



**UNIVERSIDAD AUTONOMA DEL ESTADO DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**



**“DESCOMPOSICION POR IRRADIACION DE ALCOHOLES  
Y CLOROFENOLES EN SISTEMAS MICELARES”**

**T E S I S**

Que para obtener el Grado de

**MAESTRO EN ECOLOGIA**

presenta:

**JAIME MORENO ALCANTARA**

Directores de Tesis:

Dra. María Teresa Olguín Gutiérrez

Dr. Teijeiro Miyata

Toluca, México

**30 - 01**

Mayo de 1998.



Universidad Autónoma del Estado de México  
**UAEM**

UNIVERSIDAD AUTONOMA DEL ESTADO DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DEPENDENCIA: CONTROL ESCOLAR  
(EV. DE GRADO).  
OFICIO No: 314/97.

TOLUCA, MEXICO  
3 DE NOVIEMBRE DE 1997.

P. DE M. EN E. JAIME MORENO ALCANTARA.  
FACULTAD DE QUIMICA, U.A.E.M.  
P R E S E N T E.

La Subdirección Académica de la Facultad, comunica a usted que el Jurado de su Evaluación de Grado estará formado por:

DRA. MARIA TERESA OLGUIN GUTIERREZ.  
PRESIDENTE

*Maria Teresa Olguin Gutierrez*

DRA. ROCIO DE LAS MERCEDES MORA TORRES.  
SECRETARIO

*Rocio de las Mercedes Mora Torres*

M. EN S.P. SERGIO HUMBERTO PAVON ROMERO.  
PRIMER VOCAL

*Sergio Humberto Pavon Romero*

M. EN E. ARTURO COLIN CRUZ.  
SEGUNDO VOCAL

*Arturo Colin Cruz*

M. EN I. THELMA BEATRIZ PAVON SILVA.  
TERCER VOCAL

*Thelma Beatriz Pavon Silva*

M. EN E. NICANDRO DOLORES YSLAS RIVERA.  
CUARTO VOCAL

*Nicandro Dolores Yslas Rivera*

M. EN E. PEDRO AVILA PEREZ.  
QUINTO VOCAL

*Pedro Avila Perez*

A T E N T A M E N T E  
PATRÓN, CIENCIA Y TRABAJO

*Luz María Suleis Segura*

I. Q. LUZ MARIA SULEIS SEGURA  
SUBDIRECTORA ACADEMICA  
U. A. E. M.  
FACULTAD DE QUIMICA  
CONTROL ESCOLAR



c.c.p. LIC. GUADALUPE MUNGUIA REYES  
JEFE DE CONTROL ESCOLAR.

## AGRADECIMIENTOS

A los Gobiernos de México y de Japón, por el apoyo prestado vía el acuerdo bilateral entre ambos países, sobre el Uso Pacífico de las Ciencias Nucleares y Tecnología.

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), en particular, a la Gerencia de Ciencias Ambientales, Departamento de Estudios del Ambiente, por el apoyo prestado para la realización del presente trabajo.

Al Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI), en particular, a Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, Department of Radiation for Environment and Resources, por el apoyo prestado para la realización de la parte experimental.

A todas aquellas personas que de alguna manera contribuyeron en la culminación de esta tesis.

# INDICE

Pag.

RESUMEN

INTRODUCCION

## CAPITULO I

GENERALIDADES

I.1.	Sistemas micelares en soluciones acuosas.	4
I.2.	Efecto de la radiación en soluciones acuosas.	11
I.3.	Degradación por irradiación de contaminantes orgánicos en aguas residuales.	16

## CAPITULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

II.1.	Selección del sustrato.	18
II.2.	Curvas de calibración.	21
II.3.	Pruebas de extracción.	21
II.4.	Concentración micelar crítica.	23
II.5.	Dosimetría y diseño de irradiación.	25
II.6.	Irradiación de soluciones acuosas de contaminantes modelo (alcoholes y clorofenoles) en un medio micelar.	26

## CAPITULO III

### ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS.

III.1	Reproducibilidad de resultados y curvas de calibración.	34
III.2	Extracción del sustrato.	36
III.3	Concentración micelar crítica.	38
III.4	Dosimetría y diseño de irradiación.	41
III.5	Rendimiento radioquímico de descomposición.	42
III.6	Mecanismos de degradación radiolítica.	51

## CAPITULO IV

CONCLUSIONES.	55
REFERENCIAS.	56

## RESUMEN

El estudio de la descomposición por irradiación de alcoholes y clorofenoles (modelo de contaminantes orgánicos en aguas residuales) con diferentes propiedades fisicoquímicas como la solubilidad en agua, estructura química (lineal y/o aromática) y número de átomos de carbono, se realizó, irradiando a diferentes dosis (2, 3 y 5 kGy) de radiación gamma soluciones acuosas de estos compuestos, en presencia, de dodecil sulfato de sodio (surfactante aniónico) o de cetil trimetil cloruro de amonio (surfactante catiónico).

En todos los casos estudiados, la radiación degrada los alcoholes y clorofenoles, de la solución acuosa.

Los surfactantes aniónicos como el DSS, ejercen un efecto catalítico positivo en la descomposición radiolítica de alcoholes con solubilidades similares al orto-clorofenol, mientras que los surfactantes catiónicos como el CTCA ejercen el mismo efecto catalítico en alcoholes con solubilidades similares al butanol.

Cuando las concentraciones del surfactante son menores a su concentración micelar crítica (cmc), se inhibe la descomposición radiolítica de los alcoholes y clorofenoles, sin embargo, en concentraciones próximas o superiores a la cmc, el surfactante ejerce un efecto catalítico positivo.

Los alcoholes y clorofenoles con propiedades aromáticas, en solución acuosa y en presencia de surfactantes, son más fáciles de degradar por irradiación, que los alcoholes alifáticos.

Cuando el sustrato es una mezcla de alcoholes y/o clorofenoles en solución acuosa y en presencia de surfactantes, en términos generales, la degradación radiolítica disminuye en función de la concentración del surfactante, sin embargo, existen reacciones de competencia entre el sustrato, los dímeros, el  $\cdot\text{OH}$  y algunas especies reactivas producidas por la radiólisis del agua, que en algún momento ejercen un efecto catalítico positivo en la remoción del sustrato.

La estructura química y el número de átomos de carbono son factores que no influyen sustancialmente en la degradación radiolítica de los alcoholes en solución acuosa, en presencia de surfactantes.

Un átomo de cloro más en el para-clorofenol ejerce un efecto casi constante sobre la degradación radiolítica del sustrato, en solución acuosa en presencia de surfactante.

El efecto micelar depende fuertemente de la naturaleza del surfactante (aniónico y/o catiónico) y en menor grado de la estructura química del sustrato.

Las experiencias adquiridas en el presente trabajo, son de utilidad para los tratamientos de aguas residuales que basan su proceso en el efecto oxidante del radical  $\cdot\text{OH}$  como por ejemplo, los Procesos Avanzados de Oxidación entre los cuales es importante mencionar a la Ozonización, la Luz Ultravioleta o bien procesos combinados como la Ozonización-Irradiación.

## INTRODUCCION

Como una consecuencia del crecimiento y desarrollo social e industrial de las comunidades humanas, se han generado graves problemas de contaminación y deterioro ambiental, dentro de los cuales cabe mencionar los ocasionados por el uso incontrolado de plaguicidas y fertilizantes químicos en suelos agrícolas, además de la disposición sin control de grandes cantidades de residuos químicos peligrosos en ríos, mares, océanos y tiraderos al aire libre o en rellenos sanitarios que no cumplen con los requerimientos necesarios para garantizar el confinamiento seguro de estos residuos peligrosos. Este tipo de acciones conllevan, en la mayoría de los casos, a contaminar cuerpos de agua tanto superficiales como subterráneos, de los cuales muchos de ellos se destinan para consumo humano.

Desafortunadamente, la mayoría de los contaminantes presentes en los cuerpos de agua, son difíciles de remover por procesos convencionales. Además, actualmente, se están promulgando y promoviendo nuevas legislaciones y/o normativas (Rosocha et al., 1992 y Normas Oficiales Mexicanas; NOM-001-ECOL-1996 y NOM-002-ECOL-1996;) que restringen cada vez más la calidad y cantidad de compuestos químicos tóxicos peligrosos en aguas residuales y en aguas para consumo humano, como es el caso de las aguas subterráneas.

Por las razones expuestas anteriormente, en países como Alemania (Steiner, 1984), Austria (Getoff y Solar, 1989; Getoff, 1990 y 1992a), Estados Unidos (Waite et al., 1992; Cooper et al., 1992; y Kurucz et al., 1995), México (Moreno et al., 1992 y 1995) y Japón (Sekiguchi et al., 1995) entre otros, han visto la necesidad de investigar y desarrollar las técnicas de irradiación con electrones acelerados y/o radiación gamma, como nuevos procesos de tratamiento de aguas, capaces de descomponer eficientemente los contaminantes recalcitrantes. Estos estudios demuestran, que la descomposición por irradiación de compuestos químicos peligrosos, es más eficiente que la lograda por procesos convencionales, además de que, la irradiación puede aplicarse aún en cuerpos de agua que contengan mezclas complejas de compuestos orgánicos tóxicos y no está limitado a la calidad del agua, como es el caso de procesos como la adsorción, oxidación y reducción (Cooper et al., 1992 y Gehringer et al., 1992).

La remoción por irradiación de los compuestos orgánicos en aguas residuales, de acuerdo con Kurucz et al. (1995), se debe principalmente a las especies excitadas, iones y/o radicales libres formadas a través de la trayectoria de la radiación ionizante en el agua.

Es importante mencionar, que las 3 especies reactivas más importantes para descomponer los compuestos químicos orgánicos del medio acuoso son: especies reductoras como el  $e^-_{ac}$  (electrón acuoso) y el  $\cdot H$  (radical hidrógeno) y especies fuertemente oxidantes como el  $\cdot OH$  (radical hidroxilo). De estas especies, el  $e^-_{ac}$  y el  $\cdot OH$  constituyen más del 90% de las especies reactivas, por consiguiente, son los que principalmente reaccionan con los contaminantes químicos.

Entre los métodos convencionales para generar  $\cdot OH$  en sistemas acuosos se encuentran aquéllos basados en la descomposición del ozono y/o peróxido de hidrógeno con luz ultravioleta (Glaze et al., 1987 y Zepp et al., 1992). Procesos en los que su eficiencia se ve limitada por la baja solubilidad del ozono en agua, además de que esta tecnología es nueva y

todavía no ha sido desarrollada a escala piloto.

Vollmuth y Zaje (1994), en su trabajo mencionan que el tratamiento con radiación ultravioleta, de aguas residuales que contienen compuestos clorados como el pentaclorofenol, puede generar como subproductos de degradación, compuestos aún más tóxicos y más estables fotoquímicamente como las dioxinas; dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD) y dibenzofuranos policlorados (PCDF). Algunas propuestas alternativas mencionadas por Vollmuth y Zaje (1994) para remover PCDD, y PCDF, podrían ser: a) aumentar los tiempos de irradiación, b) utilizar lámparas de mercurio de alta presión con mayor energía que las lámparas de mercurio de baja presión, c) emplear un método combinado, utilizando radiación ultravioleta y agentes oxidantes como el ozono o el peróxido de hidrógeno, o bien d) utilizar fotocatalizadores como el óxido de titanio.

La radiólisis del agua con radiaciones ionizantes (radiación gamma y/o electrones acelerados), es un proceso digno de tomarse en cuenta en la generación de radicales  $\cdot\text{OH}$ , sin embargo, como ya se mencionó, existe también la producción de  $e_{ac}^-$ , los cuales en aguas naturales inducen la formación de nitritos, compuestos que no deben estar presentes en agua para consumo humano, además, el  $e_{ac}^-$  reacciona fácilmente con el  $\cdot\text{OH}$ , disminuyendo su concentración y por consiguiente, disminuye la eficiencia en la descomposición de los contaminantes. Sin embargo, los estudios realizados por Gehringer et al. (1992 y 1993) demuestran que, en la irradiación de soluciones acuosas ozonizadas, el ozono oxida rápidamente los nitritos a nitratos, mejorando las condiciones de descomposición de los contaminantes orgánicos, ya que ahora, todas las especies reductoras actúan como promotores en la descomposición de ozono generando radicales  $\cdot\text{OH}$ , de esta forma, casi toda la energía radiante es utilizada para la producción de estos radicales, Gehringer et al. (1992 y 1993) concluyen que actualmente no existe un proceso que genere los radicales  $\cdot\text{OH}$  en mayor concentración que, la combinación del ozono en solución acuosa y radiación ionizante.

Es evidente, que debido a varias de las actividades antropogénicas, la mayoría de los cuerpos de agua están o son potencialmente susceptibles de ser contaminados con detergentes los cuales, presentan principalmente 3 problemas; a) su toxicidad, b) la dificultad para ser degradados y c) su posible interferencia en la biodegradación de contaminantes. Sobre este último punto, los estudios realizados por Foght et al. (1989) y los de Laha y Lothy (1991); reportan que la presencia de algunos surfactantes (detergentes) disminuyen o inhiben la biodegradación de contaminantes; por otro lado, Oberbremer et al. (1990) y Srivastava (1990), observaron, que la presencia de surfactantes mejora la biodegradación de contaminantes. A este respecto West y Harwell (1992) así como Chu y Jafer (1994) aclaran, que aún cuando se han desarrollado investigaciones sobre la aplicabilidad de los surfactantes en agua y suelo (Rouse y Sabatini, 1993; Hilarides et al., 1994; Wagner et al., 1994 y Baran et al., 1994), estas investigaciones se han enfocado, a la descontaminación de suelos y a la prevención de la contaminación de las aguas subterráneas. Estos autores, también hacen mención de que es necesario realizar investigaciones sistemáticas encaminadas a predecir el comportamiento y destino final de los detergentes y contaminantes orgánicos en cuerpos de agua.

De los estudios de laboratorio de Hilarides et al. (1994), se sabe que el empleo de surfactantes mejora significativamente la destrucción radiolítica (con radiación gamma) de compuestos orgánicos tóxicos como la 2,3,7,8 tetraclorurodibenzo p-dioxina, en suelos con diferentes grados de humedad (3-52% peso/peso). En estos experimentos, los surfactantes no



fueron utilizados para solubilizar la dioxina, más bien se emplearon para trasladarla hacia dentro de la interfase en la superficie del suelo, en donde aumenta la probabilidad de que la radiación interactúe con la molécula de la dioxina, ya sea por vía directa y/o indirecta.

Además, en estos estudios, se determinó que los surfactantes aumentan el tamaño de la molécula "blanco" (compuesto orgánico tóxico) modificando su densidad y por lo tanto, aumenta la probabilidad de la interacción directa de la radiación. Con dosis de radiación cercanas a 800 kGy ( $1 \text{ Gy} = 1 \text{ gray} = 1 \text{ Joule kg}^{-1}$ ) y en presencia de surfactantes, se incrementa considerablemente la remoción de la dioxina; se menciona también, que bajas dosis de radiación parecen tener efectos diferentes, mismos que pueden explicarse, debido a que altas dosis de radiación involucran tiempos de exposición más largos, repercutiendo en un mayor tiempo de interacción entre la dioxina y el surfactante; mientras que con dosis bajas de radiación, usando la misma fuente de radiación, el tiempo de contacto entre la dioxina y el surfactante es menor, teniendo como resultado un efecto de inhibición, hasta ahora desconocido en la descomposición de los compuestos orgánicos.

El análisis de los trabajos antes mencionados, permite concluir que la irradiación con gammas o con electrones es un proceso técnico y económicamente factible de aplicarse en un futuro cercano en el tratamiento de aguas residuales y en aquellas destinadas para consumo humano. Es por ello que el objetivo del presente trabajo, fue evaluar la descomposición por irradiación gamma de compuestos orgánicos (considerados como tóxicos y peligrosos) en solución acuosa en presencia de surfactantes (detergentes), considerando los efectos de solubilidad, concentración, estructura química del substrato orgánico y la naturaleza del surfactante (aniónico o catiónico) y tratar de explicar las reacciones que se suceden en la descomposición por irradiación de compuestos orgánicos en solución acuosa.

# CAPITULO I

## GENERALIDADES

### I.1. Sistemas micelares en soluciones acuosas.

#### I.1.1.- Aspectos básicos; formación y estructura de las micelas.

De acuerdo con Schukin et al. (1988), el análisis termodinámico permite destacar dos grandes clases de sistemas dispersos: Los **sistemas hidrofílicos**, y los **sistemas hidrofóbicos**,

La estructura de estos sistemas, así como la posibilidad de que existan en equilibrio con las fases macroscópicas, se determina por la naturaleza de la fase dispersa y por su interacción con el medio de dispersión.

Los representantes típicos de los sistemas dispersos hidrofílicos son las dispersiones micelares de sustancias tensoactivas en las cuales están presentes partículas coloidales (micelas), así como moléculas individuales. Es decir, se encuentran formando asociados de moléculas de sustancias tensoactivas con un grado de asociación (número de moléculas en la micela), entre 20 y 100 e inclusive en algunos casos con valores más altos.

En la mayoría de los casos, los términos agente tensoactivo, detergente, surfactante y sustancia anfifílica (sustancia o molécula que tiene la propiedad de ser hidrofóbica e hidrofílica), son usados como sinónimos, por ejemplo, en la industria, la palabra surfactante, se utiliza como un sinónimo de anfifílico, ignorando las diferencias entre la acción tensoactiva de los verdaderos surfactantes y la propiedad anfifílica de los alcoholes.

Resulta importante mencionar que, aunque todas las moléculas anfifílicas son tensoactivas y se espera que éstas se encuentren en exceso en la interfase, no todos los compuestos anfifílicos son surfactantes. Para nuestro caso en particular, se estima necesario hacer una diferenciación entre estos términos, por lo que en lo sucesivo, referiremos como surfactante y/o detergente como aquel compuesto tensoactivo que tenga la propiedad de formar micelas.

Los surfactantes tienen la propiedad de ser tensoactivos debido a su estructura anfifílica y a que se pueden encontrar en las interfases; **aire-agua, aceite-agua y sólido-líquido**.

En sistemas acuosos, una parte de la molécula (polar) del surfactante tiene propiedades hidrofílicas, mientras que la otra parte de la molécula (no polar), tiene propiedades hidrofóbicas, y se les da los nombres de "**cabeza**" y "**cola**" respectivamente. La parte hidrofílica es químicamente similar a los compuestos que normalmente se disuelven en el solvente empleado, formando soluciones moleculares dispersas ordinarias. La parte hidrofóbica de la molécula del surfactante es químicamente similar a los compuestos que normalmente son insolubles en el solvente empleado.

