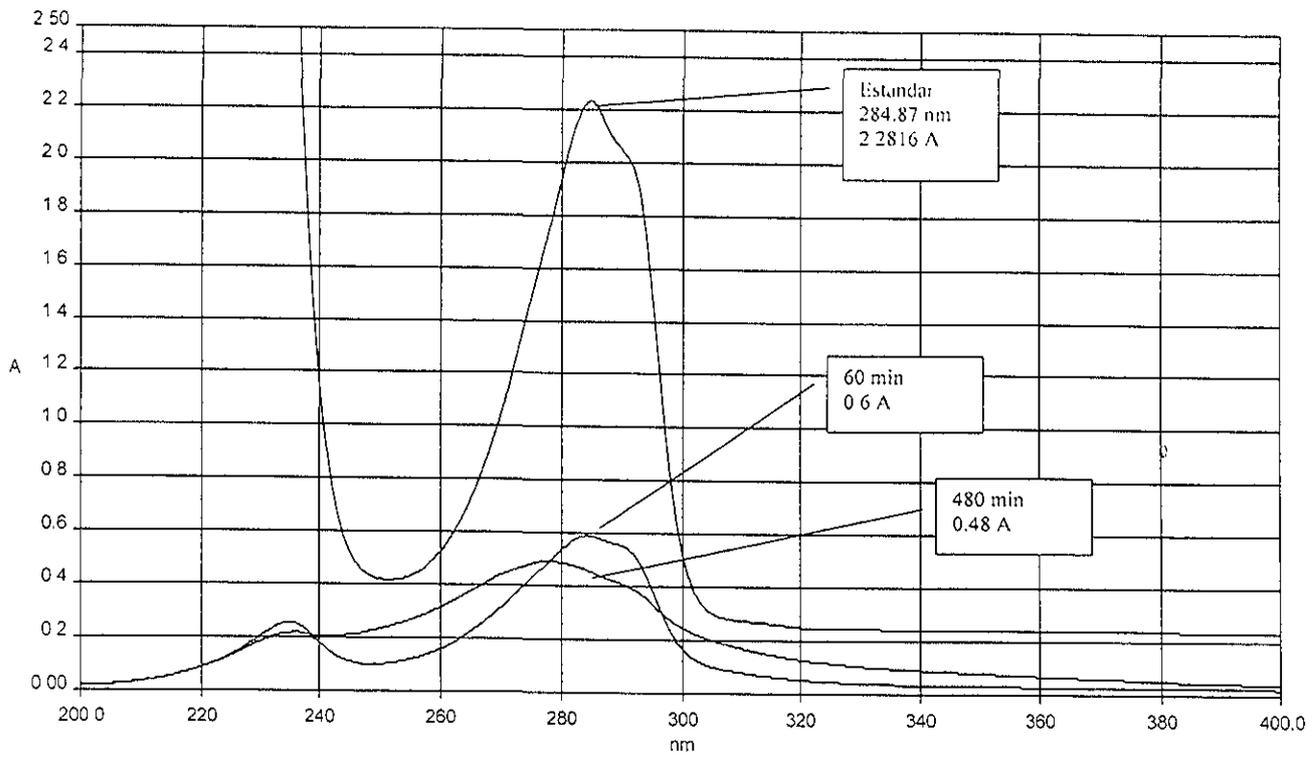


Fig. 5.17 Espectro de UV/Vis de la degradación del 2,4-diclorofenol con luz UV, TiO_2 y $NaClO_4$.

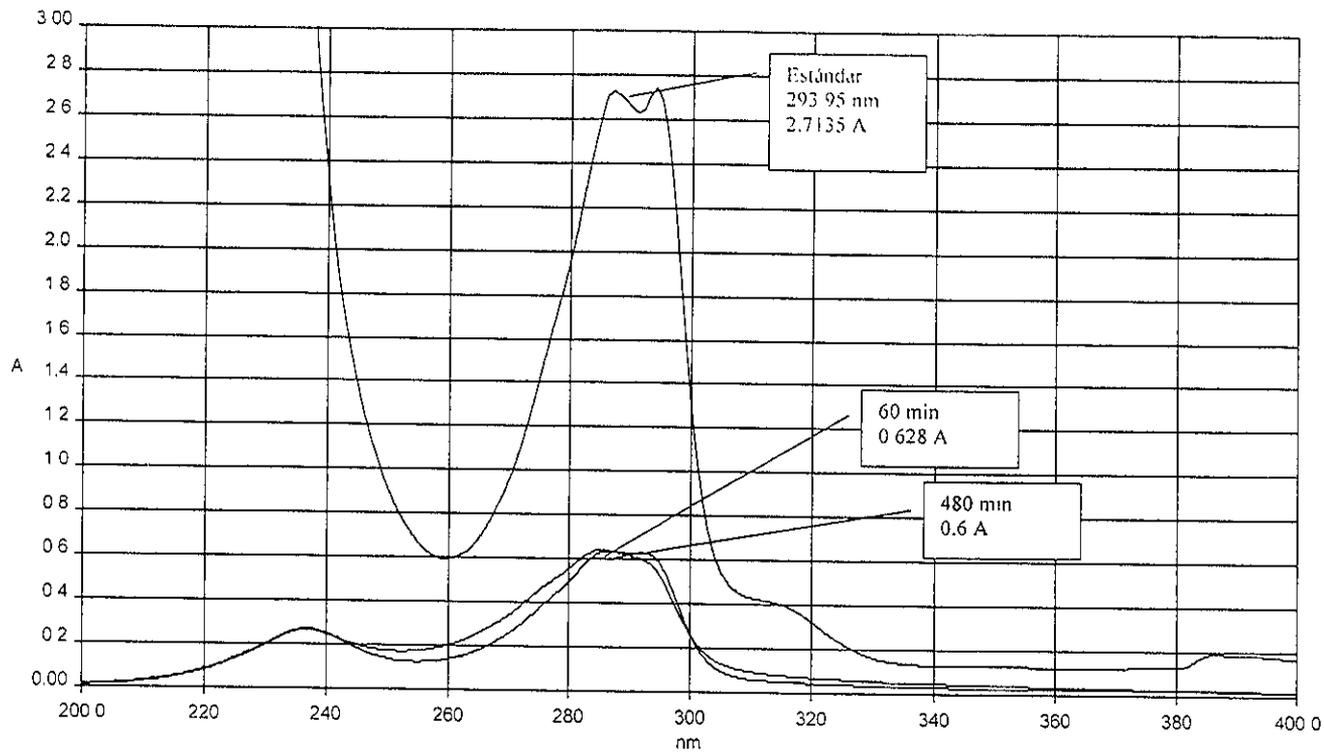


Fig. 5.18 Espectro de UV/Vis de la degradación del 2,4,6-triclorofenol con luz UV, TiO_2 y NaClO_4 .

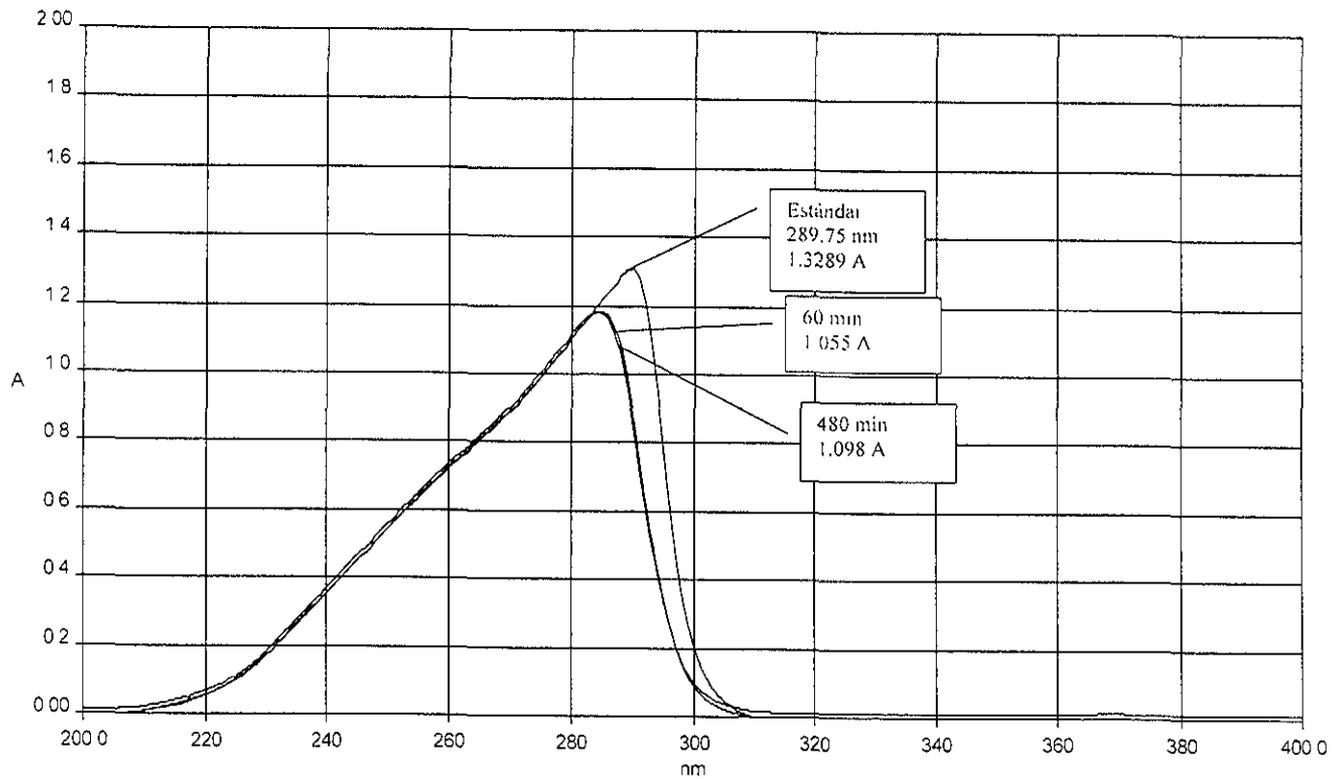


Fig. 5.19 Espectro de UV/Vis de la degradación del 4,4'-diclorobifenil con luz UV, TiO_2 y NaClO_4 .

5.4 Análisis de degradación con radiación gamma

La radiación gamma es una técnica sofisticada, generalmente es difícil conseguir una fuente de este tipo de radiación para degradar contaminantes, sin embargo es muy importante tener en cuenta que representa una alternativa para estudios de degradación aplicados a los clorofenoles, bifenilos policlorados y sus derivados. En los resultados se obtuvo un descenso en la concentración para las reacciones de tipo 1 y 2, sin embargo en presencia de iones perclorato como oxidante (tipo 3), se observó la completa desaparición de todos los tipos de fenoles clorados (tablas 5.1, 5.2, 5.3, 5.4). Los resultados en las tablas muestran como los clorofenoles y el diclorobifenil disminuyen en el orden: tipo 3 > tipo 2 > tipo 1. Los resultados con las dosis de 5 y 10 Mrads son muy similares, esto se debe a que se llega a un límite de reactividad del compuesto a una dosis menor de 5 Mrad y ya no es posible degradarlo.

