

111  
201



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIOS DE DESHALOGENACION Y  
DESTRUCCION DE MONOCLOROFENOL Y  
POLICLOROBIFENIL

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**B I O L O G A**

**P R E S E N T A**

**BEATRIZ DEL ROSARIO MORALES MARTINEZ**



DIRECTOR DE TESIS: DR. THANGARASU PANDIYAN



**TESIS CON  
FALTA DE PAGINAS**

1998



FACULTAD DE CIENCIAS  
SECCION ESCOLAR

26 1982



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule  
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la  
Facultad de Ciencias  
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:

"Estudios de deshalogenación y destrucción de monoclorofenol y policlorobifenil"

realizado por Morales Martínez Beatriz del Rosario

con número de cuenta 7927099-1, pasante de la carrera de Biología

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis Dr. Thangarasu Pandiyan  
Propietario

Propietario M. en C. Eduardo Martínez Romero

Propietario Biól. Pedro Eloy Mendoza Martínez

Suplente Biól. Ana Herrera Legarreta

Suplente M. en C. Hilda Elizabeth Calderón Villagómez

SECRETARÍA DE CIENCIAS  
S. A. C. I.



Consejo Departamental de Biología

*Edna M. Suarez D.*

DRA. EDNA MARIA SUAREZ DIAZ

DEPARTAMENTO  
DE BIOLOGIA

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Dr. Thangarasu Pandiyan, por su asesoría y dedicación a este trabajo.

A los Dres. Durán de Bazúa, Luna Pabello, Roberto Martínez y muy especialmente al Ing. Miguel Muñoz Peredo por el apoyo, orientación y tiempo brindado para esta tesis.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA IN-203395) y Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT-400313-5-2406PB) por el apoyo económico para la realización de esta investigación y ayuda para el desarrollo de la misma.

A los Biólogos Pedro Mendoza y Ana Herrera, así como a los M. en C. Eduardo Martínez e Hilda Calderón por el tiempo dedicado a la revisión, corrección y comentarios de esta tesis.

## **DEDICATORIA**

A mis Padres, por su apoyo, comprensión y cariño. Siempre fueron una fuente de inspiración, esfuerzo y coraje para salir adelante.

A toda mi familia, con mucho cariño, por toda su ayuda en los buenos y malos momentos que compartieron conmigo durante el desarrollo y término de este trabajo. Esta tesis tiene mucho de ustedes.

A todo el personal Técnico, Académico y Laboral, y a mis amigos de los laboratorios B-201 y PIQAYQA por su comprensión, ayuda y alegría que significaron para mí una fuente de estímulo. Difícilmente las palabras pueden expresar lo que cada uno de ustedes enriqueció mi trabajo y mi vida.

A todos mis amigos y conocidos que han hecho posible esta tesis.

*A mi tío Darío, a Carlos y todos aquellos que siguen iluminando mis días con su recuerdo.*

## **GRACIAS**

<b>INDICE</b>	<b>Pág.</b>
Abstract	
Resumen	
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1. Contaminación	2
1.1.1. Sustancias tóxicas como residuos peligrosos	2
1.1.2. Generación de PCP's y BPC's	4
1.1.3. Impacto al ambiente de PCP's y BPC's	6
1.2. Técnicas de tratamiento	8
1.2.1. Tratamiento de PCPs y BPCs	9
1.2.2. Importancia de la destrucción de PCPs y BPCs	13
1.3. Antecedentes	14
1.3.1. Deshalogenación	14
1.3.2. Propiedades de la luz	14
1.3.3. Luz ultravioleta	15
1.3.4. Fotoquímica ambiental	15
1.4. Hipótesis	17
1.5. Objetivos	17
1.5.1. Objetivo general	17
1.5.2. Objetivos particulares	17
<b>2. MATERIAL Y MÉTODOS</b>	<b>18</b>
2.1. Materiales	18
2.1.1. Reactivos e infraestructura analítica	18
2.1.2. Cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR)	18
2.1.3. Espectrometría de masas (EM)	19
2.2. Desarrollo experimental	20
2.2.1. Deshalogenación de 4,4'-dibromobifenil con sodio metálico	20
2.2.2. Deshalogenación de 4-clorofenol con sodio metálico	20
2.2.3. Tratamiento fotoquímico de 4,4'-dibromobifenil	21
2.2.4. Tratamiento fotoquímico de 4-clorofenol	21

<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	23
3.1. Tratamiento de compuestos aromáticos halogenados con sodio metálico	23
3.2. Tratamiento fotoquímico de compuestos aromáticos halogenados con radiación UV en presencia de oxidantes	26
3.3. Análisis con la técnica de espectrometría de masas.	29
<b>4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	33
<b>5. BIBLIOGRAFÍA</b>	34

## ACRÓNIMOS

<b>BPC's o PCB's</b>	Bifenilos policlorados
<b>PCP's</b>	Policlorofenoles
<b>4-CP</b>	4-clorofenol
<b>4,4'-DBrBP</b>	4,4'-dibromobifenil
<b>CLAR</b>	Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC, siglas en inglés)
<b>EPA</b>	US Environmental Protection Agency (Agencia de Protección Ambiental de E.U.)
<b>h</b>	Constante de Planck ( $6.62 \times 10^{-34}$ Js)
<b><math>\lambda</math></b>	Longitud de Onda
<b><math>\nu</math></b>	Frecuencia en los ciclos de la Luz
<b>INE</b>	Instituto Nacional de Ecología
<b>POP's</b>	Contaminantes Orgánicos Persistentes (Persistent Organic Pollutants, siglas en inglés)
<b>PRA</b>	Plan Regional de Acción (E.U., Canadá y México)
<b>POA</b>	Proceso de Oxidación Avanzada
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Dióxido de Titanio
<b>UV</b>	Ultravioleta

## ABSTRACT

The environmental pollution is a serious problem in recent days due to increase of industrialization and the larger quantities of industrial pollutants have been produced and released into the environment in recent days. The halogenated aromatic compounds like PCP's and PCB's are not already degraded by microorganisms. Though there are several techniques or methodologies are available to treat the pollutants in wastewaters, soil and air systems, it is very difficult to clean these compounds. The present investigation is deals with dehalogenation and destruction of halogenated phenols and biphenyls by metallic sodium and photochemical method respectively. Moreover photochemical reactions is getting more important in organic, inorganic and environmental chemistry, due to reaction of free radicals. The treated halogenated aromatic compounds were analysed by techniques of HPLC and Mass spectrometry. The faster dehalogenation was observed in biphenyl compounds than monohalogenated phenols by metallic sodium treatment. The mono-halogenated phenols and halogenated biphenyls also were treated with UV light in presence of  $\text{TiO}_2$  in diferent time intervals. The increment of photochemical degradation was observed in this case.

## RESUMEN

La contaminación ambiental es un serio problema de la actualidad debido al incremento en la industrialización y a las grandes cantidades de residuos que éstas producen cada día y que son descargadas hacia el medio ambiente. Compuestos organohalogenados como los PCPs y BPCs no pueden ser degradados totalmente por los microorganismos. Aunque existen algunas técnicas o métodos para tratar los contaminantes en aguas residuales, suelo y sistemas de aire, es muy difícil la estabilización de ciertos compuestos y además, son muy limitadas en cuanto al tratamiento de compuestos aromáticos halogenados se refiere. La presente investigación se basa en la deshalogenación y destrucción de fenoles y bifenilos halogenados con sodio metálico y método fotoquímico, respectivamente. Hoy en día las reacciones fotoquímicas adquieren mayor importancia en la química orgánica, química inorgánica, química ambiental, etcétera debido a que se llevan a cabo vía radicales libres. El tratamiento de compuestos aromáticos halogenados fue analizado mediante técnicas de CLAR y espectrometría de masas. Se observó que la deshalogenación por tratamiento con sodio metálico es más rápida en compuestos bifenilo que en fenoles monohalogenados. Los fenoles monohalogenados y bifenilos halogenados también fueron expuestos a luz UV en presencia de  $TiO_2$  a diferentes intervalos de tiempo. La deshalogenación resulta incrementada con este proceso.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

Una de las prioridades actuales, es la de proteger nuestro planeta de la degradación que han ejercido las actividades humanas. El daño al medio ambiente ha provocado, entre otras cosas, la disminución en la calidad de vida de los organismos, entre ellos la de los seres humanos. El uso exhaustivo de hidrocarburos como fuente de energéticos y materias primas, trajo como consecuencia la contaminación de suelos, aguas y atmósfera, afectando a la biota en general, y sumado al crecimiento poblacional humano, se ha observado un drástico agotamiento de los recursos naturales, así como el detrimento de su calidad, incluso en forma irreversible.

Si bien se dice que las Ciencias Químicas son una de las causantes directas de este deterioro, en sentido estricto, no es posible un ambiente libre de la Química, ya que toda la materia existente consiste en sustancias químicas y por tanto, los problemas ambientales requieren de la comprensión de los procesos químicos que ocurren en agua, aire, suelo y seres vivos, para hacerlos más compatibles a los que se encuentran en el medio ambiente. Esto trajo como consecuencia la definición de una Ciencia de la que ya se abordaban sus límites e incluso se habían realizado investigaciones previas: la Química Ambiental, y que según Manaham (1991), no se desarrolló estrictamente por químicos. Por ejemplo: al ser sintetizados los plaguicidas, los biólogos observaron las consecuencias de efectos indeseables en su uso; al ser formulados los detergentes, ingenieros civiles y sanitarios tuvieron problemas con los tanques de aireación prácticamente vacíos por altos contenidos de espumas, de manera que debieron resolver la funcionalidad de sus dispositivos. Todo lo anterior, eran consecuencias de la interacción de los contaminantes con los elementos del medio, y quedaron circunscritos dentro de la visión de la Química Ambiental, que estudia los orígenes, reacciones, transportes, efectos y destinos de las especies químicas de toda índole en el agua, suelo, aire y biota.

De lo anterior se desprende el hecho de que la Química Ambiental requiere de la actuación simultánea de múltiples Ciencias y sus ramas para definir los nuevos conceptos tecnocientíficos en cuanto a resolver los problemas de la contaminación previamente generada, así como de las actividades humanas más compatibles con el ambiente que les rodea sin menoscabo del desarrollo económico, permitiendo así la sustentabilidad de los factores anteriormente mencionados, ya que dentro de los nuevos criterios, la mejor manera de detener la contaminación es evitarla en el mayor grado posible, porque ninguna actividad humana puede eliminarla al ciento por ciento.

## **1.1. Contaminación**

No existe un concepto científico válido que defina este término. Por ejemplo, es imposible utilizar el contenido de materia orgánica oxidable como criterio absoluto (Margalef, 1986). Sin embargo, las medidas legislativas sirven como marco de referencia para la creación de una serie de reglamentaciones sobre la contaminación del aire, agua, suelo y biota, que nacieron de la imperiosa necesidad de frenar el deterioro ambiental (Pash García, 1982). Contaminación es un concepto más bien legal y se refiere a lo que hace un medio determinado, generalmente fluido, a que se considere ya inapropiado para su uso. Para efectos legales, y de acuerdo con la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, la contaminación se define como la presencia o combinación en el ambiente de uno o más agentes contaminantes que causen desequilibrio ecológico. Estos contaminantes son materia o energía en cualquiera de sus estados físicos y formas, que al incorporarse o actuar en la atmósfera, agua, suelo y biota o cualquier elemento natural, alteran o modifican su composición y condición naturales (Ortiz Monasterio, 1992).

### **1.1.1. Sustancias tóxicas como residuos peligrosos**

La acción que ejercen los contaminantes químicos, resulta de sustancias nuevas o poco frecuentes en estado natural, a las que particularmente la biota no ha tenido ocasión de adaptarse todavía, y penetran en las células, bloqueando determinados mecanismos fisiológicos fundamentales. Así se comportan muchas moléculas que tienen parcialmente la configuración de componentes de los propios organismos. Su mecanismo de acción explica que basten concentraciones muy pequeñas introducidas en el medio ambiente para finalmente producir efectos tóxicos desastrosos, por lo que se les caracteriza como contaminantes tóxicos (Margalef, 1986).

Un contaminante tóxico se define como una sustancia que después de la descarga y exposición, ingestión, inhalación o asimilación dentro de un organismo, causa muerte, enfermedad, anormalidades conductuales, cáncer, mutaciones genéticas, disfunciones fisiológicas (incluyendo las referentes a la reproducción) o deformación física en dichos organismos o en sus descendientes (Meyer, 1990). Estas sustancias tóxicas se generan en los procesos industriales, y cuando carecen de carácter utilitario, son desechadas, pasando entonces a la categoría de residuos peligrosos, los cuales son sustancias que han sido descargadas, abandonadas, dejadas en desuso, arrojadas o designadas como material de desecho, o algo que al interactuar con otras sustancias se hace peligroso. En el sentido más simple, es un material que ha sido dejado donde no se debería (Manahan, 1991).

Los volúmenes importantes de este tipo de sustancias son producidos por los sectores industrial y de servicios, los cuales varían en características y cantidad dependiendo del tipo de proceso efectuado. Un intento para abordar el problema de la generación de residuos peligrosos, debe partir de una clasificación, tanto de las fuentes generadoras como de los tipos de residuos que se producen, delimitando a los residuos peligrosos, para lo cual se propone el siguiente cuadro:

Tabla 1.1: Sectores de la industria como fuentes de residuos peligrosos (Rivero Serrano *et al.*, 1996).