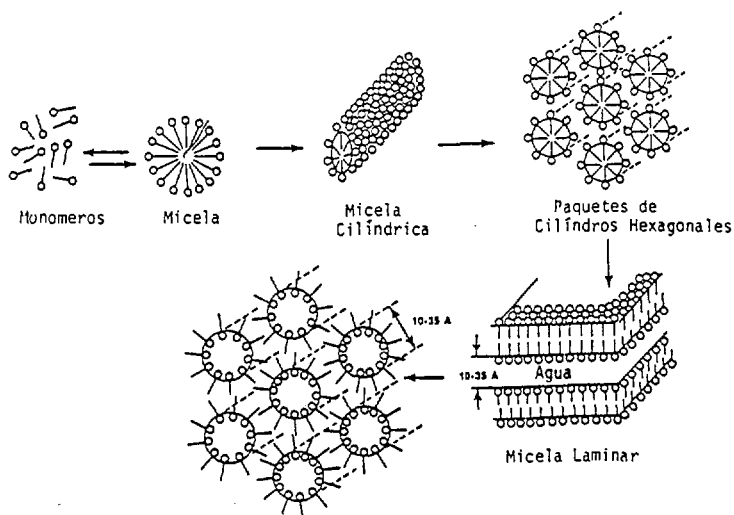
El oleato de sodio ;OLS;  $C_{17} H_{33} COO^- Na^+$ , el dodecil sulfato de sodio ;DSS;  $C_{12} H_{25} OSO_3^- Na^+$  y el bromuro de cetil trimetil amonio ;BCTA;  $C_{16} H_{33} (CH_3)_3 N^+ Br^-$ , en agua, son un buen ejemplo de una asociación coloidal. En todos los casos la parte hidrocarbonada, se

asemeja a los hidrocarburos líquidos en el rango del kerosén o del aceite diesel, los cuales son poco solubles en agua, mientras que la parte parecida a las sales, se asemeja por ejemplo; al formiato de sodio, sulfato de sodio y al bromuro de amonio, los cuales son fácilmente solubles en agua.

Los surfactantes se clasifican de acuerdo a la naturaleza de su parte hidrofílica, es decir, si el grupo llamado cabeza tiene carga negativa, el surfactante es aniónico (dodecil sulfato de sodio), si la carga es positiva, es catiónico (cetil trimetil cloruro de amonio), si no tiene carga es un surfactante no iónico (triton X-100) o bien, si tiene ambas cargas, como el N-alkil ácido amino propiónico se llama zwitterion.

Normalmente, la diferencia entre las propiedades químicas ocasionada por la naturaleza hidrofóbica de las colas como el grado de ramificación, número de carbonos y aromaticidad entre otras, es menos pronunciada que la ocasionada por la naturaleza hidrofílica de la cabeza. De acuerdo con Sun e Inskeep (1995) cuando se disuelve por ejemplo el triton X-100 en una solución acuosa, se suceden dos etapas importantes en la formación de las micelas, la primera, es cuando la concentración del surfactante es muy baja y la solución contendrá únicamente monómeros del surfactante, la segunda etapa es cuando a una determinada concentración del surfactante, **llamada concentración micelar crítica (cmc)**, se empiezan a formar las micelas y por encima de esa concentración, se encuentran presentes, tanto los monómeros como las micelas.

Investigadores como Anacker y Ghose (1968), Mukerjee (1972) y Mazer et al. (1976), realizaron estudios en soluciones acuosas diluidas de surfactantes y encontraron que se formaban micelas anisotrópicas muy grandes, así también, identificaron una variedad de mesofases y estructuras micelares. Ver Figura 1.



**Figura 1. Diferentes estructuras de micelas y mesofases.**

Existen varias versiones de las posibles estructuras o formas de las micelas, en particular, para los fines del presente trabajo, retomaremos las propuestas por Vold y Vold (1964), Fendler y Patterson (1970a) y Gordon (1988), de estos trabajos se derivan las siguientes conclusiones; el diámetro de la micela (ver Figura 2), es aproximadamente dos veces el tamaño de una molécula anfifática completamente extendida, más el espesor promedio de 1.5 moléculas de agua.

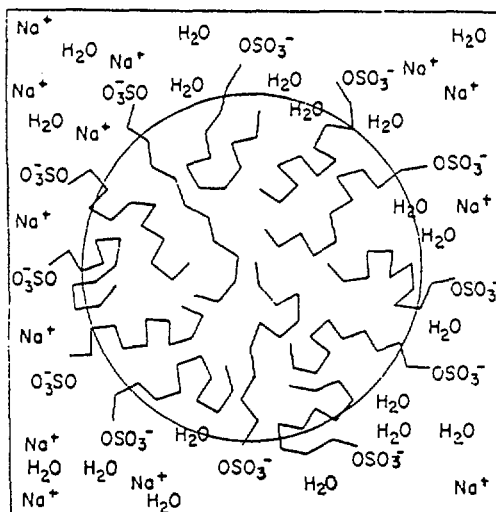


Figura 2. Esquema de la micela de dodecil sulfato de sodio (DSS).

La Figura 2, es una proyección parcial y tridimensional de una micela esférica del DSS, donde los ángulos de enlace carbono-carbono casi forman un tetraedro, las cadenas hidrocarbonadas están parcialmente entrelazadas (en espiral), unas con otras, dirigidas hacia el centro (el núcleo hidrocarbonado compacto) y los grupos polares hidratados se encuentran orientados hacia la fase acuosa. Todas las moléculas están completamente ionizadas, pero la carga negativa por unidad de área de la superficie de la micela, es el doble de los iones sodio.

La capacidad de las sustancias tensoactivas de **formar micelas**, es decir, la capacidad de formar espontáneamente un sistema coloidal disperso en **equilibrio**, constituye la base de su amplio uso en diversos ámbitos. Sin embargo, no todas las sustancias tensoactivas poseen la capacidad de formar micelas, sino solamente aquellas que tienen relaciones óptimas entre la parte hidrófoba (radical hidrocarbonado) e hidrófila (grupo polar) lo que se determina por la magnitud del balance **hidrófilo-hidrófobo**.

En la formación de los sistemas micelares una función sustancial la desempeña la capacidad de los grupos polares de proteger al núcleo hidrocarbonado evitando el contacto con el agua. Esta capacidad está determinada no solamente por las dimensiones de los grupos

polares, sino también por su naturaleza eléctrica y su interacción con el disolvente, en particular, por la capacidad de hidratarse. Cuando el grado de asociación (**m**; número de moléculas en una micela) disminuye, también disminuyen las dimensiones de las micelas y aumenta la proporción de la sustancia en la superficie de separación de la micela con la disolución, razón por la cual disminuye el grado de protección del núcleo hidrocarbonado por los grupos polares. Por esta razón, desde el punto de vista termodinámico, es más ventajosa la existencia de las micelas de forma esférica con cierto grado óptimo de asociación de moléculas, un grado tal que corresponda a las partículas de dimensiones coloidales de radio ( $r$ ) próximo a la longitud de la cadena hidrocarbonada. Por ejemplo, el diámetro de las micelas estables de oleato de sodio es, aproximadamente de 50 Å, lo que corresponde a un grado de asociación del orden de varias decenas. La formación de micelas esféricas con valores de **m** mucho mayores es termodinámicamente desventajosa, por lo que debe acompañarse de la incorporación del grupo polar al volumen de la micela. Como resultado, el grado de asociación de las moléculas en las micelas se incrementa, no a costa del aumento de las dimensiones de las micelas esféricas, sino a costa del cambio de su forma.

### I.1.2. Propiedades fisicoquímicas de las micelas.

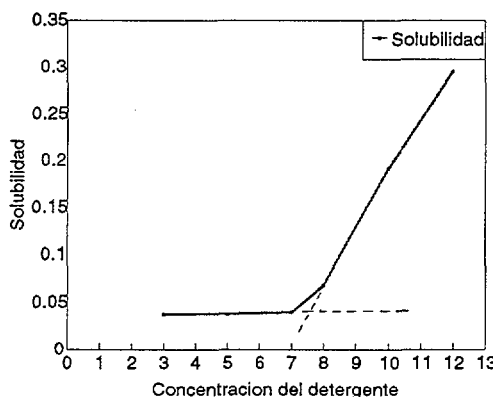
Los aspectos básicos de las propiedades fisicoquímicas de las micelas y soluciones micelares han sido ampliamente tratadas en numerosos libros y revistas especializadas; Hiemens (1977), Kemp (1979), Gordon (1988), Schukin et al. (1988), West y Harwell (1992) así como Buffle y Leppard (1995). A continuación se presentará un panorama general sobre éste tema.

Cuando el contenido de sustancias tensoactivas en la disolución crece por encima de cierta concentración crítica ( $C_{cr}$ ) se observa un incremento considerable de la dispersión de la luz, lo que señala la aparición de una nueva fase dispersa coloidal; las isotérmicas de tensión superficial, en lugar de su marcha suave ordinaria, descrita por la ecuación de Szyskowski (Schukin et al., 1988), ponen de manifiesto una inflexión para cuando  $C = C_{cr}$ . Esta inflexión aparece también en las curvas que caracterizan la conductividad eléctrica específica de las disoluciones de sustancias tensoactivas ionógenas, en función de la concentración.

Los surfactantes que forman micelas presentan un fenómeno poco común que consiste en un aumento rápido de la solubilidad por encima de una determinada temperatura, conocida como **punto de Crafft**. (Shaw, 1977 y West y Harwell, 1992). La explicación de este comportamiento proviene del hecho de que el surfactante no asociado tiene una solubilidad limitada, mientras que las micelas son muy solubles. Por debajo de la temperatura de Crafft la solubilidad del surfactante es insuficiente para que haya micelización. Al aumentar la temperatura, la solubilidad aumenta lentamente hasta que la temperatura de Crafft alcanza la **cmc** y entonces es posible dispersar en forma de micelas una gran cantidad de surfactante, por lo cual se observa un fuerte aumento en la solubilidad.

### I.1.3.- Concentración micelar crítica.

De acuerdo con Fendler y Patterson (1970a) y Schukin et al. (1988), se tienen evidencias de que al graficar varias de las propiedades fisicoquímicas como por ejemplo la solubilidad del substrato en soluciones acuosas micelares contra la concentración del surfactante, se observa que la tendencia o comportamiento de las propiedades fisicoquímicas son diferentes por debajo y por encima de un intervalo muy estrecho de la concentración del surfactante. Extrapolando ambas tendencias se llega a un punto de intersección que permite determinar con bastante exactitud este estrecho intervalo, llamado comúnmente **concentración micelar crítica (cmc)**, ver Figura 3.



**Figura 3. Cambio de la solubilidad en función de la concentración del surfactante.**

Es importante mencionar que por debajo de la cmc, no existe la formación de micelas y que éstas, empiezan a formarse por encima de la cmc. La diferencia (muy pronunciada) del comportamiento de las propiedades fisicoquímicas de las micelas, depende de la naturaleza del surfactante, es decir, si tiene o no carga, si ésta es positiva o bien si es negativa, del número de átomos de carbono del surfactante y finalmente de la presencia de grupos polares o no polares.

En los trabajos de Fendler y Patterson 1970a, Fendler y Fendler 1970b, Edwards et al. (1991), así como en los de West y Harwell (1992) se mencionan algunos métodos para determinar la cmc, de éstos trabajos, se desprende que la mayoría de ellos se realizan para surfactantes con un contenido entre 10 y 14 átomos de carbono y que los valores típicos de la cmc, son diferentes para cada surfactante y se encuentran normalmente en concentraciones del surfactante entre  $10^{-4}$  y  $10^{-2}$  M.

#### I.1.4.- Solubilidad.

El término solubilidad, implica la formación de una solución isotrópica termodinámicamente estable de un substrato (el solubilizado) normalmente insoluble o débilmente soluble en un solvente dado por la adición de un surfactante (solubilizador).

Es importante mencionar que en las micelas acuosas, la solubilidad está fuertemente relacionada con el carácter hidrofóbico y anfifático del agente solubilizado.

Para presentar sus propiedades coloidales, la molécula anfifílica deberá tener bien balanceados sus grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, por ejemplo, el grupo  $-\text{CH}_3$  del acetato de sodio ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) hace que esta sustancia sea insuficientemente hidrofóbica y se disuelva fácilmente en el agua, debido a la influencia del ion sodio hidratado y al carácter hidrofílico del ion carboxilato, formando de esta manera una solución ordinaria de un electrólito fuerte. Por otro lado, el grupo carboxilo está débilmente ionizado y a diferencia de la sal de sodio, es insuficientemente hidrofílico, por lo que el ácido oleico es virtualmente insoluble en agua.

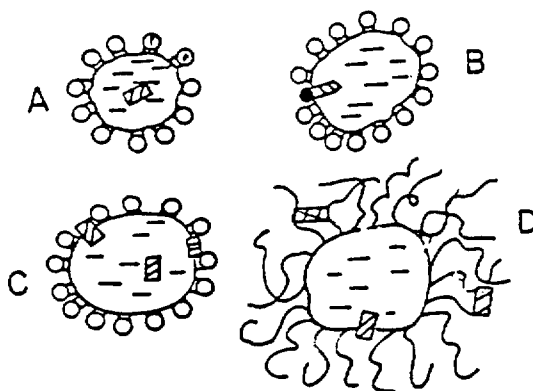
El papel del solvente es muy importante para determinar si una sustancia formará o no micelas, por ejemplo, el oleato de sodio en una solución de etanol no forma micelas como lo hace en una solución acuosa.

Por otro lado, desde que empieza a manifestarse la solubilidad, ésta va aumentando lentamente hasta llegar a la cmc, después de la cual se forma una gran cantidad de micelas repercutiendo en un aumento en la solubilidad, siendo ésta directamente proporcional a la concentración del surfactante adicionado. Es importante mencionar que la concentración de saturación del solubilizado para mantener una solución isotrópica simple, se llama **concentración máxima adicionada** (cma).

Aún cuando no se dispone de una descripción cuantitativa de los mecanismos de la solubilidad, se ve la necesidad, para poder entender la catálisis micelar, de conocer o suponer, los posibles sitios de solubilización en la micela. En los siguientes párrafos se discutirán algunos de los posibles sitios de solubilización en los agregados moleculares.

De los estudios de Rouse et al. (1995), se desprende que el sitio de incorporación de la molécula solubilizada depende de su tendencia hidrofílica e hidrofóbica, ésta bien puede ser atrapada en el corazón hidrocarbonado de la micela y ser orientada en la micela con el grupo polar que tengan la micela y la molécula solubilizada (incorporación profunda) o bien quedar atrapada cerca de la superficie (incorporación corta) o en el último de los casos ser absorbida en la superficie de la micela.

En la Figura 4 se presentan algunos posibles sitios de solubilización; por ejemplo, las moléculas no polares altamente hidrofóbicas podrán ser incorporadas en la pseudofase hidrocarbonada del núcleo de la micela (A), las moléculas anfifáticas podrán hacerlo cerca de la superficie de la micela (B), las moléculas poco polares se podrán incorporar tanto en el núcleo como cerca de la superficie (C) y finalmente, las moléculas polares se podrán incorporar en la superficie de la micela (D).



**Figura 4. Posibles sitios de solubilización de compuestos orgánicos en una micela.**

Por los trabajos de Fendler y Patterson (1970a), Fendler y Fendler (1970b), West y Harwell (1992) y los de Baran et al. (1994) se sabe que, la solubilidad de los diferentes compuestos orgánicos está fuertemente relacionada con la formación de micelas, la cual ocurre por arriba de la concentración micelar crítica (cmc), que de acuerdo con Rosen (1989), es específica para cada surfactante. En una micela los monómeros son orientados de tal manera que la parte hidrofílica esté en contacto con la fase acuosa y la hidrofóbica enclaustrada en el interior de la micela, de tal manera que, cuando se le adiciona un surfactante a una solución acuosa conteniendo uno o más contaminantes orgánicos, el interior orgánico de las micelas actúa como una pseudofase orgánica dentro de la cual los contaminantes orgánicos son distribuidos (solubilizados). Se concluye en estos trabajos que, a bajas concentraciones de surfactante, no se detecta la formación de micelas y el substrato orgánico es poco o nada soluble en este medio hasta llegar a la cmc y que, después de alcanzar la cmc virtualmente todo el surfactante que se adiciona forma micelas, aumentando la solubilidad del substrato orgánico en forma proporcional con la concentración del surfactante. En los estudios de Johnson y Olofsson (1987) se menciona que la solubilidad en agua de los compuestos orgánicos en sistemas micelares aumenta substancialmente por arriba de la cmc.

#### **I.1.5.- Catálisis micelar.**

De las experiencias de varios investigadores, entre ellas las de Fendler y Patterson (1970a), Fendler y Fendler (1970b), Ptacek et al. (1993) y Yatsimirsky et al. (1994), se tienen evidencias de que la presencia de grupos coloidales neutros o con carga y micelas en solución acuosa retardan o aceleran significativamente las constantes de equilibrio y las velocidades de reacción de numerosos compuestos orgánicos. Además Fendler y Patterson (1970a y 1982) mencionan que las soluciones acuosas micelares pueden explicar las reacciones inducidas por la radiación en sistemas biológicos involucrando macromoléculas que pueden estar como



agregados y/o estructuras terciarias; es por ello que estos sistemas empezaron a ser utilizados como base para conocer la influencia de las micelas en las constantes de reacción de diferentes substratos orgánicos. Sin embargo, aunque la estructura de ambos sistemas micelares es muy similar, la composición química de las proteínas es, definitivamente, menos compleja.

En la catálisis y/o la inhibición de especies solubilizadas en sistemas micelares, se involucran varios tipos de interacciones que varían de acuerdo con la naturaleza del surfactante. Básicamente, la influencia de las micelas en las velocidades de reacción, se atribuyen a las interacciones electrostáticas e hidrofóbicas entre el substrato y el agregado del surfactante y en algunas ocasiones a las alteraciones en la estructura de los alrededores de la fase acuosa. Considerando las interacciones electrostáticas simples, las micelas catiónicas pueden mejorar las velocidades de reacción de los aniones nucleofílicos con substratos neutros, mientras que las micelas aniónicas retardarían las reacciones y finalmente, las micelas no iónicas tendrán un débil efecto en las velocidades de reacción o bien, no tendrán efecto alguno.

## **I.2. Efecto de la radiación en soluciones acuosas.**

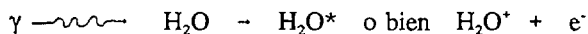
### **I.2.1. Radiólisis del agua.**

La radiación gamma interacciona con una sustancia debido a procesos específicos como el efecto fotoeléctrico y la dispersión Compton. La pérdida de energía del rayo gamma ocurre principalmente como un resultado del desplazamiento de electrones atómicos. Estos electrones secundarios poseen una elevada energía, que pierden al interactuar con los átomos y las moléculas dando origen a la formación de iones positivos y negativos, además de moléculas excitadas en el material irradiado. Las transformaciones posteriores, de esas especies, dan lugar a los efectos químicos observados por la radiación. Efectos semejantes denominados como acción directa, ocurren en la irradiación de sustancias puras y soluciones concentradas (> 0.1 M).

Es necesario, considerar también la acción de la radiación en soluciones diluidas ( $10^{-5}$  a  $10^{-2}$  M), en donde la cantidad de electrones del soluto es mucho menor que en el solvente. En este caso casi toda la energía es absorbida por el solvente (en soluciones acuosas por ejemplo) y el soluto reacciona principalmente con los productos de radiólisis del solvente (acción indirecta).

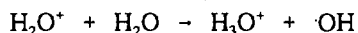
La acción de la radiación gamma en el agua pura es una rama de la química de radiaciones, estudiada ampliamente por diversos investigadores, entre ellos: Allen (1961), Spinks y Woods (1976), Draganic y Draganic (1971), Getoff (1992b) y Cooper et al. (1992). En el presente capítulo consideramos tres de las principales etapas de la radiólisis del agua.