Tabla 5.1 Resultados de degradación del 4-clorofenol con radiación gamma.

Dosis de radiación en Mrad	Tiempo de irradiación en minutos	Concentración Molar		
		Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3
0	0	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}
5	358	3.30×10^{-4}	1.20×10^{-4}	0.0
10	715	3.00×10^{-4}	1.20×10^{-4}	0.0

Tabla 5.2 Resultados de degradación del 2,4-diclorofenol con radiación gamma.

Dosis de radiación en Mrad	Tiempo de irradiación en minutos	Concentración Molar		
		Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3
0	0	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}
5	358	1.47×10^{-4}	1.07×10^{-4}	0.0
10	715	1.45×10^{-4}	1.00×10^{-4}	0.0

Tabla 5.3 Resultados de degradación del 2,4,6-triclorofenol con radiación gamma.

Dosis de radiación en Mrad	Tiempo de irradiación en minutos	Concentración Molar		
		Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3
0	0	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}
5	358	3.10×10^{-4}	2.50×10^{-4}	0.0
10	715	3.00×10^{-4}	2.40×10^{-4}	0.0

Tabla 5.4 Resultados de degradación del 4,4'-diclorobifenil con radiación gamma.

Dosis de radiación en Mrad	Tiempo de irradiación en minutos	Concentración Molar		
		Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3
0	0	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}
5	358	3.00×10^{-4}	1.20×10^{-4}	1.00×10^{-4}
10	715	3.00×10^{-4}	1.10×10^{-4}	1.00×10^{-4}

Estos resultados se comprobaron mediante los análisis de cromatografía de gases, y se corroboraron mediante el uso de espectrometría de masas.

En los resultados por cromatografía de gases, en el caso del 4-clorofenol se puede observar una mayor degradación con TiO_2 (tipo 2), que en ausencia del mismo (tipo 1) (figura 5.20), en el caso del 2,4-diclorofenol también se obtiene una mayor degradación con TiO_2 , en los cromatogramas se puede observar la aparición unos picos alrededor de 8.9 y 2.15 minutos (tiempos de retención, tr), estos corresponden al clorofenol y fenol respectivamente (figura 5.21). Para el 2,4,6-triclorofenol ($tr = 5.8$), también es mejor la degradación del tipo 2, y se observa la formación de otros picos correspondientes al diclorofenol y fenol (figura 5.22). Finalmente para el cromatograma del 4,4'-diclorobifenil, se puede apreciar la disminución del diclorobifenil y la aparición del pico del bifenil alrededor de los 3.5 minutos (esto corroborándose con el análisis del estándar del bifenil) (figura 5.23).

En los resultados de los espectros de masa tanto de los clorofenoles como del diclorobifenil, se aprecia la fragmentación de todos los picos del espectro, se observaron también la aparición de fragmentos no identificados,

debido a la combinación de los fragmentos del di y triclorofenol (tipo 1 y tipo 2) (apéndice C).

Se pudo confirmar mediante el uso de espectrometría de UV/Vis la disminución del pico del diclorobifenil (figura 5.24) de 1.32 a 1.9 de absorbancia (289.70 nm de longitud de onda). Y se corroboró la destrucción de los clorofenoles.

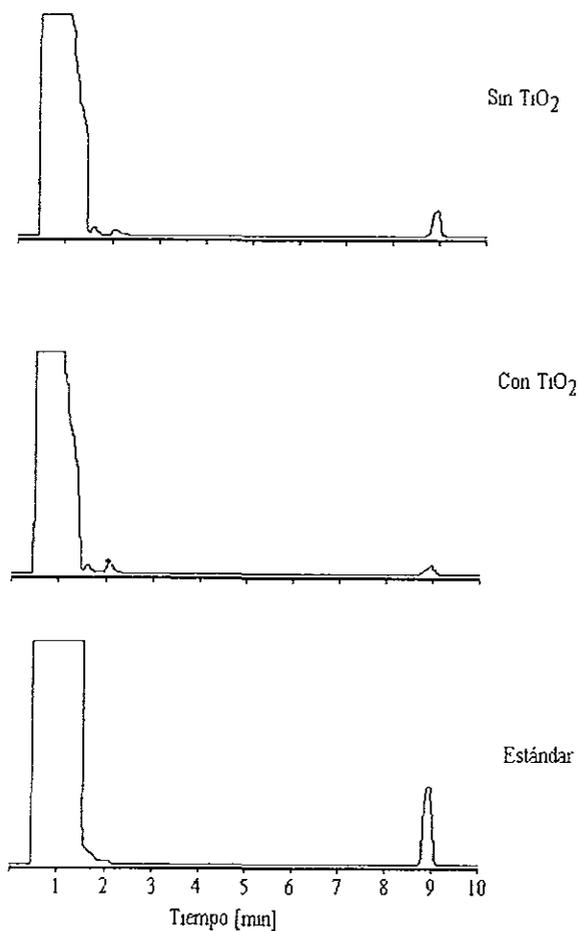


Fig. 5.20 Análisis por CG a diferentes tiempos de irradiación del 4-clorofenol con radiación gamma.

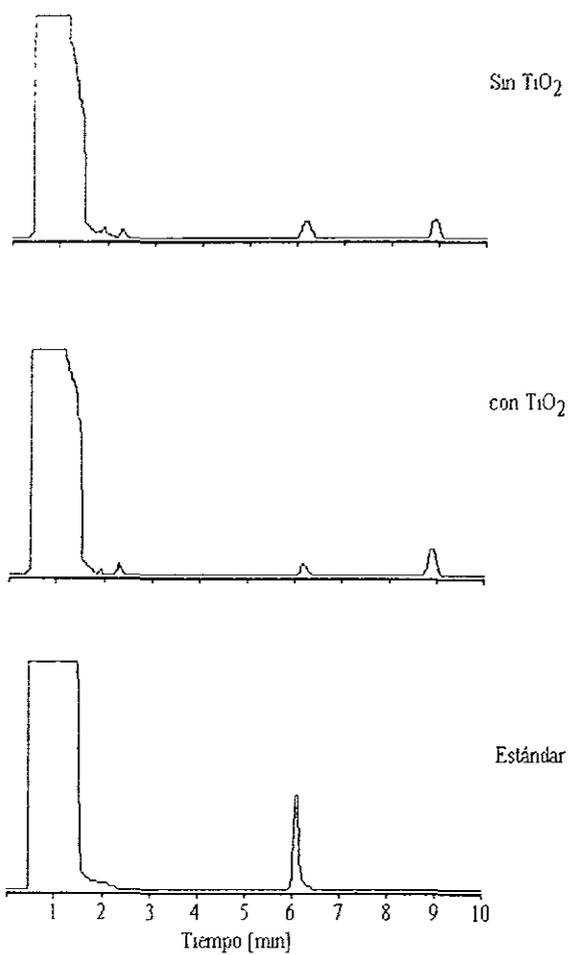


Fig. 5.21 Análisis por CG a diferentes tiempos de irradiación del 2,4-diclorofenol con radiación gamma.

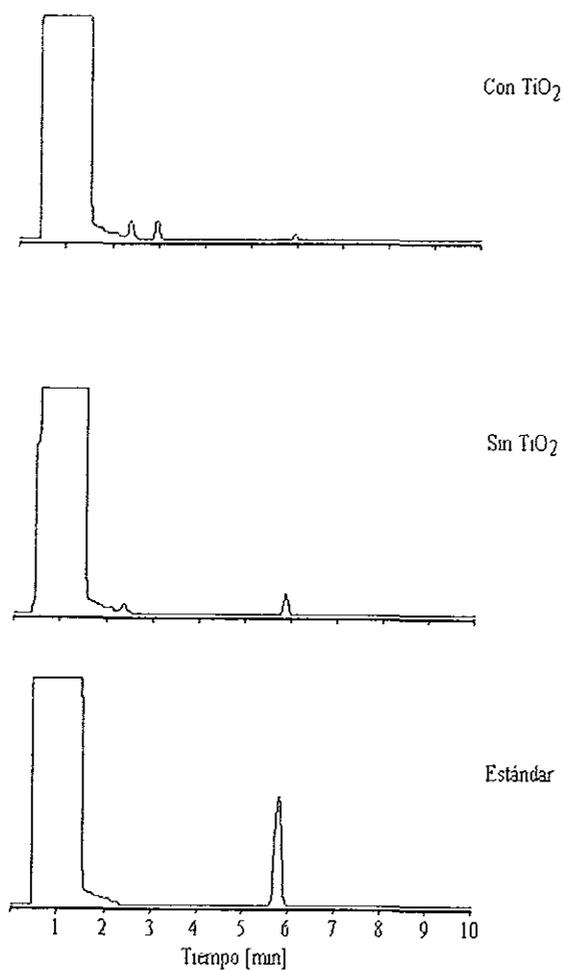


Fig. 5.22 Análisis por CG a diferentes tiempos de irradiación del 2,4,6-triclorofenol con radiación gamma.

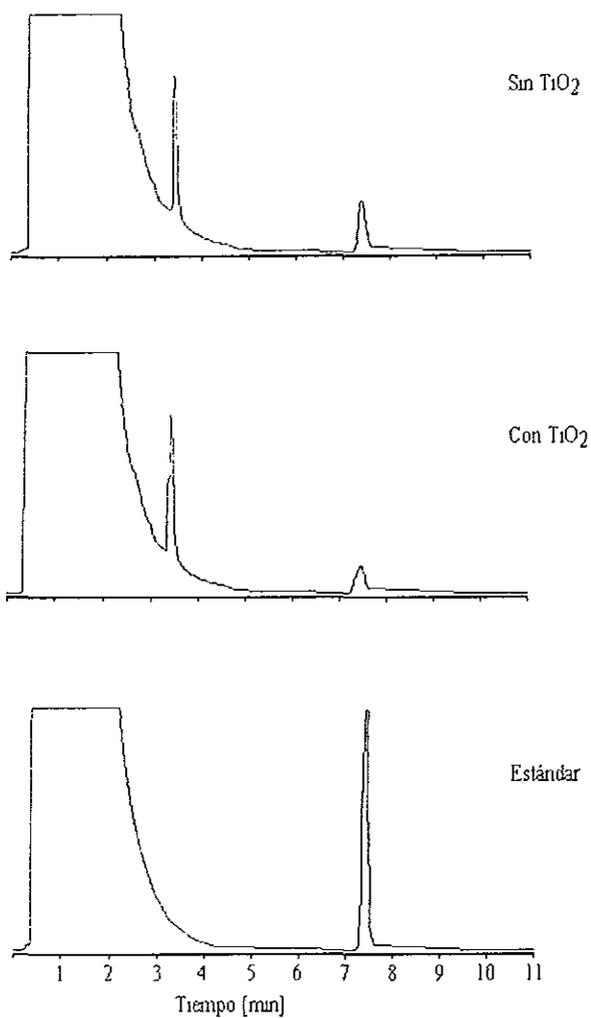


Fig. 5.23 Análisis por CG a diferentes tiempos de irradiación del 4,4'-diclorobifenil con radiación gamma.