<b>SECTOR</b>	<b>FUENTE</b>	<b>RESIDUO GENERADO</b>
Servicios y agricultura	Mantenimiento de vehículos, gasolineras y aeropuertos	Aceites usados, aceites, fluidos hidráulicos, combustibles
	Lavado en seco	Solventes halogenados
	Transformadores eléctricos	Bifenilos policlorados
	Hospitales	Residuos biológicos infecciosos
	Jardinería y agricultura	Plaguicidas, fertilizantes
Gran Industria	Procesamiento de bauxita	Lodos rojos
	Refinación de petróleo	Catalizadores, aceites
	Química y Farmacéutica	Alquitranes
	Producción de cloro	Mercurio
Pequeña Industria	Tratamiento de metales	Ácidos y metales pesados
	Fotoacabado	Solventes, ácidos
	Procesamiento de textiles	Cadmio y solventes
	Imprenta	Solventes, tintas
	Curtido de pieles	Solventes, cromo

Debido a la importancia y responsabilidad que se asume por el uso de estas sustancias tóxicas, existen lineamientos dentro del contexto legal, y según el criterio de la Ley General de Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA), el Reglamento en Materia de Residuos Peligrosos y las Normas Oficiales Mexicanas

(NOM-CRP-001-ECOL/93 y NOM-CRP-002-ECOL/93), se engloba a los residuos peligrosos como: "todos aquellos residuos en cualquier estado físico, que por sus características corrosivas, reactivas, explosivas, tóxicas, inflamables, venenosas y biológico infecciosas representen un peligro para el equilibrio ecológico o el ambiente."

De acuerdo a las definiciones anteriormente mencionadas, PCP's y BPC's se encuadran como sustancias tóxicas peligrosas, ya que estructuralmente constan de una parte orgánica que les permite el acceso hacia las estructuras vivas, así como una cierta estabilidad química, lo cual les confiere persistencia tanto en tejidos como en el ambiente, mientras que el halógeno proporciona la toxicidad al compuesto resultante. Por las características de persistencia y toxicidad, también se les reconoce como contaminantes orgánicos persistentes (Persistent Organic Pollutants, POP) (Wania y Mackay, 1996).

### **1.1.2. Generación de PCP's y BPC's**

Entre los POP's, los PCP's tienen todavía una gran aceptación en el mercado por su amplio espectro biocida y como intermediarios en reacciones químicas para la síntesis de plaguicidas, herbicidas, fungicidas, fármacos, alguicidas, preservadores de maderas, pieles y tintes (Kirk y Othmer, 1993), así como en el proceso de elaboración del papel en el blanqueado de pulpa y en la industria textil (Froese y Hutzinger, 1996). Actualmente, el mercado de los clorofenoles se encuentra en declive, ya que se han estado buscando compuestos alternativos y se ha optimado en los procesos, como es el caso de blanqueado de pulpa y la preservación de recursos forestales, los cuales han logrado reducir las descargas excesivamente tóxicas de dioxinas hasta en un 90% desde 1988.

Industrialmente, la producción de clorofenoles es a partir de fenoles clorados sin solvente. El cloro reacciona rápidamente con el fenol y con los clorofenoles iniciales o ligeros (mono o diclorofenoles) lo cual hace difícil determinar las velocidades relativas de la reacción por la supercloración (Kirk y Othmer, 1993). Si bien de entre todos ellos el más usado en el mercado es el pentaclorofenol por sus características de amplio espectro biocida, en la industria se generan monoclorofenoles como intermediarios químicos o durante la cloración de efluentes que contienen compuestos fenólicos, de donde pasan a los cursos de agua. También se producen por la degradación de fenoxiherbicidas en ríos, usualmente a niveles de algunas ppb, e incluso por el tratamiento de cloración en agua para beber, puede resultar la presencia de monoclorofenoles, lo cual le confiere un sabor desagradable, ya que tienen un fuerte efecto organoléptico ácido y su umbral de percepción es de 0.1 ppb ( $\mu\text{g/L}$ ) (D'Oliveira *et al.*, 1990). Otra forma ambiental de producirse es por

biotransformaciones de otros químicos comerciales como el hexaclorobenceno y el lindano (Pignatello *et al.*, 1983).

En cuanto a los BPC's se refiere, son compuestos orgánicos formados por la unión de carbón, hidrógeno y cloro ( $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ ) cuya molécula consiste de dos radicales de fenilos ligados, y por lo menos con dos átomos de hidrógeno reemplazados por átomos de cloro. Al reemplazar los átomos de cloro en los anillos, se pueden obtener hasta 209 isómeros, y adquieren las siguientes características: líquidos de media viscosidad casi resinosa por su alta concentración de cloro, son incoloros o amarillentos, con olor a cloro fétido, más densos que el agua (intervalo promedio de 1.3 a 1.5), buena propiedad aislante, altamente estables, no corrosivos, altos puntos de inflamación y ebullición, poco solubles en agua y con baja emisión de vapores (Muñoz Peredo, 1997). Fueron fabricados para su uso en transformadores, capacitores y equipos para transferencia de calor en sustitución de aceites minerales que ocasionalmente provocaban incendios y explosiones en los equipos eléctricos (Sutter, 1989). Por otra parte, sus características hicieron que su uso se extendiera más allá de sus propósitos iniciales, abarcando aplicaciones tales como fluidos hidráulicos, pigmentos para pinturas, tintas de impresión, balastras, ceras para pisos, plastificadores de resinas y hules, aditivos para motor, solventes, etcétera (Muñoz Peredo, 1997). Algunas de las principales marcas que se fabricaron en el mundo fueron Aroclor, Chlophen, Fenclor, Kanechlor, Pyralene y Sovtol, quedando prohibida su fabricación en países como E.U., Japón y Suecia desde octubre de 1977 (Kirk y Othmer, 1979) y en Alemania hasta 1983 (Sutter, 1989).

Desde su comercialización en 1929 hasta su prohibición a nivel mundial, se calcula que las emisiones de BPC's fueron de 30,000 toneladas hacia la atmósfera, 60,000 se encuentran en el agua y 300,000 en el suelo (Koch, 1995). Como puede apreciarse en la tabla 1.1, los procesos de generación eléctrica fueron los principales demandantes de este producto, o al menos son quienes actualmente cuentan con notificaciones de su existencia. En México, el INE está en proceso de elaborar un Inventario Nacional de BPC's, pero hasta la fecha existen sólo datos parciales de los niveles de BPC's en algunas entidades públicas y privadas. Sin embargo, hay incertidumbre con respecto al nivel general de los BPC's. De acuerdo con un informe oficial del INE, nuestro país cuenta con 7,980 toneladas métricas de BPC's líquidos almacenados, pero no existe información con respecto a la cantidad de material contaminado con estos compuestos. La Comisión Federal de Electricidad (CFE), tiene aproximadamente 2,040 toneladas métricas de BPC's en equipo eléctrico; Luz y Fuerza del Centro tiene aproximadamente 2,722 toneladas; PEMEX, 642 y el Metro alrededor de 198 toneladas en uso y operación en todo el país. Todas estas cifras son aproximadas, ya que hay incertidumbre con respecto a la cantidad de BPC's almacenada y de qué manera. La CFE, por ejemplo, posee muchos centros de

almacenamiento de BPC's, y en todas las instalaciones y subestaciones locales almacena aceites dieléctricos que pueden contener BPC's (PRA, 1996).

Si bien las industrias son las productoras o propietarias, existe una gran variedad de puntos de partida de PCP's y BPC's hacia el medio ambiente. Estaciones de servicio automotriz, hospitales y clínicas, laboratorios de investigación, de educación y comerciales, así como domésticos, pueden causar efectos importantes al ambiente. Sin embargo, la legislación carece al respecto de normas en cuanto a este tipo de actividades, las cuales adolecen de control en cuanto a emisiones, y debido a esto, pueden causar problemas en las plantas de tratamiento si se descargan concentraciones con demasiadas fluctuaciones (Rivero Serrano *et al.*, 1996). Otro factor a considerar es que si bien los BPC's son considerablemente más peligrosos que los PCP's, su producción se ha detenido y se han tomado las medidas pertinentes del caso, mientras que los PCP's siguen en el mercado, inclusive mientras que en la CEE están prohibidos su comercialización y uso, se fabrican y exportan para tales fines a naciones subdesarrolladas, con lo cual se incrementan los riesgos, ya que al ser expulsados estos compuestos al medio ambiente, entran en la dinámica de los ecosistemas, lo cual provoca una serie de alteraciones que han producido daños generalizados en todos los niveles tróficos, inclusive al ser humano (Wania y Mackay, 1996).

### **1.1.3. Impacto al ambiente de los PCP's y BPC's**

La Evaluación de Impacto Ambiental (EIA), valora las acciones que la presencia de compuestos de este tipo han provocado (Clark, 1984), ya que el no tomar en cuenta una evaluación en este sentido, provocó que compuestos organoclorados como PCP's y BPC's, se encuentren envueltos en la dinámica de interacciones de los ecosistemas, como lo demuestran las detecciones de estos compuestos, particularmente PCPs en áreas consideradas "puras" ( $\sim 0.25 \text{ ng/m}^3$ ): las sierras montañosas deshabitadas. Se les encuentra también en el agua de lluvia y en la nieve, así como en suelos, donde se adhieren fuertemente y es difícil que sea lavado por la lluvia. Sus características los hacen bioacumulativos y biocidas, sobre todo por su presencia en el agua (Kishino y Kobayashi, 1996). También se cree haber encontrado una correlación entre su uso como defoliativos durante la guerra de Vietnam y la incidencia de hijos nacidos con espina bífida en los soldados que los aplicaron o estuvieron en contacto con ellos (Johnson, 1996).

Todos los clorofenoles poseen actividad bactericida, siendo en especial los triclorofenoles y el 4-CP los mayormente tóxicos, tanto por su grado de cloración como por la posición de los átomos de cloro. El grado de toxicidad depende también de la pureza del material, ya que si éste se encuentra contaminado con dibenzodioxinas y dibenzofuranos, aumenta sustancialmente el grado de toxicidad



En México, se plantea el caso de exposición directa a este compuesto tóxico en el caso de la maquiladora *Mallory Capacitor Company*, que operó de 1971 a 1977 produciendo capacitores y cuyas obreras presentaban irritación en la piel, pérdida, en algunos casos permanente, de uñas, mareos intensos, vómito, frecuentes desmayos y abortos espontáneos, además de haberse observado el nacimiento de 70 niños con nariz ancha y sin tabique, ojos muy separados, boca grande e inserción de orejas por debajo de la altura normal, así como retraso mental profundo. Hubo otros casos de niños no tan fuertemente afectados, pero cuya capacidad intelectual está por debajo de lo normal, o bien, presentan malformaciones a nivel de riñón. Todos estos nacimientos ocurrieron mientras las madres trabajaron aquí, expuestas a un líquido viscoso y fétido que ellas sólo conocían como “electrólito”, lo cual concuerda con informes en el sentido de que uno de los químicos más utilizados en dicha maquiladora eran precisamente BPC's. Cabe señalar que las gestas de las mismas madres, anteriores o posteriores a este período, fueron absolutamente normales en todos los casos (De Mauleón *et al.*, 1992). En gallinas, se observa retardo en el crecimiento, alta mortandad y edema subcutáneo (Wolfgang y Yamamoto, 1991).

## 1.2. Técnicas de tratamiento

La forma de resolver en parte los problemas anteriormente planteados, es la de evitar la emisión directa de tales contaminantes en el medio ambiente con diferentes técnicas de tratamiento, las cuales ya son requisitadas por leyes ambientales tanto para usos previos (como el caso del agua) y terminales de los recursos. Hay tres clases principales de procesos de tratamiento:

*Procesos físicos:* Dependen esencialmente de las propiedades físicas de la impureza, como tamaño de la partícula, peso específico, viscosidad, etcétera. Por ejemplo: cribado, sedimentación, filtrado, transferencia de gases, absorción, desorción, incineración, contención volatilización, desnatación, extracción, lixiviación, excavación, contención, vitrificación (Tebbutt, 1994; General Electric Co., 1997; Martínez Arroyo, 1988).

*Procesos químicos:* Dependen de las propiedades químicas de una impureza o que utilizan las propiedades químicas de reactivos agregados. Algunos procesos son: coagulación, precipitación, intercambio iónico, oxidación, oxidación fotocatalítica, estabilización, fijación, decloración, adsorción, solidificación/estabilización (microencapsulado), extracción con solventes (Tebbutt, 1994); General Electric Co., 1997).

*Procesos biológicos:* Utilizan reacciones bioquímicas para quitar impurezas solubles o coloidales, normalmente sustancias orgánicas. Ejemplos: biorremediación de

suelos, células inmovilizadas, procesos de oxidación aerobios, anaerobios, biopilas, bioventeo (Tebbutt, 1994; Calabrese y Kostecky, 1989).