1a. Etapa. Física. Cuando la radiación incide sobre la molécula de agua, en un tiempo aproximadamente de  $10^{-15}$  s, o menos, se produce una ionización ( $H_2O^+$ ) o bien una excitación ( $H_2O^*$ ) de la molécula:



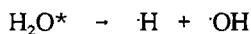
El electrón separado en la ionización del agua posee suficiente energía para ionizar otras moléculas de agua. Además si la energía de este electrón es igual o más alta de 20 eV, éste interacciona con el medio, ocasionando la ionización y excitación de más de una molécula de agua.

2a. Etapa. Físicoquímica. En un tiempo de  $4 \times 10^{-14}$  s, se efectúa una reacción ion-molécula, dando como resultado un radical libre ( $\cdot\text{OH}$ ).

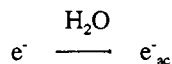


Los iones positivos,  $\text{H}_2\text{O}^+$ , son energéticamente inestables y se descomponen en un tiempo aproximadamente de  $10^{-13}$  s, dando iones hidrógeno ( $\text{H}^+$ ) y radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ).

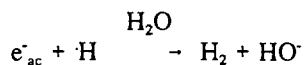
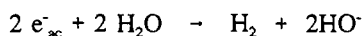
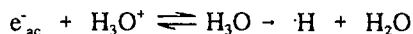
Por otro lado, la energía de la molécula de agua excitada es demasiado baja para iniciar ionizaciones, pero es suficiente para generar un rompimiento homolítico del enlace OH en un tiempo aproximado de  $10^{-13}$  s.

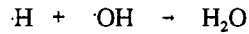
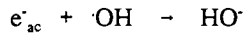
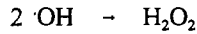
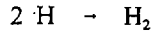


Durante la última etapa de la pérdida de la energía del electrón, esta no es suficiente para producir ionizaciones, sin embargo, es suficiente para polarizar la molécula de agua, de manera que el electrón deposita su energía hasta alcanzar la energía térmica, (0.025 eV) y es entonces cuando el electrón es solvatado por las moléculas del agua en un tiempo menor de  $10^{-11}$  s.

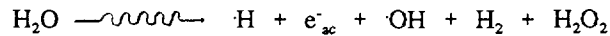


3a. Etapa. Química. En un período de  $10^{-11}$  a  $10^{-7}$  s, existe una competencia entre la combinación de los radicales para formar moléculas. En un proceso de combinación se considera que las siguientes reacciones toman lugar:

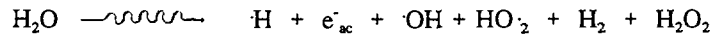




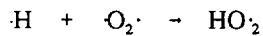
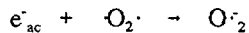
En los sistemas en donde se aplican radiaciones con bajos valores de transferencia lineal de energía (LET), los procesos de combinación continúan hasta su terminación. En base a las ecuaciones anteriores, para el caso de radiaciones con bajo LET se forman en el agua los siguientes productos primarios:



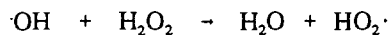
Para el caso de radiaciones ionizantes con alto LET se forman en el agua los siguientes productos primarios.



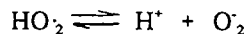
Es importante mencionar que en la irradiación de agua pura en presencia de oxígeno disuelto, el electrón acuoso ( $e_{ac}^-$ ) y el radical de hidrógeno ( $\text{H}$ ) podrían reaccionar con el oxígeno para formar el radical aniónico superóxido ( $\text{O}_2^-$ ) o el radical hidroperoxi ( $\text{HO}_2\cdot$ ).



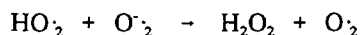
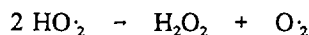
Los radicales hidroperoxi se pueden producir también por la reacción de los radicales hidroxilo con el peróxido de hidrógeno.



De esta manera los radicales hidroperoxi tienen un papel muy importante en la irradiación de agua en presencia de oxígeno disuelto, este radical puede disociarse de acuerdo con la siguiente reacción:

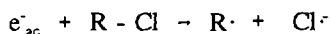


Las especies  $\text{HO}_2$  y  $\text{O}_2^-$  son capaces de actuar como agentes débilmente oxidantes (con la formación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  o agentes débilmente reductores dando  $\text{O}_2$ ).

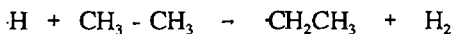


En particular, en nuestro estudio, resulta de gran importancia conocer las principales reacciones de los productos primarios de la radiólisis del agua, entre las cuales es imprescindible mencionar las siguientes:

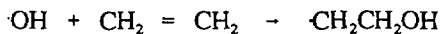
La interacción del  $e_{ac}^-$  con compuestos orgánicos e inorgánicos, ha sido ampliamente estudiada por Anbar et al. (1973) y Ross (1973), en particular se ha puesto mayor interés sobre compuestos halogenados, como lo muestra la siguiente reacción:

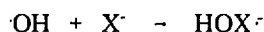
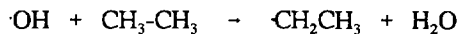


En los estudios de Buxton et al. (1988) y Cooper et al. (1992), se resume que el H es el ácido conjugado del  $e_{ac}^-$  y que reacciona con los compuestos orgánicos insaturados y saturados adicionando o sustrayendo hidrógenos, respectivamente.



De acuerdo con Ross (1973), Dorfman y Adams (1973) y Buxton et al. (1988), se resume que el radical  $\cdot\text{OH}$  puede reaccionar mediante la adición o sustracción de hidrógenos, o bien en la transferencia de electrones y recombinaciones radical-radical.





## 1.2.2. Química de radiaciones en soluciones acuosas micelares.

Realizar investigaciones sobre las reacciones inducidas por la radiación, en sistemas micelares, tiene varias ventajas, entre las que se pueden mencionar la basta información que se tiene sobre las propiedades físicas de las micelas como son, el número de agregación, la carga eléctrica, la solubilidad y la concentración micelar crítica (cmc).

La reactividad de especies como el  $e_{ac}^-$ , el H y el  $\cdot\text{OH}$  con surfactantes en solución acuosa, se ha estudiado por diferentes técnicas, entre ellas mediante el método de radiólisis de pulsos, (Wallace y Thomas, 1973; Szajdzinska et al., 1993; y Adhikari et al., 1994). De acuerdo con Fendler (1976), las constantes de velocidades de reacción de los electrones acuosos, tienen valores muy bajos y son 2 ó 3 veces menos reactivos que los H y el radical hidroxilo, además, la reactividad del  $\cdot\text{OH}$  es más baja por arriba de la cmc del surfactante que por debajo de ella.

Con respecto a las principales reacciones del  $\cdot\text{OH}$ , del  $e_{ac}^-$  y del H en sistemas micelares, es importante hacer los siguientes comentarios:

Para estudiar y dilucidar las reacciones del H con el soluto en sistemas micelares, Banzal y Patterson (1971), Stephen y Thomas (1973) hicieron investigaciones en las que seleccionaron las condiciones experimentales para dirigir el proceso principalmente hacia la producción de H, llevando la solución a un pH de 2 por la adición de  $\text{HClO}_4$  0.02 N. El pH ácido de la solución favorece la producción del ion  $\text{H}^+$ , especie que reacciona con el  $e_{ac}^-$  produciendo radicales hidrógeno.

Los radicales  $\cdot\text{OH}$  se remueven de la solución agregando t-butanol, generando un radical inerte. Es importante mencionar que la velocidad de reacción de t-butanol con el H es relativamente baja;  $K = 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Wallace y Thomas, 1973) y por lo tanto, no interfiere en las reacciones.

Por otro lado, estudios realizados por Wallace y Thomas (1973), demuestran que debido a sus dimensiones pequeñas y a que carece de carga eléctrica, el H puede llegar fácilmente al interior de la micela y reaccionar eficientemente con la molécula solubilizada en el interior de la misma. Así también en estos estudios se determinó que la constante de velocidad de reacción del H con el substrato orgánico no se ve afectada por la presencia de surfactantes aniónicos (dodecil sulfato de sodio, DSS) y catiónicos (bromuro de hexadecil trimetil amonio, BHTA).

De acuerdo con Wallace y Thomas (1973), Patterson (1982) y Szajdzinska et al. (1993), substratos orgánicos como el benceno y el pireno son solubilizados en el interior de la micela de surfactantes aniónicos como el DSS y su reacción con el  $e_{ac}^-$  se ve limitada por la similitud de cargas, impidiendo el acceso del  $e_{ac}^-$  hacia el interior de la micela.

En el caso de los surfactantes catiónicos como el BHTA, Adhikari et al. (1994), sugieren que el substrato orgánico sea adsorbido en el exterior de la micela y que la reacción del  $e_{ac}^-$  con el substrato se ve promovida por la diferencia de cargas. Por otro lado, Patterson

(1982) y Szajdzinska et al. (1993), concluyen que la reactividad del  $e^-_{ac}$  es más significativa en compuestos hidrofóbicos en presencia de micelas catiónicas, que en una solución de agua pura.

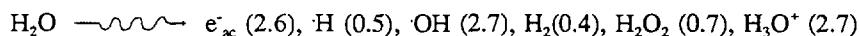
El comportamiento del radical  $\cdot OH$  es bastante similar al del  $\cdot H$ , además la reactividad del  $\cdot OH$  con el substrato orgánico es muy baja por arriba de la cmc, mientras que por debajo de ella su reactividad es considerablemente mayor, sin importar la carga eléctrica del surfactante o si carece de ella. Así mismo, en trabajos reportados en la literatura (Fendler y patterson, 1970a) se ha determinado que las constantes de velocidades de reacción de adición del  $\cdot OH$  en un substrato como el benceno, son menos significativas en sistemas micelares que en agua pura.

De los trabajos de Wallace y Thomas (1973), Szajdzinska et al. (1993) y Adhikari et al. (1994) se concluye que en la irradiación de soluciones acuosas en presencia de surfactantes aniónicos, catiónicos o neutros, las interacciones micela-substrato, dependen principalmente de la naturaleza del substrato, del tipo y carga del surfactante, tamaño de la micela y del tipo de secuestrador utilizado.

### I.3.- Degradación por irradiación de contaminantes orgánicos en aguas residuales.

El propósito de esta sección, es proporcionar un panorama general sobre la química de radiaciones en el tratamiento de aguas residuales, principalmente en la remoción de compuestos orgánicos tóxicos y peligrosos. La mayoría de las investigaciones sobre este tipo de substratos, se han hecho con soluciones preparadas en el laboratorio empleando agua pura. Extrapolar los resultados de estos trabajos en aguas residuales y naturales, resulta ser demasiado complejo, debido a la presencia de materia orgánica e inorgánica (principalmente sustancias húmicas).

De acuerdo con los trabajos de Pikaev (1967), Bielski y Gebicke (1970), Draganic y Draganic (1971) y Getoff (1992a), los productos primarios (moléculas y radicales libres) de la radiólisis del agua pura, se generan (en un tiempo aproximado de  $10^{-7}$  s) especies oxidantes y reductoras muy reactivas, de acuerdo con la siguiente reacción:



La eficiencia de la conversión de la energía de la radiación ionizante a energía química, se describe con el valor G, el cual está definido como el número de radicales, especies excitadas, u otros productos, formados o degradados en un sistema, por cada 100 electrón volts (eV) de energía absorbida. El valor G de los productos de la radiólisis del agua, se indica en los paréntesis de la reacción anterior.

La remoción por irradiación de los compuestos orgánicos en aguas residuales, de acuerdo con Kurucz et al. (1995), se debe principalmente a las especies excitadas iones y/o radicales libres formadas a través de la trayectoria de la radiación ionizante en el agua. Es importante mencionar que las tres especies reactivas más importantes para descomponer los

compuestos químicos orgánicos del medio acuoso son: especies reductoras como el  $e^-_{ac}$  y el  $\cdot H$  y especies fuertemente oxidantes como el  $\cdot OH$  (radical hidroxilo). De estas especies, el  $e^-_{ac}$  y el  $\cdot OH$  constituyen más del 90% de las especies reactivas, por consiguiente, son las que principalmente reaccionarán con los contaminantes químicos.

Es importante mencionar que mediante el control del pH y el empleo de "secuestradores" de las especies primarias de la radiólisis del agua, el proceso de irradiación se puede dirigir hacia la producción selectiva de especies oxidantes o reductoras según se desee. Además, el empleo de secuestradores es útil para dilucidar las reacciones de especies como el  $e^-_{ac}$ ,  $\cdot H$  y el  $\cdot OH$  en sistemas micelares. Por ejemplo, un sistema inicialmente complejo formado por el soluto, el solvente y los productos de la radiólisis del solvente, se simplifica adicionando metanol, el cual actúa como secuestrador de los radicales de hidrógeno y radicales hidroxilo. Además, si la solución se lleva a un pH básico (10), el ion  $H_3O^+$  es secuestrado, dando como consecuencia la producción selectiva del  $e^-_{ac}$ . Por otro lado, si lo que se desea es la producción de  $\cdot H$ , la solución se lleva a un pH ácido (2), convirtiendo el  $e^-_{ac}$  en el radical hidrógeno. Así también, los  $\cdot OH$  de la solución se remueven con hidrógeno.

Cuando el objetivo es la oxidación del soluto vía los radicales  $\cdot OH$ , se adiciona óxido nitroso a la solución, el cual no sólo atrapa o elimina a los  $e^-_{ac}$ , sino que también favorece que la producción de  $\cdot OH$  se incremente al doble.

## CAPITULO II

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### II.1. Selección del sustrato

Los alcoholes y clorofenoles se eligieron como modelo de contaminantes, ya que de acuerdo con la Norma Oficial Mexicana NOM-052-ECOL-1993, un efluente acuoso, cualquiera que sea su origen, es considerado un residuo peligroso si contiene solventes no halogenados como el butanol y el isopropanol, entre otros. Además, los alcoholes y glicoles y compuestos orgánicos halogenados, como el clorofenol y diclorofenol, están considerados por la Norma Oficial Mexicana NOM-054-ECOL-1993, como grupos reactivos incompatibles con los residuos peligrosos estipulados anteriormente.

En la selección de los alcoholes y clorofenoles a estudiar, se consideraron puntos como:

- a) La solubilidad en agua: Como compuesto poco soluble en agua se seleccionó el orto-clorofenol, mientras que el butanol fue seleccionado por ser fácilmente soluble en este medio.
- b) La estructura química (lineal y aromática): De los compuestos de estructura lineal, se hicieron 2 grupos, en el primero se consideraron compuestos con la misma estructura química pero con diferente número de carbonos (pentanol, hexanol y heptanol), en el segundo grupo se consideró que la estructura química fuera diferente pero que tuvieran el mismo número de carbonos (cuatro) como el iso-butanol y el sec-butanol. Por otro lado, el meta-clorofenol, el para-clorofenol, el 2-4 diclorofenol y el fenol fueron seleccionados por ser compuestos clorados y tener estructura aromática.

Para estudiar el efecto de la naturaleza iónica del surfactante (detergente), se eligieron al dodecil sulfato de sodio (DSS) y al cetil trimetil cloruro de amonio (CTCA), por tener carga negativa y positiva respectivamente, además de ser los surfactantes más utilizados en trabajos de investigación y conocerse ampliamente sus propiedades fisicoquímicas en soluciones acuosas.

La concentración de los surfactantes se consideró en función de la concentración micelar crítica de los mismos. Para el DSS la cmc que reportan Mukerjee y Mysels (1971) es de  $8.1 \text{ m mol L}^{-1}$ , mientras que Fendler y Fendler (1970b), para el CTCA dan un valor de  $1.3 \text{ m mol L}^{-1}$ . La concentración de los surfactantes (próxima a su cmc), se fundamenta en el hecho de que es en éste intervalo donde ocurren cambios significativos en sus propiedades fisicoquímicas, entre ellas, la solubilidad de compuestos orgánicos y la formación de micelas.

La concentración de los alcoholes y clorofenoles se eligió en base a los estudios realizados por Getoff (1992b), Cooper et al. (1992), Sampa et al. (1995) y Kurucks et al. (1995) en donde la irradiación de soluciones acuosas de compuestos orgánicos tóxicos, se ha llevado a cabo en concentraciones cercanas a  $10^{-3}$  y  $10^{-4}$  mol, utilizando como sustrato un compuesto orgánico tóxico o bien mezclas de ellos. Además, en estas concentraciones, se recomienda estudiar la descomposición por irradiación de alcoholes y clorofenoles en un medio acuoso, para que el sustrato orgánico sea fácilmente disuelto en los surfactantes seleccionados, permitiendo realizar investigaciones de las reacciones inducidas por la radiación en soluciones acuosas, sin considerar el efecto directo de la radiación.



En el diagrama de bloques que se muestra en la Figura 5, se presentan las etapas de la experimentación del presente trabajo. Más adelante se describirá con detalle cada una de ellas.

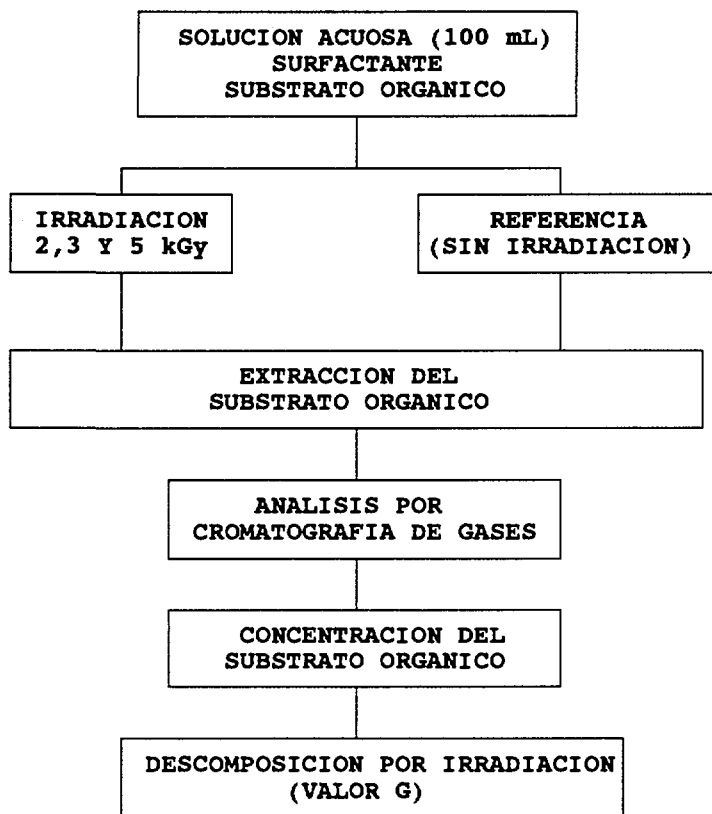


Figura 5. Desarrollo experimental para el estudio de la descomposición por irradiación gamma de alcoholes y clorofenoles en sistemas micelares.

El análisis cuantitativo del substrato orgánico de las muestras irradiadas y no irradiadas, se realizó utilizando soluciones estándares (preparadas en el laboratorio) de concentraciones conocidas. Para tal fin, se elaboraron curvas de calibración para cada compuesto orgánico, empleando butanol o dodecano como estándar interno y etanol como solvente (ver Figura 6).

A continuación se describirá a detalle el procedimiento para obtener las curvas de calibración del fenol y del orto-clorofenol. Cabe hacer notar que este procedimiento se efectuó para obtener cada una de las curvas de calibración requeridas.