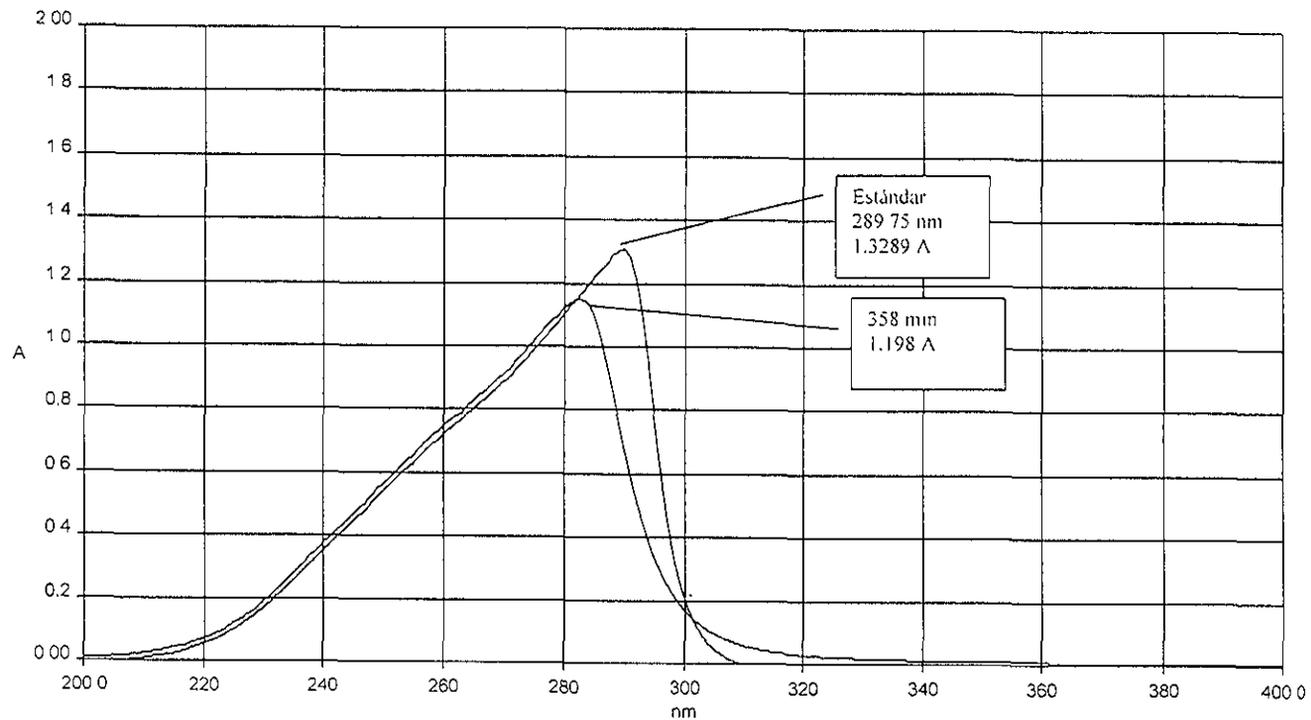


Fig. 5.24 Espectro de UV/Vis de la degradación del 4,4'-diclorobifenil con radiación gamma, TiO_2 y NaClO_4 .

Capítulo 6

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- En la presente investigación se consiguió la degradación fotoquímica del 4-clorofenol, los resultados experimentales mostraron un 100% de remoción del compuesto utilizando TiO_2 como catalizador y sin él. Para el 2,4-diclorofenol se consiguió una degradación arriba del 90% esto en presencia de TiO_2 y un 80% en ausencia del mismo. El 2,4,6-triclorofenol se degradó un 80% con TiO_2 y un 57% sin él. Finalmente para el 4,4'-diclorobifenil se obtuvo el 93% de degradación, también en presencia de TiO_2 y un 84% solamente con luz UV. Por lo tanto se consigue una mayor degradación en presencia de TiO_2 que en ausencia del mismo.
- El dióxido de titanio absorbe radiación ($\lambda < 380 \text{ nm}$), la cual promueve un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción del TiO_2 , el electrón tiene suficiente energía libre para reducir algunos metales y oxígeno molecular (formando iones superóxido) y el hueco puede oxidar algunos compuestos orgánicos u oxidar el agua a radicales OH. La combinación de estos intermediarios es suficiente para realizar el proceso de fotocátalisis para el tratamiento de agua del subsuelo y aguas residuales.
- Los radicales OH aparecen como la especie más importante en la degradación fotocatalítica. Se sabe que los radicales OH atacan al carbono en posición 4 en los clorofenoles y forman hidroquinona o hidroxiquinona así mismo intermediarios de la clorohidroquinona. Dependiendo del grado de cloración la velocidad de degradación disminuye en el siguiente orden: clorofenol > diclorofenol > triclorofenol. Con el mismo grado de cloración el átomo de cloro en la posición *para* puede ser reemplazado fácilmente por radicales OH. Los clorofenoles simétricamente naturales y sus intermediarios son fácilmente atacados por radicales OH, debido a su orientación favorable.
- La eficiencia de esta tecnología se puede incrementar con la adición de oxidantes como el NaClO_4 para reducir la recombinación de carga e incrementa la velocidad de degradación. La velocidad de degradación aumenta en presencia del NaClO_4 y TiO_2 , en comparación a los dos métodos anteriores, pero se detiene la reacción por el consumo de oxígeno.

- La toxicidad de los compuestos aromáticos clorados es mucho más fuerte, que los aromáticos no clorados. Aunque el mecanismo de degradación fotocatalítica del triclorofenol y el diclorobifenil es más complicado, los procesos de dechloración pueden convertir los fenoles y bifenilos clorados a compuestos que pueden ser degradados por la naturaleza o mediante procesos biológicos.
- Nuestros resultados indican claramente que el TiO_2 en la degradación fotocatalítica de contaminantes aromáticos halogenados, presentan una buena oportunidad para tratamientos de aguas. El uso de TiO_2 en la fotocatalisis es atractivo por las siguientes razones: 1) El uso de TiO_2 como catalizador es barato e inocuo, 2) no es necesario un fotón de alta energía y puede ser usado como una cubierta de película delgada sobre un soporte sólido.
- El oxígeno es un ingrediente esencial de fotomineralización y atrapador de los electrones de la banda de conducción, evitando así la recombinación de carga, posteriormente reaccionan con los protones produciendo peróxido de hidrógeno. El oxígeno no solamente atrapa los electrones de la banda de conducción y prolonga la vida de los huecos de la banda de valencia, también puede producir radicales OH.
- En este tipo de proceso hay que tener presente el manejo de otras variables como son el pH, ya que puede afectar la velocidad de degradación en la fotocatalisis.
- En la presente investigación se consiguió la degradación con radiación gamma del 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol y 2,4,6-triclorofenol, los resultados experimentales mostraron un 100% de eliminación de los compuestos, esto en presencia de TiO_2 y NaClO_4 como oxidante. Se obtuvo una degradación del 90% del 4,4'-diclorobifenil en presencia únicamente del catalizador, esto debido a que la molécula del diclorobifenil es más estable que la de los clorofenoles.
- La degradación de compuestos aromáticos clorados por medio de radiación gamma, es otra alternativa, ya que induce la descomposición de los mismos en disolución acuosa, así mismo las dosis de radiación que se requieren son bajas (dosis < 5 Mrad), esto se debe a que después de cierto tiempo de irradiación, se llega a un equilibrio en la reacción, deteniéndose el proceso de degradación.

- La desventaja de esta técnica, es que el uso de radiación gamma tiene un costo inicial elevado, y debe manejarse por un técnico especializado.
- Los tratamientos de degradación de los clorofenoles y el bifenilo, fueron corroborados mediante el análisis por cromatografía de gases, espectrometría de UV/Vis y cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas, donde puede observarse la obtención de moléculas diferentes a las que se encontraban inicialmente y que son factibles de llevar a la mineralización.
- Con los resultados obtenidos en los estudios de degradación de los clorofenoles y el diclorobifenil, se pudo desarrollar una técnica de eliminación de los mismos usando radiaciones gamma y UV, en presencia de TiO_2 como catalizador.
- Uno de los próximos retos es el diseño de reactores para fotocátalisis a gran escala.
- El proceso de fotocátalisis utilizando energía solar como fuente de luz ultravioleta es prometedor. Aunque el tiempo de reacción es más largo que el de un sistema de UV en el laboratorio, esta técnica se puede mejorar, incrementando la intensidad de la luz concentrando la radiación solar mediante colectores (concentradores de energía).
- Las tecnologías de oxidación con radiación UV, presentan una eficiente y competitiva alternativa de tratamiento, especialmente para remover compuestos aromáticos halogenados presentes en el agua a bajas concentraciones (aproximadamente 100 mg/L). Para altos niveles de concentración de contaminantes, estas tecnologías pueden ser más eficientes cuando son empleadas en combinación con procesos biológicos y de adsorción.
- Estas tecnologías de oxidación se prefieren sobre los métodos de adsorción y los procesos biológicos, porque mediante esta técnica los contaminantes pueden degradarse más rápido que por otros medios y lo más importante es que este tipo de tratamiento no requiere el manejo de residuos al terminar el tratamiento, ya que los productos generados son CO_2 y agua.

BIBLIOGRAFÍA

Al-Ekabi H., Edwards G., Holden G., Safarazadeh-Amari A. y Story J. (1994) Water Treatment by Heterogeneous Photocatalysis. Chemical Oxidation Technologies for nineties. Editorial Technomic Publishing Company. Vol. 1 Pensilvania, EEUUA. pp. 254-277.

Alloway B. J. y Ayres D. C. (1993) Chemical Principles of Environmental Pollution. Ed. Blankie academic and professional. New York, EEUUA. pp. 3-13.

Arthur M. F. y Frea J. I. (1989) 2,3,7,8-Tetrachloridbenzo-p-dioxin: Aspects of Its Important Properties and Its Potential Biodegradation In Soils. *J. Environ Qual* 18, 1-11.

Bahnemann, D. W., Bockelmann D. y Goslich, R. (1991) Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions. *Solar Energy Materials*. 24, 564-583.

Bastone R., Smith I. E. y Wilson D. (1989) The safe disposal of hazardous waste. The special needs of developing countries. Ed World Bank. Washington, EEUUA. No 93 vol. 1.

Bingley F. P y Grob R. L. (1985) *Journal of Chromatography*. 350, 407-4011.

Birnbaum L. S. (1985) The role of Structure in the Disposition of Halogenated Aromatic Xenobiotics. *Environ. Health Perspect.* 61, 11-20.

Borrell P. (1980) Fotoquímica Editorial El manual moderno. México. 5-11.

Brock Neely (1985) Environmental exposure from chemicals vol I. Ed CRC Press.

Butt W., Denker J., Kirsch M y Hopner T. (1985) Pentachlorophenol and Tetrachlorophenol in Wadden Sediments and Clams *Mya Arenaria* of the Jadebusen After a 14 Year Period of Wastewater Discharge Containing PCP. *Environ. Pollut Ser.* B9, 29-39.

Castellan G. W. (1987) Fisicoquímica. Editorial SITESA, segunda edición. México. pp. 939-946.