### 1.2.1. Tratamiento de PCP's y BPC's

El capítulo III del Reglamento para la Prevención y Control de la Contaminación por Residuos Peligrosos, el cual es el presente caso, dado por las características tóxicas de éstos, señala que sólo podrán destruirse de acuerdo con las normas técnicas correspondientes con los siguientes métodos:

1. Incineración: para altas concentraciones y grandes volúmenes.
2. Químicos catalíticos: para bajas concentraciones.

Considerando bajo estos términos la estructura regulatoria de Estados Unidos y que se contempla bajo la Ley Federal de Sustancias Tóxicas (TSCA), en particular para los BPC's, en donde se consideran tres categorías de acuerdo con los niveles de concentración: los BPC's menores de 50 ppm prácticamente no son regulados; el equipo con concentraciones de 50-499 ppm tiene algunos requerimientos, mientras que el material con BPC's en concentraciones iguales o superiores a 500 ppm tienen las regulaciones más estrictas (PRA, 1996).

*Incineración:* Esta técnica consiste en quemar los residuos a temperaturas suficientemente altas, como para asegurar su combustión completa, llevando a cabo la oxidación del hidrógeno y el carbono. El gas oxidante es el oxígeno y los productos finales de la combustión son bióxido de carbono y agua, mientras que los parámetros a considerar son el tiempo de residencia de los compuestos orgánicos, la relación entre las cantidades de oxígeno y residuos que se mezclan, y la temperatura (Doménech, 1994).

En el caso particular de los PCP's y BPC's, la incineración debe ser controlada, esto es, de un mínimo de dos segundos de tiempo de residencia a una temperatura de 900-1000°C en una zona muy turbulenta de alta temperatura y/o una mezcla de aire/combustible con un ligero exceso de oxígeno (3%). Es en estas condiciones donde los análisis de riesgo demostraron que en el peor escenario las posibilidades máximas de cáncer estaban por debajo del  $5.9 \times 10^{-6}$  y garantizan una destrucción del 99.99999%. Sin embargo, sólo en Dinamarca, Finlandia, Francia, Inglaterra y Holanda han sido autorizados tanto por sus propias autoridades nacionales como por el Convenio de Basilea de 1992, ya que sólo en estos países se pueden construir y operar los hornos rotatorios que garantizan el llevar a cabo el proceso antes descrito (Altamirano, 1996).

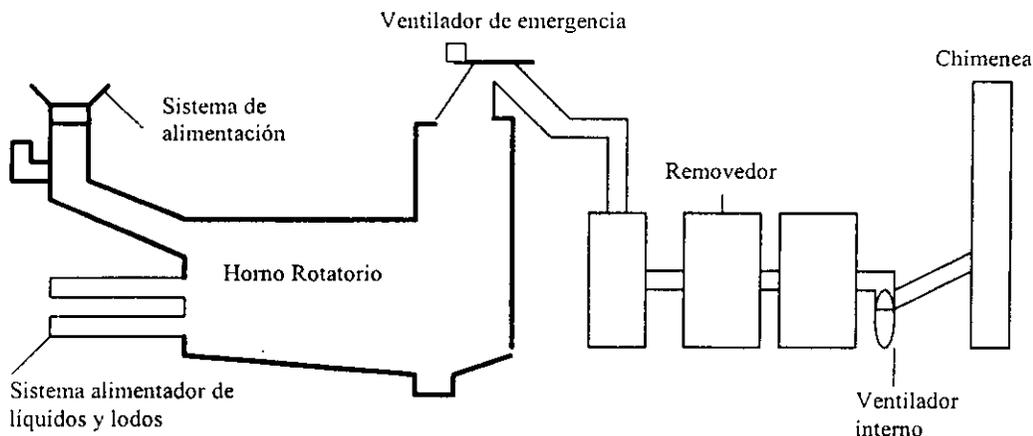


Figura 1.2: Horno Rotatorio para residuos orgánicos peligrosos (Freeman, 1990)

Sin embargo, antes del desarrollo de los hornos rotatorios (Fig. 1.2), factores como el tiempo de residencia, cantidad de oxígeno y temperatura, permitieron una cierta flexibilidad que trajo como consecuencia que aproximadamente el 50% de todas las dioxinas que se encuentran en el medio ambiente fueran producto de incineraciones de PCP's, BPC's y otros compuestos orgánicos cloroaromáticos, ya que se liberan átomos de cloro durante la combustión (Milligan y Altwicker, 1996) y escapan a la atmósfera junto con los restantes gases de la combustión a un ritmo de 22g anuales. De esta cantidad, se estima que una quinta parte corresponde a triclorodibenzodioxinas. Otros compuestos emitidos por las incineradoras son sales de metales pesados, observándose la presencia de cadmio, zinc, antimonio, plata, indio, estaño y mercurio en los efluentes de salida (Doménech, 1996). Por estas razones, además del costo y la oposición pública, la incineración queda restringida a los países anteriormente señalados, resultando sin embargo, no sólo en el costo del tratamiento, sino también de la transportación, y retrasos en permisos, ya que son exportados hacia Europa (Muñoz Peredo, 1997; General Electronic Co.,1997).

*Químicos catalíticos:* Dentro de estos procesos, al que más se recurre es la dechloración química. Destruye compuestos organoclorados removiendo el cloro al reaccionar con varios químicos, entre ellos el bicarbonato sódico, sodio metálico, glicol polietileno, y/o glicol metil polietileno, éstos últimos en estado alcalino y requieren de altas temperaturas; puede ser utilizado como tratamiento posterior a la desorción térmica (General Electric Co.,1997; Harding Lawson Associates,1995). Cuando el tratamiento es con sodio metálico (Pittman, 1988), el producto es factible de ser reciclado para su uso, ya que los bifenilos son la base para múltiples productos de importancia comercial (Kirk y Othmer, 1993). Un proceso para reciclado de organoclorados ha sido desarrollado por la Universidad de Los Ángeles, California, por el Centro de Investigación de Ingeniería para el Control de Sustancias Peligrosas: la hidrodechloración catalítica (HDC), la cual tiene una aplicación

potencial para el reciclado de residuos químicos agrícolas, remediación para PCP's y BPC's, así como reciclado de aceites; otra opción la ofrece la Goodyear Tire and Rubber Co., que desarrolló un proceso para la transformación de BPC's :

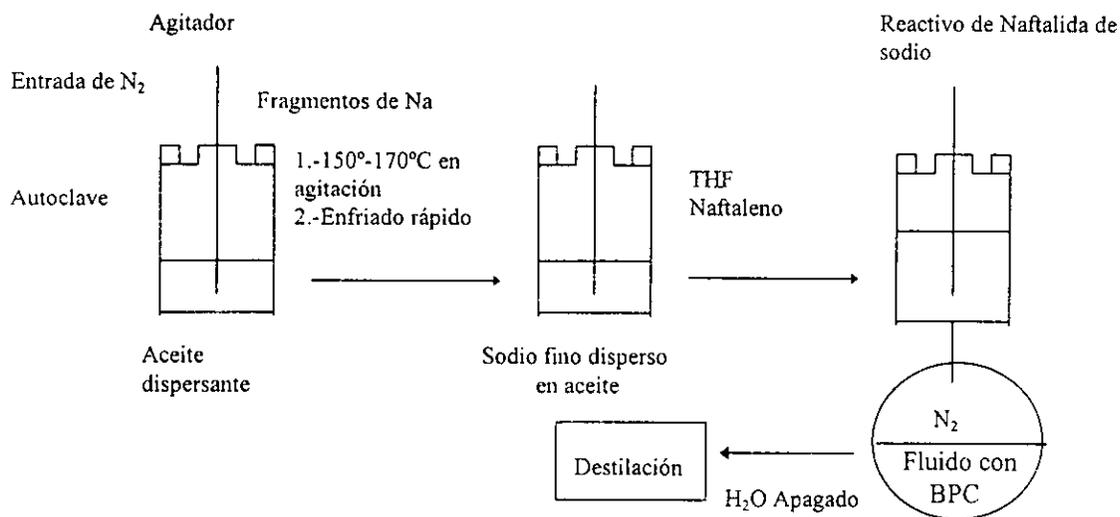


Figura 1.3: Proceso Goodyear de deshalogenación metálica (Freeman, 1990)

La preparación de la reacción (Fig. 1.3) empieza con la dispersión de sodio fundido en aceite caliente para producir un alto grado de reacción, finamente disperso en gotas de sodio líquido. La agitación es continua mientras la mezcla es rápidamente enfriada a temperatura ambiente, causando que las gotas de sodio se solidifiquen en finas y brillantes esferas. Una solución de naftaleno y tetrahidrofurano es luego añadida a la mezcla para formar naftalato sódico. Agitación adicional por 1 a 4 horas resulta en una solución homogénea. El naftalato sódico rompe los enlaces químicos carbono-cloro para producir cloruro de sodio e iones hidrógeno. La reacción toma menos de 5 minutos a temperatura ambiente, y una relación de 50 moles de nafta a 100 moles de cloro se requieren para remover el 98% de BPC de un fluido para transferencia de calor estándar que contenga 82 ppm de BPC's.

Ciertas restricciones han frenado la aplicación general de este proceso: son necesarias precauciones extremas con las reacciones que involucran sodio metálico. El hidrógeno es rápidamente generado cuando el sodio hace contacto con el agua. Durante el paso del enfriado con agua, ésta debe ser añadida en pequeñas cantidades en un largo tiempo para minimizar una posible liberación de hidrógeno. Nitrógeno, o un gas inerte similar, es usado como escudo para prevenir la formación de mezclas potencialmente explosivas de hidrógeno/oxígeno. Además, la EPA ha clasificado al naftaleno como un compuesto de uso restringido. Los costos de este proceso son reportados sobre 2.75 dólares/galón para reducir concentraciones de BPC's desde 500 ppm a cero (Freeman, H.M., V-2, 1990).

*Procesos biotecnológicos:* La digestión por bacterias anaerobias parece ser la más atractiva, ya que requiere menos energía que otros métodos y ofrece la oportunidad de recuperar subproductos, tales como los metabolitos intermediarios o gas metano, así como conseguir la degradación de organoclorados con más de 3 átomos de cloro. Las principales consideraciones de diseño para el digestor fueron: el gran tamaño del recipiente para minimizar los efectos de pared y tratar razonablemente grandes volúmenes de agua contaminada; la construcción debe ser modular para un fácil ensamblado y desarmado, así como puertos para medir la distribución de contaminantes, variaciones de pH, etcétera (Fig. 1.4). Cabe señalar que para PCP's se obtienen buenos resultados tanto en procesos anaerobios como aerobios, ya que la deshalogenación se lleva a cabo con la sustitución de los átomos de cloro de anillo bencénico por hidrógeno. Sin embargo, esta decloración resulta en la acumulación de monoclorofenoles como el 2-CP y el 4-CP, siendo particularmente éste último, el más resistente al ataque microbiano, ya que si bien no es tan tóxico para organismos multicelulares, lo es para las bacterias (Basu *et al.*, 1996).

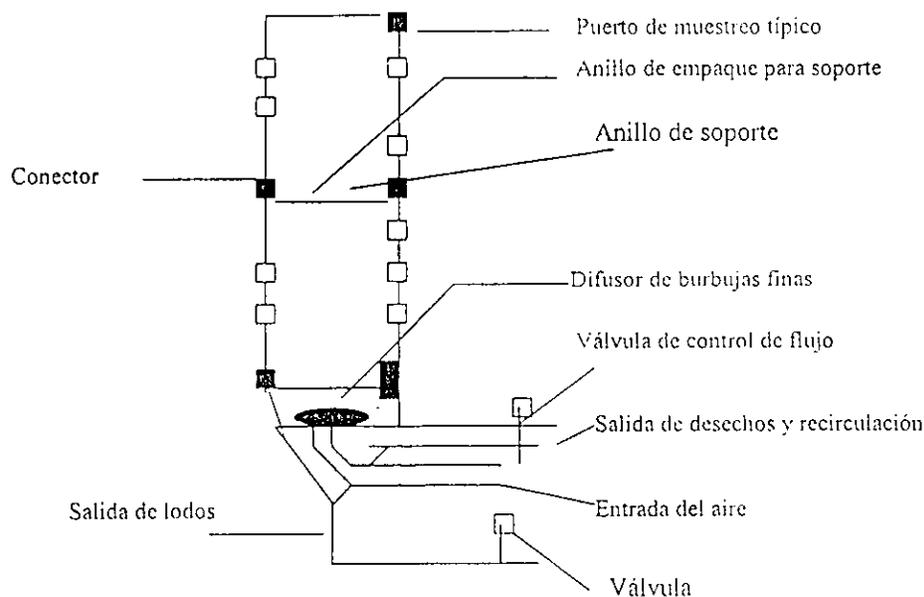


Figura 1.4: Biorreactor con puertos en serie (Omenn, 1988)

Sin embargo, el manejo de estos consorcios microbianos es lento y delicado, ya que no soportan con facilidad las fluctuaciones en la concentración de los contaminantes, con excepción del sistema de biopelícula inmovilizada, el cual a su vez, es vulnerable a las variaciones de temperatura, ya que su efectividad puede reducirse hasta en un 70% debido a disminuciones en este factor (Omenn, 1988). De lo anterior, se desprende su limitada capacidad para atacar el problema en un corto tiempo, además de que se encuentra aún en fase experimental, y cuando se somete a pruebas drásticas, no tiene capacidad para resolver el problema (Van, 1997). Debido a lo anteriormente expuesto, no se le considera dentro de las nuevas tecnologías de

tratamiento de organoclorados peligrosos en gran escala, aunque no deja de tener interés e importancia desde el punto de vista científico. Estas tecnologías se encuentran en revisión y han sido propuestas por diversos grupos nacionales e internacionales interesados en el desarrollo e implantación de las mismas para la destrucción de compuestos organoclorados peligrosos.