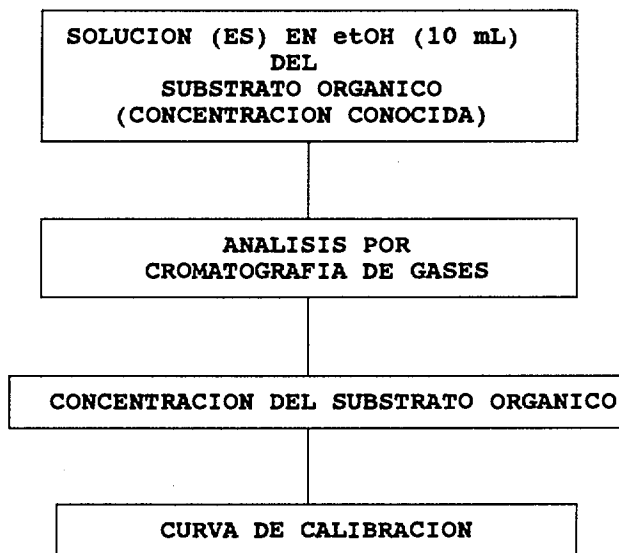


Figura 6. Procedimiento para la obtención de la curva de calibración de alcoholes y clorofenoles.

## II.2. Curvas de calibración.

Para elaborar las curvas de calibración se prepararon soluciones etílicas de fenol (430 ppm), orto-clorofenol (550 ppm) y de butanol (buOH; 165 ppm), éste último empleado como estándar interno en el análisis cromatográfico. De cada una de las soluciones preparadas se tomaron diferentes partes alicuotas y se llevaron a un volumen de 10 mL con etanol (etOH), obteniendo soluciones con diferentes concentraciones de fenol (feOH) y de orto-clorofenol (o-clfeOH), ver Tabla 1.

**Tabla 1. Preparación de soluciones de fenol (feOH) y de orto-clorofenol (o-clfeOH).**

Alicuota de la solución base (mL)			Aforo con etOH (mL)	Concentración final (ppm)		
feOH	o-clfeOH	buOH		feOH	o-clfeOH	buOH
0.2	0.2	5	10	8.6	11.0	33
0.5	0.5	5	10	21.5	27.5	33
1.0	1.0	5	10	43.0	55.0	33
2.0	2.0	5	10	86.0	110.0	33

Cada una de las soluciones resultantes se analizó por triplicado en un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-14A, equipado con un detector de ionización de flama y una columna capilar de sílice de 25 m de longitud y 0.33 mm de diámetro interno. El programa de análisis inició con una velocidad de calentamiento de 50 °C/2 min, para seguir incrementándose la temperatura a razón de 5 °C/min hasta llegar a 120 °C y finalmente, mantener esta temperatura durante 2 minutos. La temperatura del inyector fue de 250 °C y el flujo del gas acarreador (helio) fue de 1 kg cm<sup>-2</sup>.

## II.3. Pruebas de extracción.

Es importante mencionar que la prueba de extracción se realizó para cada uno de los alcoholes en estudio. A continuación se describen 2 de estas pruebas, siendo éstas similares en el resto de los casos.

La eficiencia del método de recuperación o de extracción de los alcoholes en presencia de dodecil sulfato de sodio (DSS) se realizó preparando soluciones acuosas de concentraciones conocidas del substrato orgánico (feOH; 104 ppm y o-clfeOH; 112 ppm) de las cuales se tomaron partes alicuotas a las que se les adicionó la solución acuosa de DSS tomada a su vez de la solución base de DSS (50 m mol L<sup>-1</sup>), las soluciones resultantes se

llevaron a un volumen de 10 mL con agua, obteniendo las soluciones de la Tabla 2.

De cada una de estas soluciones se tomó una parte alicuota de 5 mL, la que se hizo pasar a través de un cartucho Sep-Pac C-18 de la Water Division Millipore, acondicionado previamente con 4 mL de etOH y lavado con 10 mL de agua. El eluente se colectó en un matraz al cual se le adicionaron 2 mL de la solución estándar de butanol (buOH), de una concentración de 165 ppm y se llevó la solución a un volumen de 10 mL con etOH, para tener finalmente una concentración de buOH de 33 ppm. Cada una de las soluciones resultantes, se analizó por cromatografía de gases con el mismo equipo y bajo las mismas condiciones que se emplearon en las curvas de calibración.

**Tabla 2. Preparación de las soluciones acuosas de fenol (feOH) y de orto-clorofenol (o-clfeOH) para determinar el porcentaje de su extracción en presencia de dodecil sulfato de sodio (DSS).**

Alicuota de la solución base (mL)			Aforo con agua (mL)	Concentración final		
feOH	o-clfeOH	DSS		feOH (ppm)	o-clfeOH (ppm)	DSS (m mol L <sup>-1</sup> )
4	4	0	10	20.8	22.4	0
4	4	0.2	10	20.8	22.4	1
4	4	0.4	10	20.8	22.4	2
4	4	0.6	10	20.8	22.4	3
4	4	0.8	10	20.8	22.4	4
4	4	1.2	10	20.8	22.4	6

Es importante mencionar que el buOH, además de haber sido utilizado como estándar interno se empleó para estudiar el efecto de la solubilidad del sustrato, por tal razón, se incluyó la determinación de su eficiencia de extracción en presencia de CTCA, tomando partes alicuotas de las soluciones de o-clfeOH (110 ppm) y buOH (155 ppm), a las que se les adicionó una parte alicuota de CTCA (48.1 m mol L<sup>-1</sup>). Las soluciones resultantes se llevaron a un volumen de 10 mL con agua, obteniéndose las soluciones que se presentan en la Tabla 3.

**Tabla 3. Preparación de las soluciones acuosas de orto-clorofenol (o-clfeOH) y butanol (buOH) para determinar el porcentaje de su extracción en presencia de cetil trimetil cloruro de amonio (CTCA).**

Alicuota de la solución base (mL)			Aforo con agua (mL)	Concentración final		
o-clfeOH	buOH	CTCA		o-clfeOH (ppm)	buOH (ppm)	CTCA (m mol L <sup>-1</sup> )
1.8	1.3	0.1	10	20	20	0.5
1.8	1.3	0.2	10	20	20	1.0
1.8	1.3	0.3	10	20	20	1.5
1.8	1.3	0.4	10	20	20	2.0

Las soluciones resultantes fueron sometidas al proceso de extracción, descrito anteriormente, utilizando 5 mL de muestra y 5 mL de una solución acuosa de dodecano (dno; utilizado como estándar interno), con una concentración de 68 ppm para tener finalmente una concentración de 34 ppm de dno. Los extractos fueron analizados por cromatografía de gases bajo las mismas condiciones anteriormente descritas, exceptuando el programa de temperatura el cual inició, en este caso, a una temperatura de 50 °C durante 2 minutos y se incrementó a razón de 5 °C/min, hasta llegar a la temperatura final de 142 °C.

#### **II.4. Concentración micelar crítica.**

La concentración micelar crítica de los surfactantes DSS y CTCA en agua, se determinó de acuerdo con el método que se basa en la variación de la solubilidad de un colorante con respecto a la adición del surfactante.

De las soluciones de DSS (50 m mol L<sup>-1</sup>) y de CTCA (48.1 m mol L<sup>-1</sup>) se tomaron partes alicuotas para preparar mezclas con diferentes concentraciones de los surfactantes; a cada una de las alicuotas de DSS se les adicionó 0.1 g de amarillo de metilo (am.met), mientras que a las alicuotas de CTCA se les adicionó 0.05 g del mismo colorante. Cada una de las soluciones se llevaron a un volumen de 100 mL con agua (ver Tabla 4) y se mantuvieron en agitación durante 3 horas.

**Tabla 4. Preparación de soluciones acuosas de dodecil sulfato de sodio (DSS), cetil trimetil cloruro de amonio (CTCA) y de amarillo de metilo (am.met) para la determinación de la concentración micelar crítica.**

Surfactante	Alicuota (mL)	am.met (g)	Aforo con agua (mL)	Concentración final (m mol L <sup>-1</sup> )
DSS	10.00	0.10	100	5.0
DSS	14.00	0.10	100	7.0
DSS	16.00	0.10	100	8.0
DSS	20.00	0.10	100	10.0
DSS	24.00	0.10	100	12.0
CTCA	0.65	0.05	100	0.3
CTCA	1.00	0.05	100	0.5
CTCA	2.10	0.05	100	1.0
CTCA	4.20	0.05	100	2.0
CTCA	6.30	0.05	100	3.0

De cada una de las soluciones resultantes, se tomaron partes alicuotas de 2 mL, a las que se les adicionaron 2 mL de HCl 2N y se llevaron a un volumen de 10 mL con etOH. La concentración del colorante disuelto en el surfactante se cuantificó por Espectroscopía Ultravioleta Visible utilizando un espectrofotómetro Shimadzu UV-365, bajo las siguientes condiciones de operación: velocidad de la carta de 400 nm min<sup>-1</sup>, expansión de la longitud de onda de 20 nm cm<sup>-1</sup>, longitud de onda inicial de 650 nm, longitud de onda final de 190 nm, como referencia agua y celda de cuarzo con espesor de 1 cm.

## II.5. Dosimetría y diseño de irradiación.

La calibración (dosimetría) de la fuente de irradiación, se realizó en un irradiador de Cobalto 60 con actividad de 7,394 TBq, colocando solución Fricke (dosímetro) a 45 cm de distancia de la fuente radiactiva y a una altura del piso de 40 cm, quedando en dirección al centro de la fuente radiactiva.

El diseño de irradiación así como los tiempos de exposición a la radiación, de las diferentes soluciones acuosas de los alcoholes y clorofenoles en presencia de surfactantes, se determinaron en base a las condiciones experimentales y a los resultados de la dosimetría.

En la Figura 7 se muestra el modulo que contiene a la fuente de irradiación (Cobalto 60) y la posición de irradiación utilizada en el presente trabajo.

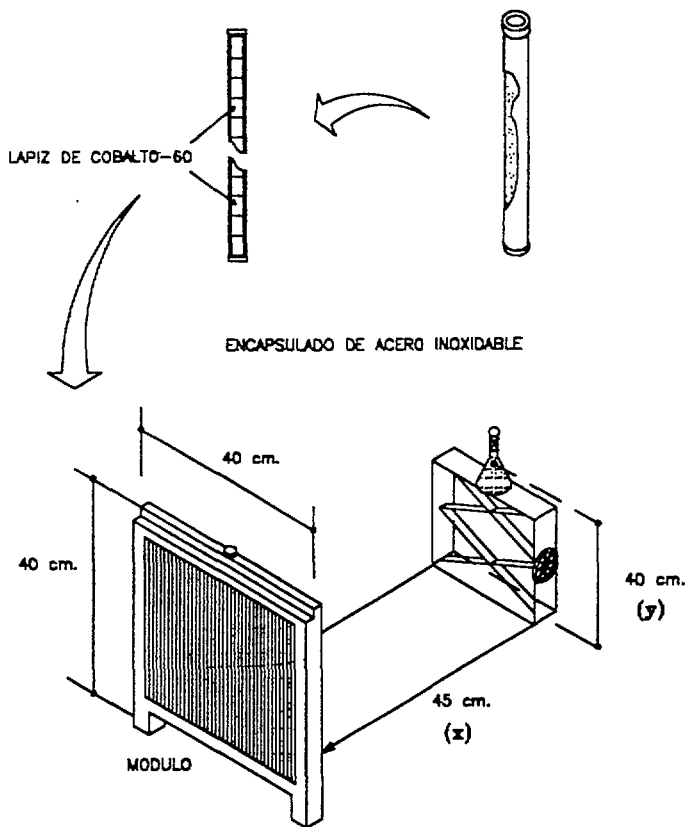


Figura 7. Diseño de irradiación en el estudio de la descomposición de alcoholes y clorofenoles en sistemas micelares, X es la distancia de la fuente radiactiva al punto de irradiación, Y es la altura del piso al centro de la fuente.

## II.6. Irradiación de soluciones acuosas de contaminantes modelo (alcoholes y clorofenoles) en un medio micelar.

Una vez realizada la calibración de la fuente radiactiva, las curvas de calibración y las pruebas de extracción, para cada uno de los compuestos orgánicos empleados en ausencia y en presencia de dodecil sulfato de sodio (DSS) y cetil trimetil cloruro de amonio (CTCA), se procedió a preparar las soluciones para los procesos de irradiación.

El efecto de la dosis de radiación sobre la solubilidad del sustrato con un sólo compuesto (o-clfeOH ó buOH) y con una mezcla de dos compuestos (o-clfeOH + buOH), en presencia de los surfactantes DSS y CTCA, se estudió irradiando a 2,3 y a 5 kGy, 4 grupos de soluciones acuosas conteniendo concentraciones constantes de los sustratos, ver Figura 8.

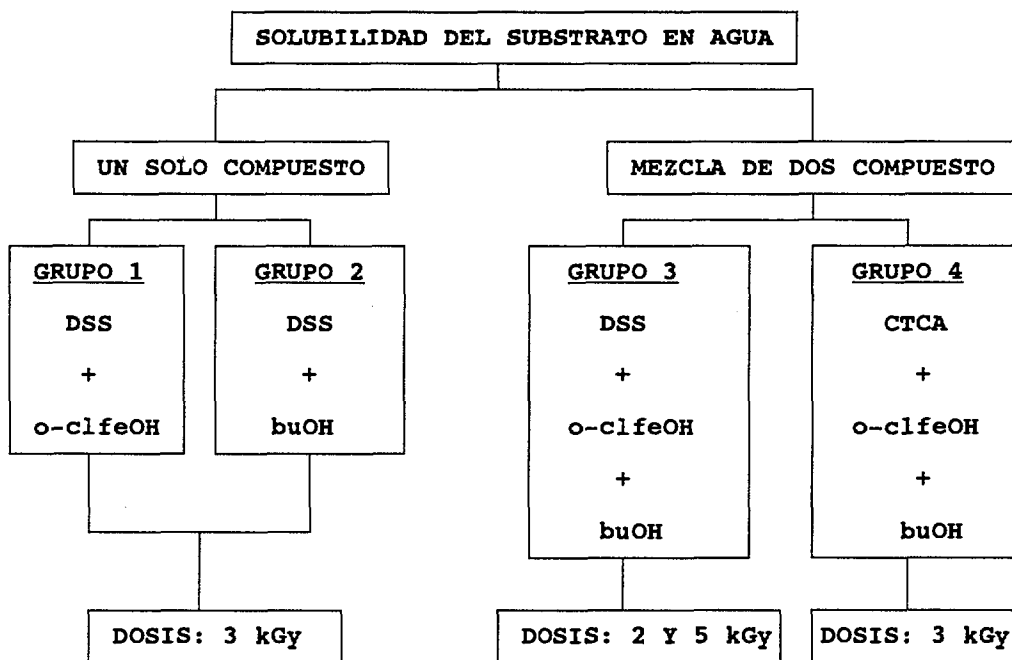


Figura 8. Experimentación realizada para estudiar el efecto de la dosis de radiación sobre la solubilidad del sustrato en la descomposición de alcoholes y clorofenoles en presencia de dodecil sulfato de sodio (DSS) y de cetil trimetil cloruro de amonio (CTCA).



Para estudiar el efecto de la dosis de radiación sobre la solubilidad del sustrato con un sólo compuesto (o-clfeOH ó buOH) se prepararon mezclas tomando diferentes partes alicuotas de soluciones acuosas de DSS (50 m mol L<sup>-1</sup>), o-clfeOH (106 ppm) y buOH (175 ppm), ver Tabla 5. Por otro lado, el estudio de la dosis de radiación y la solubilidad del sustrato en la mezcla de dos compuestos (o-clfeOH + buOH) se realizó tomando partes alicuotas de las soluciones acuosas de DSS (23.65 m mol L<sup>-1</sup>), o-clfeOH (110 ppm) y buOH (160 ppm) para preparar las mezclas de la Tabla 6.

**Tabla 5. Dosis de radiación y concentraciones de orto-clorofenol (o-clfeOH) y butanol (buOH) en presencia de dodecil sulfato de sodio (DSS).**

Grupo 1		Grupo 2		Dosis (kGy)
DSS (m mol L <sup>-1</sup> )	o-clfeOH (ppm)	DSS (m mol L <sup>-1</sup> )	buOH (ppm)	
2	40	2	40	3
4	40	4	40	3
6	40	6	40	3
8	40	8	40	3
10	40	10	40	3

**Tabla 6. Dosis de radiación y concentraciones de orto-clorofenol (o-clfeOH) y butanol (buOH), en presencia de dodecil sulfato de sodio (DSS).**

Grupo 3			Dosis (kGy)	
DSS (m mol L <sup>-1</sup> )	o-clfeOH (ppm)	buOH (ppm)		
1	40	40	2	5
2	40	40	2	5
3	40	40	2	5
4	40	40	2	5
5	40	40	2	5
6	40	40	2	5
7	40	40	2	5
8	40	40	2	5
9	40	40	2	5

Para estudiar el efecto de la dosis de radiación sobre la solubilidad de la mezcla constante del sustrato (o-clfeOH + buOH) en presencia de CTCA en un intervalo de concentración de 0.2 a 1.0 m mol L<sup>-1</sup>, se prepararon soluciones tomando partes alicuotas de las soluciones acuosas de CTCA (48.1 m mol L<sup>-1</sup>), o-clfeOH (110 ppm) y buOH (155 ppm), ver Tabla 7.

**Tabla 7. Dosis de radiación y concentraciones de orto-clorofenol (o-clfeOH) y butanol (buOH) en presencia de cetil trimetil cloruro de amonio (CTCA).**

Grupo 4			Dosis (kGy)	
CTCA (m mol L <sup>-1</sup> )	o-clfeOH (ppm)	buOH (ppm)		
0.2	40	40	3	
0.4	40	40	3	
0.6	40	40	3	
0.8	40	40	3	
1.0	40	40	3	

El efecto de la dosis de radiación sobre la estructura química del sustrato con el mismo y diferente número de átomos de carbono; 4 en el primer caso y 5,6 y 7 en el segundo caso; en presencia de CTCA, se estudió irradiando a 3 kGy, 5 grupos de soluciones acuosas con una concentración constante del sustrato (iso-butanol; iso-buOH, sec-butanol; s-buOH, pentanol; penOH, hexanol; hexOH y heptanol; hepOH) en presencia de CTCA. Las soluciones para este estudio se prepararon tomando partes alícuotas de las soluciones acuosas de CTCA (48.43 m mol L<sup>-1</sup>), s-buOH (125 ppm), iso-buOH (119 ppm), penOH (144 ppm), hexOH (140 ppm) y hepOH (176 ppm), ver Figura 9. y Tablas 8 y 9.