Choudhry G. y Hutzinger O. (1982) Photochemical Formation and Degradation of Polychlorinated Dibenzofurans and Dibenzo-p-dioxines. En Residue Reviews 84 (Ed. Gunther F.A), Springer, Nueva York, EEUUA, pp. 133-160.

Doménech X. (1994) Química Ambiental. Editorial Miraguano. Madrid, España. pp. 254.

Encarta. (1997) Encyclopedia Microsoft. Editorial Microsoft Corporation. EEUUA.

Fessenden R. J. y Fessenden J. S. (1983) Química Orgánica. Grupo editorial Iberoamericana. México. pp. 320-323.

Finkelman J. (1988) Manejo Seguro de PCBs. Programa de salud ambiental. Nueva Zelanda. pp. 1-21.

Freeman H. M. y Olexsey R. A. (1986) A Review of Treatment Alternatives For Dioxin Wastes. *J. Air Pollut Control Assoc.* 36, 67-75.

Graedel T. E. y Crutzen P. J. (1993) Atmospheric Change. An Earth Perspective. Editorial W.H. Freeman and Co. Nueva York, N.Y., EEUUA.

Iñaki S. (1988) Técnicas de eliminación de los PCBs. *Ingeniería Química.* 231, 65-69.

Instituto Nacional de Investigaciones Eléctricas. (1994) Bifenilos policlorados en México, Dirección general de Regulación Ambiental. SEMARNAP, México. pp. 1-49.

IUPAC. (1981) Environmental Chemistry of Pentachlorophenol. *Pure & Appl. Chem.* 53, 1051-1080.

Kartasheva L. I., Zhestkova T. P., Chulkov V. N., Didenko O. A. y Pikaev A. K. (1996) *High Energy Chemistry* 30, 3: 207-209.

- Kirk R. E. & Othmer D. F. (1993) Encyclopedia of Chemical Technology. editorial John Wiley & Sons. N.Y. EEUUA Vol. 6, 4ª Edición. pp. 155-167.
- Kishino T. y Kobayashi K. (1996) Acute Toxicity and Structure-Activity Relationships of Chlorophenols in Fish. *Wat. Res.* 30, 287-392.
- Lépine F. y Massé R. (1990) Effect of Gamma Irradiation on a PCB Mixture in Organic Solvent. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 44, 459-554.
- McMurry J. (1994) "Química Orgánica". Editorial Iberoamérica. México. pp. 389-418.
- Manahan S. E. (1984) Environmental Chemistry. 4th edition. PWS Publishers. Cap. 1-18. Boston, Massachusetts. EEUUA.
- Manahan S. E. (1990) Hazardous Waste Chemistry, Toxicology and Treatment. Editorial Lewis Publishers. Chelsea, Michigan. EEUUA. pp. 165-233.
- Margalef R. (1986) Ecología. Editorial Omega. Barcelona. p. 951.
- Maron S. H. y Prutton C. F. (1996) Fundamentos de fisicoquímica. Editorial Limusa. México. pp. 787-812.
- Martin S. T., Morrison C. L. y Hoffman M. R. (1994) Photochemical Mechanism of Size-Quantized Vanadium-Doped TiO₂ Particles. *Environ. Sci Technol.* 98, 13695-13704.
- Martin S. T., Lee A. T. y Hoffman M. R. (1995) Chemical Mechanism of Inorganic Oxidants in the TiO₂/UV Process: Increased Rates of Degradation of Chlorinated Hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2567-2573.
- Mohler H. (1968) Reacciones químicas bajo irradiación. Editorial Urmo. Bilbao.
- Morrison R. T. Y Boyd R. N. (1987) Organic Chemistry. Editorial Pretice Hall. New Jersey, EEUUA. pp. 569-580.

Ollis D. F. (1993) Comparative Aspects of Advanced Oxidation Processes. Editorial American Chemical Society. North Carolina, EEUUA. pp. 35-118.

Pelizzetti E., Minero C. y Vincenti M. (1994) Photocatalytic degradation of organic contaminants. Technologies for Environmental Cleanup. *Toxic and Hazardous Waste Management*. 101-138.

Perkin-Elmer. (1996) Curso básico de cromatografía de gases. Perkin-Elmer, México. pp. 1-33.

Rich Q. (1987) Waste treatment technologies, the choice is yours. *Pollut. Eng.* 14, 117.

Rickards C. J. y Cameras R. R. (1991) Las radiaciones II. Col. La ciencia desde México, SEP-FCE-CONACYT. México. pp. 21-59.

Rivero S. O., Ponciano R. G. y González M. S. (1996) Los Residuos Peligrosos en México. PUMA. México. pp. 11-42.

Sabater G. B., Nicolas G. A. y Fuentes L. (1985) Diccionario de Química. Editorial Generales Anaya, S.A. Madrid, España.

Sawyer D. T. y Martell A. E. (1992) Industrial Environmental Chemistry Waste Minimization in Industrial Processes and Remediation of Hazardous Waste. Ed Plenum Press. New York, EEUUA.

Sedesol. (1993) "Residuos peligrosos en el mundo y en México", Serie Monografías, núm. 3.

SEMARNAP. (1994) Prevención de la contaminación en fuentes fijas. Departamento del Distrito Federal. México.

Silverstein R. M. y Bassler G. C. (1980) Spectrometric Identification of organic Compounds. Editorial John Wiley and Sons. California, EEUUA. pp. 85-171.

Solomons W. G. (1988) Organic Chemistry. Editorial John Wiley and Sons. California, EEUUA. pp. 575-596.

Stanehelin J. y Hoigne J. (1985) Descomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions. *Environ Sci. Technol.* 19, 1206-1213.

Tabata Y. y Tagwa S. (1991) CRC Handbook of radiation chemistry. CRC Press. EEUUA.

Tseng J. y Huang C. P. (1994) Photocatalytic Oxidation Process for the Treatment of Organic Wastes. Chemical Oxidation Technologies for nineties. Editorial Technomic Publishing Company. Vol. 1 Pensilvania, EEUUA. pp. 254-277.

Wania F. y Mackay D. (1996) Tracking the Distribution of Persistent Organic Pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 9, 390-396.

Weaver R. J. (1985) Reguladores del crecimiento de las plantas en la Agricultura. Editorial Trillas, México. pp. 425.

Weininger S. J., Stermitz F. R. (1995) Química Orgánica. Editorial Reverte S.A. México. pp. 596-597.

Willard H. H., Merritt L. L., Dean J. A. y Settle F. A. (1991) Métodos Instrumentales de Análisis. Editorial Iberoamericana. México. pp. 531-5162.

Wise H. Y Oudar J. (1990) Material Concepts in Surface Reactivity and Catalysis. Editorial Academic Press. New York, EEUUA. pp. 57-59.

Wolfgang G. y Yamamoto S. Y. (1991) Ullman's, Encyclopedia of Industrial Chemistry. Editorial Advisory Board, London, England. Vol. A-7, pp. 1-8.

APÉNDICE A

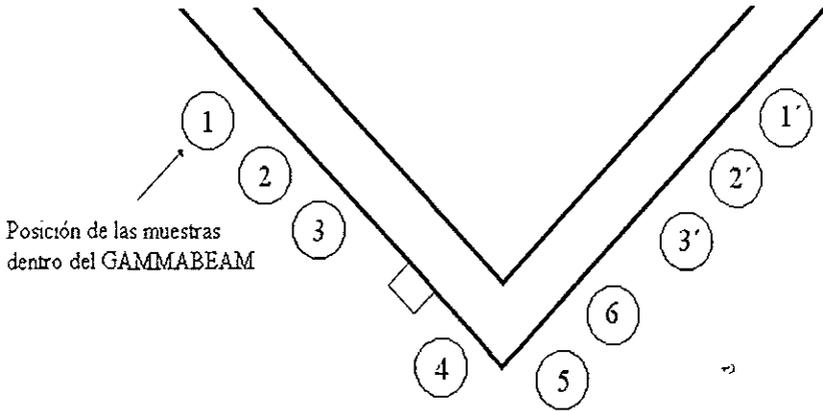


Figura A.1 Posiciones dentro del irradiador.

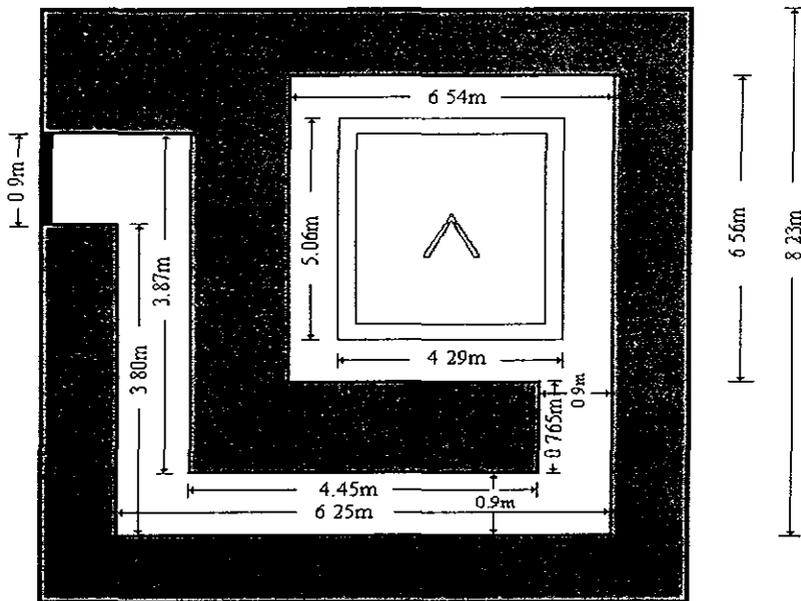


Figura A.2 Una vista superior del irradiador, en conjunto con algunas dimensiones.