### **1.2.2. Importancia de la destrucción de PCP's y BPC's**

Los procesos señalados en la sección anterior, son opciones para reducir o eliminar el potencial tóxico de las sustancias en cuestión, así mismo, todas ellas deberán acatar lo que al respecto señala el Instituto Nacional de Ecología (INE) a través de sus ordenamientos jurídicos. Estos procedimientos u otros que se puedan desarrollar deben bajar la concentración de cloro en los compuestos hasta 50 ppm, para posteriormente incorporarlos a reciclaje.

Según las disposiciones legales, se deben adoptar las siguientes estrategias, en particular para los BPC:

- 1.- Los propietarios (o generadores) de los BPC deberán hacerse cargo de todos los costos involucrados en el manejo de dichas sustancias, debido al principio *el que contamina, paga*, incluyendo los gastos de almacenamiento, eliminación y limpieza.
- 2.- Los BPC se deben manejar de acuerdo al Reglamento para la Prevención y Control de la Contaminación Ambiental por Residuos Peligrosos (artículos 38-43, Semarnap) y transportarlos de acuerdo al Reglamento para el Transporte Terrestre de Materiales y Residuos Peligrosos, SCT.
- 3.- Los propietarios de BPC deben informar de sus inventarios a la Dirección General de Residuos, Materiales y Riesgo del INE.
- 4.- Todos los BPC deberán ser retirados de servicio y eliminados en un plazo menor de cinco años, de acuerdo con lo que al respecto defina el INE.
- 5.- El almacenamiento temporal de BPC en tanto son destruidos, deberá hacerse en instalaciones apropiadas, de acuerdo a lo que señale el INE (Altamirano, 1996).

### 1.3. Antecedentes

Los anillos bencénicos, bases moleculares de los compuestos que ocupan esta tesis, se conocen desde 1825, y sus propiedades físicas y químicas se conocen mejor que las de ningún otro compuesto orgánico (Morrison y Boyd, 1990). Valiéndose de estos conocimientos, y trabajando con los anillos como soportes para la creación de otros compuestos, PCP's y BPC's fueron sintetizados en el siglo pasado y extensamente utilizados en este siglo (Wolfgang y Yamamoto, 1991; Kirk y Othmer, 1993).

#### 1.3.1. Deshalogenación

Dentro de las tecnologías emergentes, se incluyen algunas técnicas de deshalogenación química para reducir el grado de toxicidad de los compuestos organoclorados, o con el propósito de reciclarlos. Para el caso específico de pentaclorofenol, hidrocarburos aromáticos, pesticidas y BPC's, Pittman (1988) establece una serie de condiciones en las que la decloración química se lleva a cabo utilizando sodio metálico.

Otra alternativa, es la deshalogenación que se consigue mediante la aplicación de energía luminosa sobre los compuestos a tratar. La combinación de luz UV y catalizadores induce a éstos últimos a un estado de excitación que produce especies de alto rendimiento de oxidación (radicales libres) en soluciones acuosas, los cuales pueden deshalogenar, degradar o fragmentar a los compuestos que se encuentren interactuando con ellos.

#### 1.3.2. Propiedades de la luz

La luz puede describirse tanto en términos de su longitud de onda como por sus propiedades cuánticas y a su vez, las distintas características de las emisiones luminosas se definen en base a la variación de estas propiedades. La longitud de onda es la distancia entre las crestas y la frecuencia el número de crestas (o ciclos) que pasan por un punto en un segundo. La parte cuántica de la luz considera al rayo luminoso como una corriente de fotones o cuantos (paquetes de energía). Un fotón no tiene masa, pero posee una energía específica  $E$  que se relaciona con la frecuencia de la luz  $\nu$ , mediante la ecuación de Planck :

$$E = h\nu$$

donde  $h$  es la constante de Planck ( $6.62 \times 10^{-34}$  Js). Por ejemplo, la energía necesaria para romper el enlace de la molécula de bromo  $\text{Br}_2$  y formar átomos de Bromo  $2\text{Br}$ , es de 193 kJ/mol. Por tanto, 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. El cambio que acompaña a la absorción de un fotón redistribuye los electrones alrededor del núcleo de la molécula. En términos de orbitales, promueve un electrón desde un orbital ocupado de menor energía hasta un orbital desocupado de energía mayor (Borrel, 1980). La fotoquímica se interesa por la región que comprende el visible (400 a 700 nm), el ultravioleta (200 a 400nm) y el ultravioleta al vacío (50 a 200 nm).

### 1.3.3. Luz ultravioleta

Este tipo de energía tiene su fuente natural en el sol, el cual emite un espectro que incluye radiaciones electromagnéticas en una escala de frecuencia que va desde 1,000 billones de ciclos por segundo, en la UV más corta, hasta 100 billones en la infrarroja más larga. En el sol, la luz UV ocupa aproximadamente el 9% de su energía, y está comprendida en la región de 300-400 nm, o sea, desde una frecuencia de 800 billones de ciclos por segundo hasta 1,000 billones. La localización de la luz UV en el espectro, así como la región de interés se representan cuantitativamente en la siguiente figura:

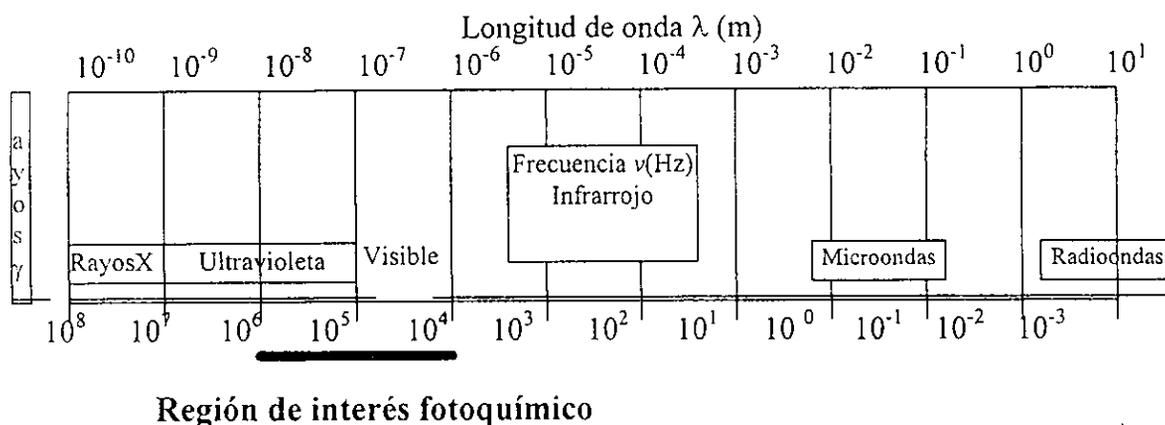


Figura 1.5: Diagrama de las regiones, longitudes de onda, frecuencias y números de onda del espectro electromagnético (Borrel, 1980).

### 1.3.4. Fotoquímica ambiental

Como se anotó anteriormente, las transformaciones fotoquímicas moleculares pueden dar lugar a la descomposición de compuestos orgánicos peligrosos. El catalizador puede acelerar la fotorreacción por interacción con el sustrato en su estado basal o excitado y/o con un fotoproducto primario, dependiendo del mecanismo de la fotorreacción (Borrel, 1980).

La acción del catalizador ocurre por sensibilización vía transferencia de energía o electrones, o por mecanismos más complicados, que dependen de 4 parámetros básicos a partir de los que se han desarrollado variantes que pueden ser tanto más específicas, sencillas o sofisticadas, dependiendo de los propósitos a analizar o de la infraestructura disponible (Cattabeni *et al.*, 1978):

- Solvente (ambiente adecuado)
- Donador de protones (radical hidroxilo, sodio, magnesio o calcio, por ejemplo)
- Superficie que pueda facilitar el proceso (silicio, aluminio, cristal pyrex)
- Luz

Actualmente, el proceso de oxidación avanzada (POA), ha emergido como un método potencial capaz de transformar los contaminantes en sustancias menos peligrosas. Estos métodos se denominan así porque promueven la reacción que lleva al contaminante a la oxidación completa produciendo  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  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 libres muy activos, como el hidroxilo (Esplugas *et al.*, 1994) los cuales pueden ser generados por la descomposición del agua al someterse a la irradiación UV. Sin embargo, dentro de las investigaciones llevadas a cabo en este campo, se han obtenido mejores resultados cuando la irradiación UV es combinada con oxidantes fuertes (catalizadores) como el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), que ha sido usado para estos propósitos. De entre todos estos métodos, la fotocatalisis usando  $\text{TiO}_2$  es atractiva por estas razones: (a)  $\text{TiO}_2$  es económico y no tóxico; (b) muestra una gran estabilidad sobre un amplio intervalo de pH; (c) está disponible en formas alotrópicas con alta fotoactividad; (d) puede ser activado con luz solar (Alberici y Jardim, 1994).

Hay una fuerte interacción en los enlaces Ti-O, en el cual existen además divisiones en las combinaciones de sus orbitales metálicos, resultando así en una estructura tridimensional y sumamente compleja, donde las bandas de oxígeno a baja energía son los "enlaces de baja energía de valencia" y las bandas del metal titanio son los "antienlaces", llenos de alta energía de conducción. Los electrones de valencia se excitan y pasan de esta banda a la de conducción y este transporte forma entonces el par de electrones, dejando un hueco que requiere ser ocupado, para lo cual lo compensa tomando electrones del medio que le rodea (Serpone y Pelizzetti, 1989), en este caso, puede ser el contaminante, el solvente, o una interacción entre todos los componentes involucrados y que puedan facilitar la descomposición del contaminante.

## **1.4. Hipótesis**

Empleando técnicas que permitan llevar a cabo una deshalogenación de residuos peligrosos y una destrucción de los compuestos aromáticos halogenados, se pretenderá reducir los contaminantes de ambientes acuáticos.

## **1.5. Objetivos**

### **1.5.1. Objetivo general**

Deshalogenar 4CP y 4,4'-DBrBP con sodio metálico y reacción fotocatalítica de los mismos compuestos organohalogenados.

### **1.5.2. Objetivos particulares**

- Deshalogenar 4-CP y 4,4'-DBrBP (compuesto modelo de Policlorobifenil, BPC) con sodio metálico con el propósito de minimizar su toxicidad y/o reutilizar sus componentes.
- Destruir con luz UV y catalizador ( $\text{TiO}_2$ ), en suspensión acuosa, los compuestos organohalogenados anteriormente citados.
- Analizar la degradación de los compuestos por medio de CLAR, corroborando la fotocatalisis con la determinación de los pesos moleculares de fragmentos obtenidos mediante espectrometría de masas.

## CAPÍTULO 2

### MATERIAL Y MÉTODOS

#### 2.1. Materiales

##### 2.1.1. Reactivos e infraestructura analítica

*Reactivos:* 4-clorofenol, 4,4'-diclorobifenil, 4,4'-dibromobifenil, sodio metálico y tetrahidrofurano (grado HPLC), fueron obtenidos de Aldrich. Los solventes metanol y acetonitrilo (ambos grado HPLC), hidróxido de amonio y benceno, se adquirieron de Merck; el dióxido de titanio anatase, procedía de Backer.

*Infraestructura Analítica:* El análisis para detectar la concentración de los compuestos en Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (Perkin Elmer), consta de una bomba binaria LC250, Interfase Nelson 900, Software Nelson Integrator V5.1, 1988 y detector UV/vis 785 A. La columna (Brownlee) utilizada fue de fase reversa medidas 250 x 4.6 mm i.d. empacada con Spherisorb-5, ODS. El pH de las muestras se detectó mediante potenciómetro Orion 720A. Los dispositivos anteriormente enunciados se encuentran en el laboratorio del Programa de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental. La fuente de irradiación para los compuestos, se efectuó con una lámpara UV Phillips de 16 Watts, perteneciente al laboratorio 102 Oriente de Fisiología Celular, y el análisis de espectrometría de masas se realizó en un sistema GC-MASS marca Jeol modelo SX102A de geometría inversa, perteneciente a la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI). Estos laboratorios se encuentran dentro de la UNAM.

##### 2.1.2 Cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR)

Su principio se basa en la distribución de los componentes a separar entre dos fases, una de ellas es una fase móvil (líquida) y la otra es una fase estacionaria, la cual es un sólido (columna), aunque para algunas experiencias, el análisis puede prescindir de la columna. En este caso, el proceso cromatográfico tiene lugar como resultado de adsorciones o repartos durante el movimiento de los componentes de la muestra a lo largo del lecho estacionario, alcanzándose la separación gracias a las diferencias de los coeficientes de distribución de los distintos componentes de la muestra (Gutiérrez-Ortiz, 1996). En este caso se utilizó el tipo de fase inversa, en el cual el lecho estacionario es de naturaleza apolar, mientras la fase móvil es un líquido polar, en este caso, metanol, el cual es un líquido polar (el cual requirió de ciertas modificaciones en su polaridad, para lo cual se añadió agua), de manera que cuanto más apolar sea la muestra, mayor será su retención (Yost, 1981). De este

modo, se genera una serie de condiciones de las que se obtiene un registro gráfico adecuado de los componentes de la muestra, así como de la concentración en que están presentes. Éstos salen a un tiempo determinado de la columna, son percibidos por un detector, la señal es agrandada por un amplificador y finalmente se procesan por el método de integración de área de que disponga el equipo de cómputo (Gutiérrez-Ortiz, 1996).