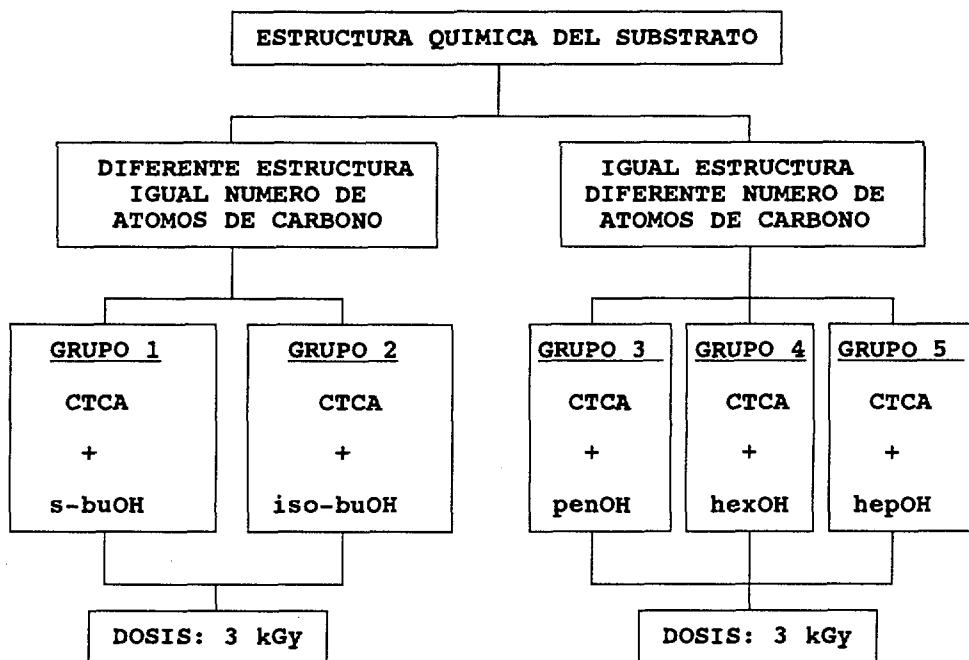


Figura 9.- Experimentación realizada para estudiar el efecto de la dosis de radiación sobre la estructura química del sustrato en la descomposición de alcoholes en presencia de cetil trimetil cloruro de amonio (CTCA).

**Tabla 8. Dosis de radiación y concentraciones de sec-butanol (s-buOH) e iso-butanol (iso-buOH) en presencia de cetil trimetil cloruro de amonio (CTCA).**

Grupo 1		Grupo 2		Dosis (kGy)
CTCA (m mol L <sup>-1</sup> )	s-buOH (ppm)	CTCA (m mol L <sup>-1</sup> )	iso-buOH (ppm)	
0.4	40	0.4	40	3
0.6	40	0.6	40	3
0.8	40	0.8	40	3
1.0	40	1.0	40	3
1.2	40	1.2	40	3

**Tabla 9. Dosis de radiación y concentraciones de pentanol (penOH), hexanol (hexOH) y heptanol (hepOH), en presencia de cetil trimetil cloruro de amonio (CTCA).**

Grupo 3		Grupo 4		Grupo 5		Dosis (kGy)
CTCA (m mol L <sup>-1</sup> )	penOH (ppm)	CTCA (m mol L <sup>-1</sup> )	hexOH (ppm)	CTCA (m mol L <sup>-1</sup> )	hepOH (ppm)	
0.4	40	0.4	40	0.4	40	3
0.6	40	0.6	40	0.6	40	3
0.8	40	0.8	40	0.8	40	3
1.0	40	1.0	40	1.0	40	3
1.2	40	1.2	40	1.2	40	3

Para estudiar el efecto de la dosis de radiación sobre la estructura química aromática y la cloración del sustrato, en presencia de DSS y CTCA, se realizaron experimentos empleando 2 sustratos; en el primer caso se utilizaron 3 grupos de soluciones con un sólo compuesto (meta-clorofenol; m-clfeOH, 2-4 diclorofenol; 2-4 dclfeOH y el para-clorofenol; p-clfeOH), mientras que en el segundo se utilizó una mezcla conteniendo un compuesto no clorado (fenol; feOH) y uno clorado (orto-clorofenol; o-clfeOH), ver Figura 10.

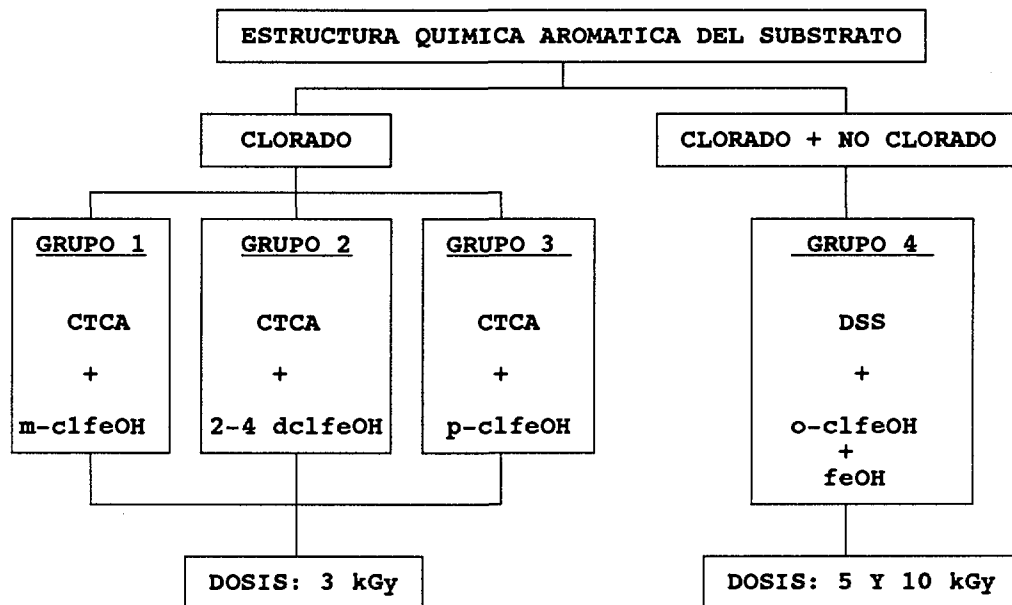


Figura 10. Experimentación realizada para estudiar el efecto de la dosis de radiación sobre la estructura química aromática y la cloración o no del sustrato, en la descomposición de clorofenoles en presencia de dodecil sulfato de sodio (DSS) y cetil trimetil cloruro de amonio (CTCA).

El efecto de la dosis de radiación sobre la estructura química aromática del sustrato en presencia de CTCA, se estudió irradiando a 3 kGy, 3 grupos de soluciones acuosas conteniendo una concentración constante de un solo compuesto, empleado como sustrato (meta-clorofenol; m-clfeOH ó 2-4 di-clorofenol; 2-4 dclfeOH o bien para-clorofenol; p-clfeOH). Las soluciones fueron preparadas tomando partes alicuotas de soluciones acuosas de CTCA (48.43 m mol L<sup>-1</sup>), m-clfeOH (280 ppm), 2-4 dclfeOH (270 ppm) y p-clfeOH (478 ppm), ver Tabla 10.

**Tabla 10. Estudio de la dosis de radiación y de las concentraciones de meta-clorofenol (m-clfeOH), 2-4 diclorofenol (2-4 dclfeOH) y para-clorofenol (p-clfeOH), en presencia de cetil trimetil cloruro de amonio (CTCA).**

Grupo 1		Grupo 2		Grupo 3		Dosis (kGy)
CTCA (m mol L <sup>-1</sup> )	m-clfeOH (ppm)	CTCA (m mol L <sup>-1</sup> )	2-4 dclfeOH (ppm)	CTCA (m mol L <sup>-1</sup> )	p-clfeOH (ppm)	
0.4	50	0.4	50	0.4	50	3
0.6	50	0.6	50	0.6	50	3
0.8	50	0.8	50	0.8	50	3
1.0	50	1.0	50	1.0	50	3
1.2	50	1.2	50	1.2	50	3

El efecto de la dosis de radiación sobre la cloración o no del sustrato, en presencia de DSS se estudió, irradiando a 5 y 10 kGy un grupo de soluciones acuosas que contenían una mezcla constante del sustrato (feOH + o-clfeOH), en el intervalo de concentración de DSS de 1 a 5 m mol L<sup>-1</sup>. Las mezclas se prepararon tomando partes alicuotas de las soluciones acuosas de DSS (25.0 m mol L<sup>-1</sup>), feOH (104 ppm) y de o-clfeOH (112 ppm), ver Tabla 11.

**Tabla 11. Estudio de la dosis de radiación y de las concentraciones de fenol (feOH) y orto-clorofenol (o-clfeOH), en presencia de dodecil sulfato de sodio (DSS).**

Grupo 4			Dosis (kGy)	
DSS (m mol L <sup>-1</sup> )	feOH (ppm)	o-clfeOH (ppm)		
1	40	40	5	10
2	40	40	5	10
3	40	40	5	10
4	40	40	5	10
5	40	40	5	10

Cada una de las soluciones de la tabla 5 a la 11 se llevaron a un volumen de 100 mL con agua y se dividieron en dos fracciones de 50 mL, una de ellas fue expuesta a la radiación y la otra se utilizó como referencia.

De cada una de las soluciones (irradiadas y no irradiadas), se realizaron las curvas de calibración correspondientes y la extracción del sustrato orgánico, bajo las condiciones descritas en los incisos II.2 y II.3.

### CAPITULO III

#### ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS.

##### III.1. Reproducibilidad de resultados y curvas de calibración.

La reproducibilidad de los resultados se realizó eliminando los errores sistemáticos, entre los que se incluyeron los errores de método y los errores personales. Para ello, se analizaron (por triplicado) por cromatografía de gases soluciones etílicas de fenol (feOH) y de orto-clorofenol (o-clfeOH) en concentraciones conocidas y se determinó el promedio ( $\bar{x}$ ) y la varianza ( $\sigma_{n-1}$ ) de los resultados de los análisis cromatográficos, ver la Tabla 12.

**Tabla 12. Estadísticos descriptivos de los resultados de los análisis (por triplicado) de cromatografía de gases de la relación de las áreas de soluciones estándares de fenol (feOH) y orto-clorofenol (o-clfeOH), usando como solvente etanol (etOH) y butanol (buOH) como estándar interno.**

Concentración (ppm)		feOH/buOH		o-clfeOH/buOH	
feOH	o-clfeOH	$\bar{x}$	$\sigma_{n-1}$	$\bar{x}$	$\sigma_{n-1}$
8.6	11.0	0.1216	0.0123	0.0716	0.0008
21.5	27.5	0.3118	0.0045	0.2867	0.0004
43.0	55.0	0.6412	0.0011	0.5965	0.0141
86.0	110.0	1.2393	0.0110	1.1090	0.1414

Los resultados de la Tabla 12 se ajustaron por el método de mínimos cuadrados para construir las correspondientes rectas de regresión (curvas de calibración del feOH y del o-clfeOH respectivamente), ver Figura 11. El valor de la pendiente para el feOH fue de 69.2123 con un factor de correlación ( $r$ ) de 0.9999, mientras que, para el o-clfeOH la pendiente fue de 96.2013 con un factor de correlación de 0.9981. Con base en los valores de  $r$  y en los de las varianzas ( $\sigma_{n-1}$ ), se puede concluir que las determinaciones analíticas realizadas bajo las condiciones mencionadas poseen una variabilidad muy pequeña y por consiguiente los errores sistemáticos no afectan significativamente en los resultados finales.

En la Figura 12, se presenta un cromatograma de una mezcla de butanol y orto-clorofenol, utilizando al dodecano como estándar interno y al etanol como solvente.



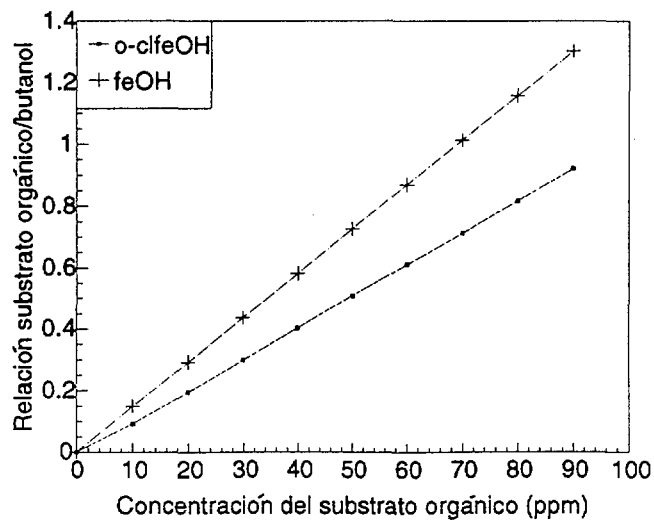


Figura 11. Curvas de calibración del fenol (feOH) y del orto-clorofenol (o-clfeOH).

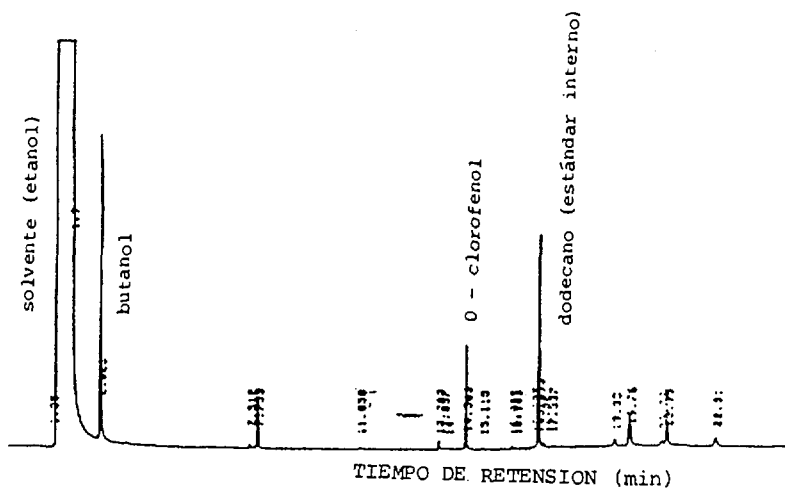


Figura 12. Cromatograma de la mezcla; butanol (buOH) + orto-clorofenol (o-clfeOH) utilizando dodecano (dno) como estándar interno y etanol (etOH) como solvente.

### III.2. Extracción del sustrato.

La determinación de la eficiencia para la extracción del sustrato, se realizó en cada una de las soluciones acuosas de los alcoholes y clorofenoles antes y después de ser irradiadas. A manera de ejemplo, para representar lo que se hizo en cada caso en particular, se presenta la determinación de la eficiencia de extracción del feOH y del o-clfeOH, en presencia de surfactantes.

El análisis cromatográfico (por triplicado) de las extracciones de las soluciones de feOH y o-clfeOH en presencia de dodecil sulfato de sodio, ver Tabla 2, permitió obtener los valores promedio de la relación de las áreas del compuesto por analizar (feOH y/o o-clfeOH) con el área del estándar interno (buOH), mismos que al ser leídos en la curva de calibración correspondiente (previamente elaborada, ver Figura 11) proporcionaron la concentración del sustrato extraído. Ver Tabla 13 y apartado II.3.

**Tabla 13. Eficiencia de la extracción de fenol (feOH) y orto-clorofenol (o-clfeOH) de soluciones acuosas, en presencia de dodecil sulfato de sodio (DSS), utilizando etanol (etOH) como agente extractor.**

Concentración inicial (ppm)		feOH/buOH		o-clfeOH/buOH		Concentración (ppm)		Extracción (%)	
feHO	o-clfeOH	$\bar{x}$	$\sigma_{n-1}$	$\bar{x}$	$\sigma_{n-1}$	feOH	o-clfeOH	feOH	o-clfeOH
10.4	11.2	0.39	0.0016	0.30	0.0049	9.5	12.3	92	109
10.4	11.2	0.33	0.0128	0.26	0.0020	8.9	10.5	86	94
10.4	11.2	0.40	0.0032	0.28	0.0026	11.0	11.3	106	101
10.4	11.2	0.32	0.0180	0.26	0.0042	8.7	10.6	84	95

Por otro lado, la eficiencia de la extracción de los sustratos o-clfeOH y buOH en presencia de CTCA (Tabla 3), se determinó realizando análisis cromatográficos (por triplicado) utilizando dodecano (dno) como estándar interno. Los valores promedio de la relación de las áreas de o-clfeOH/dno y buOH/dno, permitieron conocer la concentración del sustrato extraído. Ver Tabla 14.

**Tabla 14. Eficiencia de la extracción de butanol (buOH) y orto-clorofenol (o-clfeOH) de soluciones acuosas, en presencia de cetil trimetil cloruro de amonio (CTCA), utilizando etanol (etOH) como agente extractor.**

Concentración inicial (ppm)		o-clfeOH/dno		buOH/dno		Concentración (ppm)		Extracción (%)	
o-clfeOH	buOH	$\bar{x}$	$\sigma_{n-1}$	$\bar{x}$	$\sigma_{n-1}$	o-clfeOH	buOH	o-clfeOH	buOH
20	20	0.34	0.0005	0.36	0.0002	19.9	18.9	99	95
20	20	0.35	0.0028	0.36	0.0004	19.8	18.8	99	94
20	20	0.39	0.0004	0.37	0.0007	21.7	19.1	108	96
20	20	0.36	0.0006	0.36	0.0005	19.9	18.6	100	93

Con base en los valores pequeños de la varianza y de los porcentajes de extracción del substrato (o-clfeOH ó buOH) de las Tablas 13 y 14, se observa que la recuperación del substrato en presencia de DSS en el intervalo de 1 a 6 m mol L<sup>-1</sup>, así como en presencia de CTCA en el intervalo de 0.5 a 2.0 m mol L<sup>-1</sup> es aceptable, y no es necesario incluir algún factor de corrección.

### III.3. Concentración micelar crítica.

En la Figura 13, se presentan varios espectros ultravioleta visible de las soluciones que se muestran en la Tabla 4. En esta figura se observa la tendencia de la solubilidad del amarillo de metilo (am.met) en función de la concentración del surfactante (DSS) en solución acuosa. Se puede observar con claridad la absorción del am.met a una longitud de onda máxima ( $\lambda$  máx = 512 nm). El colorante disuelto en las diferentes concentraciones de los surfactantes (DSS y CTCA), se calculó con los datos de la densidad óptica (DO). Ver Tabla 15.