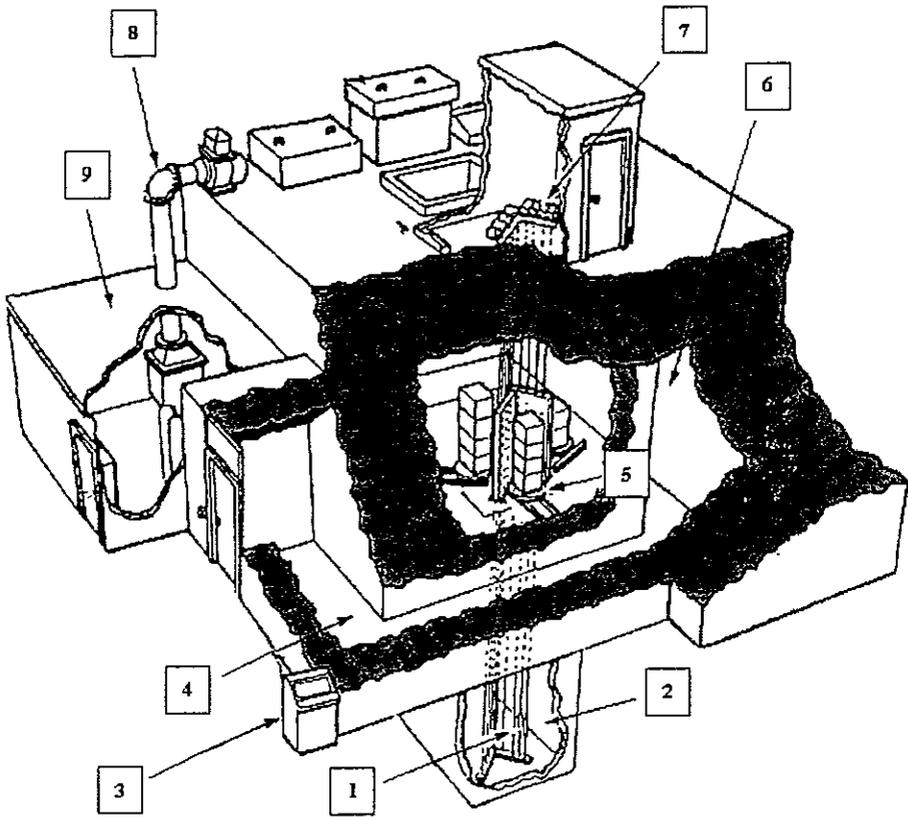


Figura A.3 Diagrama de la fuente Gammabeam 651-PT tipo alberca*.
Partes del Gammabeam 651-PT:

1. Barras de isótopo ^{60}Co .
2. Alberca.
3. Consola de control.
4. Laberinto.
5. Cámara de radiación.
6. Laberinto.
7. Cuarto de motores.
8. Extractor.
9. Cuarto de compresores.

*La Fuente se encuentra en el Instituto de Ciencias Nucleares (ICN), UNAM.

APÉNDICE B

TABLAS DE RESULTADOS

Tabla B.1 Resultados de fotodegradación del 4-clorofenol.

Tiempo de irradiación con UV (min.)	Concentración molar (M)		
	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3
0	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}
30	4.8×10^{-4}	3.0×10^{-4}	2.73×10^{-4}
60	2.2×10^{-4}	1.3×10^{-4}	2.56×10^{-4}
90	6.4×10^{-5}	4.6×10^{-5}	2.39×10^{-4}
120	3.8×10^{-5}	2.0×10^{-5}	2.31×10^{-4}
150	0.0	0.0	2.27×10^{-4}
180	0.0	0.0	2.25×10^{-4}
210	0.0	0.0	1.87×10^{-4}
240	0.0	0.0	1.85×10^{-4}
270	0.0	0.0	0.0

Tabla B.2 Resultados de fotodegradación del 2,4-diclorofenol.

Tiempo de irradiación con UV (min.)	Concentración molar (M)		
	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3
0	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}
60	7.24×10^{-4}	6.65×10^{-4}	3.20×10^{-4}
120	7.10×10^{-4}	5.80×10^{-4}	3.10×10^{-4}
180	5.92×10^{-4}	5.46×10^{-4}	2.80×10^{-4}
240	5.01×10^{-4}	4.64×10^{-4}	2.75×10^{-4}
300	4.39×10^{-4}	3.20×10^{-4}	2.61×10^{-4}
360	3.53×10^{-4}	2.19×10^{-4}	2.01×10^{-4}
420	2.85×10^{-4}	1.34×10^{-4}	1.63×10^{-4}
480	2.00×10^{-4}	7.49×10^{-5}	1.45×10^{-4}

ESTA TESIS NO DEBE
 SALIR DE LA BIBLIOTECA

Tabla B.3 Resultados de fotodegradación del 2,4,6-triclorofenol.

Tiempo de irradiación con UV (min.)	Concentración molar (M)		
	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3
0	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}
60	8.21×10^{-4}	5.44×10^{-4}	2.43×10^{-4}
120	8.14×10^{-4}	4.93×10^{-4}	2.35×10^{-4}
180	6.49×10^{-4}	4.18×10^{-4}	2.21×10^{-4}
240	6.34×10^{-4}	4.08×10^{-4}	2.18×10^{-4}
300	5.33×10^{-4}	3.59×10^{-4}	2.10×10^{-4}
360	4.52×10^{-4}	3.17×10^{-4}	2.02×10^{-4}
420	4.50×10^{-4}	3.07×10^{-4}	1.89×10^{-4}
480	4.38×10^{-4}	1.81×10^{-4}	1.70×10^{-4}

Tabla B.4 Resultados de fotodegradación del 4,4'-diclorobifenil.

Tiempo de irradiación con UV (min.)	Concentración molar (M)		
	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3
0	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}
60	9.40×10^{-4}	8.80×10^{-4}	4.80×10^{-4}
120	8.92×10^{-4}	7.80×10^{-4}	4.59×10^{-4}
180	6.98×10^{-4}	5.50×10^{-4}	4.56×10^{-4}
240	5.70×10^{-4}	5.04×10^{-4}	4.38×10^{-4}
300	4.88×10^{-4}	4.10×10^{-4}	4.32×10^{-4}
360	4.17×10^{-4}	3.37×10^{-4}	3.79×10^{-4}
420	3.20×10^{-4}	2.72×10^{-4}	3.63×10^{-4}
480	1.60×10^{-4}	7.90×10^{-5}	3.00×10^{-4}

APÉNDICE C

RESULTADOS DE ESPECTROMETRÍA DE MASAS

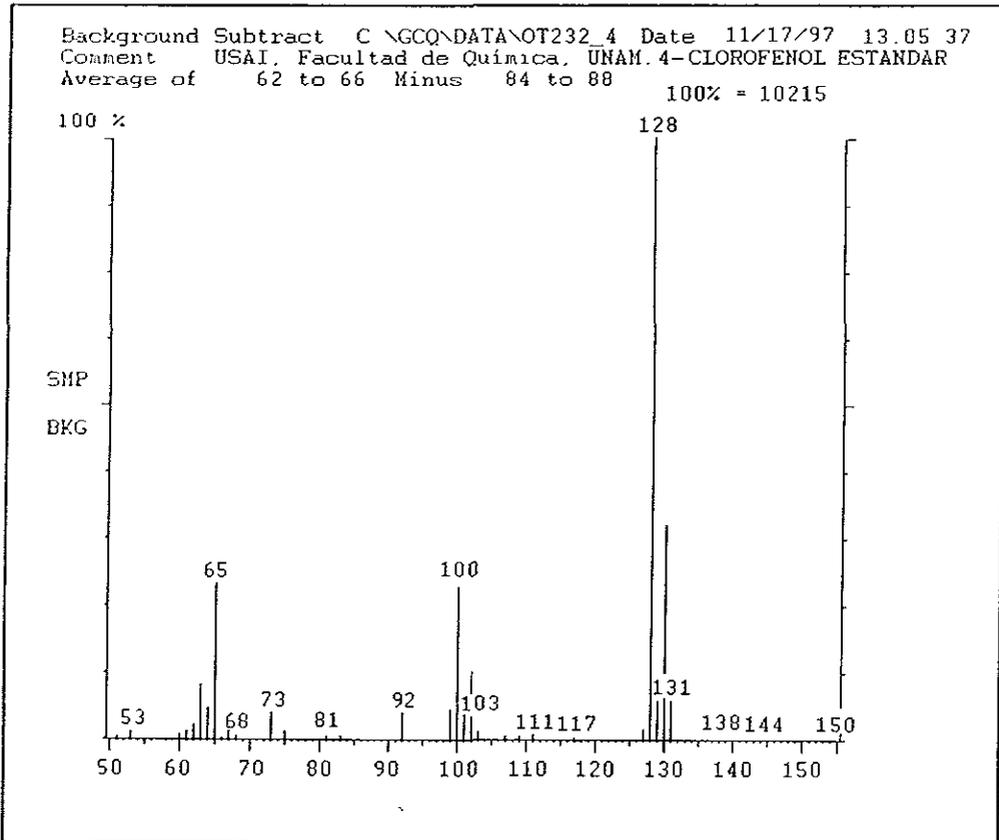


Figura C.1 Espectro de masas del estándar del 4-clorofenol.

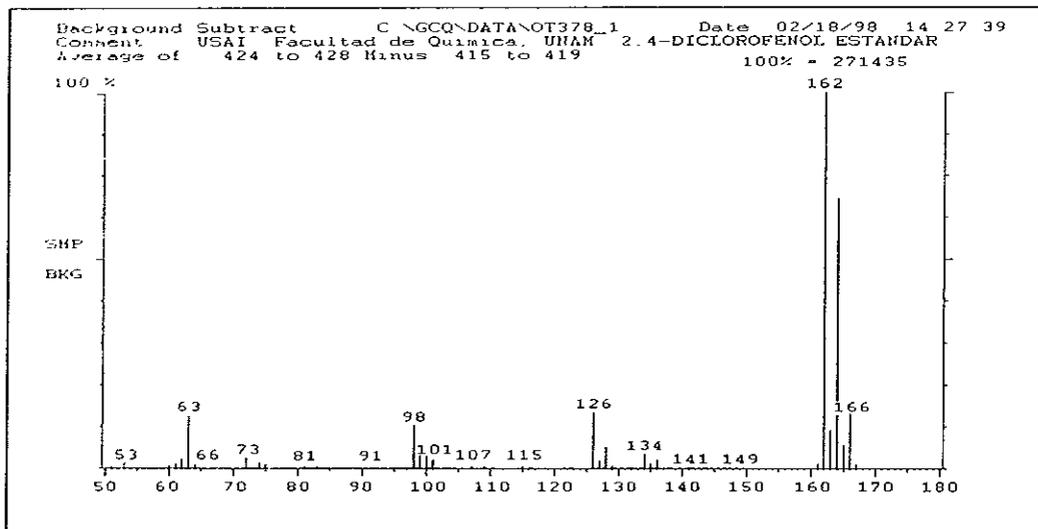


Figura C.2 Espectro de masas del estándar del 2,4-diclorofenol.

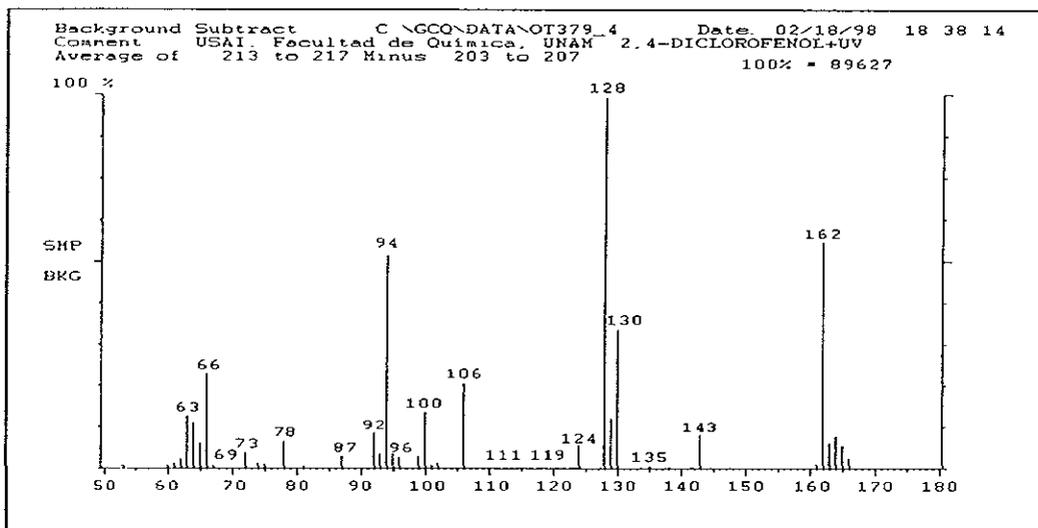


Figura C.3 Espectro de masas de la degradación del 2,4-diclorofenol con radiación UV.