### **2.1.3. Espectrometría de masas (EM)**

Resulta una poderosa herramienta para el análisis instrumental, ya que provee un mecanismo altamente eficiente, específico, altamente sensitivo y veloz para dar información tanto estructural como composicional de los compuestos analizados (Roboz, 1968 ). La técnica empleada para transferir la muestra al EM fue por introducción directa debido a las características de la misma y porque ofrece las siguientes ventajas: mejora la utilidad de la muestra en cuanto a su detección (alta sensibilidad), optimación de la capacidad del EM para resolver los picos completamente, permitiendo una clara identificación de los mismos y la conveniencia en la facilidad del manejo de las muestras cuando existen varios picos, pero principalmente, porque permite que a la muestra se le haga un seguimiento en cuanto a los cambios que se obtengan. La muestra es introducida a la rendija molecular para medir la muestra que será sometida a la cámara de ionización mediante un sistema de bombeo. El tubo analizador y magneto consiste en un tubo curvado que se encuentra al vacío, por donde pasa la muestra sometida a bombardeo con un haz de electrones, el cual es llevado a una energía comúnmente de 70 electrón-volts, removiéndose los electrones. Los átomos del gas acarreador (más ligero) dispersan los componentes más ligeros, mientras que las moléculas orgánicas más pesadas tienden a permanecer en el haz (Mc Lafferty, 1989; Roboz, 1968), y el espectrofotómetro clasifica a estos cationes con base a sus masas, e imparte a estos iones moleculares un excedente de energía necesario para romper los enlaces covalentes que hacen que la mayoría de ellos se fragmente, llevándolos hasta el recolector iónico, y la señal se amplifica por medio de un multiplicador electrónico, el cual los lleva al registrador, en donde se procesa un espectro de fragmentos de iones positivos correspondientes a sus pesos moleculares (Silverstein y Bassler, 1980, Roboz, 1968).

## 2.2. Desarrollo experimental

### 2.2.1. Deshalogenación de 4,4'-dibromobifenil con sodio metálico

Se efectuó la metodología desarrollada por Pittman (1988): la reacción se llevó a cabo en una solución (0.01M, 0.0624g) de 4,4'-dibromobifenil en tetrahidrofurano (20 mL); al añadir el sodio metálico (0.025g) en presencia de hidróxido de amonio (0.2 mL), a una temperatura de 42°C. Se mantuvo en agitación magnética media durante 50 minutos. Finalmente, se siguieron las condiciones experimentales en CLAR que se refieren a continuación:

- Columna Spherisorb 250 x 4.6 mm i.d., 5 $\mu$
- Fase móvil: MeOH y H<sub>2</sub>O (95:5)
- pH fase móvil: 6.50
- Flujo: 2.5 mL/min.
- Longitud de onda: 210 nm UV-vis
- Presión: ~3800 Psi
- Tiempo de retención de 4,4'-DBrBP: 1.3 min. (1min., 20 seg.)

El tiempo de la corrida (método) es de 5 minutos. Cada muestra se corrió en 5 ocasiones.

### 2.2.2. Deshalogenación de 4-Clorofenol con sodio metálico

Se preparó una solución de 4-clorofenol (0.01M, 0.026g) en tetrahidrofurano (20 mL) a la que se añadió sodio metálico (0.013g) en presencia de hidróxido de amonio (0.2 mL) a una temperatura de 42°C y en agitación magnética media durante 50 minutos. Se realizaron muestreos del proceso a diferentes intervalos de tiempo.

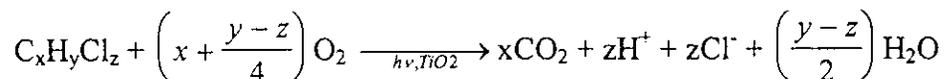
Se llevaron a cabo las siguientes condiciones en CLAR:

- Columna Spherisorb 250 x 4.6 mm i.d., 5 $\mu$
- Fase móvil: MeOH y H<sub>2</sub>O (60:40)
- pH fase móvil: 6.27
- Flujo: 1.5 mL/min
- Longitud de onda: 254 nm UV-vis
- Presión: ~ 3900 Psi
- Tiempo de retención de 4-CP: 5.8 min. (5 min., 50 seg.)

Se hicieron 5 corridas de cada muestra, a intervalos de 8 minutos cada una.

### 2.2.3. Tratamiento fotoquímico de 4,4'-dibromobifenil

De acuerdo a los estudios realizados por Martin *et al.*(1994), la descomposición de compuestos organoclorados donde el agua actúa como promotor para la oxidación subsecuente, se lleva a cabo la siguiente reacción:



La reacción de degradación fotocatalítica se llevó a cabo como se describe en la literatura (Pelizetti *et al.*, 1988), para residuos orgánicos peligrosos de baja cloración tales como 2,7-diclorobenzo-p-dioxina y tetraclorobifenil, de acuerdo al siguiente proceso:

Se disolvió la cantidad necesaria de 4,4'-dibromobifenil (0.1872g) en tetrahidrofurano (5 mL); a continuación el solvente fue evaporado y se añadió agua desionizada (grado CLAR) necesaria (60 mL) para conformar una suspensión 0.01M. Hecha la mezcla resultante se agita vigorosamente 20 minutos en oscuridad antes de ser expuesta a la irradiación UV con lámpara de baja presión de 16 Watts y longitud de onda de 254 nm, a temperatura (20°C) y presión ambiente (585 mm de Hg), en agitación media y aireada. Después de la irradiación, la muestra se filtra con papel 0.45µ para extraer y secar el agua durante 12 horas; el compuesto sobrante en cada muestra fue extraído con tetrahidrofurano durante 12 horas. Se corrió un blanco previamente bajo las mismas condiciones para asegurar que se recupera por lo menos un 95% del sustrato en cuestión con este método. Estas muestras disueltas en tetrahidrofurano se filtran con cartucho C-18 e inyectan en CLAR, bajo las mismas condiciones que para el análisis de deshalogenación.

A las muestras obtenidas, tras el proceso de irradiación, se les añadieron 10.0 mL de alcohol etílico y se sometió a calentamiento en rotavapor para extraer el agua. Ya desecadas las muestras, se analizaron por medio de técnica de espectrometría de masas con inserción directa a 70 electrón-volts por ionización de impacto iónico.

### 2.2.4. Tratamiento fotoquímico de 4-clorofenol

De acuerdo con la técnica de D'Oliveira, Al-Sayyed y Pichat (1990) se preparó una solución acuosa (60 mL) de 4-clorofenol (0.01M, 0.043g). Hecha la mezcla, se añadieron los 2.40g de dióxido de titanio y se agitaron vigorosamente en oscuridad durante 20 minutos antes de la irradiación UV, con la misma lámpara que en el caso del experimento anterior y durante 90 minutos, también aireadas con agitación media, a temperatura y presión ambiente. Una vez terminado el proceso, se

filtran las muestras para retirar el dióxido de titanio, también con papel 0.45 $\mu$  pasándose por el cartucho C-18 antes de inyectar al CLAR. Las condiciones para el seguimiento de este análisis fueron las mismas que para el análisis de la deshalogenación.

A estas muestras obtenidas tras el proceso de irradiación, se les añadieron 10.0 mL de alcohol etílico y se les sometió a calentamiento en rotavapor para extraer el agua. Ya desecadas las muestras, se analizaron por medio de técnica de espectrometría de masas con inserción directa a 70 electrón-volts por ionización de impacto iónico.

## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Tratamiento de compuestos aromáticos halogenados con sodio metálico

El conocimiento en cuanto a la investigación de la deshalogenación de compuestos aromáticos está creciendo rápidamente en días recientes. Al someter a 4,4'-dibromobifenil a este proceso, se llevó a cabo una reacción vigorosa e inmediata. El análisis en CLAR detectó la disminución en la concentración del compuesto conforme transcurría el tiempo. En todos los casos se corrió la muestra en 5 ocasiones, debido a que las variaciones obtenidas en el área no exceden al 2%, lo cual corrobora la precisión de la medición efectuada. Esta disminución puede apreciarse en la figura 3.1:

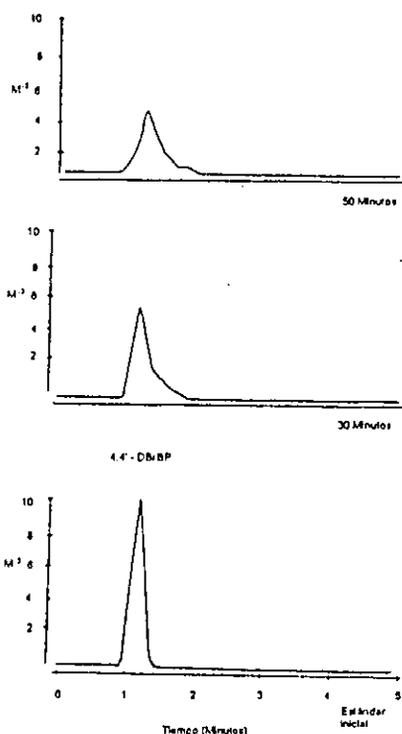


Figura 3.1: Análisis en CLAR a diferentes tiempos de la deshalogenación con sodio metálico de 4,4'-dibromobifenil. La disminución y deformación de la señal ilustran gráficamente los cambios obtenidos durante el proceso.

Por lo que respecta a los resultados numéricos experimentales en cuanto al decremento de la concentración observada en la figura 3.1, se expresan en la tabla 3.1 y en la gráfica 1.

Tabla 3.1: Resultados del análisis de la deshalogenación de 4,4'-dibromobifenil con sodio metálico

TIEMPO (MIN.)	CONCENTRACIÓN(M)	% DISMINUCIÓN
0	$10.0 \times 10^{-3}$	0
10	$7.67 \times 10^{-3}$	23.23
20	$4.65 \times 10^{-3}$	53.49
35	$5.51 \times 10^{-3}$	54.04
50	$3.58 \times 10^{-3}$	64.23

La reacción tomó lugar rápidamente, consumiendo en su totalidad la masa del metal logrando remover el 64% del halógeno después de un lapso de 50 minutos; la velocidad de la reacción decayó después de que el 50% de la misma se llevó a cabo, no obstante haber utilizado una cantidad de sodio proporcional para conseguir la remoción del 100% del halógeno. Esta no fue posible debido a problemas de selectividad, probablemente por la interacción con la humedad ambiental durante el manejo del sodio antes de depositarlo en la solución, teniendo como consecuencia el consumo desde antes de que la reacción con el 4,4'-dibromobifenil fuese completada.

Este resultado difiere del 99.9% alcanzado por Pittman (1988) y que fue aplicado sobre suelo arenoso contaminado con BPC. Sin embargo, se cita que el éxito en este proceso fue facilitado por la presencia de electrones solvatados en el suelo. No obstante, en la presente investigación con 4,4'-dibromobifenil se logró más del 50% de la reacción, pese a que compuestos con bajo grado de halogenación resultan muy persistentes a la remoción de éstos (Safe, 1992; Pittman, 1988), debido a la estabilidad que brindan los anillos aromáticos al atraer al halógeno hacia su centro de resonancia, particularmente en la posición 4 (Solomons, 1995).

Por lo que respecta a la remoción del cloro para el 4-clorofenol, en este proceso se observó la formación de dos fases inmiscibles entre sí y no hubo producción de sales, pese a que sí fue consumido el sodio metálico, observándose la reacción. Sin embargo, las concentraciones del compuesto detectadas por CLAR mostraron disminuciones muy pequeñas que al transcurrir el proceso volvían a incrementarse, ofreciendo este comportamiento constante en el transcurso del proceso (figura 3.2).

Los resultados de la tabla 3.2 y la gráfica 1, indican que de acuerdo con Pittman (1988), la remoción del cloro en los compuestos aromáticos monoclorados muestra mayor resistencia a la deshalogenación metálica. Pittman (1988) deduce que la estabilidad de los compuestos clorados decrece conforme aumenta el número de sustituyentes de cloro en el anillo aromático. El ejemplo está dado en cuanto a que el

monoclorofenol muestra más estabilidad que el pentaclorofenol debido al gran movimiento del anillo de electrones hacia los átomos de cloro del último compuesto.