**Tabla 15. Concentración de amarillo de metilo (am.met) disuelto en soluciones acuosas en diferentes concentraciones de dodecil sulfato de sodio (DSS) y de cetil trimetil cloruro de amonio (CTCA).**

Concentración inicial (m mol L <sup>-1</sup> )		Densidad óptica (DO)	am.met disuelto (10 <sup>-4</sup> m mol L <sup>-1</sup> )
DSS	5	10.0	0.037
DSS	7	10.5	0.039
DSS	8	18.2	0.068
DSS	10	51.0	0.190
DSS	12	78.8	0.295
CTCA	0.3	6.0	0.022
CTCA	0.5	15.2	0.057
CTCA	1.0	13.0	0.048
CTCA	2.0	33.8	0.126
CTCA	3.0	34.5	0.279

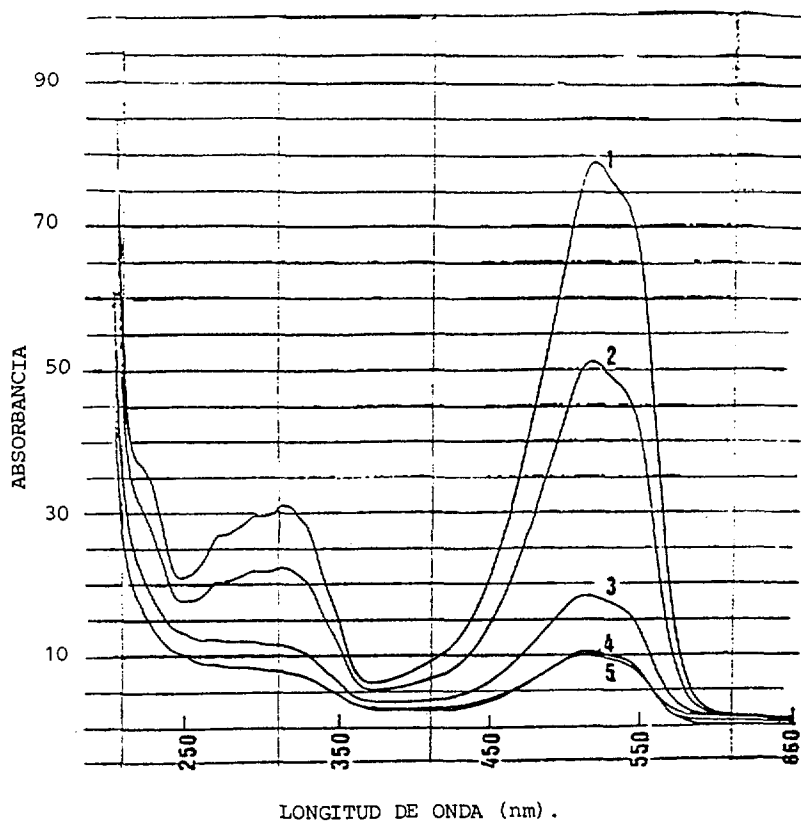
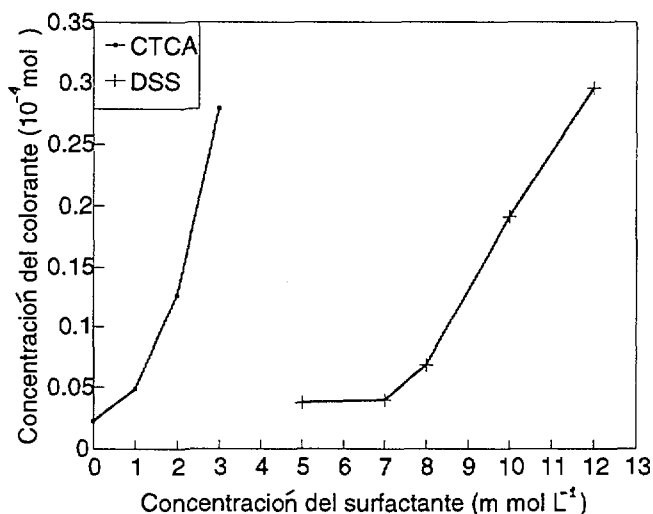


Figura 13. Variación de la absorción de la luz ultravioleta del amarillo de metilo (am.met) en presencia de varias concentraciones (1; 12 m mol L<sup>-1</sup>, 2; 10 m mol L<sup>-1</sup>, 3; 8 m mol L<sup>-1</sup>, 4; 7 m mol L<sup>-1</sup> y 5; 5 m mol L<sup>-1</sup>) de dodecil sulfato de sodio (DSS).

La Figura 14 muestra las curvas obtenidas al graficar la solubilidad del amarillo de metilo como una función de la concentración del surfactante. En esta figura se observa que a bajas concentraciones del surfactante, es decir menores de  $1.0 \text{ m mol L}^{-1}$  para el CTCA y de  $7 \text{ m mol L}^{-1}$  en el caso del DSS, la solubilidad del am.met es prácticamente constante. Sin embargo, en concentraciones próximas a  $2 \text{ m mol L}^{-1}$  de CTCA y a  $8 \text{ m mol L}^{-1}$  de DSS, la solubilidad del am.met se incrementa notablemente. El pequeño intervalo de la concentración del detergente en el que se lleva a cabo este cambio brusco de solubilidad es la concentración micelar crítica (cmc). De la figura 14, se determinó la cmc para el DSS de  $7.5 \text{ m mol L}^{-1}$  y de  $1.0 \text{ m mol L}^{-1}$  para el CTCA. Estos valores se compararon con los reportados por Fendler y Fendler (1970b) y con los de Mukerjee y Mysels (1971); de  $8.1 \text{ m mol L}^{-1}$  para el DSS y de  $1.3 \text{ m mol L}^{-1}$  para el CTCA y se observó que los valores obtenidos experimentalmente son semejantes a los reportados en la literatura.



**Figura 14. Determinación de la concentración micelar crítica (cmc) de soluciones acuosas de dodecil sulfato de sodio (DSS) y de cetil trimetil cloruro de amonio (CTCA).**

### III.4. Dosimetría y Diseño de Irradiación.

La calibración (dosimetría) de la fuente de irradiación manifestó una razón de dosis de  $5.2 \text{ kGy h}^{-1}$  a 45 cm de distancia de la fuente radiactiva y a una altura del piso de 40 cm. Es importante mencionar que el Departamento de Dosimetría del Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI) para conocer la distribución de la razón de dosis en la cámara de irradiación, realizó con anterioridad la calibración de la fuente y elaboró las gráficas de la razón de dosis como una función de la distancia de la fuente (Figuras 15a y 15b) en las que se manifiesta la variación de la razón de dosis a diferentes distancias y alturas de la fuente radiactiva. De estas figuras se tiene que a la misma distancia y altura en donde se colocó la solución Fricke, se debería tener una razón de dosis de  $0.5 \text{ Mrad (5.0 kGy)}$ ; comparando este valor con el obtenido en nuestra dosimetría, se pudo observar que existió muy poca diferencia entre uno y otro, razón por la cual los tiempos de exposición así como la distancia y altura entre la fuente de irradiación y las muestras por irradiar, se determinaron empleando las gráficas elaboradas por JAERI.

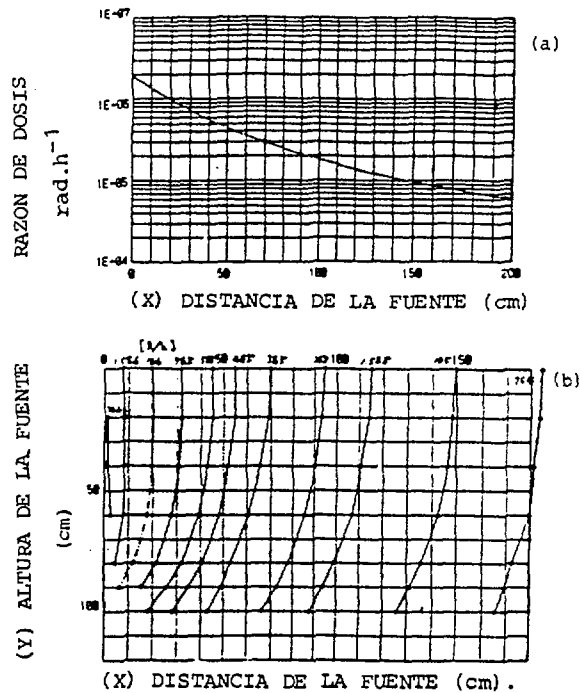


Figura 15. Distribución de la razón de dosis en la cámara de irradiación a: a) diferentes distancias (X) y b) diferentes alturas (Y) de la fuente de irradiación de Cobalto 60 con una actividad de  $7,394 \text{ TBq}$ .

### III.5. Rendimiento radioquímico de descomposición (valor G).

En la Figura 16 se muestra el valor G (número de moléculas de sustrato degradadas por cada 100 eV de energía absorbida) como una función de la concentración del surfactante (DSS), a una dosis de radiación gamma de 3 kGy, de alcoholes con diferente grado de solubilidad en agua; orto-clorofenol (o-clfeOH) 28.5 g L<sup>-1</sup> y butanol (buOH) 77 g L<sup>-1</sup>. Ver Grupos 1 y 2 de la Tabla 5. De la gráfica referida, se observa que manteniendo constante la dosis de radiación, la tendencia de la degradación de ambos sustratos (o-clfeOH y butanol) es la misma.

Para concentraciones de 2 a 8 m mol L<sup>-1</sup> del DSS, el rendimiento radioquímico (valor G) disminuye al aumentar la concentración del surfactante, sin embargo después aumenta, al incrementarse la concentración del DSS. Cabe hacer la observación de que este cambio se presenta en concentraciones muy próximas a la concentración micelar crítica (cmc; 7.5 m mol L<sup>-1</sup>) determinada experimentalmente en el inciso III.3.

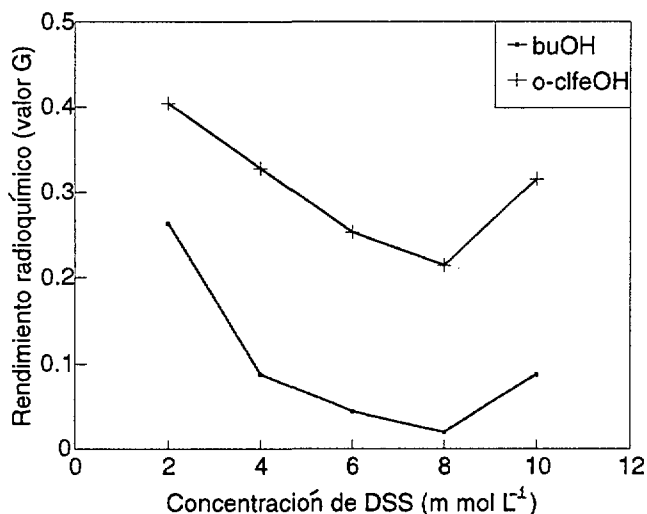


Figura 16. Rendimiento radioquímico (valor G) de la descomposición radiolítica (dosis de 3 kGy) de orto-clorofenol (o-clfeOH) y butanol (buOH) en solución acuosa, en presencia de dodecil sulfato de sodio (DSS).



Antes de tratar de explicar los cambios en el rendimiento radioquímico, es importante mencionar que, Hilarides et al. (1994) y Kurucz et al. (1995) reportan que, en la radiólisis del agua a pH neutro, se generan entre otras especies reactivas el electrón acuoso ( $e^-_{ac}$ ) y el radical hidroxilo ( $\cdot OH$ ), en una proporción de 1:1 y que constituyen entre los dos, más del 90 % de las especies formadas; lo que lleva a pensar que ambas reaccionan con el sustrato en la misma proporción. Sin embargo, por un lado Nickelsen y Cooper (1992) reportan que en la irradiación a 1 kGy, de soluciones acuosas (agua destilada) de benceno en presencia de metanol se tienen concentraciones de oxígeno disuelto en promedio de  $3.7 \text{ mg L}^{-1}$  ( $0.12 \text{ mol L}^{-1}$ ); condiciones en las que el  $e^-_{ac}$  reacciona fácilmente con el  $O_2$  para formar  $O_2^-$ , consumiéndose, en promedio, el 35 % de los electrones acuosos generados. Por otro lado, Getoff (1990) reporta que en soluciones aireadas, aproximadamente el 90 % del  $e^-_{ac}$  y el 70 % del radical hidrógeno ( $\cdot H$ ) se pierde al reaccionar con el oxígeno. Además, es importante considerar que debido a las cargas negativas del surfactante y del  $e^-_{ac}$  éstos se repelen entre sí. Bajo estas consideraciones, se aprecia que el radical  $\cdot OH$  es el principal agente oxidante que interviene en la descomposición del sustrato.

El cambio en la disminución del valor G en función de la concentración del DSS se explica, considerando que la remoción del sustrato se lleva a cabo en dos etapas diferentes, es decir, antes y después de la cmc (Figura 16).

La tendencia a disminuir el valor G, conforme aumenta la concentración del surfactante se explica considerando que antes de la concentración micelar crítica (cmc), se forman asociaciones premicelares (dímeros) que tienen pocas probabilidades de interactuar con el sustrato y que sin embargo, reaccionan fácilmente con el  $\cdot OH$ , dando como resultado que este radical tenga menos posibilidades de reaccionar con dichos sustratos; o-clfeOH y buOH; y por consiguiente, la descomposición radiolítica es menor en esta etapa.

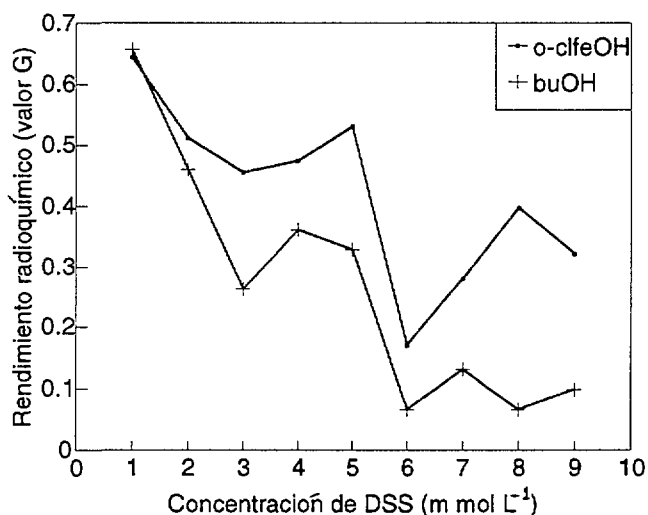
El aumento del valor G después de la cmc se entiende considerando que una vez formadas las micelas de DSS, tanto el buOH como el o-clfeOH se incorporan gradual y progresivamente en la superficie de la micela aumentando su tamaño y su densidad; colocando al sustrato en sitios específicos, favoreciendo su interacción con el  $\cdot OH$  y tal vez, como se menciona en los trabajos de Hilarides et al. (1994), favoreciendo la acción directa de la radiación.

La diferencia entre los valores G del o-clfeOH y los del buOH, se explica tomando como referencia tanto los trabajos de Getoff y Solar (1986) quienes mencionan que la constante de velocidad de reacción del  $\cdot OH$  con el o-clfeOH ( $K = 8.2 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) es casi el doble que con el buOH ( $4.6 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), así como los trabajos de Stilbs (1982 y 1983), en los que se reporta, que la solubilidad de los alcoholes en las micelas del DSS aumenta con el número de átomos de carbono. Lo que hace suponer, que el o-clfeOH estará preferentemente en la superficie externa de la micela en donde el  $\cdot OH$  puede interactuar fácilmente con él, mientras que el buOH estará preferentemente en la fase acuosa en donde las posibilidades de interactuar con el  $\cdot OH$  son menores, debido a que el buOH se encuentra más disperso.

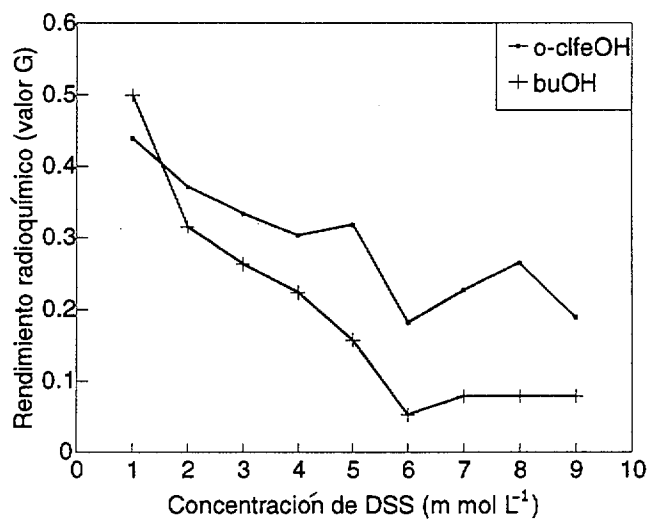
En la misma Figura 16 se observa, que a bajas concentraciones del DSS (por abajo de la cmc), el surfactante inhibe la descomposición radiolítica de ambos compuestos (buOH y o-clfeOH). Sin embargo, en concentraciones por arriba de la cmc el surfactante ejerce un efecto catalítico positivo.

Las Figuras 17 y 18 muestran el rendimiento radioquímico (valor G) como una función de la concentración del surfactante (DSS), a una dosis de radiación gamma de 2 y 5 kGy, de una mezcla de o-clfeOH y buOH en solución acuosa. Ver Grupo tres de la Tabla 6.

De las figuras referidas, se aprecia que aún cuando no se observa una tendencia clara del cambio del valor G, en términos generales, se aprecia que es la misma que para el caso anterior (Figura 16). Resulta importante observar que para las concentraciones 5,7 y 8 m mol del DSS, se observa un aumento en los valores G, para después volver a disminuir al aumentar la concentración del surfactante. Lo anterior se debe probablemente, a que se están llevando a cabo reacciones de competencia entre el sustrato, los monómeros, los dímeros, y el  $\cdot\text{OH}$  u otras especies generadas por la radiólisis del agua, que en algún momento ejercen un efecto catalítico positivo.



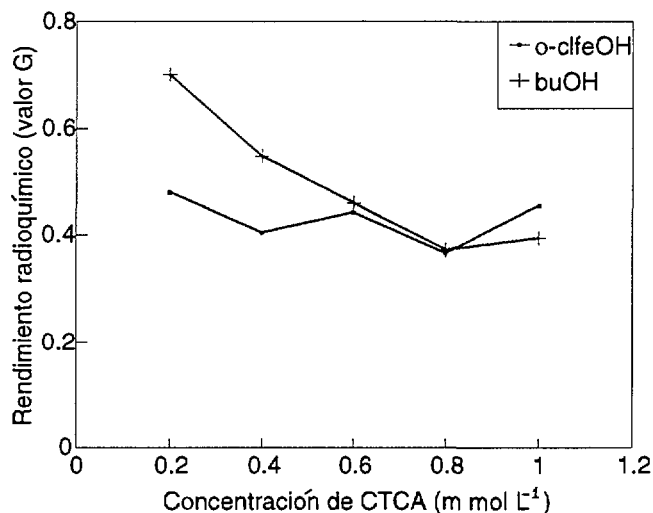
**Figura 17.** Rendimiento radioquímico (valor G) de la descomposición radiolítica (dosis de 2 kGy) de orto-clorofenol (o-clfeOH) y butanol (buOH) en una mezcla acuosa, en presencia de dodecil sulfato de sodio (DSS).



**Figura 18. Rendimiento radioquímico (valor G) de la descomposición radiolítica (dosis de 5 kGy) de orto-clorofenol (o-clfeOH) y butanol (buOH) en una mezcla acuosa, en presencia de dodecil sulfato de sodio (DSS).**

En la Figura 19, se muestra el rendimiento radioquímico como una función de la concentración del surfactante (CTCA) a una dosis de radiación gamma de 3 kGy, de una mezcla de o-clfeOH y buOH en solución acuosa. Ver Grupo 4 de la Tabla 7.

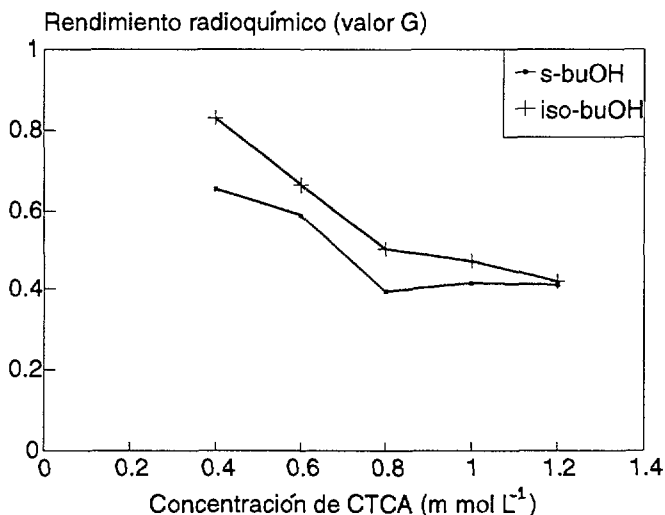
De la figura referida, se observa que la tendencia es similar al caso en el cual se utilizó el surfactante aniónico (DSS). Sin embargo, la remoción radiolítica es más significativa en el buOH. Esta diferencia se explica considerando que el efecto de atracción entre el surfactante CTCA y el buOH es mayor que en el caso anterior, lo que implica que el substrato buOH se incorpore en la superficie de la micela, donde su interacción con el  $\cdot\text{OH}$  será más probable.