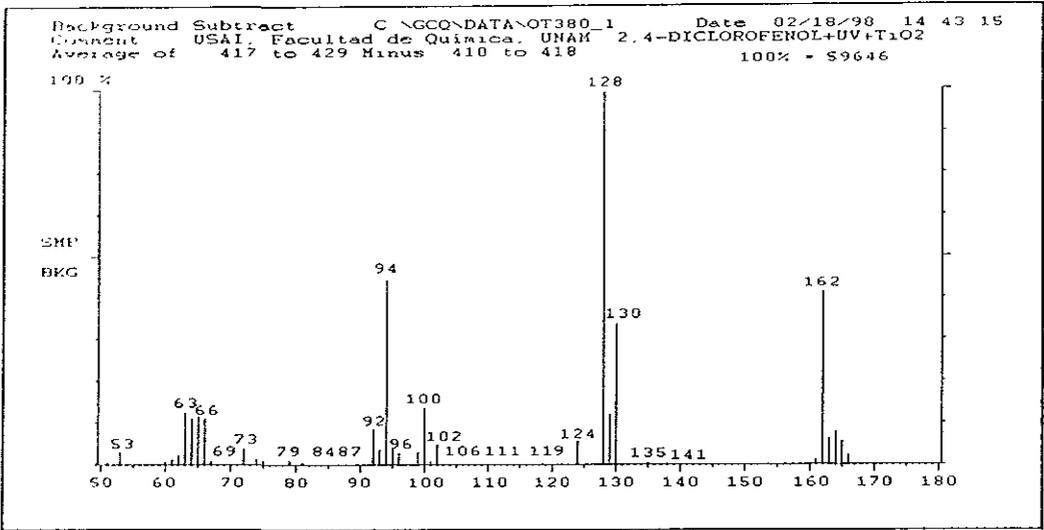


Figura C.4 Espectro de masas de la degradación del 2,4-diclorofenol con radiación UV y TiO₂.

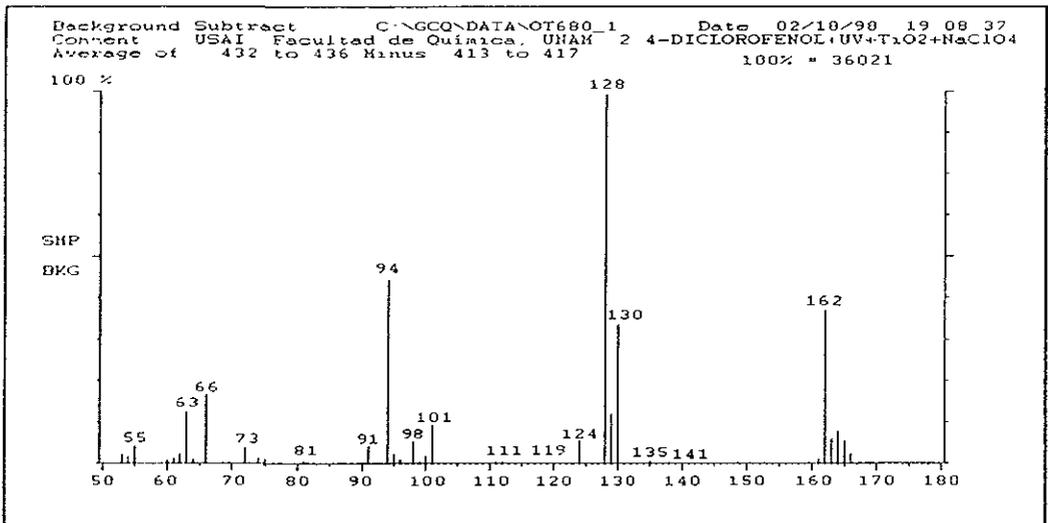


Figura C.5 Espectro de masas de la degradación del 2,4-diclorofenol con radiación UV, TiO₂ y NaClO₄.

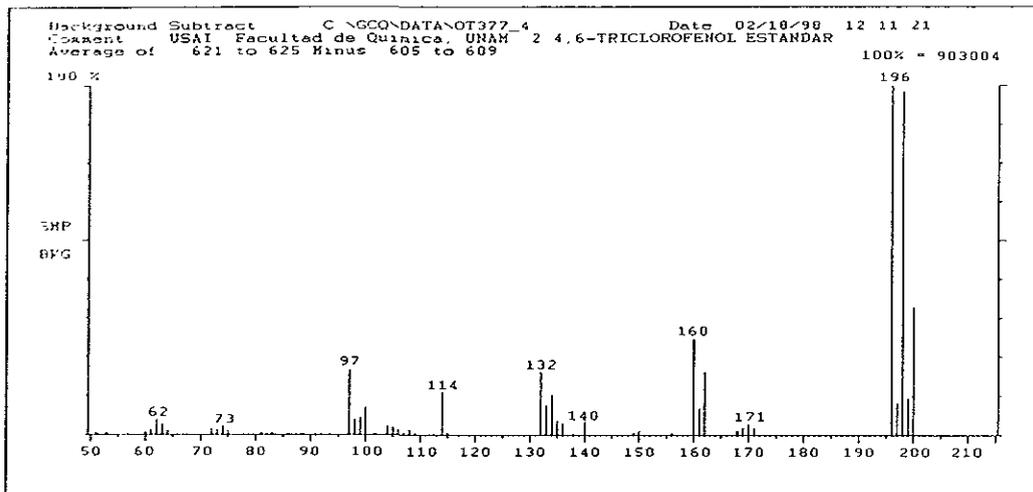


Figura C.6 Espectro de masas del estándar del 2,4,6-triclorofenol.

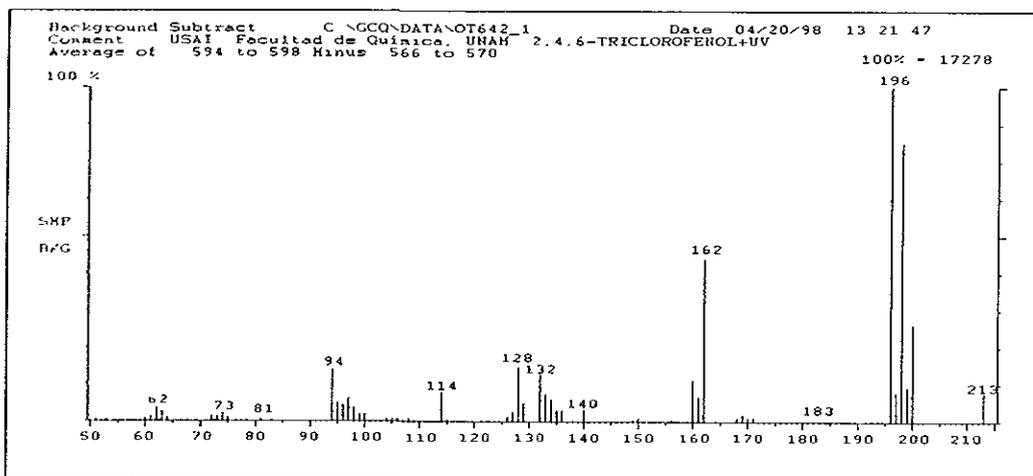


Figura C.7 Espectro de masas de la degradación del 2,4,6-triclorofenol con radiación UV.

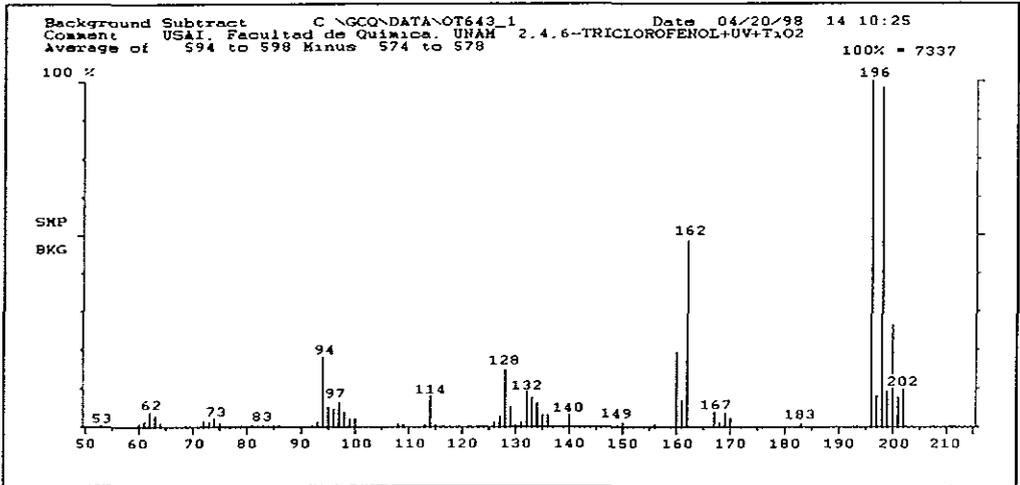


Figura C.8 Espectro de masas de la degradación del 2,4,6-triclorofenol con radiación UV y TiO₂.

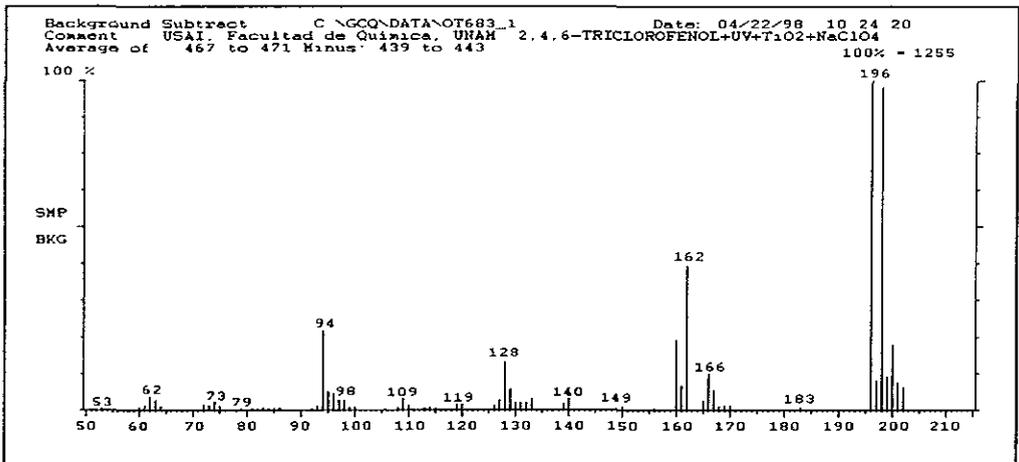


Figura C.9 Espectro de masas de la degradación del 2,4,6-triclorofenol con radiación UV, TiO₂ y NaClO₄.