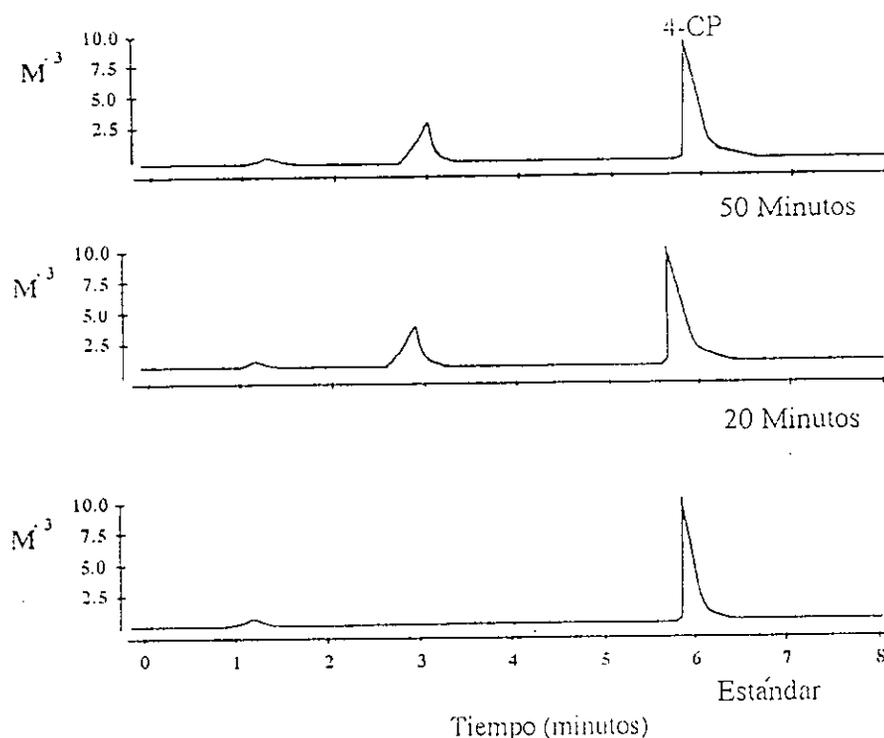


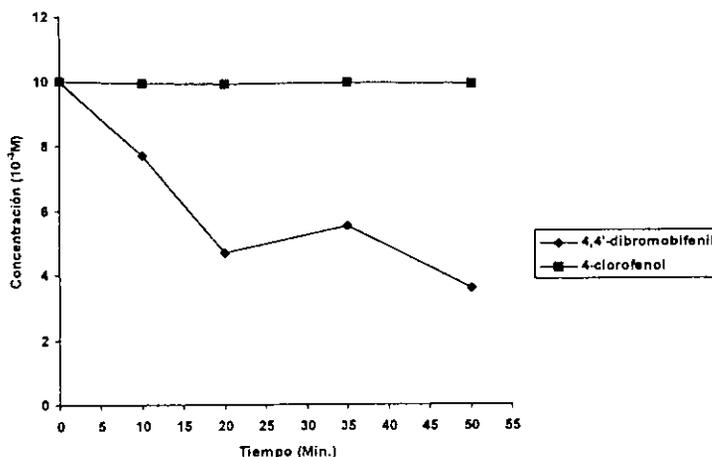
Figura 3.2: Análisis en CLAR de la deshalogenación con sodio metálico de 4-clorofenol.

Por otra parte, el consumo de sodio metálico sin decremento en la concentración del compuesto halogenado (Tabla 3.2) se explica porque las características de la molécula no facilitaron la remoción del halógeno debido a que el grupo hidroxilo es más reactivo y menos selectivo (Wolfgang y Yamamoto, 1991) por lo que interactúa inmediatamente con el metal para formar el ión fenóxido, el cual proporciona una mayor estabilidad a la molécula (Solomons, 1995), y por tanto, no resulta posible la deshalogenación.

Tabla 3.2.: Resultados del análisis de la reacción de 4-clorofenol con sodio metálico

TIEMPO (MIN.)	CONCENTRACIÓN (M)	% DE DÍSMINUCIÓN
0	$10.0 \times 10^{-3}$	0
10	$9.91 \times 10^{-3}$	0.9
20	$9.88 \times 10^{-3}$	1.2
35	$9.93 \times 10^{-3}$	0.7
50	$9.87 \times 10^{-3}$	1.3

Para efecto de comparación en cuanto a la deshalogenación alcanzada entre 4-clorofenol y 4,4'.dibromobifenil, se conjuntan los resultados obtenidos en la misma gráfica.



Gráfica 1: Efectos de la deshalogenación con sodio metálico en las concentraciones de 4,4'-dibromobifenil y 4-clorofenol.

### 3.2 Tratamiento fotoquímico de compuestos aromáticos halogenados con radiación ultravioleta en presencia de oxidantes

Mediante el método de Pelizzetti *et al* (1988), se consigue una disminución en la concentración de POP's debido a la oxidación de compuestos clorados en presencia de radiación UV (de alta energía) y TiO<sub>2</sub> como catalizador.

Tabla 3.3: Disminución en la concentración de 4,4'-dibromobifenil mediante el tratamiento con luz UV en presencia de TiO<sub>2</sub>

TIEMPO (MIN.)	CONCENTRACIÓN (M)	% DE DISMINUCIÓN	PH
0	10.0x10 <sup>-3</sup>	0	11.20
10	0.90x10 <sup>-3</sup>	80.56	8.10
30	0.26x10 <sup>-3</sup>	97.45	6.60
60	0.18x10 <sup>-3</sup>	98.22	6.20
90	0.13x10 <sup>-3</sup>	98.67	5.60
120	0.12x10 <sup>-3</sup>	98.73	5.20

Después del tratamiento a que fue sometida, la solución de 4,4'-dibromobifenil cambió de blanco a amarillo claro. El análisis de seguimiento efectuado en CLAR produjo una serie de cromatogramas que fueron comparados y analizados contra la muestra estándar inicial como se muestran en la figura 3.3, mientras en la tabla 3.3 se aprecia la disminución en la concentración inicial.

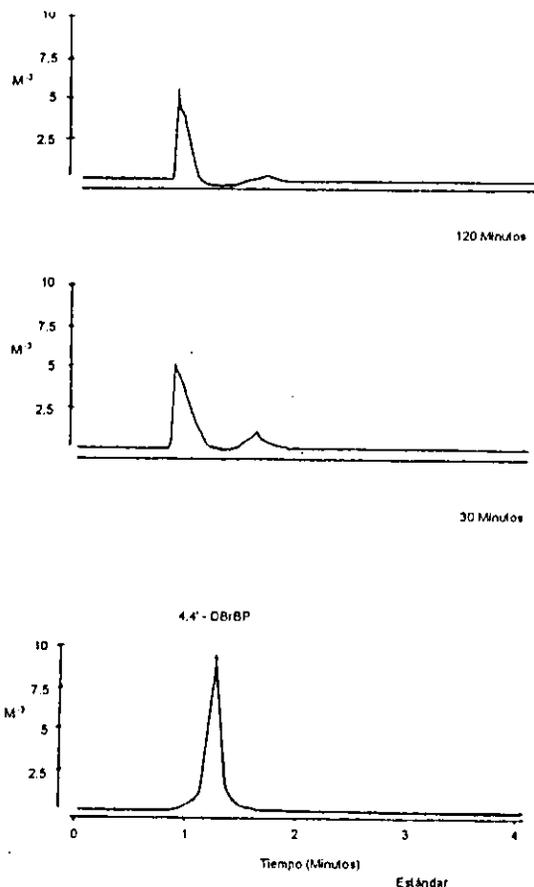
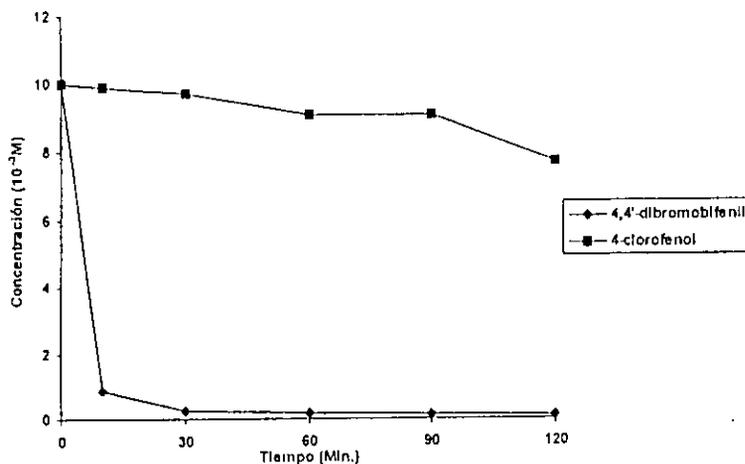


Figura 3.3: Análisis en CLAR del proceso de irradiación UV del compuesto 4,4'-dibromobifenil.

El resultado numérico del proceso efectuado para el 4,4'-dibromobifenil expresa el decremento del 98.73% en la gráfica 2..



Gráfica 2: Disminución en la concentración de 4,4'-dibromobifenil y 4-clorofenol por tratamiento fotocatalítico de luz UV en presencia de TiO<sub>2</sub>.

Para 4-clorofenol se observó un cambio en la coloración de la solución de blanco a rosa después de la exposición a la luz UV. La disminución en la

concentración alcanzó un 22.99%, como puede apreciarse en forma preliminar en los cromatogramas de la figura 3.4

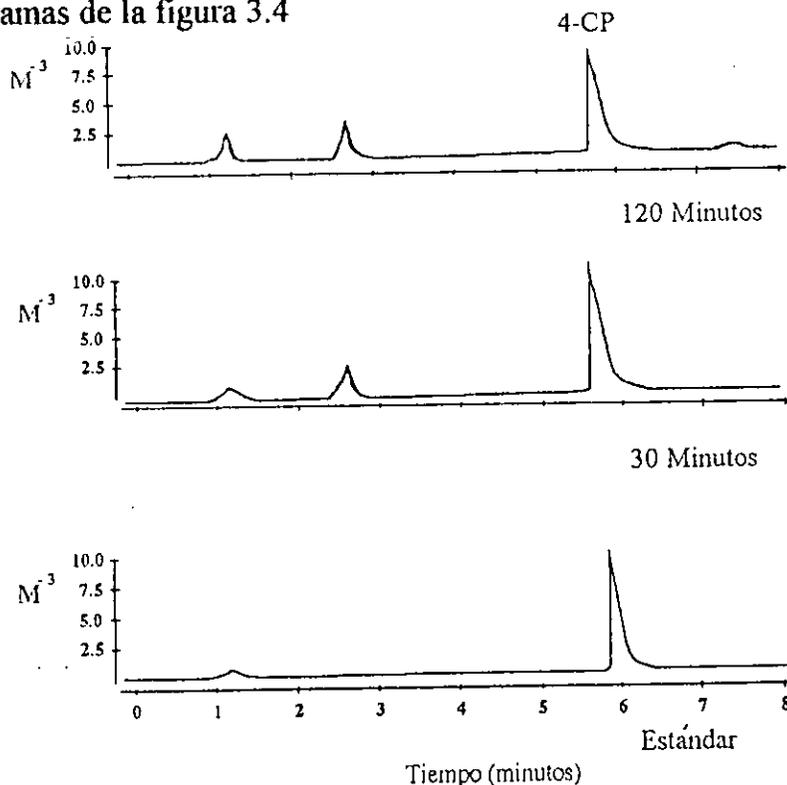


Figura 3.4: Análisis en CLAR del proceso de irradiación UV en diferentes tiempos del compuesto 4-clorofenol. Se alcanza la fragmentación del compuesto en forma gradual y apreciable disminución en la señal de la concentración.

En la siguiente tabla, se especifican las concentraciones alcanzadas durante el proceso. La interpretación gráfica de estos resultados se expresó junto con los resultados del 4,4'-dibromobifenil.

Tabla 3.4: Análisis de la disminución en la concentración mediante el tratamiento de 4-clorofenol con  $TiO_2$  en presencia de luz ultravioleta.

TIEMPO	CONCENTRACIÓN (M)	% DE DISMINUCIÓN	pH
0	$10.0 \times 10^{-3}$	0	6.90
10	$9.90 \times 10^{-3}$	1.04	6.90
30	$9.73 \times 10^{-3}$	2.74	6.70
60	$9.10 \times 10^{-3}$	9.13	6.60
90	$9.10 \times 10^{-3}$	9.26	6.50
120	$7.70 \times 10^{-3}$	22.99	3.60

Se propone que en la destrucción de moléculas orgánicas bajo el marco de condiciones catalizador ( $TiO_2$ ) -suspensión acuosa-Luz UV-sustrato, existe un mecanismo en el cual se involucran las banda de conducción del metal titanio y las de valencia del oxígeno en la superficie del  $TiO_2$  (Tunesi y Anderson, 1987).

La excitación causada por la influencia energética de la luz UV lleva a los electrones de valencia del oxígeno a ocupar las bandas de conducción del titanio, dejando el primero sus bandas de valencia desocupadas. Este transporte forma un par de electrones que requiere ser ocupado, para lo cual lo compensa tomando electrones del medio que le rodea (Serpone, 1989) ya sean los del contaminante o los del agua, que también se encuentran en estado excitado. La absorción de luz proporciona una forma de inyectar una cantidad específica de energía a una sola molécula y producir una molécula excitada con propiedades diferentes de la molécula normal o fragmentos moleculares reactivos (radicales libres) (Borrel, 1980). La acción del conductor produce en el agua radicales hidroxilo ( $h^+ + OH^- \rightarrow OH$ ), uniéndose a la acción oxidante del conductor. Estos y otros productos altamente oxidables de esta fotoquímica indirecta, atacan a estos contaminantes oxidables (Ollis *et al.*, 1991).