**Figura 19. Rendimiento radioquímico (valor G) de la descomposición radiolítica (dosis de 3 kGy) de una mezcla acuosa de orto-clorofenol (o-clfeOH) y butanol (buOH) en presencia de cetil trimetil cloruro de amonio (CTCA).**

En la Figura 20, se muestra el rendimiento radioquímico como una función de la concentración del surfactante (CTCA) a una dosis de radiación gamma de 3 kGy, de alcoholes con el mismo número de átomos de carbono y con diferente estructura química (sec-butanol; sec-buOH e iso-butanol; iso-buOH) en solución acuosa. Ver Grupos 1 y 2 de la Tabla 8.

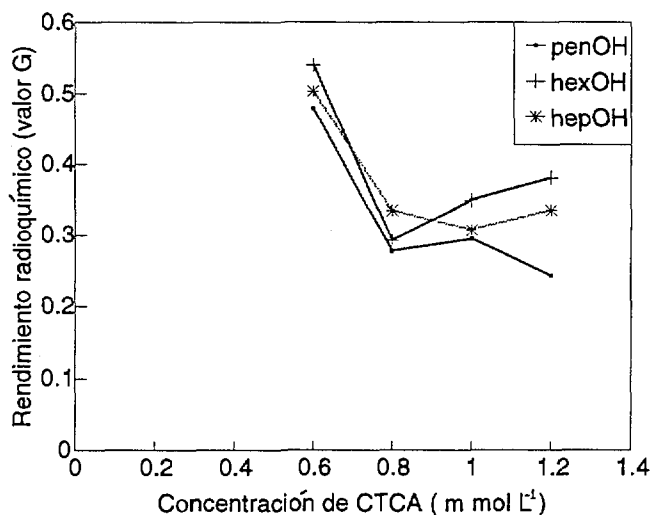
De la figura anterior, se observa que el valor G sigue una tendencia similar para ambos substratos, es decir, disminuye al aumentar la concentración del surfactante hasta llegar a 1.0 m mol, valor muy cercano a la cmc del CTCA ( $1.5 \text{ m mol L}^{-1}$ ) determinada experimentalmente en el inciso III.3, para después mantenerse casi constante. De la misma figura se observa que la diferencia entre los valores G de ambos substratos es poco significativa, por lo que se puede decir que la estructura química no tiene influencia sobre la descomposición radiolítica de alcoholes con el mismo número de átomos de carbono, en las condiciones mencionadas.



**Figura 20.** Rendimiento radioquímico (valor G) de la descomposición radiolítica (dosis de 3 kGy) de sec-butanol (s-buOH) e iso-butanol (iso-buOH) en solución acuosa, en presencia de cetil trimetil cloruro de amonio (CTCA).

En la Figura 21, se muestra el rendimiento radioquímico como una función de la concentración del surfactante (CTCA) a una dosis de radiación gamma de 3 kGy, de alcoholes con igual estructura química y diferente número de átomos de carbono (pentanol; penOH, hexanol; hexOH, y heptanol; hepOH) en solución acuosa. Ver Grupos 3,4 y 5 de la Tabla 9.

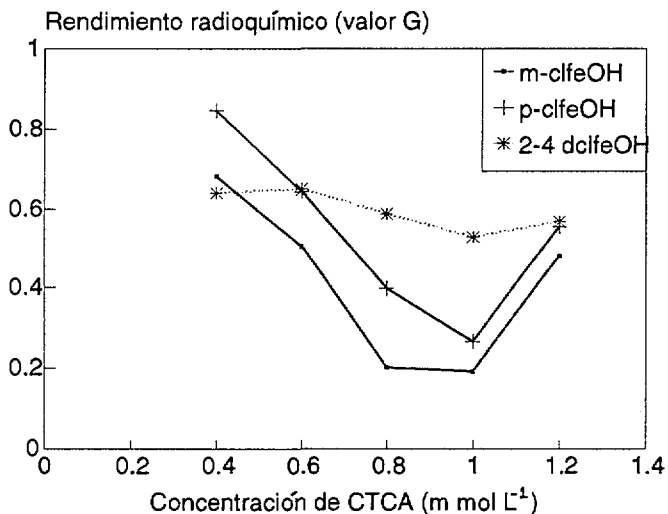
De la figura referida, se observa que para los tres alcoholes la tendencia es la misma, es decir, el valor G disminuye al aumentar la concentración del surfactante hasta una concentración de 0.8 m mol del CTCA, para después volver a incrementarse. Se observa también que la descomposición por irradiación se ve un poco más acentuada en los alcoholes con mayor número de átomos de carbono (hexanol y heptanol). Sin embargo no existe una diferencia significativa entre los valores G para los tres alcoholes, por lo que se puede decir que el número de carbonos no es un factor determinante en la degradación por irradiación de estos compuestos.



**Figura 21. Rendimiento radioquímico (valor G) de la descomposición por irradiación (dosis de 3 kGy) de pentanol (penOH), hexanol (hexOH) y heptanol (hepOH) en solución acuosa, en presencia de cetil trimetil cloruro de amonio (CTCA).**

En la Figura 22, se muestra el rendimiento radioquímico de la descomposición radiolítica (dosis de radiación gamma de 3 kGy), de alcoholes con estructura química aromática incluyendo en su composición uno o dos átomos de cloro (meta-clorofenol; m-clfeOH, para-clorofenol; p-clfeOH y 2-4 diclorofenol; 2-4 dclfeOH) en soluciones acuosas, en función de la concentración del surfactante (CTCA). Ver Grupos 1,2 y 3 de la Tabla 10.

De la figura referida, se observa que en el meta y en el para-clorofenol el valor G disminuye al aumentar la concentración del CTCA hasta llegar a 1.0 m mol (concentración muy cercana a la cmc; 1.5 m mol), para después incrementarse al aumentar la concentración del CTCA. Es importante hacer notar que el efecto de la concentración del surfactante es más marcada en el clorofenol cuando tiene sólo un átomo de cloro que cuando tiene dos, debido tal vez a que los dos átomos de cloro le confieren a la molécula un mayor carácter hidrofóbico.



**Figura 22. Rendimiento radioquímico (valor G) de la descomposición por irradiación (dosis de 3 kGy) de meta-clorofenol (m-clfeOH), para-clorofenol (p-clfeOH) y 2-4 diclorofenol (2-4 dclfeOH) en soluciones acuosas, en presencia de cetil trimetil cloruro de amonio (CTCA).**

En la Figura 23, se muestra el rendimiento radioquímico como una función de la concentración del surfactante (DSS) a una dosis de radiación gamma de 5 y 10 kGy, de mezclas de alcoholes aromáticos clorados (orto-clorofenol; o-clfeOH) y alcoholes aromáticos no clorados (fenol;feOH), en solución acuosa. Ver Grupo 4 de la Tabla 11.

De la Figura referida, se observa que la tendencia es similar para ambos compuestos, es decir el valor G disminuye al aumentar la concentración del surfactante. Es importante hacer notar que se tienen altas y bajas en los valores G de ambos compuestos, la explicación es la misma que la expresada anteriormente (Figuras 17 y 18).

Resulta importante resaltar que con dosis de 10 kGy se tiene en promedio un 40 % mayor de degradación radiolítica del substrato que cuando se irradiaron las soluciones a 5 kGy.

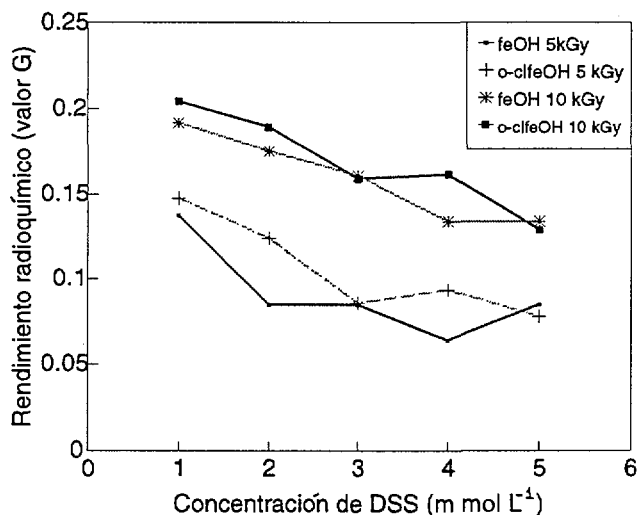


Figura 23. Rendimiento radioquímico (valor G) de la descomposición radiolítica (dosis de 5 y 10 kGy) de fenol (feOH) y de orto-clorofenol (o-clfeOH) en solución acuosa, en presencia de dodecil sulfato de sodio (DSS).



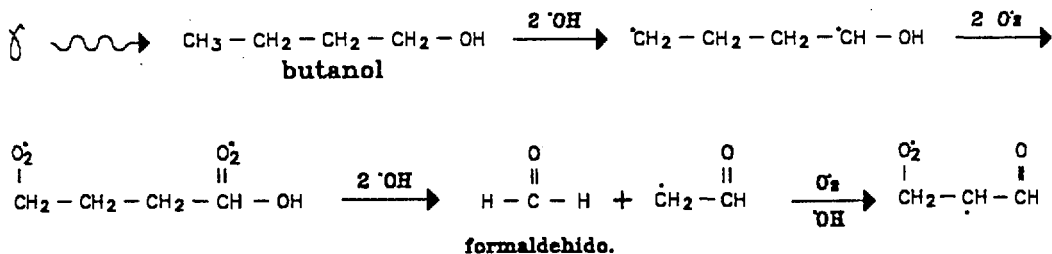
### III.6. Mecanismos de degradación radiolítica.

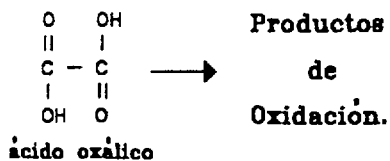
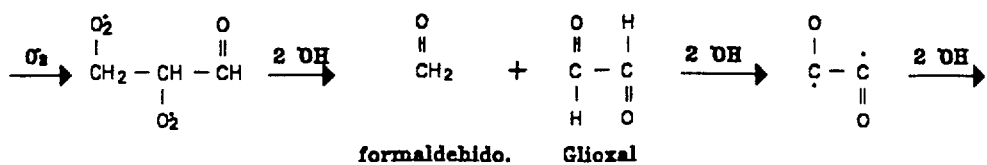
Para poder proponer un mecanismo de reacción que explique la degradación y/o remoción radiolítica de los alcoholes y clorofenoles utilizados en el presente trabajo, en presencia de surfactantes (DSS o CTCA), es necesario hacer referencia de varios estudios previos. Por un lado, Singh et al. (1985) reportan que para degradar surfactantes del tipo del DSS se necesitan grandes dosis de radiación (mayores de 10 kGy), pero sin embargo, con dosis similares a las usadas en las investigaciones en el tratamiento de aguas residuales (5 a 7 kGy), la radiólisis del DSS se inicia con la separación de la parte sulfonada de la cadena hidrocarbonada, generando como productos iones sulfato y una cadena alifática de 12 átomos de carbono que se oxida lentamente. Por lo anterior se propone que a las dosis empleadas en este estudio (de 1 a 5 kGy), los surfactantes (DSS y CTCA), no sufren modificaciones substanciales en su estructura molecular a causa de la radiación gamma.

Por otro lado, Ross (1973), Dorfman y Adams (1973) así como Buxton et al. (1988), reportan que una de las principales reacciones del  $\cdot\text{OH}$  es la sustracción de átomos de hidrógeno, Staehelin y Hoigné (1985) a su vez, reportan que la sustracción de hidrógenos se lleva preferentemente en los hidrógenos alfa (adyacentes) al grupo hidroxilo del alcohol y que ésta se ve favorecida al aumentar la cadena alifática. Así mismo, Morrison y Boyd (1976) hacen referencia de que es más fácil sustraer un hidrógeno de un átomo de carbono que se encuentra en el extremo de la cadena alifática. Finalmente, Getoff y Solar (1986 y 1988) reportan que la adición de grupos OH y la sustracción de hidrógenos en el fenol, en el orto-clorofenol y en compuestos similares se lleva preferencialmente en los carbonos de las posiciones orto, meta y para, en los porcentajes de 49 %, 8 %, y 36 % respectivamente y que, la secuencia de la degradación radiolítica de los clorofenoles es la misma, no importando si la radiación interacciona preferentemente con una posición o con la otra.

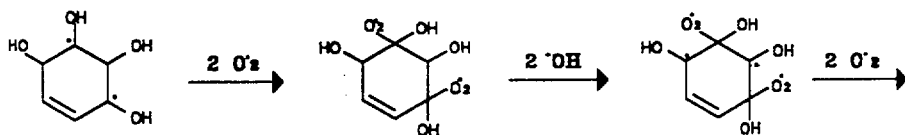
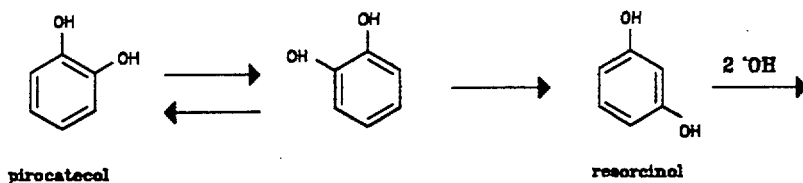
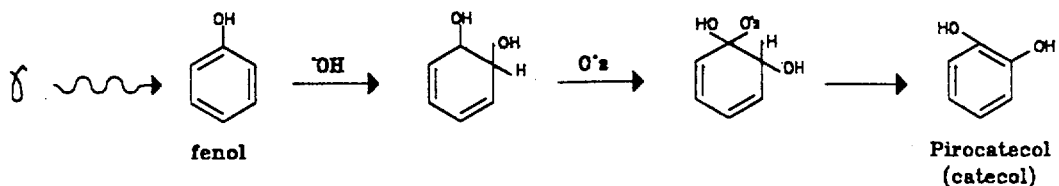
Con base en estas consideraciones, los mecanismos de la degradación radiolítica de alcoholes con estructura química lineal similar al buOH, estructura aromática como el feOH y alcoholes aromáticos clorados como el o-clfeOH, que se podrían llevar a cabo son los siguientes:

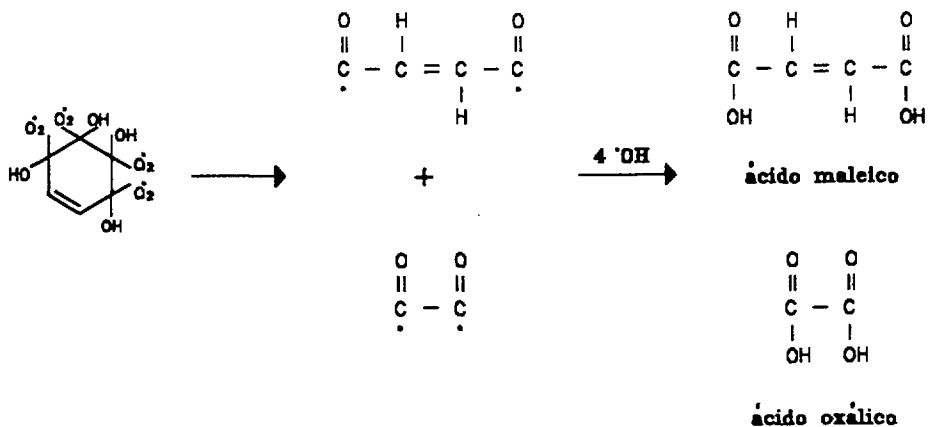
#### III.6.1. Degradación radiolítica del butanol (buOH).



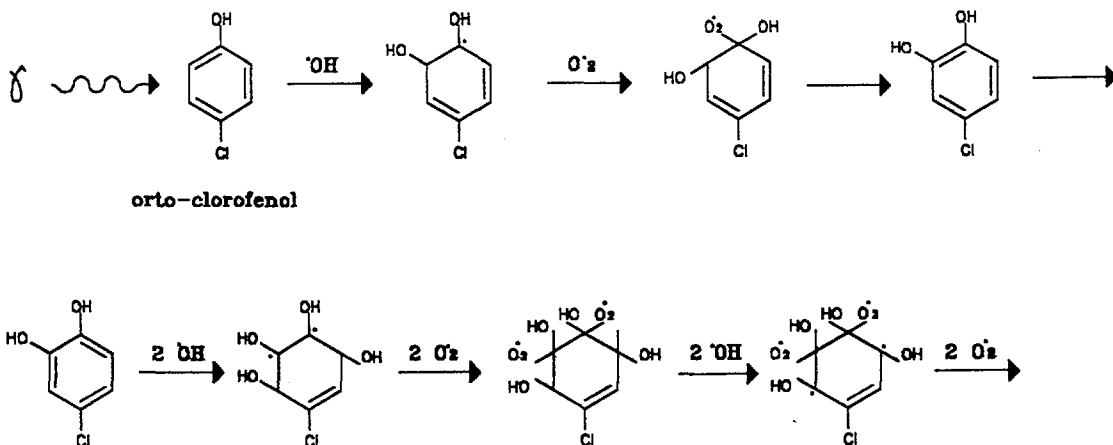


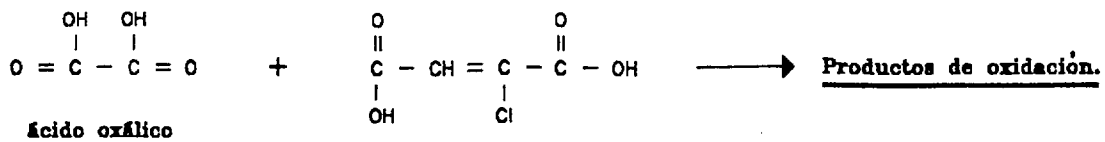
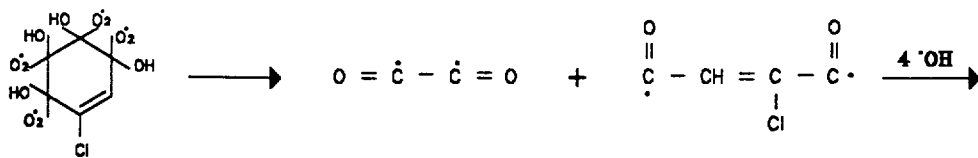
### III.6.2. Degradación radiolítica del fenol (feOH).





### III.6.3. Degradación radiolítica del orto-clorofenol (o-clfeOH).





## CAPITULO IV

### CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este trabajo sobre la descomposición radiolítica de compuestos orgánicos como los alcoholes y clorofenoles, considerados como tóxicos y peligrosos por las Normas Oficiales Mexicanas NOM-052-ECOL-1993 y NOM-054-ECOL-1993, son el inicio de una línea de investigación que pretende sentar las bases que ayuden en el tratamiento de aguas residuales, así como a comprender los mecanismos de degradación de contaminantes orgánicos en presencia de detergentes (surfactantes).