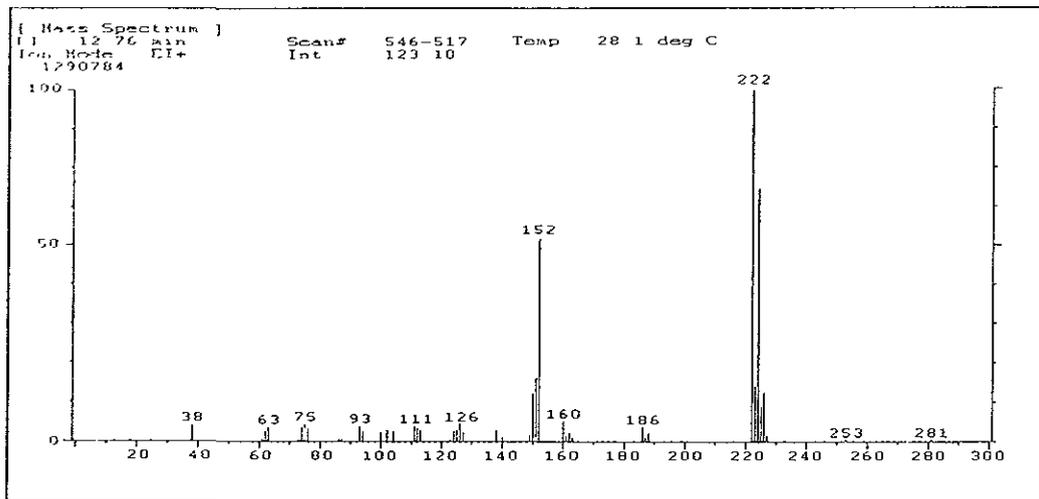


Figura C.10 Espectro de masas del estándar del 4,4'-diclorobifenil.

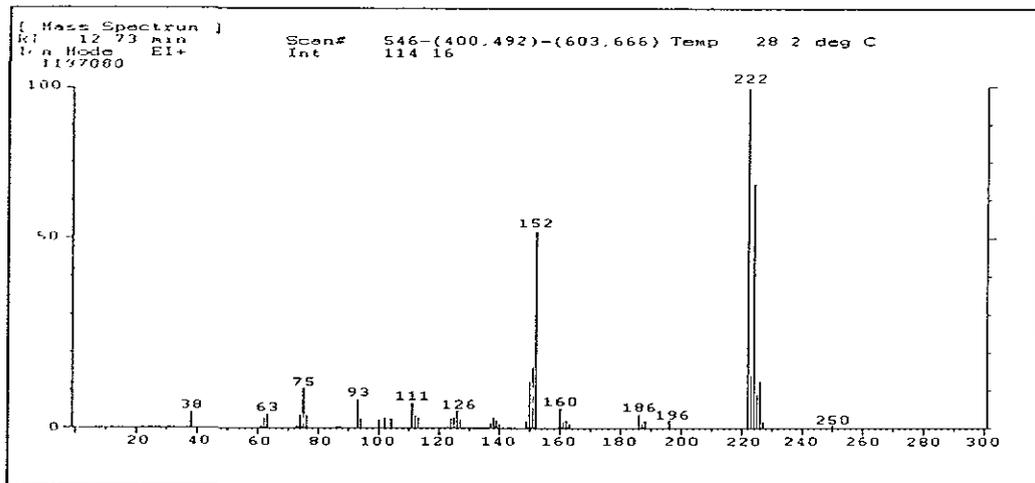


Figura C.11 Espectro de masas de la degradación del 4,4'-diclorobifenil con radiación UV.

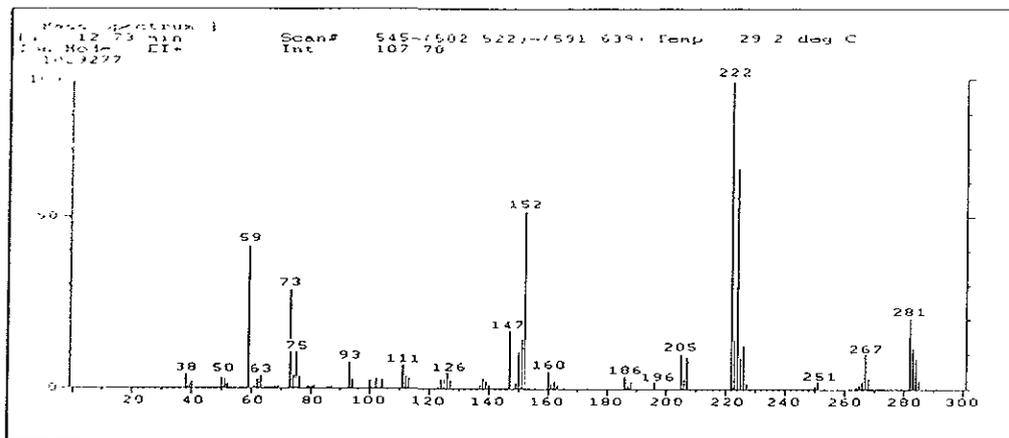


Figura C.12 Espectro de masas de la degradación del 4,4'-diclorobifenil con radiación UV y TiO_2 .

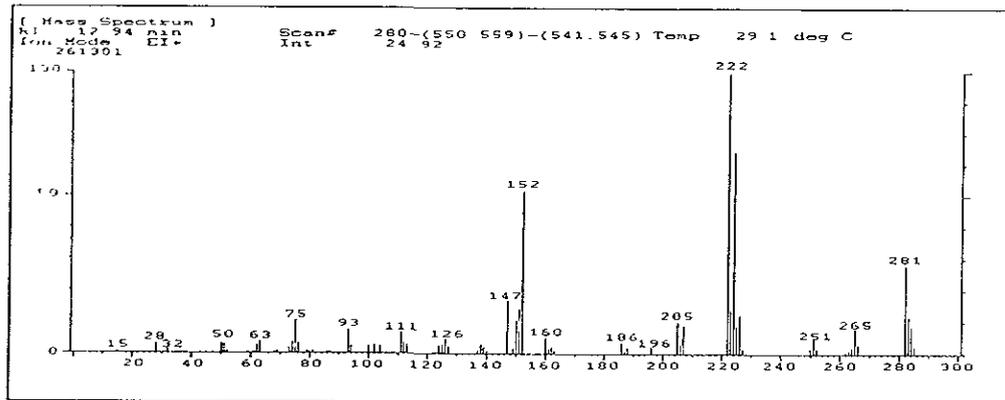


Figura C.13 Espectro de masas de la degradación del 4,4'-diclorobifenil con radiación UV, TiO_2 y $NaClO_4$.

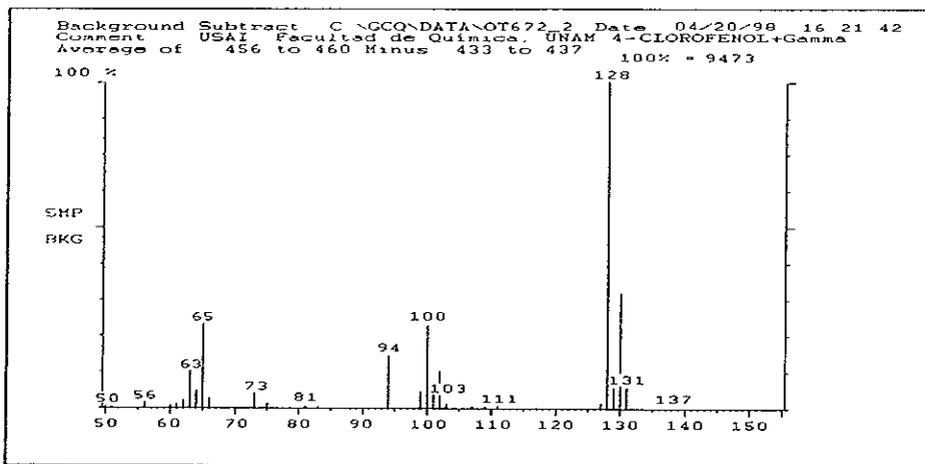


Figura C.14 Espectro de masas de la degradación del 4-clorofenol con radiación gamma.

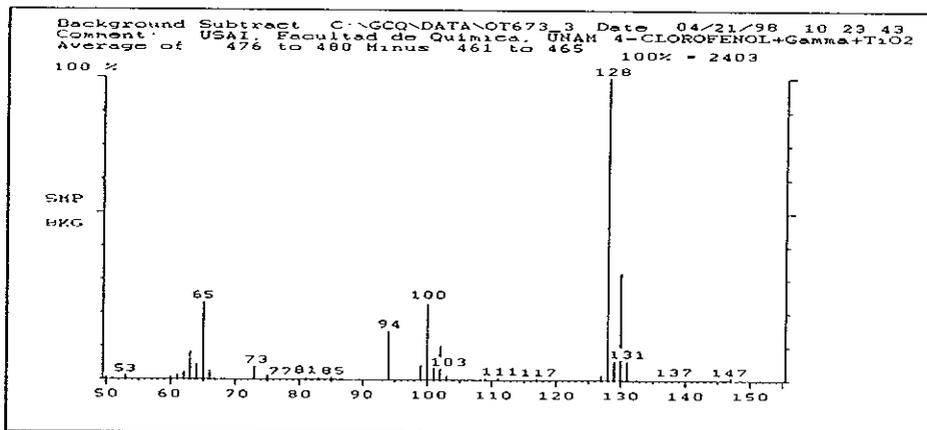


Figura C.15 Espectro de masas de la degradación del 4-clorofenol con radiación gamma y TiO₂.

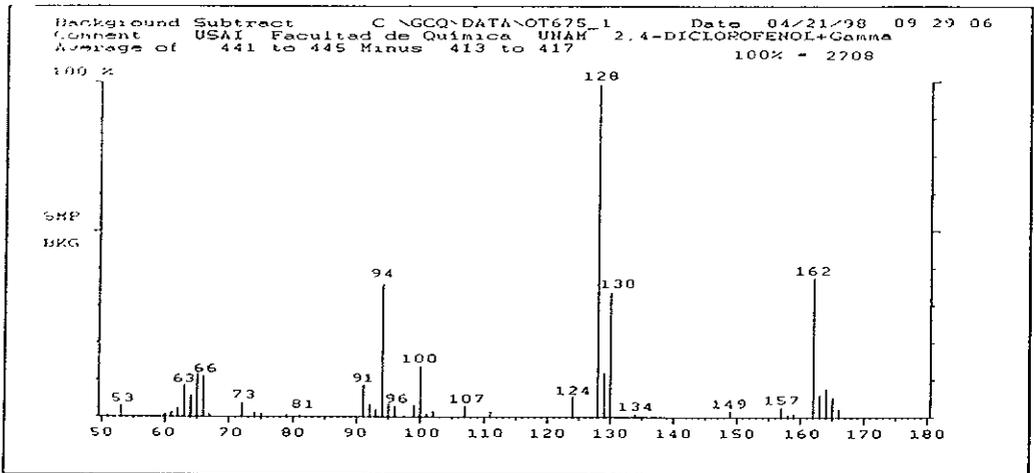


Figura C.16 Espectro de masas de la degradación del 2,4-diclorofenol con radiación gamma.

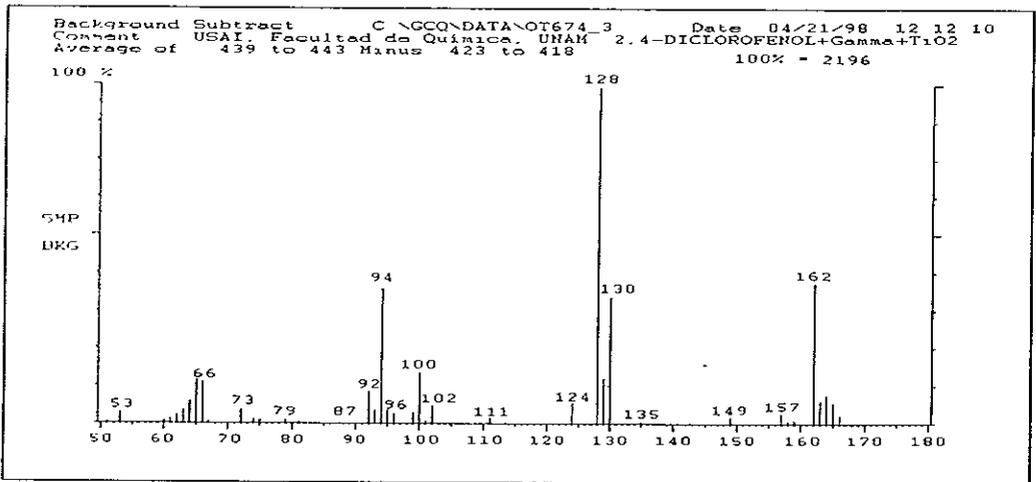


Figura C.17 Espectro de masas de la degradación del 2,4-diclorofenol con radiación gamma y TiO₂.

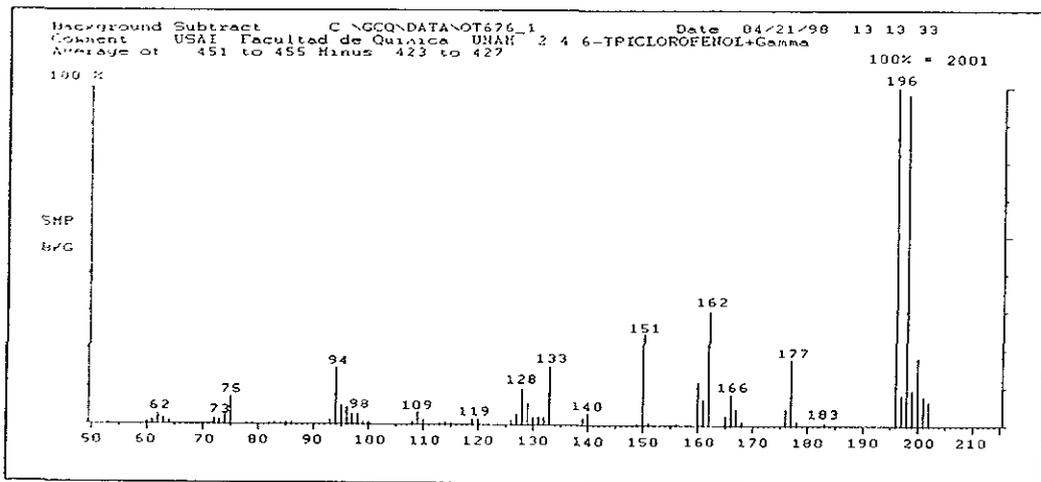


Figura C.18 Espectro de masas de la degradación del 2,4,6-triclorofenol con radiación gamma.

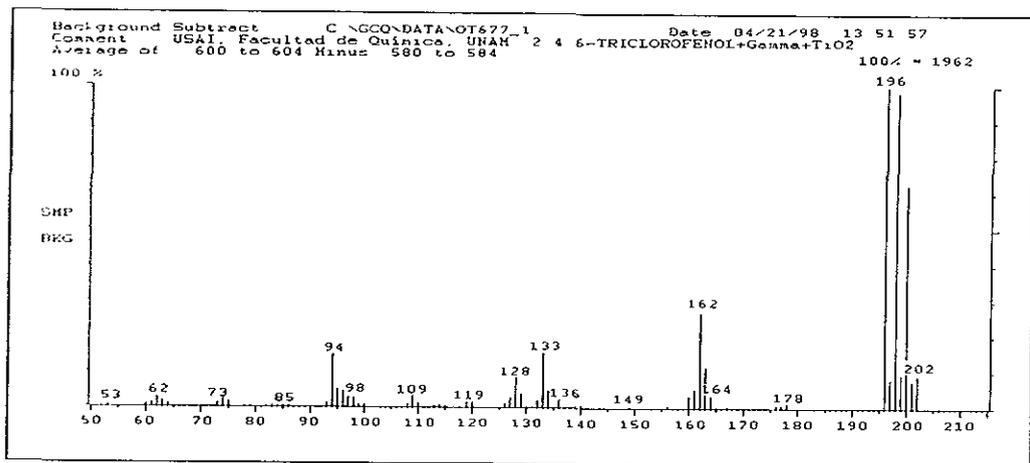


Figura C.19 Espectro de masas de la degradación del 2,4,6-triclorofenol con radiación gamma y TiO₂.

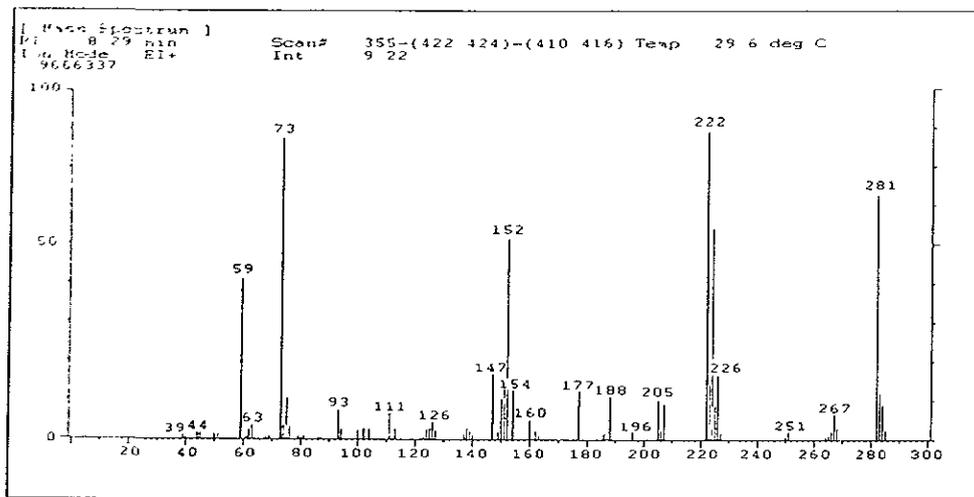


Figura C.20 Espectro de masas de la degradación del 4,4'-diclorobifenil con radiación gamma.

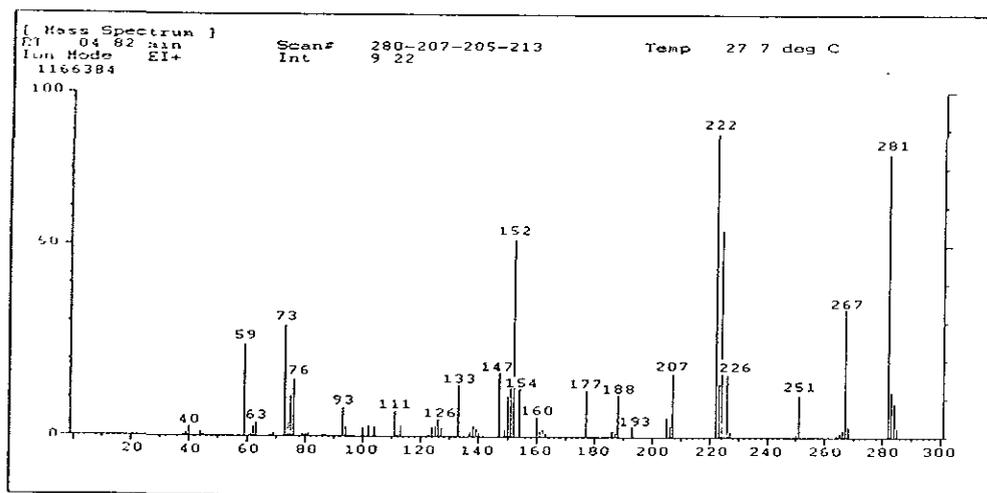


Figura C.21 Espectro de masas de la degradación del 4,4'-diclorobifenil con radiación gamma y TiO₂.

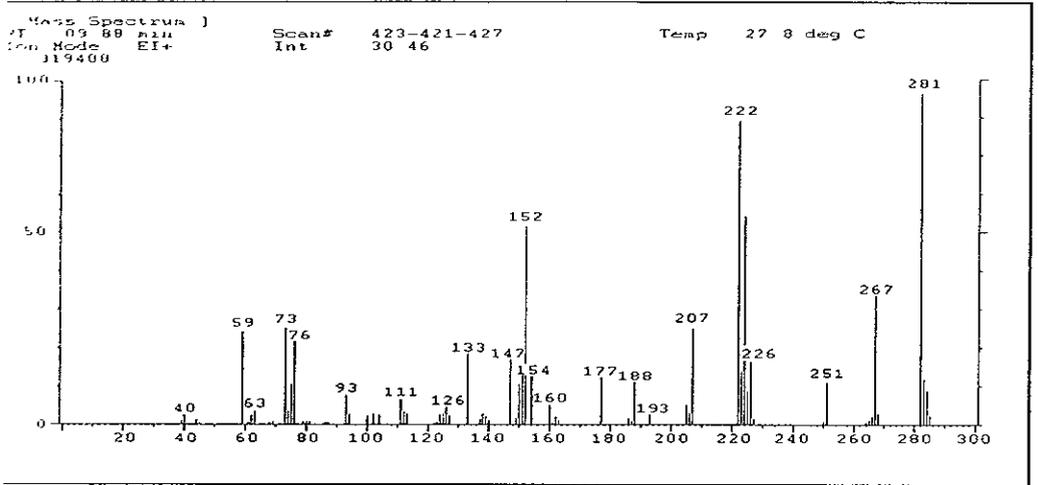


Figura C.22 Espectro de masas de la degradación del 4,4'-diclorobifenil con radiación gamma, TiO_2 y $NaClO_4$.

Fe de erratas

Página	Dice	Debe decir
7	figura 1.2.	figura 1.2
11	(Rich, 1987).Se	(Rich, 1987). Se
14	(Fessenden y Fessenden)	(Fessenden y Fessenden, 1983)
15	$6.63 \times 10^{-34} \text{ J seg}^{-1}$	$6.63 \times 10^{-34} \text{ J seg}$
32	10 ml	10 mL
34	20 ml	20 mL
38	10 ml	10 mL
42	confiró	confirmó
62	5.4), Los	5.4). Los