La influencia de los radicales hidroxilo en la disminución de la concentración se esboza en la correlación que existe entre los niveles de destrucción y el pH de las muestras que se observa en las tablas de ambos compuestos. Conforme se acidificaron las muestras, decreció la destrucción. El proceso parece ser más rápido en medio alcalino (Pelizzetti *et al.*, 1988), como pudo apreciarse en los niveles de destrucción alcanzados entre el 4,4'-dibromobifenil y el 4-clorofenol, este último de carácter ácido, por lo cual no se consigue una rápida destrucción para el lapso de tiempo contemplado para este marco experimental. El pH no varió significativamente, lo mismo que la destrucción del compuesto. Sólo al final se observa una disminución en ambos, debido a que si bien es más lenta, también es posible la fotólisis ácida que resulta de radicales  $\cdot OH$  directamente provenientes de la transferencia de electrones de los grupos  $\cdot OH$  fotoexcitados (D'Oliveira, 1990).

### 3.3. Análisis con la técnica de espectro de masas

La corroboración en la ruta de la destrucción de los POP's a los que se aplicó un proceso de oxidación avanzada, requiere de un análisis que registre los productos obtenidos en este proceso bajo las condiciones fijadas en el desarrollo experimental. El estándar del espectro de 4-CP se presenta en la figura 3.3.(a) y muestra que el pico del ión molecular fue observado a 128 (e/m) con 100% de abundancia. También se observaron iones M+1 y M+2 en el espectro correspondientes a átomos de oxígeno y cloro, además de que el pico M+2 tuvo mayor abundancia que el del ión M+1 correspondiente a los isótopos del cloro. Hubo otros pequeños picos observados antes de 128 (e/m), incluido 77 (e/m), el cual corresponde a fragmentos

de benceno. Después de la irradiación UV del 4-CP en presencia de  $\text{TiO}_2$  en suspensión acuosa, la solución fue analizada por espectrometría de masas. Este análisis de masas muestra la aparición de nuevos fragmentos y también el decremento en la abundancia del ión molecular 128 (e/m). La combinación de dos radicales catiónicos de benceno pueden formar fragmentos de iones de bifenil y éste registro corresponde al 149 (e/m) que aparece como pico base (100% de abundancia). Entre los picos prominentemente importantes aparecieron 77, 110, 186, 200 (e/m) que corresponden a benceno, clorobenceno, o dihidroxibenceno, clorobifenil y clorohidroxibifenil, respectivamente.

Puede proponerse que el ión molecular 110 más que al clorobenceno, pertenece al dihidroxibenceno (hidroquinona), ya que la fotólisis en pH predominantemente ácida conduce a la sustitución del átomo del cloro por un grupo. Se refiere también que este compuesto es detectado como intermediario en el proceso de fotocatalisis, el cual se descompone en ácidos carboxílicos y compuestos carbonilos no identificados aún que resultan de la rotura del anillo antes de la degradación a  $\text{CO}_2$  (D'Oliveira *et al.*, 1990). Sin embargo, debido a que la irradiación de los compuestos fue realizada de manera aleatoria, no es posible proponer algún mecanismo de formación de los fragmentos. Solamente se observan en los espectros inicial (3.3 a) e irradiado (3.3 b), después de 120 minutos, la disimilitud entre ellos, así como la aparición de nuevos fragmentos en el espectro de masas irradiado de las figuras 3.3 (a) y (b).

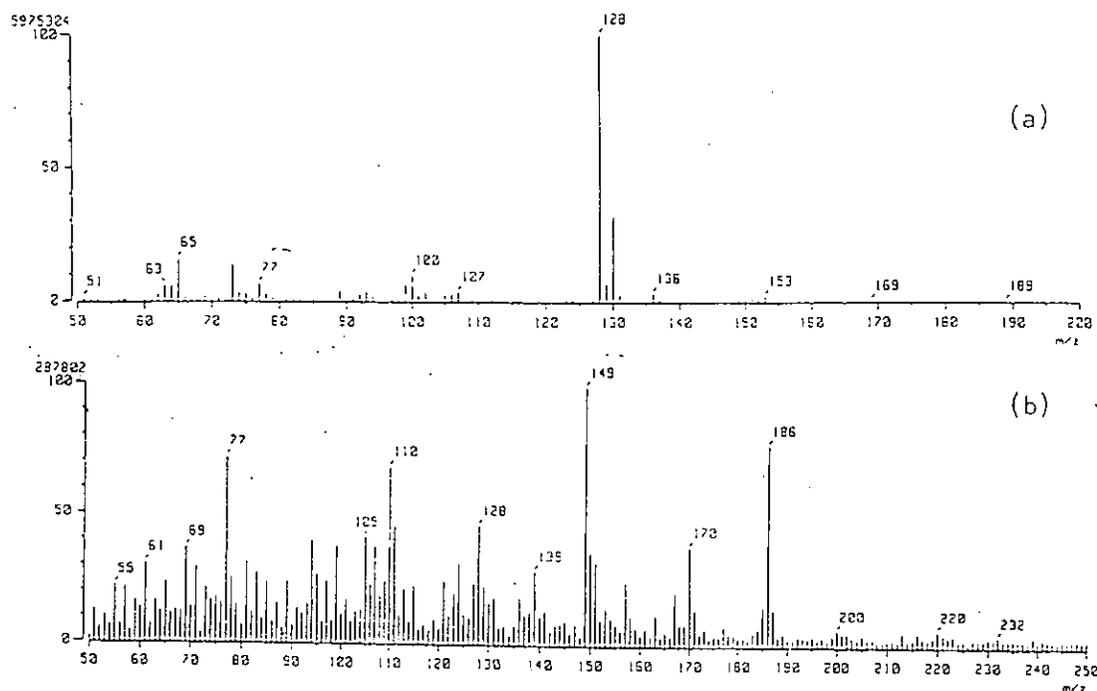


Figura 3.3: Espectro de masas del estándar de 4-CP antes (a) y después del proceso de irradiación en presencia de oxidantes (b).

El mismo procedimiento experimental fue adoptado para 4,4'-DBrBP. El espectro de masas del referido estándar y su muestra irradiada se presentan en las figuras 3.3 (c) y (d). En el espectro del estándar, el pico del ión molecular y el ion M+2 fueron detectados a 312 y 314 (e/m), respectivamente. El fragmento del ión en 152, corresponde al del ión bifenil deshalogenado como otro pico importante, y los iones de benceno fueron también detectados en su región correspondiente (75 y 76). En la muestra irradiada, el pico del ión molecular inicial ya no fue detectado, con lo que se indica en el espectro la completa destrucción del 4,4'-DBrBP, tal como puede apreciarse tanto en cromatogramas como en las tablas de análisis en cromatografía de líquidos de alta resolución, además de incontables picos que también fueron detectados debido a la combinación de los diferentes radicales fotoquímicos obtenidos, y debido al porcentaje alcanzado y al ambiente alcalino (D'Oliveira, 1990).

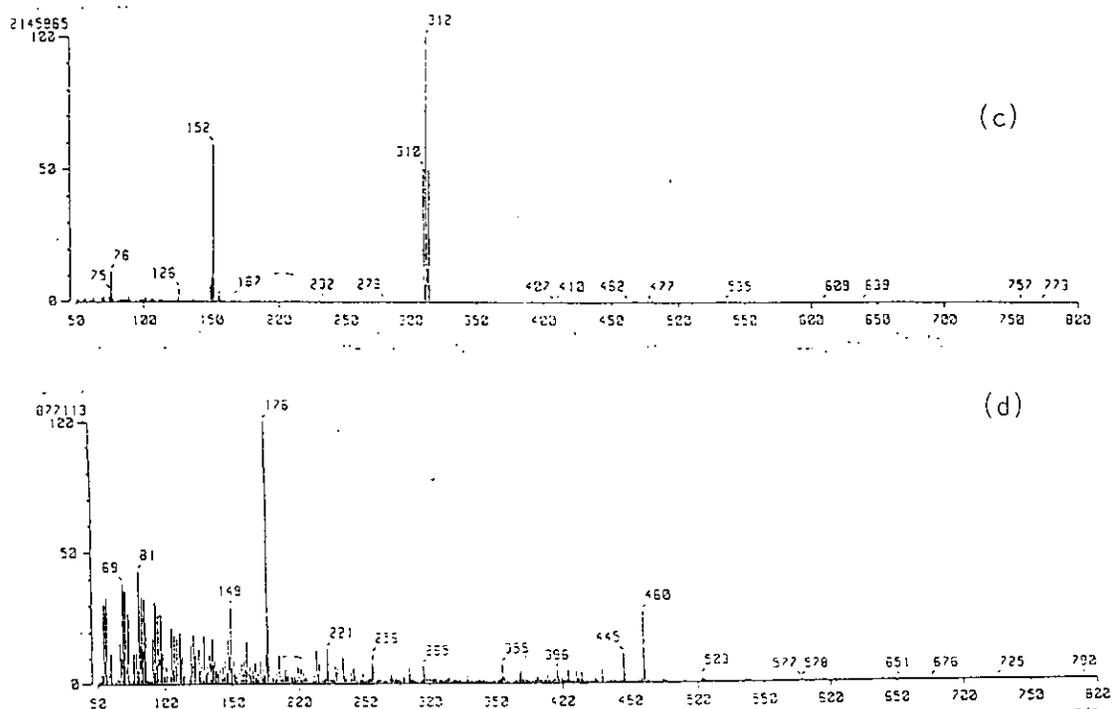


Figura 3.3 : Espectros de masas del estándar de 4,4'-DBrBP antes (c) y después (d) de la irradiación con UV en presencia de oxidantes.

Los datos experimentales (tanto de CLAR como de masas), muestran la presencia de formas oxidadas y deshalogenadas del 4-CP que conducen a la mineralización del compuesto con la obtención de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  de acuerdo a la ecuación planteada por Martin *et al.* (1994). En 4,4'-DBrBP no fue posible determinar los productos, pero resulta evidente el decremento en la concentración y

la comparación entre el espectro de masas inicial y el sometido a irradiación, ya que confirma la disminución casi total observada en los cromatogramas y la aparición de otro compuesto muy abundante de masa 176 y más polar, el cual no fue determinado. Por otro lado, las técnicas de análisis que se llevaron a cabo son muy apropiadas para estudiar la deshalogenación y destrucción de POP's en fases intermedias.

El tiempo de exposición en el que se realizó el trabajo, permitió estudiar la forma en que se fragmentaron y oxidaron los compuestos, ya que desde que se realizó el cambio de coloración, se denota la acción oxidativa del catalizador sobre el entorno. Para lograr la mineralización completa, en otras experiencias (Hofstaedler *et al.*, 1994; Alberici y Jardim, 1994; Pelizzetti *et al.*, 1988) se han utilizado lámparas de 100 a 900 Watts, con lo que han logrado la mineralización completa, ya que ésta depende del tiempo de irradiación y la intensidad, así como la temperatura (Tunesi y Anderson, 1987).

Sin embargo, el marco experimental diseñado permite determinar el efecto de los parámetros establecidos, la forma en que son aplicados o en que pueden ser manipulados para comparar el mejor desarrollo de técnicas para alcanzar el propósito de destrucción y/o tratamiento de compuestos POP's, como es el caso del 4-CP y el 4,4'-DBrBP. El primero fue elegido por sus implicaciones como contaminante tóxico y recalcitrante, que además de originarse como residuo industrial, tampoco es fácil de destruir por proceso fotocatalítico y la impropiedad que tiene el someterlo a reactores microbiológicos, ya que es sumamente tóxico para los microorganismos. El 4,4'-DBrBP fue utilizado como modelo para ilustrar la factibilidad de destrucción de policlorobifenilos o BPC, debido a su similitud estructural con éstos, ya que también puede ser precursor de dibenzodioxinas y dibenzofuranos, debido a que su uso se está generalizando como retardador de flama en procesos industriales, por lo que ahora se manifiesta como un compuesto de relevancia ambiental (Buser, 1987; Hutzinger y Thomas, 1987).

Las implicaciones del uso de una técnica como la anteriormente experimentada resultan menos perjudiciales para los ecosistemas, ya que inclusive la degradación de estos contaminantes es llevada a cabo en medios acuáticos con el mismo impacto solar (Bunce *et al.*, 1978), sólo que a niveles más lentos y sin el debido control (Lewis, 1993). Los productos resultantes de estos procesos son formas no asimilables por las rutas metabólicas de los organismos, así como tampoco presentan la afinidad hacia los nutrimentos y liposolubilidad orgánica (lo cual les confiere un carácter bioacumulativo), ni adsorción con los materiales inorgánicos de los ecosistemas (Harris *et al.*, 1990).

#### 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

De acuerdo a los objetivos planteados en la presente tesis, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- Mediante la selección y aplicación de las técnicas de deshalogenación metálica de Pittman (1988) y POA, fue posible estudiar la deshalogenación y reacción fotocatalítica de 4-clorofenol (monoclorofenol) y 4,4'-dibromobifenil (compuesto modelo por su similitud con policlorobifenil).
- En la presente investigación, se consiguió la remoción del 4,4'-dibromobifenil usando sodio metálico y los resultados experimentales indican una considerable disminución en la concentración de 4,4'-dibromobifenil. La reacción de remoción del halógeno tomó lugar rápidamente, esto es, aproximadamente un 64% del compuesto halogenado fue removido en un lapso de 50 minutos por sodio metálico, haciéndose más lenta la reacción después de alcanzado el 50% de ésta debido a problemas de selectividad.
- La remoción de compuestos aromáticos monoclorados usando sodio metálico presentó dificultades debido a la mayor estabilidad del fenol aromático monoclorado. La estabilidad de compuestos aromáticos disminuye cuando el número de sustitutos de cloro aumenta en el anillo aromático.
- La degradación fotoquímica de 4,4'-dibromobifenil mostró en los resultados experimentales un 98% de remoción del compuesto, mientras que para 4-clorofenol se obtuvo aproximadamente un 23%, la cual fue alcanzada por radiación UV en presencia de  $\text{TiO}_2$  (POA).
- El tratamiento fotoquímico de compuestos organohalogenados fue corroborado en cuanto a su factibilidad mediante el análisis en espectrometría de masas, donde puede observarse la obtención de moléculas diferentes a las que se encontraban inicialmente y que se pueden llevar hasta la mineralización.