De las experiencias realizadas, se llegaron a las conclusiones siguientes:

- a. En todos los casos, la radiación degrada los alcoholes y clorofenoles, de la solución acuosa.
- b. Surfactantes aniónicos como el DSS, ejercen un efecto catalítico positivo en la descomposición radiolítica de alcoholes con solubilidades similares al orto-clorofenol, mientras que los surfactantes catiónicos como el CTCA ejercen el mismo efecto catalítico en alcoholes con solubilidades similares al butanol.
- c. Cuando las concentraciones del surfactante (catiónico o aniónico) son menores a su concentración micelar crítica (cmc), se inhibe la descomposición radiolítica de los alcoholes y clorofenoles, sin embargo, en concentraciones próximas o superiores a la cmc, el surfactante ejerce un efecto catalítico positivo.
- d. Los alcoholes y clorofenoles con propiedades aromáticas, en solución acuosa y en presencia de surfactantes, son más fáciles de degradar por irradiación, que los alcoholes alifáticos.
- e. Cuando el sustrato es una mezcla de alcoholes y/o clorofenoles en solución acuosa y en presencia de surfactantes, en términos generales, la degradación radiolítica disminuye en función de la concentración del surfactante, sin embargo, existen reacciones de competencia entre el sustrato, los dímeros, el  $\cdot\text{OH}$  y algunas especies reactivas producidas por la radiólisis del agua, que en algún momento ejercen un efecto catalítico positivo en la remoción del sustrato.
- f. La estructura química y el número de átomos de carbono son factores que no influyen sustancialmente sobre la degradación radiolítica de los alcoholes en solución acuosa, en presencia de surfactantes.
- g. Un átomo de cloro más en el para-clorofenol ejerce un efecto casi constante sobre la degradación radiolítica del sustrato, en solución acuosa en presencia de surfactante.
- h. El efecto micelar depende fuertemente de la naturaleza del surfactante (aniónico y/o catiónico) y en menor grado de la estructura química del sustrato.

Las experiencias adquiridas en el presente trabajo, son de utilidad para todos los tratamientos de aguas residuales que basan su proceso en el efecto oxidante del radical  $\cdot\text{OH}$  como por ejemplo, los Procesos Avanzados de Oxidación (Glaze et al.;1987, Zepp et al.;1992 y Vollmut y Zaje;1994) entre los cuales es importante mencionar a la Ozonización, la Luz Ultravioleta o bien procesos combinados como por ejemplo la Ozonización-Irradiación.

## REFERENCIAS

- Adhikari S., Guha S., Balan T. and Gofinathan C., Reaction of Hydrated Electrons with Bilirubin in CTAB Micellar Medium, *Radiat. Phys. Chem.* 43,5,503-507 (1994).
- Allen A.O., *The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions*, D. Van Nostrand and Co. Princeton, N. J. (1961).
- Anacker E. W. and Ghose H. M., *J. Am. Chem. Soc.* 90,3161 (1968). En: Mittal K. L., *Micellization Solubilization and Microemulsion*, Vol 1., Proceedings of the first half of the International Symposium on Micellization, Solubilization and Microemulsions., Held at the Seventh Northeast Regional Meeting of the American Chemical Society in Albany, New York, August 8-11, (1976).
- Anbar M., Bambenek M., and Ross A. B., Selected Specific Rates of Reactions of Transients from Water in Aqueous Solution. 1. Hydrated Electron, *Nat. Stand. Ref. Data Ser. Nat. Bur. Stand. (USA)*, 43:1-54, (1973). En: Cooper J., Nickelsen G., Mcacham E., Cadavid E., Waite D. and Kurucz N., *High Energy Electron Beam Irradiation: An Innovative Process for the Treatment of Aqueous Based Organic Hazardous Wastes*, *J. Environ. Sci. Health A27*,1,219-244 (1992).
- Banzal M. K., and Patterson K. L., Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogens Atoms and Hydroxyl Radicals in Micellar Systems, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* 3,321-331 (1971).
- Baran J., Pope G., Wade W., Werasoriya V. and Yapa A., Micro Emulsión Formation With Chlorinated Hydrocarbons of Differing Polarity, *Environ. Sci. Technol.* 28,7,1361-1366 (1994).
- Bielski B. and Gebicke J., Species in Irradiated Oxygenated Water, *Adv. Radiation Chemistry* 2,177-279 (1970).
- Buffle J. and Leppard G., Characterization of Acuatic Colloids and Macromolecules 1. Structure and Behavior of Colloidal Material, *Environ. Sci. and Technol.* 29,9,2169-2175 (1995).
- Buxton G. V., Greenstok C. L., Helman W. P. and Ross A. B., Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17:513-886, (1988). En: Cooper J., Nickelsen G., Meacham E., Cadavid E., Waite D. and Kurucz N., *High Energy Electron Beam Irradiation: An Innovative Process for the Treatment of Aqueous Based Organic Hazardous Wastes*, *J. Environ. Sci. Health A27*,1,219-244 (1992).
- Chu W. and Jafvert C., Photodechlorination of Polychlorobenzene Congeners in Surfactant Micelle Solutions, *Environ. Sci. Technol.* 28,13,2415-2442 (1994).

Cooper J., Nickelsen G., Meacham E., Cadavid E., Waite D. and Kurucz N., High Energy Electron Beam Irradiation: An Innovative Process for the Treatment of Aqueous Based Organic Hazardous Wastes, *J. Environ. Sci. Health A27*, 1,219-244 (1992).

Dorfman L. M., and Adams G. E., Reactivity of the Hydroxyl Radical in Aqueous Solution, *Nat. Stand. Ref. Data Ser. Nat. Bur. Stand. (USA)*, 46:1-59 (1973). En: Cooper J., Nickelsen G., Meacham E., Cadavid E., Waite D. and Kurucz N., High Energy Electron Beam Irradiation: An Innovative Process for the Treatment of Aqueous Based Organic Hazardous Wastes, *J. Environ. Sci. Health A27*,1,219-244 (1992).

Draganic I. and Draganic Z., *The Radiation Chemistry of Water*, Academic Press, New York (1971).

Edwards A.D., Luthy G. R. and Liu Z., Solubilization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Micellar Nonionic Surfactant Solutions, *Environ. Sci. Technol.* 25,1,127-133 (1991).

Fendler J. and Patterson L., Micellar Effects on the Reactivity of the Hydrated electron with Benzene, *Journal of Physical Chemistry* 1,74,26,4608-4609 (1970a).

Fendler E. and Fendler J., Micellar Catalysis in Organic Reactions: Kinetic and Mechanistic Implication, *Advan. Phys. Org. Chem.* 8, 271-397 (1970b).

Fendler J. (1976). En: Mittal K. L., *Micellization Solubilization and Microemulsion*, Vol 1., Proceedings of the first half of the International Symposium on Micellization, Solubilization and Microemulsions., Held at the Seventh Northeast Regional Meeting of the American Chemical Society in Albany, New York, August 8-11, (1976).

Fendler J., *Membrane Mimetic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York (1982).

Foght J., Gutnick D. and Westlake D., *Appl. Environ. Microbiol.* 55,36-42 (1989). En : West C. and Harwell J., Surfactants and Subsurface Remedation, *Environ. Sci. Technol.* 26,12,2324-2329 (1992).

Gehringer P., Proksch E., Eschweiler H. and Szinovatz W., Remediation of Groundwater Polluted with Chlorinated Ethylenes by Ozone-Electron Beam Irradiation Treatment, *Appl. Radiat. Isot.* 43,9,1107-1115 (1992).

Gehringer P. Eschweiler H., Szinovatz W., Fiedler H., Steiner R. and Sonneck G., Radiation-Induced OH Radical Generation and its Use for Groundwater Remediation, *Radiat. Phys. Chem.* 42,4-6,711-714 (1993).

Getoff N. and Solar S., Radiolysis and Pulse Radiolysis of Chlorinated Phenols in Aqueous Solutions., *Radiat. Phys. Chem.* 28,5-6,443-450 (1986).

- Getoff N. and Solar S., Radiation Induced Decomposition of Chlorinated Phenols in Water, *Radiat. Phys. Chem.* 31,1-3,121-130 (1988).
- Getoff N., Advancements of Radiation Induced Degradation of Pollutants in Drinking and Waste Water, *Appl. Radiat. Isot.* 40,7,585-594 (1989).
- Getoff N., Solid and Liquid Waste Treatment, *Radiat. Phys. Chem.* 35,1-3,432-439 (1990).
- Getoff N., Radiation Processing of Liquid and Solid Industrial Wastes. Proceedings of a Symposium, Application of Isotopes and Radiation in Conservation of the Environment, Karlsruhe 9-13 March, IAEA-SM-325/167, 153-169 (1992a).
- Getoff N., Radiation Induced Decomposition of Phenol and Chlorinated in Water. Proceedings of a Symposium, Application of Isotopes and Radiation in Conservation of the Environment, Karlsruhe 9-13 March, IAEA-SM-325/173p, 198-200 (1992b).
- Glaze W., Kang J., Chapin D., The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation, *Ozone Sci. and Eng.* 9,335-352 (1987).
- Gordon M. B., *Physical Chemistry 5<sup>th</sup> Edition*. Mc. Graw Hill, (1988).
- Hiemens C., *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Edit. Marcel Dekker, Inc. New York and Basel (1977).
- Hilarides R., Gray K., Guzzeta J., Cortelluci N. and Sommer C., Radiolytic Degradation of 2,3, 7, 8-TCDD in Artificially Contaminated Soils, *Environ. Sci. Technol.* 28,2249-2258 (1994).
- Johnson I. and Olofsson G., Solubilization of 2-Propanol and Pentanol in Sodium Dodecyl Sulfate Micellers: A Thermochemical Study, *J. Colloid Interf. Sci.* 115,1,56-64 (1987).
- Kemp M. K., *Physical Chemistry A Step-by-Step Approach*, Edit. Marcel Dekker, Inc. New York and Basel (1979).
- Kuruckz C., Waite T. and Cooper W., The Miami Electron Beam Research Facility: A Large Scale Wastewater Treatment Application, *Radiat. Phys. Chem.* 45,2,299-308 (1995).
- Laha S. and Lothy R., *Environ. Sci. Technol.* 25,1920-1930 (1991). En: West C. and Harwell J., *Surfactants and Subsurface Remedation*, *Environ. Sci. Technol.* 26,12,2324-2329 (1992).
- Mazer N. A., Benedek G. B. and Carey M., *J. Phys. Chem.* 80,1075 (1976). En: Mittal K. L., *Micellization Solubilization and Microemulsion*, Vol 1., Proceedings of the first half of the International Symposium on Micellization, Solubilization and Microemulsions., Held at the



Seventh Northeast Regional Meeting of the American Chemical Society in Albany, New York, August 8-11, (1976).

Moreno J., Colín C. y Vázquez A., Remoción de Fenoles, Detergentes y Coliformes Presentes en Aguas Residuales por Medio de Irradiación, *Rev. Int. Contam. Ambient.* 8,1,29-35 (1992).

Moreno J., Colín A., Shiba I. y León B., Remoción por Irradiación de Contaminantes en Lodos Residuales y su Posible uso en la Agricultura, *Rev. Soc. Quím. Méx.* 39,6,415-423 (1995).

Morrison T. and Boyd R., *Química Orgánica*, Fondo Educativo Interamericano, S. A. (1976).

Mukerjee P. and Mysels K., *Critical Micelle Concentration of Aqueous Surfactant Systems*, NSRDS-NBS 36, U.S. Government Printing Office, Washington D.C. (1971).

Mukerjee P., *J. Phys. Chem.*, 76,565 (1972). En: Mittal K. L., *Micellization Solubilization and Microemulsion*, Vol 1., Proceedings of the first half of the International Symposium on Micellization, Solubilization and Microemulsions. Held at the Seventh Northeast Regional Meeting of the American Chemical Society in Albany, New York, August 8-11, (1976).

Nickelsen G. M. and Cooper J. W., Removal of Benzene and Selected Alkyl-Substituted Benzenes from Aqueous Solution Utilizing Continuous High-Energy Electron Irradiation, *Environ. Sci. Technol.* 26,1,144-152 (1992).

Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Publicada en el Diario Oficial de la Federación el 6 de Enero de 1997.

Norma Oficial Mexicana (Proyecto) NOM-002-ECOL-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado. Publicada en el Diario Oficial de la Federación el 9 de Enero de 1997.

Norma Oficial Mexicana NOM-052-ECOL-1993. Que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. Publicada en el Diario Oficial de la Federación el 22 de Octubre de 1993 y el 29 de Noviembre de 1994.

Norma Oficial Mexicana NOM-054-ECOL-1993. Que establece el procedimiento para determinar la incompatibilidad entre dos o más residuos considerados como peligrosos por la Norma Oficial Mexicana NOM-052-ECOL-1993. Publicada en el Diario Oficial de la Federación el 22 de Octubre de 1993 y el 29 de Noviembre de 1994.

- Oberbremer A., Muller-Hurtig R. and Wagner F., *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 32,485-489 (1990). En: West C. and Harwell J., *Surfactants and Subsurface Remedation*, *Environ. Sci. Technol.* 26,12,2324-2329 (1992).
- Patterson L., *Solubilization Behavior of Surfactants*, 1,285-297, Plenum Press, New York (1982). En: Szajdzinska E., Gebicki J. and Kroh J. *Pure & Appl. Chem.* 65, 8, 1617-1623 (1993).
- Pikaev A., *Pulse Radiolysis of Water and Aqueous Solutions*, Indiana University Press, Bloomington, IN (1967).
- Ptacek A., Kulic J. and Oplustil F., *Chemical Kinetics of Reactions in the Micellar Environment*, *Chemicke Listy* 87,4,252-261 (1993).
- Rosen M., *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 2nd ed.; Wiley Interscience: New York (1989).
- Rosocha L., Secker D. and Smith J., *Kinetic Modeling of TCE and Carbon Tetrachloride Removal from Water by Electron-Beam Irradiation*, American Chemical Society, Special Symposium on Emerging Technologies for Hazardous Waste Management, Atlanta, Ga, Sept. 21-23 (1992).
- Ross A. B., *Selected Specific Rates of Reaction of Transients from water in Aqueous Solution. Hydrated Electron*, supplemental Data, *Nat. Stand. Ref. Data Ser. Nat. Bur. Stand. (USA)*, 43, Supplement, 1-43 (1973). En: Cooper J., Nickelsen G., Meacham E., Cadavid E., Waite D. and Kurucz N., *High Energy Electron Beam Irradiation: An Innovative Process for the Treatment of Aqueous Based Organic Hazardous Wastes*, *J. Environ. Sci. Health A27*,1,219-244 (1992).
- Rouse J., and Sabatini D., *Minimizing Surfactant Losses Using Twin-Head Anionic Surfactants in Subsurface Remediation*, *Environ. Sci. Technol.* 27, 2072-2078 (1993).
- Rouse J., Sabatini D., Deeds N. and Brown E., *Micellar Solubilization of Unsaturated Hydrocarbon Concentrations As Evaluated by Semiequilibrium Dialysis*, *Environ. Sci. Technol.* 29,2484-2489 (1995).
- Sampa M.H.O., Borrelly S. I., Silba B. L. Vieira J. M., Rela P. R., Calvo W. A. P., Nieto R. C., Duarte C. L., Perez H. E. B., Somessari E. S. and Lugao A. B., *The Use of the Electron Beam Accelerator for the Treatment of Drinking Water and Wastewater in Brazil*, *Radiat. Phys. Chem.* 46,4-6,1143-1146 (1995).
- Schukin E. D., Petersov A. V. and Améline E. A., *Química Coloidal*, Editorial Mir Moscú (1988).

Sekiguchi M., Tanabe T. and Sawai T., Decolorization and Degradation of Melanoidins in Wastewater by Ionizing Radiation, Japan, JAERI-Conf 95- 003,280-284 (1995).

Shaw D. J., Introducción a la Química de Superficies y Coloides 2ª Edición, Editorial Alhambra, (1977).

Singh A., Sagert N. H., Borsa J., Singh H. and Bennet G. S., The Use of High-Energy Radiation for the Treatment of Wastewater: A Review, Proceedings of the 8th Symposium on Wastewater Treatment, Montreal, Canada, pp 191-209 (1985).

Spinks J. W. and Woods R. J., An Introduction to Radiation Chemistry, Wiley Interscience, New, York., Second Edition (1976).

Srivastava V., In 44th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings; Bell, J.M., Ed.; Lewis: Chelsea, MI, pp,49-60 (1990). En: West C. and Harwell J., Surfactants and Subsurface Remedation, Environ. Sci. Technol. 26,12,2324-2329 (1992).

Staelin J. and Hoigné J., Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions, Environ. Sci. Technol. 19,12,1206-1213 (1985).

Steiner A., Treatment of Industrial Waste Water by Gamma Radiation (Munich Contributions for Waste Water, Fishery and River Biology) Volume 38, Latest Process Technologies for Waste Water Purification, Sewage and Waste Water Hygiene (1984).

Stephen C. and Thomas J., Reactions in Micellar Systems, Radiation Research 54,49-62 (1973).

Stilbs P., Micellar Breakdown by Short-Chain Alcohols. A multy-component FT-PGSE-NMR Self-Diffusion Study, Journal of Colloid and Interface 89,2,547-554 (1982).

Stilbs P., A Comparative Study of Micellar Solubilization for Combinations of surfactants and Solubilizates Using the Fourier Transform Pulsed Gradient Spin-Echo NMR Multicomponent Self-Diffusion Technique, Journal of Colloid and Interface Science 94,2,463-469 (1983).

Sun S. and Inskeep W., Sorption of Nonionic Organic Compounds in Soil-Water Systems Containing a Micelle-Forming Surfactant, Environ. Sci. Technol. 29,903-913 (1995).

Szajdzinska E., Gebicki J. and Kroh J. Pure & Appl. Chem. 65, 8, 1617-1623 (1993).

Vold J. M. and Vold D. R., Colloid Chemistry, The Science of Large Molecules, Small Particles and Surfaces, Reinhold Publishing Corporation (1964).

Vollmuth S. and Zaje A., Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans During the Photolysis of Pentachlorophenol-Containing Water, *Environ. Sci. Technol.* 28,6,1145-1149 (1994).

Wagner J., Chen H., Brownawell B. and Westall J., Use of Cationic Surfactants to Modify Soil Surfaces to Promote Sorption and Retard Migration of Hydrophobic Organic Compounds, *Environ. Sci. Technol.* 28, 231-237 (1994).

Waite D., Kruger P., Bryan E., Swinwood F., Irradiation Treatment of Water and Wastes, Proceedings of a Symposium, Applications of Isotopes and Radiation in Conservation of the Environment, Karlsruhe 9-13 March, IAEA-SM-325/200,143-151 (1992).

Wallace C. S. and Thomas K. J., Reactions in micellar Systems, *Radiation Research* 54,49-52 (1973).

West C. and Harwell J., Surfactants and Subsurface Remediation, *Environ. Sci. Technol.* 26,12,2324-2330 (1992).

Yatsimirsky A., Yatsimirskaya N. and Kashina S., Micellar Catalysis and Product Stabilization in Hydrazone Formation Reactions and Micellar-Modified Determination of Hydrazine and Phenylhydrazine, *Anal. Chem.* 66,2232-2239 (1994).

Zeep R., Faust B., Hoigné J., Hydroxyl Radical Formation in Aqueous Reaction (pH 3-8) of Iron (II) with Hydrogen Peroxide The Photo-Fenton Reaction, *Environ. Sci. Technol.* 26,313-319 (1992).