Si bien la deshalogenación metálica se cuenta entre las opciones de tratamiento, este estudio muestra la potencialidad de la fotocatálisis en la destrucción de compuestos organohalogenados como un método sencillo. Sin embargo, la mineralización de los mismos puede alcanzarse sustancialmente si el tiempo de irradiación es más prolongado, así como la intensidad de la lámpara a utilizar, ya que debe tomarse en cuenta la interferencia que puede tener la presencia de los productos intermedios de la fotodescomposición.

Actualmente, en los laboratorios de Química Ambiental y Tecnologías Limpias, se sigue una línea de investigación en cuanto a los resultados que pueden obtenerse con modificaciones a estas técnicas, en ausencia y presencia de otros oxidantes como una opción para remoción de compuestos con cloro.

## Bibliografía

Alberici, R. M. y Jardim, W. 1994. Photocatalytic Degradation of Phenol and Chlorinated Phenols Using Ag-TiO<sub>2</sub> in a Slurry Reactor. *Wat. Res.* 28, 8: 1845-1849.

Altamirano, R. 1996. Incineración de Askareles, un Método Recomendable. *Teorema.* 1, 8: 22-23.

Basu, S. K., Oleszkiewicz, J. A. y Sparling, R. 1996. Dehalogenation of 2-Chlorophenol in Anaerobic Batch Cultures. *Wat. Res.* 30, 2: 315-322.

Beate, I.E., Snozzi, M. y Swarzenbach, R.P. 1996. Uptake, Speciation and Uncoupling Activity of Substituted Phenols in Energy Transducing Membranes. *Environ. Sci. Technol.* 30, 10: 3071-3079

Bedard, D. L. y May, R. J. 1996. Characterization of the Polychlorinated Biphenyls in the Sediments of Woods Pond: Evidence for Microbial Dechlorination of Aroclor 1260 in Situ. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1: 237-245.

Begon, M., Harper, J.L., Townsend, C.R., 1986. **Ecology.** Sinauer Associates Inc. Publ. Massachusetts. pp 876.

Borrel, P. 1980. **Fotoquímica.** El Manual Moderno. México. pp 114.

Bunce, N.J., Kumar Y., y Brownlee B. 1978. An Assessment of the Impact of Solar Degradation of Polichlorinated Biphenyls in the Aquatic Environment. *Chemosphere.* 2: 155-164.

Buser, H. R. 1987. Brominated and Brominated/Chlorinated Dibenzodioxins and Dibenzofurans: Potential Environmental Contaminants. *Chemosphere.* 16, 9: 1873-1876.

Calabrese, E. J. y Kostecki, P. T. 1989. **Petroleum Contaminated Soils.** Lewis Publ. Chelsea. V-2.

Cattabeni, F. A., Cavallaro y Galli, G. 1978. **Dioxin: Toxicological & Chemical Aspects.** S. P. Medical & Scientific Books. N.Y. pp. 222.

*Chemical Engineering Progress.* 1995. February. pp 11-12.

- Clark, B. D. 1984. **Perspectives on Environmental Impact Assessment**. D. Reidel Publ. Co. pp 1-9.
- De Mauleón, J. A., Oseguera, A., Círiga, E., Nieto, E., Estrada E. y Sánchez, F. 1992. Contaminación y Corrupción. *Contenido*. Junio. 348: 36-71.
- D'Oliveira, J-C., Al-Sayyed, G. y Pichat, P. 1990. Photodegradation of 2- and 3-Chlorophenol in TiO<sub>2</sub> Aqueous Suspensions. *Environ. Sci. Technol.* 24, 7: 990-996.
- Doménech, X. 1994. **Química Ambiental (El impacto Ambiental de los Residuos)**. Miraguano. Madrid. pp 254.
- Esplugas, S., Yue, P. L., y Pervez, M. I. 1994. Degradation of 4-Chlorophenol by Photolytic Oxidation. *Wat. Res.* 28, 6:1323-1328.
- Freeman, H.M. 1990. **Innovative Hazardous Waste Treatment Technology**. Series Vol. I-III. Technomic Publ. Inc. Lancaster.
- Froese, K. L. y Hutzinger, O. 1996. Polychlorinated Benzene, Phenol, Dibenzo-p-dioxin, and Dibenzofuran in Heterogeneous Combustions Reactions of Acetylene. *Environ. Sci. Technol.* 30, 3: 998-1008.
- General Electric Company. 1997. **Seminario de Tecnología de Restauración**. Abril 9-10. Corporate Environmental Programs. pp.73.
- Gutiérrez-Ortiz, R. 1996. **Cromatografía de Líquidos. Curso básico**. Perkin-Elmer. pp.30.
- Harris, H. J., Sager, P. E., Regier H. A. y Francis, G. R. 1990. Ecotoxicology and Ecosystem Integrity: The Great Lakes Examined. *Environ. Sci. Technol.* 24, 5: 598-603.
- Harding Lawson Associates. 1995. **Remedial Action**. Fact Sheet. GRIECO. Novato, Cal.
- Hofstadler, K., Bauer, R., Novalic, S. y Heisler, G. 1994. New Reactor Design for Photocatalytic Wastewater Treatment with TiO<sub>2</sub> Immobilized on Fused-Silica Glass Fibers: Photomineralization of 4-Chlorophenol. *Environ. Sci. Technol.* 28, 4: 670-674.
- Hutzinger, O. 1982. **The Handbook of Environmental Chemistry**. Springer-Verlag. Berlín. Vols. 1-A, 4-B y 5-A.

Hutzinger, O. y Thomas, H. 1987. Polybrominated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans: the Flame Retardants Issue. *Chemosphere*. 16, 9: 1877-1880.

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

Johnson, J. 1996. Veterans Study Suggest Dioxin, Spina Bifida Link. *Environ. Sci. Technol.* 30, 5: 193 A.

Kirk, R. E. & Othmer, D.F. 1979. *Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons. New York. V 5.

Kirk R. E. & Othmer, D.F. 1993. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol. 6, 4ª Edición. pp. 156-167. John Wiley & Sons. N.Y.

Kishino, T. y Kobayashi, K. 1996. Acute Toxicity and Structure-Activity Relationships of Chlorophenols in Fish. *Wat. Res.* 30, 2: 387-392.

Koch, R. 1995. *Umweltchemikalien*. Auflage VCH. Verlagsgesellschaft. Weinheim. pp. 319-323.

Lewis, R. 1993. *Hazardous Chemicals Desk Reference*. VNR. N.Y. pp.1742.

Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente. 1993. 8º ed., Porrúa. México. pp. 1993.

Manahan, S. E. 1991. *Environmental Chemistry*. Lewis Publ. Inc. Chelsea. pp 583.

March, J. 1992. *Advanced Organic Chemistry*. J.W. & Sons. N.Y. pp.1495.

Margalef, R. 1986. *Ecología*. Omega. Barcelona. pp.951.

Martin, S. T., Herrman, H., Choi, W. y Hoffman, M. 1994. Time Resolved Microwave Conductivity. *J. Chem. Soc. Faraday*. 90, 21: 3315-3322.

Martínez Arroyo, M. A. 1988. *Estrategias de Restauración de Suelos y Cuerpos de Agua Afectados por Actividades de la Industria del Petróleo*. Investigaciones Geofísicas de México. México D.F. Informe Técnico presentado a PEMEX en 1988. Consultado en el INE en Julio de 1997.

- Mc Lafferty, F. W. 1989. **Interpretación de los Espectros de Masas**. Reverté. Barcelona. pp. 228.
- Meyer, E. 1990. **Chemistry of Hazardous Materials**. Prentice Hall Career and Technology. Englewood Cliffs. pp. 510.
- Milligan, M. S. y Altwicker, E. R. 1996. Chlorophenol Reactions on Fly Ash. 1. Adsorption/Desorption Equilibria and Conversion to Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1: 225-229.
- Morriset, D. 1997. Tecnologías Emergentes para Remediación de Sitios Contaminados. **Seminario CENICA: "Remediación de Sitios Contaminados"**. Mayo 27-29. INE. México.
- Morrison, R. T. y Boyd, R. N. 1990. **Química Orgánica**. Addison-Wesley Iberoamericana. Delaware, U.S.A. pp. 473-992.
- Muñoz Peredo, M. 1997. **Estado de los BPC en México**. Comunicaciones Personales. Subdirección de Asuntos Transfronterizos del INE. México.
- Ollis, D. F., Pelizetti, E. y Serpone, N. 1991. Destruction of Water Contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 25, 9:1523-1529.
- Omen, S. G. 1988. **Environmental Biotechnology**. Plenum Press. N.Y. pp. 3-14, 253-269.
- Ortiz-Monasterio, F. 1992. **Contaminación en la Ciudad de México**. Milenio. México. pp. 141.
- Pash García, L. 1982. El Deterioro Ambiental. *Naturaleza*. 13, 1: 47-51.
- Pelizetti, E., Borgarello, M., Borgarello, E. y Serpone, N. 1988. Photocatalytic Degradation of Polychlorinated Biphenyls in Aqueous Suspensions of Semiconductors Irradiated with Simulated Solar Light. *Chemosphere*. 17, 3: 499-510.
- Pignatello, J. J., Martinson, M. M., Steiert, J. G., Carlson, R. E. y Crawford, R. L. 1983. Biodegradation and Photolysis of Pentachlorophenol in Artificial Freshwater Streams. *Appl. Environ. Microbiol.* 46, 5: 1024-1031.

Pittman, Ch. U. 1988. Dechlorination of Hazardous Wastes by Ca/NH<sub>3</sub>, Na/NH<sub>3</sub> and Borohydride reductions by Thermolysis over Solid Bases. Department of Chemistry, Mississippi State University, Mississippi State, MS 39762.

PRA.1996. Subgrupo de Trabajo BPC en conjunto con la Comisión para la Cooperación Ambiental. **Borrador Plan de Acción Regional de Acción BPC**. INE. Montreal, Canadá. pp. 30.

Proveedor Científico. 1996. **What is Ultraviolet**. Folleto Informativo.

Roboz, J. 1968. **Mass Spectrometry**. John Wiley & Sons. N.Y. pp. 6-16.

Rivero Serrano, O., Ponciano-Rodríguez, G. y González-Martínez, S. 1996. **Los Residuos Peligrosos en México**. PUMA. México. pp. 127.

Safe, S. 1992. Toxicology, Structure, Function Relation-ship, and Human and Environmental Health Impacts of PBC's. Progress and Problems. *Environmental Perspectives*. 100: 259-268.

Serpone, N. y Pelizzetti, E. 1989. **Photocatalysis**. John Wiley & Sons. N.Y. pp.250.

Silverstein, M. y Bassler, G. C. 1980. **Identificación Espectrométrica de Compuestos Orgánicos**. Diana. México. pp 171.

Solomons, T.W.G. 1995. **Fundamentos de Química Orgánica**. Limusa. México. pp.1215.

Sutter, H. 1989. **Vermeidung und Verwertung von Abffällen**. EF -Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH. Berlín. pp. 263-238.

Tebbutt, T. H. Y. 1994. **Fundamentos de Control de Calidad del Agua**. LIMUSA. México. pp. 237.

Tunesi, S. y Anderson, M. A. 1987. Photocatalysis of 3,4-DCB in TiO<sub>2</sub> Aqueous Suspensions; effects of Temperature and Light Intensity; CIR-FTIR Interfacial Analysis. *Chemosphere*. 16, 7: 1447-1456.

Turk, A., Turk, J. Wittes, J.T., y Wittes, R.E. 1978. **Environmental Science**. W.B. Saunders Co. Filadelfia. pp.597.

Van, H. 1997. Lecciones Aprendidas sobre BPC's. **Seminario CENICA: "Remediación de Sitios Contaminados"**. Mayo 27-29 de 1997. INE. México.

Wania, F. y Mackay, D. 1996. Tracking the Distribution of Persistent Organic Pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 30,9: 390-401-A.

Weaver, R.J. 1985. **Reguladores del Crecimiento de las Plantas en la Agricultura.** Trillas. México. pp.425.

Wild, S. R., Harrad, S. J. y. Jones, K. C. 1993. Chlorophenols in Digested U.K. Sewage Sludges. *Wat. Res.* 27, 10:1527-1534.

Wolfgang G. y Yamamoto, S. Y. 1991. **Ullmann's, Encyclopedia of Industrial Chemistry.** VCH. Weinheim, RFA.V-6A.

Van, H. 1997. Lecciones Aprendidas sobre BPC's. **Seminario CENICA: "Remediación de Sitios Contaminados"**. Mayo 27-29 de 1997.

Yost, R. W. 1981. **Introducción a la Cromatografía Líquida Práctica.** Perkin-Elmer, U.S.A. pp. 263.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA