

127  
2es.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA

USOS DE LOS BIFENILOS POLICLORADOS Y DETECCION  
DE RESIDUOS CONTAMINANTES

TRABAJO MONOGRAFICO DE ACTUALIZACION  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A:

JUAN ROMAN CUEVAS



TRABAJOS PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

MEXICO, D.F.

1995

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

Jurado asignado según el tema:

Presidente	Prof: ADELINA PASOS GONZALEZ
Vocal	" : MAURO CRUZ MORALES
Secretario	" : JAIME MEDINA OROPEZA
1er Suplente	" : PEDRO VILLANUEVA GONZALEZ
2do Suplente	" : EDUARDO MARAMBIO DENNETT

Sitio donde se desarrolló el tema:

Bibliotecas de la UNAM, IMP, CIEA(IPN), ETC.

Asesor del tema:



M. en C. Jaime Medina Oropeza

Sustentante:



Juan Román Cuevas

## AGRADECIMIENTO

Deseo manifestar mi profundo agradecimiento al  
M. en C. Jaime Medina Oropeza por haberme dirigido el  
presente trabajo.

A MIS PADRES.

A MIS HERMANAS.

A MIS MAESTROS.

## INDICE

	Pág.
RESUMEN	
INTRODUCCION	1
1 GENERALIDADES	2
1.1 Antecedentes históricos	2
1.2 Descripción	3
1.3 Propiedades físicas	4
1.4 Propiedades eléctricas	5
1.5 Propiedades químicas	12
1.6 Composición química	22
2 USOS	30
2.1 Distribución de usos	30
2.2 Fluidos dieléctricos	34
2.2.1 Capacitores	35
2.2.2 Transformadores	39
2.3 Fluidos industriales	44
2.3.1 Sistemas hidráulicos	44
2.3.2 Turbinas de gas	47
2.3.3 Bombas de vacío	47
2.4 Fluidos de transferencia de calor	48
2.5 Plastificantes	48
2.6 Adhesivos	50
2.7 Recubrimientos superficiales	57
2.7.1 Pinturas	58
2.7.2 Lacas	62
2.7.3 Barnices	65
2.7.4 Ceras	66
2.7.5 Selladores	67

3	PROCESOS DE OBTENCION	69
	3.1 Síntesis.	69
	3.1.1 Arilación.	69
	3.1.2 Halogenación.	74
	3.1.3 Sustitución por hidrógeno.	78
	3.2 Obtención industrial.	79
	3.2.1 Descripción del proceso.	79
	3.3 Aspectos de seguridad y manejo.	83
4	DETECCION Y ANALISIS	87
	4.1 Regulación en su empleo.	87
	4.1.1 Estados Unidos de Norteamérica.	87
	4.1.2 Organización de Cooperación y Desarrollo Económicos (OCDE).	88
	4.1.3 Comunidad Económica Europea (CEE).	89
	4.1.4 Japón.	91
	4.1.5 México.	91
	4.2 Eliminación.	94
	4.2.1 Incineración.	95
	4.2.2 Entierro sanitario.	99
	4.2.3 Métodos químicos y biológicos.	100
	4.2.4 Radiación por microondas.	102
	4.3 Detección de residuos de PCBs.	104
	4.3.1 En organismos.	104
	4.3.2 En aves.	106
	4.3.3 En animales.	108
	4.3.4 PCBs en el hombre.	109
	4.4 Análisis.	112
	4.4.1 Cromatografía gas-líquido (GLC).	115
	4.4.2 Espectrometría de masas (MS).	124
	4.4.3 Análisis en el infrarrojo (IR).	126
5	CONCLUSIONES	129
	BIBLIOGRAFIA	130

3	PROCESOS DE OBTENCION	69
3.1	Síntesis.	69
3.1.1	Arlación.	69
3.1.2	Halogenación.	74
3.1.3	Sustitución por hidrógeno.	78
3.2	Obtención industrial.	79
3.2.1	Descripción del proceso.	79
3.3	Aspectos de seguridad y manejo.	83
4	DETECCION Y ANALISIS	87
4.1	Regulación en su empleo.	87
4.1.1	Estados Unidos de Norteamérica.	87
4.1.2	Organización de Cooperación y Desarrollo Económicos (OCDE).	88
4.1.3	Comunidad Económica Europea (CEE).	89
4.1.4	Japón.	91
4.1.5	México.	91
4.2	Eliminación.	94
4.2.1	Incineración.	95
4.2.2	Entierro sanitario.	99
4.2.3	Métodos químicos y biológicos.	100
4.2.4	Radiación por microondas.	102
4.3	Detección de residuos de PCBs.	104
4.3.1	En organismos.	104
4.3.2	En aves.	106
4.3.3	En animales.	108
4.3.4	PCBs en el hombre.	109
4.4	Análisis.	112
4.4.1	Cromatografía gas-líquido (GLC).	115
4.4.2	Espectrometría de masas (MS).	124
4.4.3	Análisis en el infrarrojo (IR).	126
5	CONCLUSIONES	129
	BIBLIOGRAFIA	130

## RESUMEN

El presente trabajo describe la importancia que tienen los bifenilos policlorados (PCBs). Contempla su manejo y control. Asimismo, se detalla su aspecto como contaminante prioritario.

El estudio en su primera parte presenta un panorama de sus propiedades físicas, químicas y eléctricas así como su reactividad química (cap.1).

En el segundo capítulo se resume y clasifica la información de sus usos en diferentes campos de aplicación y se informan datos de las importaciones mexicanas.

Se destaca la variedad de rutas sintéticas para su obtención a nivel de investigación, así como el proceso comercial para su manufactura. Asimismo, se señalan las medidas de seguridad para su manejo (cap.3).

En el capítulo 4 se presenta una selección de acciones reglamentarias para limitar o prohibir su producción o empleo, las tecnologías de control y disposición para estos residuos, las evidencias de contaminación ambiental con PCBs que termina en las cade--nas alimentarias donde el hombre es el principal receptor. Se reseñan las metodologías analíticas para su identificación y cuantificación en muestras ambientales, biológicas y alimentos.

En todos los capítulos anteriores se incluye la discusión del material presentado, para finalmente hacer resaltar la información considerada como relevante a manera de conclusiones (cap.5) y la bibliografía consultada para realizar este trabajo.



## INTRODUCCION

Los bifenilos policlorados (PCBs) constituyen una categoría de hidrocarburos clorados de origen sintético y son conocidos comercialmente con distintas denominaciones, según el fabricante y el país de origen. Su valor para un gran número de industrias es de sumo interés debido a la versatilidad de sus propiedades para diversos campos de aplicación.

Los PCBs fueron identificados por vez primera en 1876, pero no fue sino hasta 1929 cuando su uso en gran escala se introdujo comercialmente. A partir de 1964, México inició su importación de varios países industrializados para ser utilizados por diversas empresas públicas y privadas.

Como resultado de su estabilidad química y capacidad de bioacumulación, su distribución y residuos en muchas partes del mundo han provocado un deterioro del medio ambiente con las consiguientes alteraciones en diferentes ecosistemas y afectación a la salud del hombre.

La idea de este trabajo es aportar la información básica como contribución al problema de la contaminación por este tipo de desechos industriales, ya que no existe ningún trabajo previo a la fecha.

Los objetivos del presente estudio estriban en aportar la descripción de sus propiedades y método de obtención, ahondando en lo posible en la descripción exhaustiva de sus usos, así como conocer las normas de regulación en su empleo, toxicidad y la importancia de aplicar tecnologías de control y disposición de sus residuos contaminantes. Finalmente, debido a la evidencia de contaminación ambiental con PCBs que termina en las cadenas alimentarias en donde el hombre es el principal receptor, se pretende visualizar las técnicas de detección analíticas que determinen cualitativa y cuantitativamente a estos residuos.

## 1 GENERALIDADES

## 1.1 Antecedentes históricos.

Los bifenilos policlorados fueron dados a conocer en 1876 por G. Ruoff quien describió la primera síntesis, mediante la reacción del bifenilo con cloro, en presencia de yodo como portador, obteniendo como producto perclorobifenilo de alta estabilidad térmica (1). En 1881, los trabajos de síntesis de Schmidt y Schultz permitieron su preparación por interacción de hidróxibifenilo y cloro, calentados en presencia de pentacloruro de fósforo como catalizador, obteniéndose esencialmente bifenilo monosustituido. Este método es interesante por el alto rendimiento del producto formado (2). De 1925 a 1929 se emprendió por primera vez con buen éxito la fabricación en gran escala del bifenilo, que sirvió como materia prima para la elaboración de bifenilos policlorados. La síntesis más satisfactoria con un procedimiento igual al que hoy se emplea en la industria, fue efectuada por Jenkins y colaboradores quienes los prepararon en 1929, iniciándose un camino para su producción y uso a nivel industrial (3,4). Dentro de los usos iniciales de tipo comercial, Penning describe en 1930: componentes de lacas, barnices, plastificantes, etc. Sin embargo el gran desarrollo de los bifenilos policlorados aparece como consecuencia de descubrir en ellos excelentes propiedades físicas, químicas y eléctricas para ser utilizados como líquidos aislantes y refrigerantes en la industria eléctrica (5,6).

En la actualidad los bifenilos policlorados se emplean en EUA, Inglaterra, Francia, Alemania, Rusia, etc. En el caso de México se importa de varios países, haciendo su aparición en septiembre de 1964, para utilizarse en equipo eléctrico en diferentes áreas de la Comisión Federal de Electricidad, Compañía de Luz y Fuerza del Centro, Petróleos Mexicanos, Ferrocarriles Nacionales y Sistema de Transporte Colectivo (METRO).

## 1.2 Descripción.

Los bifenilos policlorados o policlorobifenilos, denominados "polychlorinated biphenyls" (PCBs), también conocidos con el nombre genérico de "askareles" (del griego "que no se quema"), constituyen una categoría de hidrocarburos aromáticos clorados y se fabrican comercialmente mediante la cloración progresiva del bifenilo, en presencia de un catalizador apropiado. En la práctica, ante la dificultad de conducir la síntesis por un único camino, lo que se obtiene es una mezcla de bifenilos policlorados, cuya densidad es variable, que se identifican y comercializan bajo una numeración que define sus propiedades físicas, químicas, eléctricas y campo de aplicación. Se les conoce bajo distintos nombres comerciales, según el fabricante y el país de origen; entre los productos más usuales existentes en el mercado se citan (7,8,9):

Fabricante	País	Marca comercial
Monsanto Company	EUA e Inglaterra	Aroclor, Therminol
General Electric Co.	EUA	Pyranol
Westinghouse Electric Corp.	EUA	Inerteen
Federal Pacific Electric Co.	EUA	Dykanol
Allis-Chalmers Mfg. Co.	EUA	Chlorextol
Wagner Electric Corp.	EUA	No-flamol
Bayer A.G	Alemania Federal	Clophen
Prodelec	Francia	Pheneclor, Pyralene
Caffaro	Italia	Fenclor, Apirolio
Chemko	Checoslovaquia	Delor
Kanogafuchi Chem. Co.	Japón	Kanechlor
Mitsubishi-Monsanto	Japón	Santotherm
Sovol	Rusia	No se encontró

### 1.3 Propiedades físicas.

Los bifenilos policlorados (PCBs) son una serie de mezclas comerciales que varían en su aspecto físico, como resultado de la sustitución de uno o más átomos de hidrógeno del grupo bifenilo por átomos de cloro; siendo el contenido de cloro el que define sus propiedades físicas y químicas que pueden variar en su consistencia, oscilando entre líquidos más o menos aceitosos móviles hasta finos cristales blancos y resinas no cristalinas duras de fuerte valor aglutinante y en consecuencia con diferentes campos de aplicación. En general, se puede decir que el bifenilo produce bifenilos policlorados líquidos o sólidos blandos, adhesivos y no cristalinos de contenido de cloro hasta de 60%, bifenilos policlorados resinosos de bajo punto de fusión de 60 a 65% de cloro y bifenilos policlorados cristalinos o parcialmente cristalinos cuyos puntos son mucho más altos y contienen más de 65% de cloro.

Entre las propiedades físicas más importantes se citan (5,7,8, 10,11,12):

Presentación: líquidos más o menos viscosos, incoloros y limpios.

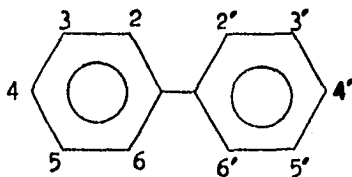
Densidad: 1.18 a 1.61 g/cm<sup>3</sup> a 25°C.

Tienen bajo coeficiente de expansión térmica (menor que el de los aceites minerales).

Punto de congelación: entre -51°C y +30°C.

Su calor específico les caracteriza como buenos fluidos refrigerantes.

Nomenclatura:



Solubilidad: presentan baja solubilidad en agua, según se indica en la tabla 1.1, pero se disuelven con gran facilidad en los disolventes orgánicos más comunes y aceites secantes.

Sus pérdidas por evaporación son muy bajas, según se muestra en la tabla 1.2.

El punto de inflamación es alto. La tabla 1.3 resume las propiedades físicas de algunos bifenilos policlorados comerciales.

#### 1.4 Propiedades eléctricas (7,12,13,14).

Hacia 1929, ante la necesidad de disponer de líquidos aislantes no inflamables para ser utilizados en equipos eléctricos de seguridad, y tras realizar estudios encaminados a la búsqueda de productos sustitutivos de los aceites minerales, aparecen los bifenilos policlorados o askareles; su gran desarrollo aparece como consecuencia de descubrir en ellos excelentes propiedades eléctricas para ser utilizados como líquidos aislantes no inflamables y como refrigerante al mismo tiempo, en los capacitores, transformadores y otros aparatos eléctricos. Estos líquidos ordinariamente son de dos tipos: (a) líquido de bifenilo clorado que contiene de 2 a 6 átomos de cloro por molécula y (b) mezclas de bifenilo clorado con tri o tetraclorobenceno.

Las propiedades eléctricas de los bifenilos policlorados están condicionadas por el hecho de ser productos viscosos, que pueden alcanzar estructura vítrea. Entre sus características más significativas están:

Una constante dieléctrica elevada, aproximadamente 5, frente a 2.5 para el aceite mineral.

Pérdidas dieléctricas débiles, ligeramente más elevadas que las de los aceites minerales, a causa de su polaridad.

La rigidez dieléctrica es elevada, puesto que alcanza corrientemente valores de 200 kV/cm.

Tabla 1.1 Solubilidad de bifenilos policlorados en agua (9).

Compuesto	Solubilidad mg/l (ppm)
Bifenilos monoclorados	
2-	5.9
3-	3.5
4-	1.19
Bifenilos diclorados	
2,4-	1.40
2,2'	1.50
2,4'	1.88
4,4'	0.08
Bifenilos triclorados	
2,4,4'	0.085
2',3,4-	0.078
Bifenilos tetraclorados	
2,2',5,5'	0.046
2,2',3,3'	0.034
2,2',3,5'	0.170
2,2',4,4'	0.068
2,3',4,4'	0.058
2,3',4',5-	0.041
3,3',4,4'	0.175
Bifenilos pentaclorados	
2,2',3,4,5'	0.022
2,2',4,5,5'	0.031
Bifenilos hexaclorados	
2,2',4,4',5,5'	0.0088
Bifenilos octaclorados	
	0.015

Tabla 1.2 Velocidades de vaporización de arocloros (9).

Aroclor (área superficial : 12.28 cm <sup>2</sup> )	Pérdida de peso. (g)	Exposición a 100°C. (hr)	Velocidad de vapo- rización. (g/cm <sup>2</sup> /hr)
1221	0.5125	24	0.00174
1232	0.2572	24	0.000874
1242	0.0995	24	0.000338
1248	0.0448	24	0.000152
1254	0.0156	24	0.000053
1262	0.0039	24	0.000013
1260	0.0026	24	0.000009
4465	0.0064	72	0.000007
5442	0.0039	72	0.000004
5460	0.0032	72	0.000004

Tabla 1.3 Propiedades físicas de algunos bifenilos policlorados (7,9).

Propiedad	Aroclor 1221	Aroclor 1232	Aroclor 1242	Aroclor 1248	Aroclor 1254	Aroclor 1260
Apariencia	Aceite movi- ble incoloro	Aceite movi- ble incoloro	Aceite movi- ble incoloro	Aceite movi- ble incoloro	Líquido vis- coso, amari- llo claro	Resina blan- da, amarilla clara pegajo- sa
Color, máximo	100 APHA	100 APHA	100 APHA	100 APHA	100 APHA	150 APHA
Cloro, %	20.5-21.5	31.4-32.5	42	48	54	60
Acidez máxima mg KOH/g	0.014	0.014	0.015	0.010	0.010	0.014
Humedad máxima ppm	-	-	50	50	50	50
Coefficiente de expansión tér- mica promedio cc/cc/°C	0.00071 (15°-40°C)	0.00073 (25°-100°C)	0.00068 (25°-65°C)	0.00070 (25°-65°C)	0.00066 (25°-65°C)	0.00067 (20°-100°C)
Gravedad espe- cífica	1.182-1.192 (25°/15.5°C)	1.270-1.280 (25°/15.5°C)	1.381-1.392 (25°/15.5°C)	1.405-1.415 (65°/15.5°C)	1.495-1.505 (65°/15.5°C)	1.555-1.566 (90°/15.5°C)
Densidad, g/cc, 25°C	1.18	1.26	1.38	1.44	1.53	1.61
Intervalo de destilación, °C corregido	275-320	290-325	325-366	340-375	365-390	385-420
Pérdidas por evaporación, % a 100°C, du- rante 6 h.	1.0-1.5	1.0-1.5	0-0.4	0.0.3	0.0.2	0-0.1

Continúa



Propiedad	Aroclor 1221	Aroclor 1232	Aroclor 1242	Aroclor 1248	Aroclor 1254	Aroclor 1260
(ASTM D-6, modificado) a 163°C, durante 5 horas			3.0-3.6	3.0-4.0	1.1-1.3	0.5-0.8
Punto de inflamación, °C (copa abierta Cleveland, °F)	141-150 286-302	152-154 305-310	176-180 348-356	193-196 379-384	Ninguno en el punto de ebullición	Ninguno en el punto de ebullición
Punto de combustión, °C (copa abierta Cleveland °F)	176 349	238 460	Ninguno en punto de ebullición	Ninguno en punto de ebullición	Ninguno en el punto de eb.	Ninguno en punto de ebullición
Punto de derrame, °C (ASTM E-97) °F	1 (crist.) 34 (crist.)	-35.5 -32	-19 2	-7 19.4	10 50	31 88
Punto de reblandecimiento, °C (ASTM E-28) °F	-	-	-	-	-	-
Índice de refracción $n_D^{20}$ , 20°C	1.617-1.618	1.620-1.622	1.627-1.629	1.630-1.631	1.629-1.641	1.647-1.649
Viscosidad, seg saybolt Universal (ASTM D-83):						
100°F (37.8°C)	38-41	44-51	82-92	185-240	1800-2500	-
130°F (54.4°C)	35-37	39-41	49-56	73-80	260-340	3200-4500
210°F (98.9°C)	30-31	31-32	36-37	36-37	44-48	72-78

Continúa

Propiedad	Aroclor 1262	Aroclor 1268	Aroclor 2565	Aroclor 4465	Aroclor 5442	Aroclor 5460
Apariencia	Resina viscosa amarilla clara pegajosa	Polvo blanco o casi blanco	Resina quebradiza negra opaca	Resina amarilla transparente.	Resina amarilla clara, pegajosa	Resina u hojuelas amarilla clara quebradizas
Color, máximo	150 APHA	1.5 NPA (fundido)	-	2 NPA (fundido)	2 NPA (fundido)	2 NPA (fundido)
Cloro, %	61.5-62.5	68	65	65	42	58.5-60.6
Acidez máxima mg KOH/g	0.014	0.05	1.4	0.05	0.05	0.05
Humedad máxima ppm	-	-	-	-	-	-
Coefficiente expansión térmica promedio cc/cc/°C	0.00064 (25°-65°C)	0.00067 (20°-100°C)	0.00066 (25°-65°C)	0.00061 (25°-65°C)	0.00123 (25°-99°C)	0.00179 (25°-124°C)
Gravedad específica	1.572-1.583 (90°/15.5°C)	1.804-1.811 (25°/25°C)	1.734 (25°/25°C)	1.670 (25°/25°C)	1.470 (25°/25°C)	1.670 (25°/25°C)
Densidad, g/cc, 25°C	1.64	1.80	1.73	1.66	1.46	1.66
Intervalo de destilación °C corregido	390-425	435-450	-	230-320 (4 mmHg)	215-300 (4 mmHg)	280-335 (5mmHg)
Pérdidas por evaporación, % a 100°C, durante 6 h.	0.01	0.06		0.02	0.01	

Continúa

Propiedad	Aroclor 1262	Aroclor 1268	Aroclor 2565	Aroclor 4465	Aroclor 5442	Aroclor 5460
(ASTM D-6 modificado a 163°C durante 5 h.)	0.5-0.6	0.1-0.2	0.2-0.3	0.2-0.3	0.2	0.03
Punto de inflamación, °C (copa abierta Cleveland, °F)	Ninguno en el punto de ebullición	Ninguno en el punto de ebullición	-	Ninguno en el punto de ebullición	247 477	Ninguno en el punto de ebullición
Punto de combustión, °C (copa abierta Cleveland °F)	Ninguno en el punto de ebullición	Ninguno en el punto de ebullición	-	Ninguno en el punto de ebullición	350 662	Ninguno en el punto de ebullición
Punto de derrame, °C (ASTM E-97) °F	38 99	- -	-	-	46 115	- -
Punto de reblandecimiento, °C (ASTM E-28) °F	- -	150-170 302-338	66-72 149-162	60-66 140-151	46-52 115-126	98-105 208-222
		(punto de re- tención al solidificarse)				
Índice de refracción $n_D^{20}$ , 20°C	1.6501-1.6517	-	-	1.664-1.667	-	1.660-1.665
Viscosidad, seg. Saybolt Universal (ASTM D-83)						
100°F (37.8°C)	600-850					
130°F (54.4°C)	(160°F; 71°C)	-	-	90-150 (265°F;	300-400	-
210°F (98.9°C)	86-100			130°C		

La resistividad en corriente continua a  $100^{\circ}\text{C}$  bajo tensión de 500 V. es aproximadamente de  $10^{12}$  ohmios-cm.

En la tabla 1.4 se hace una descripción de las características eléctricas de algunos bifenilos policlorados que han tenido aplicación en la rama eléctrica.

La constante dieléctrica de los bifenilos policlorados varía en función del porcentaje de cloro en la molécula, Como se puede ver en la figura 1.1, la constante dieléctrica aumenta rápidamente con el contenido de cloro en la molécula, llegando a alcanzar el valor máximo de 6 cuando el contenido de cloro está entre 30 y 40%. Por encima de este porcentaje, los bifenilos policlorados se solidifican y consecuentemente, la constante dieléctrica decrece muy rápidamente.

Las figuras 1.2 y 1.3 muestran la variación de la constante dieléctrica en función de la temperatura para bifenilos policlorados con distintos niveles de cloración.

#### 1.5 Propiedades químicas (7,8,9,10,11).

Los bifenilos policlorados son mezclas químicamente inertes y solamente reaccionan con ácidos, bases o agua bajo condiciones muy extremas. La mayoría de los metales y aleaciones comunes resisten muy bien a la penetración de bifenilos policlorados, incluso a altas temperaturas; pero el cobre y algunas de sus aleaciones son afectados en grado reducido y tienen índices de penetración de 0.03556-0.3556 mm por año. Muchos materiales plásticos de construcción son atacados por los bifenilos policlorados. En cuanto a otras características importantes se mencionan:

Son neutros, su acidez es inferior a 0.01 mg de KOH/g.

Son químicamente estables, no presentan tendencia a formar depósitos.

Son poco higroscópicos, pudiendo disolver como máximo 100 ppm de agua a  $20^{\circ}\text{C}$ .

Tabla 1.4 Propiedades eléctricas de algunos arocloros(9).

Aroclor	Constante dieléctrica a 1000 ciclos		Resistividad, (ohmios-cm) a 100°C y 500 voltios, c.c	Rigidez dieléctrica, kV (+)	Factor de potencia, 100°C, 1000 ciclos, %
	25°C	100°C			
1232	5.7	4.6			
1242	5.8	4.9	más de $500 \times 10^9$	mayor de 35	menor de 0.1
1248	5.6	4.6	más de $500 \times 10^9$	mayor de 35	menor de 0.1
1254	5.0	4.3	más de $500 \times 10^9$	mayor de 35	menor de 0.1
1260	4.3	3.7	más de $500 \times 10^9$	mayor de 35	menor de 0.1
1268	2.5				
5442	3.0	4.9	más de $500 \times 10^9$		
5454	2.7	4.2			
5460	2.5	3.7			
4465	2.7	3.3			

+ El recipiente de ensayo de rigidez dieléctrica contiene dos electrodos ASTM de 2.54 cm de diámetro, separados 0.254 cm entre sí.

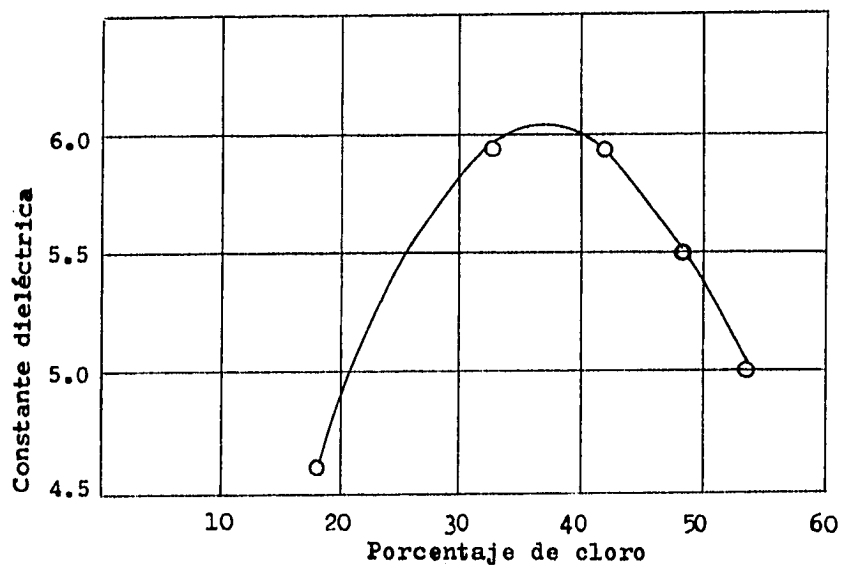


Figura 1.1 Variación de la constante dieléctrica de los bifenilos policlorados en función del porcentaje de cloro en la molécula (13).

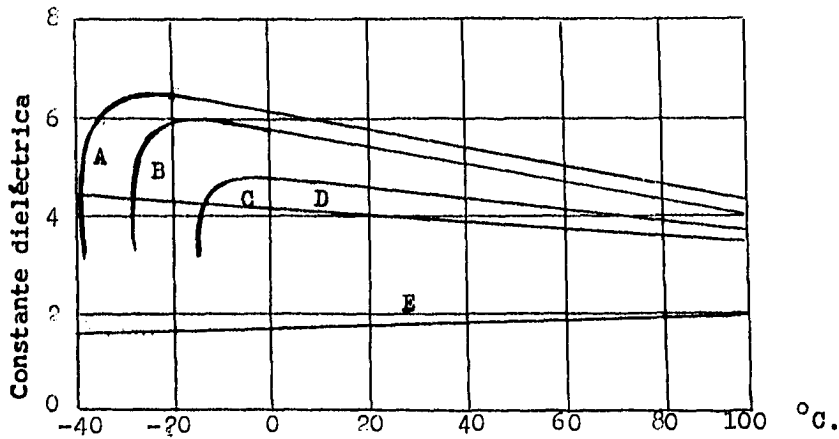


Fig. 1.2 Efecto de la temperatura sobre la constante dieléctrica de varios líquidos dieléctricos: A. Bifenilo triclorado; B. Bifenilo tetraclorado; C. Bifenilo pentaclorado; D. Mezclas de bifenilo clorado y benceno clorado; E. Aceite mineral (13).

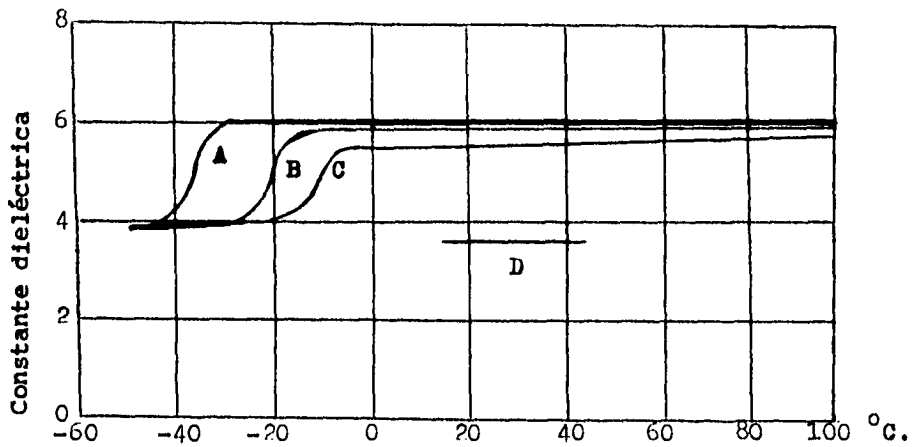


Fig. 1.3 Efecto de la temperatura sobre la constante dieléctrica de papel para capacitor impregnado con varios líquidos dieléctricos: A. Bifenilo triclorado; B. Bifenilo tetraclorado; C. Bifenilo pentaclorado; D. Aceite mineral (13).

Bajo severa tensión térmica (pirólisis) y por acción del arco eléctrico, se descomponen para formar ácido clorhídrico gaseoso y carbón el cual es convertido a los óxidos en presencia del oxígeno. Contienen a menudo aditivos (estabilizadores, como el tetrafenil estaño y compuestos epoxi) para evitar el desprendimiento del ácido clorhídrico o bien, fijar el que se desprende.

Poseen resistencia extrema a la biodegradación. Tal resistencia es una función del contenido de cloro del bifenilo policlorado y por tal razón, constituyen uno de los contaminantes del ambiente más persistentes y ubicuos. Lo anterior propicia que se difundan en aire, agua y suelo y de ahí, entrar a la cadena alimenticia, en cuyo extremo superior se encuentra el hombre.

#### Reacciones químicas.

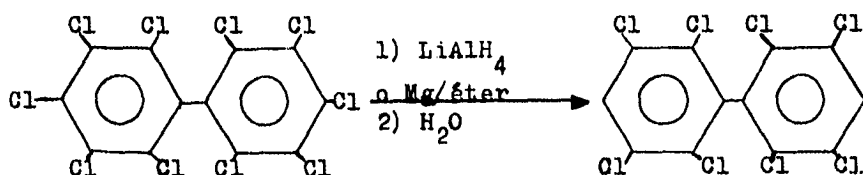
Los bifenilos policlorados tienen gran importancia como compuestos industriales por su poca reactividad. No se hidrolizan, son resistentes a bases, ácidos y otras sustancias químicas y son térmicamente estables.

Las reacciones más importantes que ocurren con los bifenilos policlorados son escasamente variadas y por lo general requieren condiciones drásticas.

#### - Reducción.

La descloración reductiva del bifenilo policlorado depende de las condiciones de reacción, por ejemplo: cuando el decaclorobifenilo se trata con hidruro de litio y aluminio, o con magnesio para dar el correspondiente derivado de Grignard: se obtienen intermedios que por descomposición con agua, dan lugar a la obtención del producto reducido. En presencia de un equivalente de los reactivos mencionados se obtiene una mezcla de octa y nonaclorobifenilo, si se utilizan dos equivalentes, la reacción conduce a la formación de octaclorobifenilo (15).





Otros procesos de descloración reductiva generalmente involucran el uso de tres sistemas reactivos:

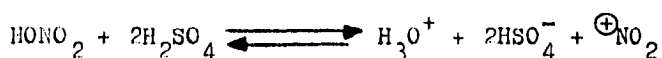
- Sodio, naftaleno y tetrahidrofurano (THF)
- Sodio, polietilenglicol y  $\text{O}_2$
- Sodio metálico.

El mecanismo de estos sistemas implica transferencia de electrones entre el bifenilo policlorado y el anión radical generado por la interacción del sodio metálico con el disolvente.

Estos sistemas se aplican en desechos de fluidos dieléctricos tales como: bifenilos policlorados líquidos puros, aceite mineral contaminado con bifenilos policlorados, en fluidos de transferencia de calor e hidráulicos, en suelos y sedimentos contaminados por PCBs ( 16,17,18 )

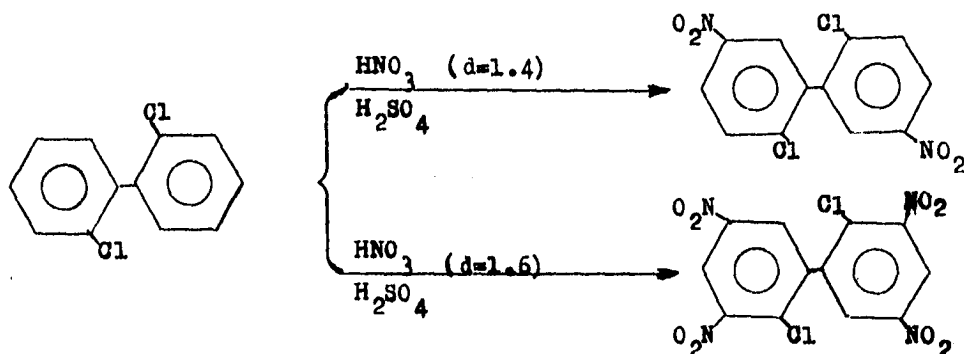
- Nitración.

La sustitución de un hidrógeno de un bifenilo clorado por un grupo nitro (nitración) se efectúa empleando ácido nítrico concentrado o fumante y un agente deshidratante (generalmente ácido sulfúrico):



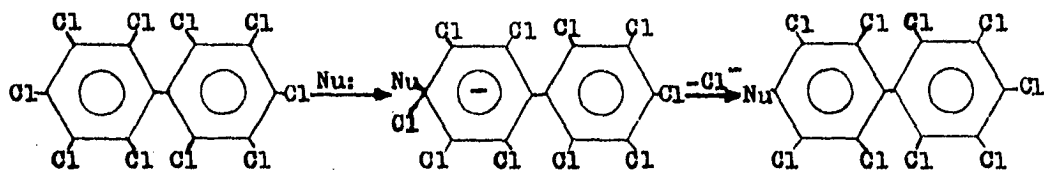
La reacción produce el ión nitronio ( $\text{NO}_2^+$ ), el cual actúa como electrófilo, uniéndose a la zona de mayor densidad electrónica del anillo aromático. Este se estabiliza desprendiendo un protón. Las nitraciones son reacciones exotérmicas y en caliente el ácido nítrico actúa como oxidante y no como agente nitrante, además de que se incrementa la velocidad de la reacción, por lo que

las nitraciones se efectúan a bajas temperaturas. Los disolventes de algunas nitraciones pueden ser el ácido acético o éteres. Las temperaturas de nitración pueden variar entre 0 y 100°C. Así en el caso del 2,2'- o 4,4'-diclorobifenilo se pueden efectuar reacciones, que producen mono, di, tri y tetra nitroderivados en las que de uno a cuatro hidrógenos se sustituyen por uno a cuatro grupos nitro (19). Por ejemplo, el 2,2'-diclorobifenilo da origen al 5,5'-dinitroclorobifenilo y al 3,3',5,5'-tetranitrodiclorobifenilo.



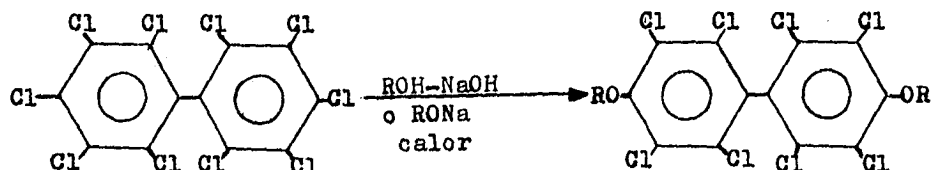
#### - Sustitución nucleofílica aromática.

Los halogenuros de arilo son relativamente inertes en reacciones de sustitución nucleofílica, tan características de los halogenuros de alquilo. En términos generales, se puede decir que los bifenilos policlorados sufren sustituciones, empleando reactivos muy básicos o a temperaturas elevadas. La mayoría de los estudios se ha efectuado empleando el decaclorobifenilo, la sustitución ocurre preferentemente en las posiciones 4 y 4' (9):



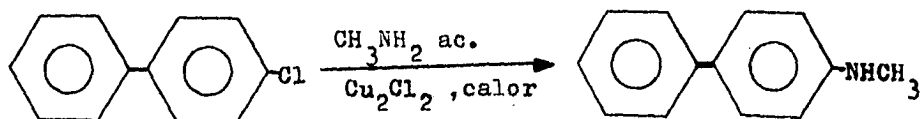
## Reacción con alcóxidos.

El tratamiento del decaclorobifenilo en caliente con una o dos moles de metóxido de sodio en presencia de piridina origina el desplazamiento del cloro por el reactivo nucleofílico, para generar 4-metóxi- o 4,4'-dimetóxi-octaclorobifenilo ( 15 ):

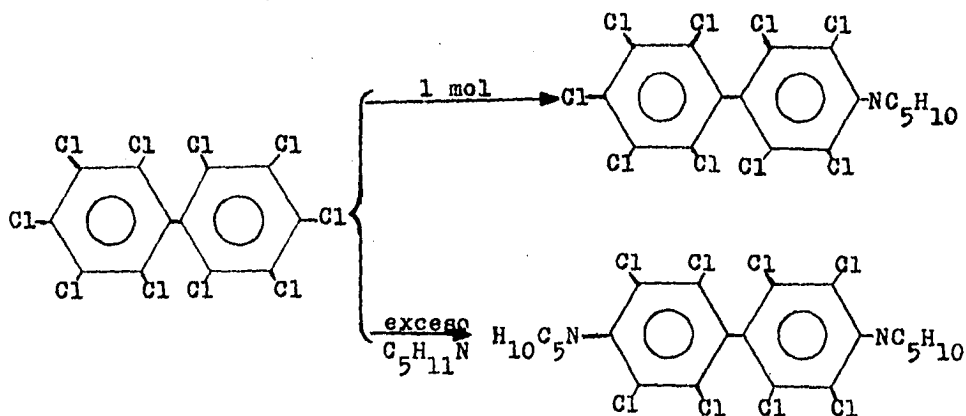


## Reacción con aminas.

Calentando a 220°C. el 4-clorobifenilo con metilamina en presencia de cloruro cuproso se obtiene 4-metilaminobifenilo con 87% de rendimiento ( 20 ):

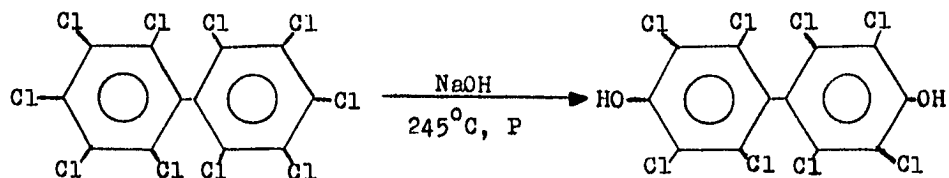


Si se hace actuar una mol o un exceso de piperidina en solución con bifenilos polisustituidos, se obtienen derivados 4 y 4,4'-dipiperidino ( 21 ):



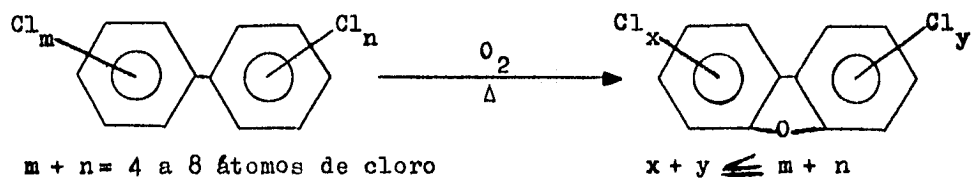
## Reacción con hidróxidos.

Cuando se hace reaccionar decaclorobifenilo con un álcali acuoso dentro de una autoclave a temperaturas elevadas se observa esencialmente la siguiente transformación (22):



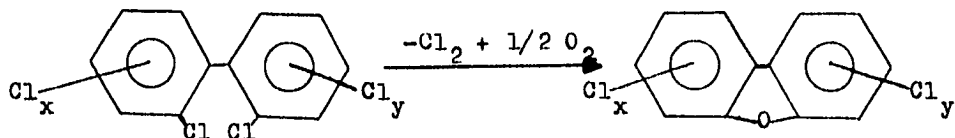
- Formación de dibenzofuranos y compuestos relacionados.

En la pirólisis de bifenilos policlorados en presencia de aire, se observó la formación de policlorodibenzofuranos (PCDFs) vía ciclaciones intramoleculares (9,23,24,25):

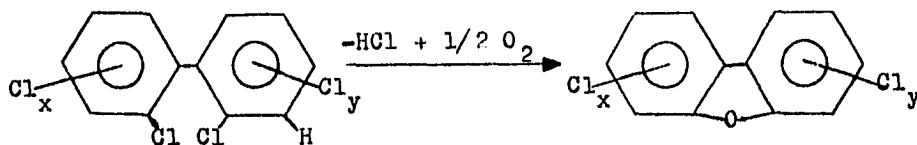


La formación de estos compuestos implica varios cursos que sigue la reacción:

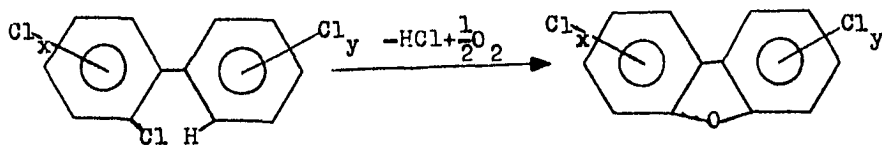
a. Pérdida de o-cloro.



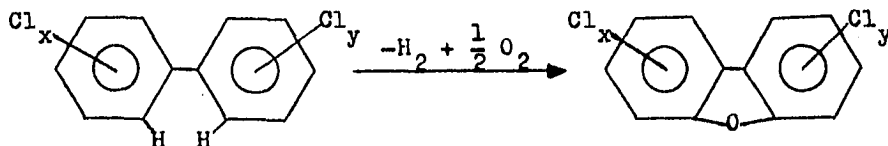
b. Pérdida de HCl involucrando desplazamiento de la posición 2 a la 3 de un cloro.



c. Pérdida de H y Cl de las posiciones orto.

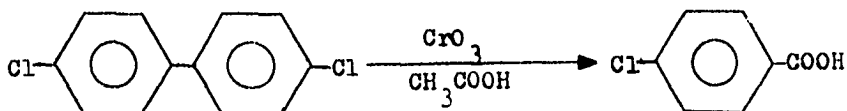


d. Pérdida de o-hidrógeno.



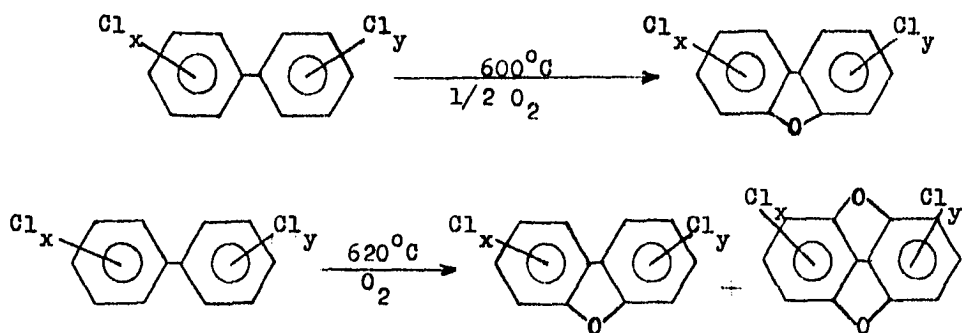
- Oxidación.

Los mono-, di- y triclorobifenilos, se oxidan en presencia de anhídrido crómico y ácido acético, formando ácidos clorobenzoicos (26):



La incineración a elevadas temperaturas en presencia de oxígeno del aire, es de particular importancia ya que en ella se manifiesta la formación de policlorodibenzofuranos y policlorodibenzodiox*u*

nas mediante el proceso de ciclación intramolecular, observándose rendimientos de 1 a 3% (24, 27):



### 1.6 Composición química (9, 28).

Los bifenilos policlorados son productos sintéticos resultantes de la sustitución de uno o más átomos de hidrógeno del bifenilo por átomos de cloro. Partiendo de bifenilo y considerando que sólo ocurre la reacción de cloración, es posible sintetizar 209 bifenilos policlorados distintos, dependiendo de las diez posiciones que los átomos de cloro pueden ocupar en cualquiera de los anillos benzenicos y del número de sustituciones, según se indica en la tabla 1.5 donde se hace una descripción del número de isómeros de cada uno de los bifenilos clorados.

Cada fabricante tiene su propio sistema de identificación de productos. En la serie aroclor se utiliza una clave de cuatro dígitos. En general, los bifenilos se indican con la cifra 12 en las dos primeras posiciones, los dos últimos números indican el porcentaje en peso de cloro en la mezcla. Por ejemplo, el aroclor 1260 es una mezcla de bifenilos policlorados que contiene 60% de cloro. Una excepción a esta regla es el nuevo producto aroclor 1016, un destilado de aroclor 1242 que contiene sólo 1% de componentes con cinco o más átomos de cloro. En las tablas 1.6 y 1.7 se presenta un esquema del contenido de cloro en los arocloros.

Tabla 1.5 Distribución de los átomos de cloro en los anillos del bifenilo (9)

Producto	Isómeros Totales	Cloro en:		Isómeros	Cloro en:		Isómeros	Cloro en:		Isómeros
		Anillo "A"	Anillo "B"		Anillo "A"	Anillo "B"		Anillo "A"	Anillo "B"	
Monocloro bifenilo	3	1	0	3						
Dicloro bifenilo	12	1	1	6	2	0	6			
Tricloro bifenilo	24	2	1	18	3	0	6			
Tetracloro bifenilo	42	2	2	21	3	1	18	4	0	3
Pentacloro bifenilo	46	3	2	36	4	1	9	5	0	1
Hexacloro bifenilo	42	3	3	21	4	2	18	5	1	3
Heptacloro bifenilo	24	4	3	18	5	2	6			
Octacloro bifenilo	12	4	4	6	5	3	6			
Nonacloro bifenilo	3	5	4	3						
Decacloro bifenilo	1	5	5	1						

Tabla 1.6 Típica composición (por ciento) de productos arocloros (+)

No. de átomos de Cl en la molécula bifenilo	Aroclor 1221	Aroclor 1016	Aroclor 1242	Aroclor 1254
0	11	0.1	0.1	0.1
1	51	1	1	0.1
2	32	20	16	0.5
3	4	57	49	1
4	2	21	25	21
5	0.5	1	8	48
6	ND	0.1	1	23
7	ND	ND	0.1	6
8	ND	ND	ND	ND

ND= No detectados para 0.01%      += Especificaciones de los fabricantes.

Tabla 1.7 Contenido de cloro en la preparación de la serie aroclor 1200 (9) (++).

Aroclor	% de cloro (en peso)	Número promedio de cloro por molécula	Peso molecular promedio
1221	20.5-21.5	1.15	192
1232	31.5-32.5	2.04	221
1242	42	3.10	261
1248	48	3.90	288
1254	54	4.96	327
1260	60	6.30	372
1262	61.5-62.5	6.80	389
1268	68	8.70	453

++= Cuantificación por cromatografía de gases-espectrometría de masas.



Otras series de arocloros son:

2500 mezcla de bifenilos y trifenilos policlorados (75:25)

4400 mezcla de bifenilos y trifenilos policlorados (60:40)

5442 mezcla de trifenilos y bifenilos policlorados

5460 mezcla de trifenilos policlorados

En otros productos comerciales las claves pueden indicar el número medio aproximado de átomos de cloro en los componentes. Por ejemplo, Clophen A60 y Phenechlor DP6 son bifenilos policlorados con un promedio de cerca de 6 átomos de cloro por molécula (equivalente a un 59% de cloro en peso). En Japón son citados de la siguiente forma: Kanechlor 300 contenido en promedio: 60% de bifenilo triclorado, 23% de bifenilo tetraclorado, 17% de bifenilo diclorado y 1% de bifenilo pentaclorado; Kanechlor 400 contenido en promedio: 44% de bifenilo tetraclorado, 33% de bifenilo triclorado, 16% de bifenilo pentaclorado, 5% de bifenilo hexaclorado y 5% de bifenilo diclorado; Kanechlor 500 contenido en promedio: 55% de bifenilo pentaclorado, 26.5% de bifenilo tetraclorado, 12.8% de bifenilo hexaclorado y 5% de bifenilo triclorado.

#### Estructura química ( 29,30,31 ).

Las evidencias experimentales acerca de la estructura del bifenilo señalan que en la compactación cristalina, los dos anillos de benceno del bifenilo quedan en el mismo plano, como se ve en la figura 1.4, sin embargo, cuando está en solución o en la fase gaseosa ambos anillos se tuercen o giran el uno con respecto al otro en un ángulo de  $45^{\circ}$  aproximadamente, figura 1.5. Este giro es el resultado de las interacciones estéricas entre los pares de hidrógeno 2,2' y 6,6'; figura 1.6. Estos efectos de repulsión se ven reforzados por número de cloros en orto, pudiendo o no permitir, por la voluminosidad del cloro, la libre rotación alrededor del enlace sencillo carbono-carbono que une los dos anillos. Así, la estructura básica de los bifenilos policlorados es la mostrada en la figu-

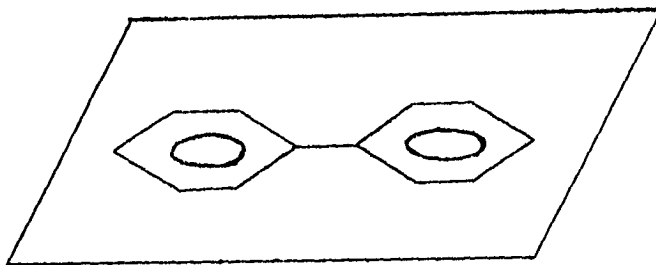


Figura 1.4 En la compactación cristalina, los dos anillos de benceno del bifenilo quedan en el mismo plano.

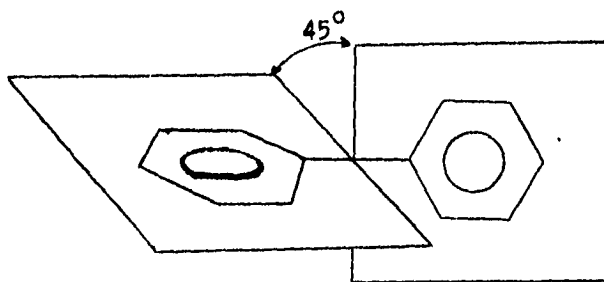


Figura 1.5 Estructura del bifenilo en condición de solución o en fase gaseosa.

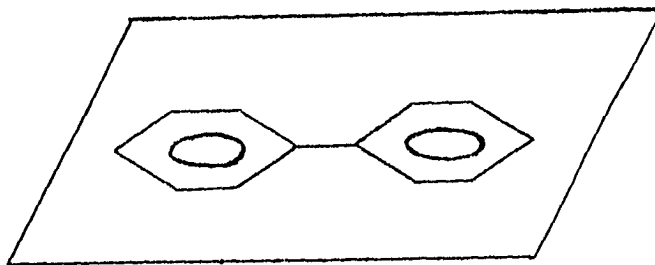


Figura 1.4 En la compactación cristalina, los dos anillos de benceno del bifenilo quedan en el mismo plano.

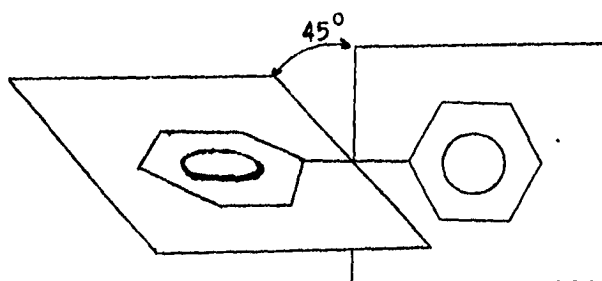


Figura 1.5 Estructura del bifenilo en condición de solución o en fase gaseosa.

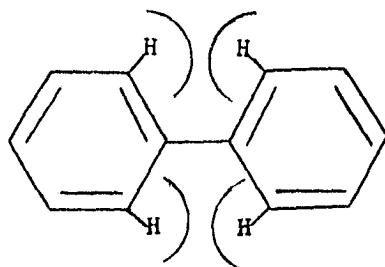


Figura 1.6 Posiciones donde se presentan las interacciones estéricas que dan lugar al giro del bifenilo en condición de solución o fase gaseosa.

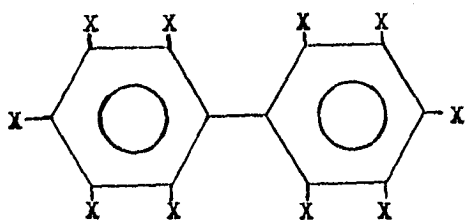
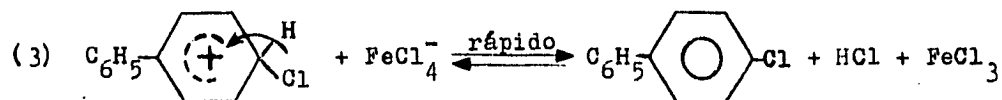
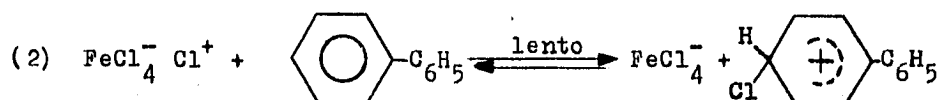


Figura 1.7 Estructura básica de los bifenilos policlorados, donde la X representa los átomos de hidrógeno que son sustituidos por átomos de cloro.

ra 1.7, donde la x representa átomos de hidrógenos que pueden ser sustituidos por átomos de cloro.

Los bifenilos son sustancias de tipo aromático, sus anillos son una fuente de electrones que actúan como una base y reaccionan con compuestos deficientes en electrones, electrofílicos o de carácter ácido. El grupo fenilo activa ligeramente al otro anillo, es decir que el bifenilo sufre sustituciones electrofílicas aromáticas con mayor facilidad que el benceno. El fenilo es tanto activador moderado como orientador "orto" y "para", siendo la posición "para" la más probable debido a que se encuentra más alejada del otro grupo fenilo. Por ejemplo, la monocloración da origen a 4-clorobifenilo de una manera casi exclusiva y el exceso de reactivo lleva fácilmente al 4,4'-diclorobifenilo.

El mecanismo en la halogenación del bifenilo implica los siguientes pasos:



De una manera general, la halogenación en el núcleo se produce por la acción del halógeno en presencia de catalizador (limadura de hierro, cloruro férrico, pentacloruro de antimonio) a la temperatura ordinaria. Comunmente se usa cloruro férrico; capaz de aceptar electrones, el cloruro férrico se une a una molécula de cloro, para formar el ión  $\text{FeCl}_4^-$  y el ión cloro positivo. El paso 2 de termina la velocidad de reacción, correspondiendo a la unión del cloro positivo que por su deficiencia electrónica, determina una

transferencia de electrones en el bifenilo quedando éste polarizado, con lo cual efectúa su unión con el cloro. En el paso 3 se restablece la aromaticidad y el protón eliminado por el  $\text{FeCl}_4^-$  lo descompone dando nuevamente cloruro férrico y además ácido clorhídrico, quedando así formado el bifenilo clorado.

## 2 USOS

## 2.1 Distribución de usos.

El valor de los bifenilos policlorados para las aplicaciones industriales depende de su estabilidad química, no inflamables, baja presión de vapor (sobre todo en el caso de los compuestos más clorados) y elevada constante dieléctrica. Debido a su amplia distribución en varios países, los bifenilos policlorados (PCBs) muestran gran variedad de usos comerciales, por ejemplo, en Estados Unidos de Norteamérica se describen de la siguiente manera (9):

Usos	Tipo de aroclor
Capacitores eléctricos.	1016 (1221,1254)
Transformadores eléctricos.	1242,1254,1260
Bombas de vacío.	1248,1254
Transmisión p/turbinas de gas.	1221,1242
Fluidos hidráulicos.	1232,1242,1248,1254,1260
Plastificantes p/resinas sintéticas.	1248,1254,1260,1262,1268
Plastificantes para caucho.	1221,1232,1242,1248,1254
Adhesivos.	1221,1232,1242,1248,1254
Sistemas de transferencia de calor.	1242
Formulaciones en ceras.	1242,1254,1268
Formulaciones en pesticidas, tintas, lubricantes, aceites de corte.	1254
Papel de copia sin carbón.	1242
Agentes protectores.	1254,1260

La compañía Monsanto, el único fabricante en EUA, detalló parte de su producción comercial y una producción total de 42,527 toneladas en el año de 1970. El 60% se utilizó para fluidos dieléctricos (40% en capacitores y 20% en transformadores); el 25% se destinó a distintos usos como plastificantes; el 12% a fluidos hidráulicos y lubricantes y el 1.5% para sistemas de transferencia de calor.

En la tabla 2.1 se muestran los valores de producción y ventas comerciales de bifenilos policlorados en los EUA.

Tabla 2.1 Producción y ventas comerciales de bifenilos policlorados en los EUA (32).

Año	Producción (toneladas)	Ventas comerciales		Exportación
		Líquidos aislantes (a)	Otros (b)	
1960	20,786	12,444	5,163	1,827
1961	20,333	11,108	7,661	2,076
1962	20,986	11,683	7,339	1,809
1963	22,367	11,448	7,618	1,824
1964	25,417	13,769	8,666	2,048
1965	30,240	16,203	9,695	2,117
1966	32,925	18,897	10,642	3,426
1967	37,655	20,387	10,846	4,062
1968	41,427	20,568	11,990	5,616
1969	38,194	18,564	15,034	5,312
1970	42,527	20,268	16,263	6,826
1971 (c)	20,236	14,417	4,401	4,938

(a). Sistemas eléctricos cerrados (capacitores y transformadores).

(b). Sistemas de transferencia de calor, hidráulicos / lubricantes y plastificantes.

(c). Estimación.



Con posteridad a 1970, su producción se redujo de manera pronunciada a causa de una limitación voluntaria de ventas. Debido a ello, en 1974, la producción de Monsanto Co. fue de 18,355 toneladas de las cuales 15,607 toneladas fueron ventas comerciales en los EUA y 2,447 toneladas fueron exportadas (33).

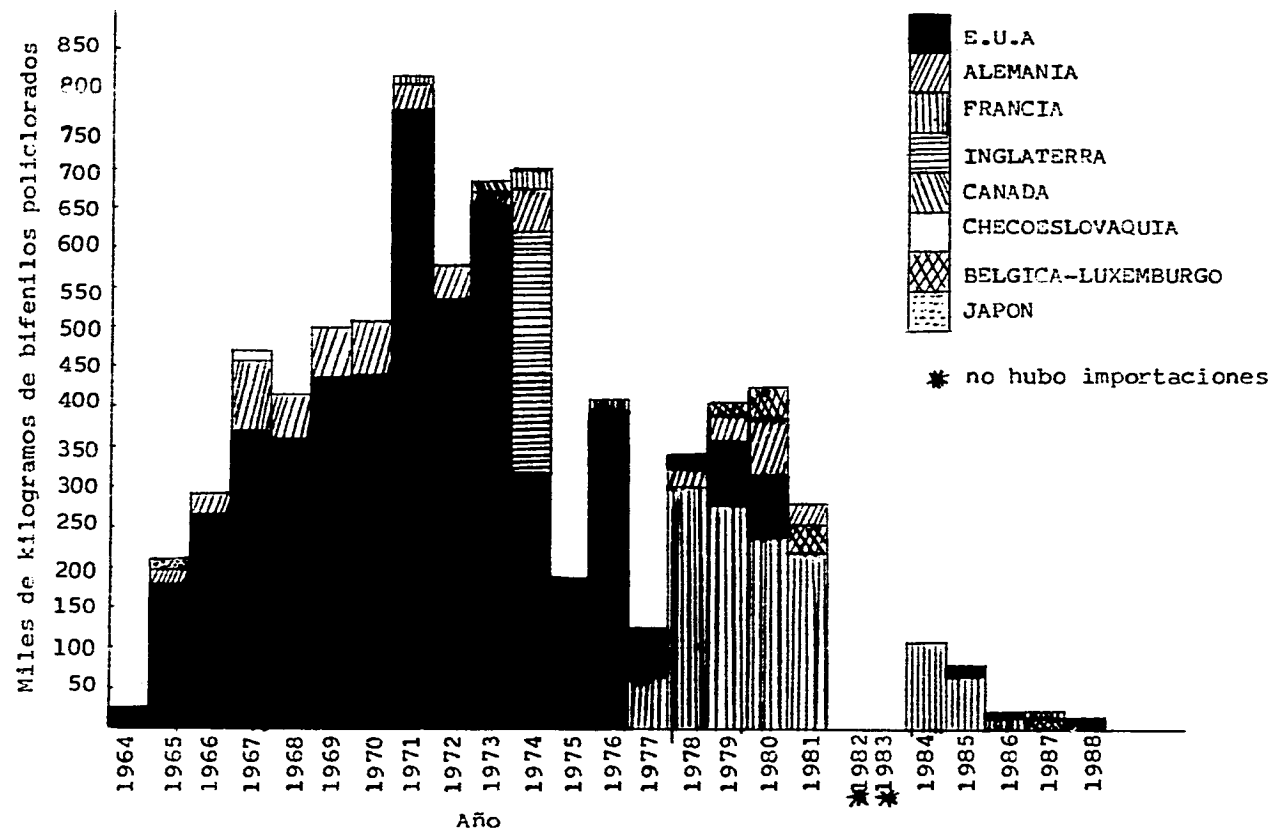
En Japón, de 1962 a 1971, se utilizaron 44,800 toneladas de bifenilos policlorados: 65.4% en la industria eléctrica, 11.3% en fluidos para transferencia de calor, 17.9% en papel de copia sensible a la presión y 5.4% en otros usos diversos (9). Se ha calculado que la cantidad total acumulativa de bifenilos policlorados importada en Suecia, desde los años 50, ha sido mayor de 2,200 toneladas; correspondiendo 2,200 toneladas a equipo eléctrico (capacitores y transformadores) y el resto en pinturas. Asimismo se han analizado los usos de los bifenilos policlorados en Finlandia de 1969 a 1979, habiéndose destinado su distribución de la siguiente forma (24):

Equipo	Volumen/unidad litros	Número de unidades	Cantidad de PCBs (ton.)
Capacitores medianos y grandes.	1-20	110,000	1,500
Capacitores pequeños	menor de 1	3,000,000	300
Transformadores	50-1,000	250	250

De acuerdo con información proporcionada, en México de 1964 a 1988 se importaron 7,660,589 litros, para ser utilizados como fluidos dieléctricos en las siguientes empresas públicas: Petróleos Mexicanos (PEMEX), Comisión Federal de Electricidad (CFE), Compañía de Luz y Fuerza (CLyF), Ferrocarriles Nacionales y Sistema de Transporte Colectivo (METRO) (34,35).

En la tabla número 2.2 se presenta la tendencia de importaciones de los bifenilos policlorados en México.

Tabla 2.2 Evolución de las importaciones de bifenilos policlorados en México (34)



Para mejor interpretación de sus aplicaciones comerciales los bifenilos policlorados se pueden dividir en tres categorías (36).

Sistemas cerrados controlables. Los PCBs utilizados como materiales dieléctricos en grandes transformadores y capacitores tienen una duración igual a la del equipo, los escapes se evitan mediante la utilización de diseños apropiados. Cuando se desmonta el equipo, la cantidad de materiales es suficientemente elevada como para justificar la regeneración.

Sistemas cerrados incontrolables. Los bifenilos policlorados se utilizan en sistemas de transferencia de calor e hidráulicos que, si bien son técnicamente cerrados, pueden tener escapes. La necesidad de reposición frecuente de pequeñas cantidades impide la recuperación. Los bifenilos policlorados están ampliamente distribuidos en pequeños capacitores y es muy difícil recoger estas piezas para su debida eliminación.

Sistemas dispersivos. Los PCBs se han empleado en la formulación de plaguicidas, pinturas, aceites de corte, plastificantes, papel de copia sin carbón, adhesivos, selladores y ceras. En estas aplicaciones, los bifenilos policlorados están en contacto directo con el medio ambiente, sin que haya una forma de recuperarlos cuando se desecha el producto.

Para los propósitos de este estudio, se describirán desglosados por campo de aplicación específico, bajo los siguientes incisos:

- Fluidos dieléctricos para capacitores, transformadores y otros equipos eléctricos.
- Fluidos industriales para ser usados en sistemas hidráulicos, turbinas de gas y bombas de vacío.
- Fluidos de transferencia de calor.
- Plastificantes

## 2.2 Fluidos dieléctricos.

Los fluidos dieléctricos son de gran importancia dentro de la

industria eléctrica como medio aislante-refrigerante en los capacitores, transformadores de alta tensión, cables eléctricos subterráneos, interruptores de circuito y similares (37,38). Las características exigidas a cualquier fluido dieléctrico, independientemente de su naturaleza y de su composición química son:

Facilitar el aislamiento eléctrico.

Eliminar las pérdidas térmicas por efecto Joule y las corrientes de Foucault.

Para cumplir estos cometidos, los fluidos dieléctricos deben poseer los siguientes parámetros:

Baja viscosidad y alto índice de viscosidad.

Punto de inflamación alto.

Rigidez dieléctrica alta.

Buena estabilidad química.

Tener un punto de congelación bajo.

Ser inertes frente a los materiales empleados en la construcción de equipos eléctricos.

Por otra parte, para ciertas aplicaciones especiales, como es el caso de transformadores de alta tensión y grandes capacitores situados en lugares en los cuales el riesgo de incendio necesita un control, los fluidos dieléctricos a utilizar han de ser incombustibles y no propagadores de fuego. Esta situación llevó a la búsqueda de fluidos aislantes que cumplieran, en condiciones de servicio cada vez más severas, los requisitos mencionados. Las investigaciones encaminadas a la búsqueda de nuevos fluidos, condujeron al empleo de los bifenilos policlorados.

#### 2.2.1 Capacitores.

La contribución más importante de la química sintética en el campo de los fluidos dieléctricos ha sido la introducción de los bifenilos policlorados en capacitores. Estos fluidos se utilizan

principalmente como agente impregnante dieléctrico en capacitores que se usan para mejorar el factor de potencia en las plantas industriales y en otros sistemas de energía. Básicamente un capacitor es un dispositivo de circuito eléctrico que consta de dos elementos metálicos, frecuentemente conocidos como "placas" que están separadas por dos materiales para proporcionar el dieléctrico: papel kraft delgado y un líquido impregnante dieléctrico. El papel se impregna con bifenilo policlorado y se coloca entre los electrodos. La combinación proporciona la aplicación segura a los voltajes más altos, una habilidad mayor para una duración larga y una capacidad más grande para la corrección del factor de potencia. Las placas de los capacitores de potencia son hojas muy delgadas de lámina de aluminio. Las láminas entre las hojas de papel kraft impregnado con bifenilo policlorado se envuelven para formar rollos que están provistos de tiras terminales, después se atan formando grupos y se conectan en paralelo dentro de la envolvente. El número y tamaño de los paquetes enrollados dependen del voltaje y la clasificación de capacidad de la unidad (39,40,41).

Los capacitores que emplean bifenilos policlorados líquidos, se consideran en cuatro categorías según su composición: tipo A. bifenilo policlorado con un contenido de cloro de 60% en peso, tipo B. PCBs con 54% de cloro, tipo C. mezcla del 75% del tipo B y 25% de triclorobenceno y tipo D. del mismo tipo A, excepto que los homólogos de alto punto de ebullición son eliminados a un nivel máximo de 0.4% (42).

En la tabla número 2.3 se muestran las propiedades características de éstos tipos de bifenilos policlorados o askareles (PCBs).

Otra categoría de capacitor existente, es el capacitor de balastro, el cual es ampliamente usado en los sistemas de iluminación fluorescente, estas unidades se usan principalmente para la iluminación en el interior de edificios, donde se requieren fluidos que sean no inflamables como impregnantes dieléctricos. Las balastras

Tabla 2.3 Características técnicas de cuatro tipos de PCBs para capacitores (42)

Propiedad	Tipo A	Tipo B	Tipo C	Tipo D
Acidez, máx., mg KOH/g	0.01	0.01	0.01	0.01
Color, APHA, máx.	50	50	50	50
Condición	Claro	Claro	Claro	Claro
Cloruros inorgánicos, máx., ppm.	0.05	0.05	0.05	0.05
Constante Dieléctrica a 100°C. y 1 kHz	4.7 a 4.9	4.15 a 4.35	4.1 a 4.6	4.80 a 4.95
Rigidez Dieléctrica, min. kV.	35	35	35	35
Punto de combustión, °C.	Ninguno en punto de ebullición	Ninguno en punto de ebullición	Ninguno en punto de ebullición	Ninguno en punto de ebullición
Compuestos clorados hidroliza- bles, máx., ppm.	0.5	1.0		0.5
Punto de derrame, °C	14 máx.	7 a 12	15 máx	14 máx.
Índice de refracción, 25°C.	1.624 a 1.626	1.637 a 1.6340	1.620 a 1.621	1.621 a 1.623
Resistividad a 100°C, 5V/mil., d.c., ohm-cm., min.	500x10 <sup>9</sup>	500x10 <sup>9</sup>	100x10 <sup>9</sup>	500x10 <sup>9</sup>
Gravedad específica	1.381 a 1.392 a 25/15.5°C.	1.495 a 1.505 a 65/15.5°C.	1.525 a 1.535 a 15.5/15.5°C.	1.362 a 1.372 a 25/15.5°C.
Coefficiente de expansión térmica, cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> , °C	0.00068	0.00066	0.00070	0.00068
Estabilidad térmica, máx. ppm.	0.4	0.5		0.4
Viscosidad, Saybolt Universal, seg.	82 a 92 a 37.8°C.	44 a 48 a 37.8°C.	70 a 82 a 37.8°C.	71 a 81 a 37.8°C.
Contenido en agua, máx., ppm.	35	35	35	35

serven como autotransformadores para aumentar el suministro de voltaje, hasta el valor necesario de encendido y para limitar la corriente que pasa a la lámpara estabilizando la operación de esta última; como un capacitor de potencia, el cual corrige el factor de potencia y reduce la carga sobre el sistema de distribución eléctrica (43).

Dado su gran uso en países industrializados; por ejemplo, en los Estados Unidos de Norteamérica, se estima que la producción acumulativa de bifenilos policlorados para capacitores es de 399168 toneladas aproximadamente (44). Las compañías implicadas en su manufactura (45), son:

<u>Compañía</u>	<u>Localización de la planta</u>
General Electric Company	Hudson Falls, N.Y.
	Ft. Edward, N.Y.
Aerovox	New Bedford, Mass.
Universal Manufacturing Corp.	Bridgeport, Conn.
	Totowa, N.J.
Westinghouse Electric Corp.	Bloomington, Ind.
Cornell Dubilier	New Bedford, Mass.
P.R. Mallory & Co., Inc.	Waynesboro, Tenn.
Sangamo Electric Co.	Pickens, S.C.
Sprague Electric Co.	North Adams, Mass.
Electric Utility Co.	LaSalle, Ill.
Capacitor Specialists, Inc.	Escondido, Calif.
Jard Corp.	Bennington, Vt.
York Electronics	Brooklyn, N.Y.
McGraw-Edison	Greenwood, S.C.
RF Iteronics	Bayshore, L.I., N.Y.
Axel Electronic, Inc.	Jamaica, N.Y.
Tobe Deutschmann Labs.	Canton, Mass.
Cine Chrome Lab., Inc.	Palo Alto, Calif.

### 2.2.2 Transformadores.

El uso de bifenilos policlorados como fluido dieléctrico alternativo a los aceites minerales en transformadores, es consecuencia de la búsqueda de fluidos aislantes y medio refrigerante al mismo tiempo, con la característica común de no ser propagadores del fuego. Estos líquidos, comúnmente llamados askareles, consisten de una mezcla de bifenilos policlorados con tri o tetraclorobenceno. Las cualidades de estos líquidos transparentes e incoloros, proporcionan un aislamiento eléctrico de y entre las partes energizadas y permiten eliminar el calor generado en el núcleo y del devanado. Por otra parte, son inmunes contra el envejecimiento, aunque estén expuestos al aire bajo las temperaturas normales de servicio. De hecho, no actúan sobre la mayoría de los metales empleados en las construcciones eléctricas incluso a altas temperaturas, por ejemplo, cobre, hierro, acero, bronce, aluminio, etc., pero atacan diversas resinas naturales o sintéticas y diferentes barnices, con los cuales forman compuestos capaces de alterar sus propiedades (12,13,46).

En la tabla 2.4 se resume las especificaciones técnicas de algunos askareles comunes (47).

En el proceso de llenado de un transformador con askarel, se siguen las siguientes etapas: a) filtración de bifenilos policlorados b) relleno (bajo vacío) c) remoción del exceso de bifenilos policlorados d) sellado de unidades y e) realización de pruebas térmicas y eléctricas para verificar su estado, efectuar su control y asegurar su servicio.

En México, son muy pocos los transformadores en baño de askarel. Los más comunes son los transformadores de distribución y de pequeña capacidad, según se detalla a continuación (48).



Tabla 2.4 Especificaciones de aceite askarel para transformadores (47).

Propiedad	Tipo A	Tipo B	Tipo C	Tipo D	Tipo E	Tipo F	Tipo G
Acidez, mg KOH/g, máx.	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014
Color, APHA, máx.	150	150	150	150	150		
Condición	claro	claro	claro	claro	claro	claro	claro
Cloruros inorgánicos, ppm, máx.	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Constante Dieléctrica a 100°C y 1 kHz.	3.7 a 4.0	3.8 a 4.3	4.4 a 4.9	4.2 a 4.6	4.7 a 4.9	4.5 a 4.9	4.3 a 4.6
Rigidez Dieléctrica, min., kv.	35	35	35	35	35	35	35
Punto de combustión °C.	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno
	punto de ebullición	punto de ebullición	punto de ebullición	punto de ebullición	punto de ebullición	punto de ebullición	punto de ebullición
Punto de derrame, máx, °C.	-32	-44	-30	-30	-14	-42	-38
Indice de refracción, 25°C.	1.6130 a 1.6154	1.6068 a 1.6088	1.6146 a 1.6166	1.6163 a 1.6193	1.6240 a 1.6260	1.6060 a 1.6070	1.6110 a 1.6120
Resistividad a 100°C 5 V/mil, d-c min. ohm.cm.	100x10 <sup>9</sup>	100x10 <sup>9</sup>	100x10 <sup>9</sup>	100x10 <sup>9</sup>			
Gravedad específica, 15.5/15.5°C.	1.560 a 1.568	1.560 a 1.571	1.412 a 1.425	1.518 a 1.528	1.381 a 1.392	1.515 a 1.525	1.502 a 1.517

Continúa

Propiedad	Tipo A	Tipo B	Tipo C	Tipo D	Tipo E	Tipo F	Tipo G
Contenido de contaminantes, % :							
Oxido de fenoxipropeno	0.18 a 0.22			0.18 a 0.22	0.18 a 0.22		
Compuesto tipo diepóxido		0.115 a 0.135	0.115 a 0.135			0.115 a 0.135	0.115 a 0.135
Viscosidad a 37.8°C, en segundos Saybolt Universal	52 a 56	41 a 45	50 a 55	56 a 61	82 a 92	39 a 43	44 a 48
Coefficiente de expansión térmica, cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> °C	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007
Contenido de agua máx., ppm.	30	30	30	30	30	30	30

Propiedad	Tipo A	Tipo B	Tipo C	Tipo D	Tipo E	Tipo F	Tipo G
Contenido de contami- nantes, % :							
Oxido de fenoxiprope- no	0.18 a 0.22			0.18 a 0.22	0.18 a 0.22		
Compuesto tipo diepó- xido		0.115 a 0.135	0.115 a 0.135			0.115 a 0.135	0.115 a 0.135
Viscosidad a 37.8°C, en segundos Saybolt Universal	52 a 56	41 a 45	50 a 55	56 a 61	82 a 92	39 a 43	44 a 48
Coefficiente de ex- pansión térmica, cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> °C	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007
Contenido de agua máx., ppm.	30	30	30	30	30	30	30

## Volumen aproximado de askarel por transformador

Potencia del transformador (kVA)	Cantidad de askarel (litros)
1000	620
630	410
400	300
250	240
160	160

De acuerdo con el informe de Electric Power Research Institute (EPRI), se estima que en los EUA la distribución acumulativa de askareles de 1929 a 1977 los agrupa en: transformadores de distribución con 11,338 toneladas y transformadores de 501-5000 kVA (kiloVoltAmperio) con 22,676 toneladas. Asimismo, 119 toneladas de askareles se encuentran en transformadores con aceite mineral, correspondiendo al 10% del equipo las concentraciones comprendidas entre 50 y 500 ppm y el 90% para niveles menores de 50 ppm:

Concentración de bifenilo policlorado (askarel) mezclado. (ppm)	Transformadores en baño de aceite mineral. (%)
1	43.1
1-9.9	30.8
10-19.9	7.3
20-29.9	4.7
30-39.9	2.5
40-49.9	1.6
50-99.9	3.7
100-499	5.1
500	1.2
total	100.0 %

Para el caso de transformadores de distribución que se encuentran en áreas congestionadas y en el interior de edificios, los códigos eléctricos especifican que los transformadores sean aislados con askareles. Otras ventajas residen en el hecho de que el agua absorbida eventualmente por los transformadores, flota sobre el líquido aislante sin mezclarse con éste ni disminuir las cualidades dieléctricas, como los askareles son químicamente estables y no oxidables, no se forman fangos o productos nocivos, eliminándose así o por lo menos reduciendo notablemente las operaciones de filtración y de mantenimiento. El empleo de askareles en los transformadores ha permitido además una reducción del tamaño y de las separaciones de los componentes dentro del transformador, debido a su mayor rigidez dieléctrica y a sus buenas cualidades como refrigerantes (12,14). Sin embargo no todo son ventajas, los askareles presentan como inconvenientes: un precio más elevado que el del aceite mineral, una mayor densidad, mayor peso, menor velocidad de movimiento; la mayor volatilidad respecto a la del aceite mineral aconseja la adopción de cajas completamente herméticas, sin embargo se destaca que los vapores, por su olor característico, pueden señalar el origen de cualquier anomalía que por otro lado no se advertiría.

La importancia de estos líquidos incombustibles en transformadores dentro de la industria eléctrica se infiere por la distribución de fabricantes de transformadores comerciales en los Estados Unidos de Norteamérica (45):

<u>Compañía</u>	<u>Localización de la planta</u>
Westinghouse	South Boston, Va. Sharon, Pa.
General Electric Company	Rome, Ga. Pittsfield, Mass.
Research-Cottrell	Finderne, N.J.

Niagara Transformer Corp.	Buffalo, N.Y.
Standard Transformer Co.	Warren, Ohio
	Medford, Oreg.
Helena Corp.	Helena, Ala.
Heavy-Duty Electric	Goldsboro, N.C.
Kuhlman Electric Co.	Crystal Springs, Miss.
Electro Engineering Works	San Leandro, Calif.
R.E. Uptegraff Mfg. Co.	Scottsdale, Pa.
H.K. Porter	Belmont, Calif.
	Lynchburg, Va.
Van Tran Electric Co.	Vandalia, Ill.
	Waco, Tex.
Esco Manufacturing Co.	Greenville, Tex.

### 2.3 Fluidos industriales.

Los fluidos industriales son usados en sistemas hidráulicos en turbinas de gas y como aceites en bombas de difusión.

#### 2.3.1 Sistemas hidráulicos.

Los fluidos hidráulicos a base de bifenilos policlorados se utilizan como lubricantes sintéticos para la transmisión de potencia. En sus aplicaciones son de los mejores fluidos para presiones extremas, observándose valores de presión máxima hasta de 14,000  $\text{kg/cm}^2$  sin pérdida de su fluidez. Para asegurar el funcionamiento satisfactorio a tales presiones, estos compuestos tienen que ajustarse a dos parámetros importantes que son la viscosidad y el coeficiente volumétrico. El primero rige la fluidez del sistema a alta presión y el segundo su elasticidad. El elevado coeficiente volumétrico que presentan, es deseable para reducir los efectos de la compresibilidad (2.4% de compresibilidad a 700  $\text{kg/cm}^2$ ) y además un punto de congelación bajo, esencial para evitar la solidificación en caso de súbita expansión del fluido en el lado de alta pre

si6n (49). Las condiciones b6sicas que presentan los bifenilos policlorados como fluidos hidr6ulicos son:

Propiedad	Condiciones
Vida 6til grande	Buena estabilidad qu6mica.
Actividad	No atacan a los metales.
Lubricidad	El fluido debe ser lubricante para los metales.
Arrastre de part6culas	No debe formar espuma estable con el aire.
Separaci6n	Separaci6n f6cil del agua.
Demulsibilidad	Buena.
Compresibilidad	Elevado coeficiente volum6trico.
Viscosidad	Superior a los 10 cp, disponibilidad de una gama amplia de viscosidades.
6ndice de viscosidad	Alto.
Compatibilidad	Compatible con una amplia variedad de elast6meros no convecionales.

El principal inconveniente es su precio elevado y su incompatibilidad absoluta con los elast6meros y pinturas convencionales. En los fluidos industriales empleados en sistemas hidr6ulicos de a viaci6n (por ejemplo, el Skydrol) el costo adicional es secundario frente a la resistencia al calor y fuego en caso de fugas o aver6as del sistema. La tabla 2.5 muestra las caracter6sticas generales y temperatura de ignici6n para algunos lubricantes sint6ticos, las especificaciones detalladas de esos fluidos, dependen de su composici6n comercial en particular. La resistencia a incendiarse de los fluidos hidr6ulicos se6alados en la tabla mencionada est6 en relaci6n directa a su contenido de bifenilos policlorados, tendiendo a eliminar el fuego producido por otros productos conteni-

Tabla 2.5 Propiedades físicas de algunos bifenilos policlorados usados como aceites lubricantes, aceites para motores y fluidos hidráulicos (49)

Fluido	Viscosidad (cs)		Gravedad específica	Temperatura de	Temperatura	Temperatura de
	38°C	99°C		inflamación	de ignición	autoignición
				°C	°C	°C
Pydraul A-200	49.8	5.0	1.42	177	360	649
Aroclor 1242	17.7	-	1.39	178	ninguna	666
Aroclor 1248	43.0	3.2	1.41	193	ninguna	640
Aroclor 1254	-	-	1.50	ninguna	ninguna	585



dos en las mezclas hidráulicas utilizadas.

### 2.3.2 Turbinas de gas.

Las características de los lubricantes de turbinas de gas son similares a las de los fluidos hidráulicos excepto por los requerimientos adicionales de lubricidad a altas velocidades de corte. Se énfatiza particularmente en la resistencia al calor, alto índice de viscosidad, bajo punto de fluidez, resistencia a producir espuma y a oxidarse. Los bifenilos policlorados parecen ser de mucha utilidad como aditivos en los lubricantes de turbinas de gas, pero no existe evidencia de que sean usados corrientemente para este propósito. Las investigaciones realizadas indican que algunos PCBs se han agregado como aditivos a lubricantes de turbinas de gas pero la principal objeción en este uso es su tendencia a ser corrosivos a las altas temperaturas que se alcanzan, esta corrosión es acelerada por la descomposición de los PCBs y la formación de ácido clorhídrico (50).

### 2.3.3 Bombas de vacío.

La operación de bombas de vacío mecánicas y de difusión requiere del uso de fluidos que contengan un componente altamente fraccionado. Consecuentemente y en forma general para las aplicaciones comerciales de este tipo de bombas no se usan aditivos sino bifenilos policlorados en forma única como aceite. Las propiedades de algunos fluidos para bombas de difusión son adecuadas para la selección de los PCBs, dentro de ellas están: su estabilidad, resistencia a la oxidación, presión de vapor apropiada y en particular un costo bajo (51). El uso de los PCBs en bombas de vacío está limitado por su relativamente alta presión de vapor a bajas temperaturas, su uso en calderas a altas presiones, hace posible la operación con poca fuerza de vacío, por lo tanto son útiles como fluidos en bombas de potencia. Excepto para ciertas aplicaciones donde

los líquidos que se tienen como alternativas pueden ser incompatibles con los vapores o fluidos que son bombeados (52).

#### 2.4 Fluidos de transferencia de calor.

Estos fluidos se usan para absorber energía térmica de una fuente por enfriamiento o cambio de fase llevando ese calor a otro lugar para su ulterior utilización, el procedimiento inverso usando el fluido como refrigerante, requiere propiedades similares del fluido.

La principal ventaja de los bifenilos policlorados como fluido de transferencia de calor es su resistencia al calor, esta propiedad es de vital importancia donde existe la posibilidad de un incendio provocado por las altas temperaturas y una fuga en el sistema. Otras ventajas de los bifenilos policlorados como fluido de transferencia de calor son: un bajo punto de fluidez, viscosidad adecuada, una buena estabilidad térmica y un alto punto de ebullición, son relativamente inertes y tienen excelentes propiedades eléctricas. Sus desventajas como fluidos de transferencia de calor son: su tendencia a descomponerse arriba de 600°F, formando polímeros de bifenilos policlorados con desprendimiento de ácido clorhídrico. Entre estos fluidos se mencionan el Therminol FR-2 patentado por Monsanto Chemical Co. cuya composición es una mezcla de bifenilos policlorados, en la cual el mayor componente es el aroclor 1248 (53). Las características físicas más significativas que presenta el Therminol FR-2 en sistemas de transferencia de calor se muestran en la tabla 2.6 .

#### 2.5 Plastificantes.

Los bifenilos policlorados como plastificantes son por lo general líquidos no volátiles o sólidos de bajo punto de fusión, no reactivos, compatibles a los plásticos rígidos para aumentar la flexibilidad y la facilidad de procesamiento. La acción es similar

Tabla 2.6 Propiedades físicas del Therminol FR-2 (53)

Temperatura °F	Calor específico Btu/lb.°F	Conductividad térmica Btu/hr.°F.ft	Densidad lb/gal	Viscosidad cp
100	0.281	0.0585	12.0	62.4
150	0.289	0.0580	11.75	11.50
200	0.297	0.0579	11.53	4.95
250	0.305	0.0575	11.29	2.87
300	0.313	0.0570	11.06	1.87
350	0.321	0.0566	10.83	1.32
400	0.329	0.0560	10.60	0.99
450	0.337	0.0555	10.37	0.78
500	0.333	0.0549	10.14	0.63
550	0.341	0.0542	9.90	0.53
600	0.349	0.0536	9.67	0.45

a la de los disolventes, excepto en el hecho de que los plastificantes no se evaporan con la rapidez de éstos. Su evaporación es baja debido a las fuerzas de Van der Waals que se desarrollan entre el plastificante y el polímero. Se piensa que estos productos separan las cadenas del polímero y las lubrican permitiendo que se deslicen unas sobre otras. Para que un plastificante actúe como tal debe reunir ciertas características (54,55,56):

Ser compatible con el polímero formador de la película.

Tener un ligero poder disolvente sobre el formador de la película.

Baja presión de vapor o volatilidad.

Resistencia a la degradación por el calor y radiación ultravioleta.

Resistencia a extracción con agua, aceites, disolventes, etc.

Resistencia a cambios químicos por álcalis, óxidos, etc.

Retención de flexibilidad a bajas temperaturas.

Cambios de viscosidad mínima en amplios intervalos de temperatura.

Buenas propiedades eléctricas.

Baja velocidad de combustión.

Olor no-objecionable.

No tóxico o irritante a la piel.

Todas las propiedades anteriores explican el porqué los PCBs son atractivos para ser usados como plastificantes ya que tienen un intervalo extenso de aplicabilidad como componentes de plásticos, adhesivos, lacas, pinturas, barnices y ceras. En las tablas 2.7 y 2.8 se muestra la contribución de los bifenilos policlorados que entran en algunos compuestos.

## 2.6 Adhesivos.

Un adhesivo es una substancia capaz de mantener unidos dos materiales por adherencia superficial. Los bifenilos policlorados

Tabla 2.7 Compatibilidad máxima aproximada de PCB HB-40 con varias resinas (54).

Resina	Partes en peso de plastificante por 100 partes de resina
Cloruro de polivinilo	40
Cloruro de polivinilideno	20
Poliestireno	100
Etilcelulosa	100
Nitrocelulosa	10
Acetato-butirato de celulosa	30
Hule clorado	100
Estireno-butadieno	25
Resinas acrílicas	20
Fenólicas	25
Alquidales	15
Poliuretano	15
Hules de neopreno y nitrilos	50

Tabla 2.8 Usos de bifenilos policlorados compatibles con varias resinas (57).

Material combinado con el aroclor	Tipo de aroclor usado % en peso	Uso
Cloruro de polivinilo	Aroclor 1248,1254,1260 (7-8%)	Plastificante secundario que mejora la retardación a la flama y resistencia química.
Lacas de nitrocelulosa	Aroclor 1262 (7%)	Coplastificante de gran resistencia.
Acetato de polivinilo	Aroclor 1221,1232,1242 (11%)	Mejora propiedades al desgarre y resistencia al esfuerzo.
Acetato de vinil etileno	Aroclor 1254 (41%)	Adhesivo sensible a la presión.
Resinas epoxi	Aroclor 1221,1242 (20%)	Resistencia a la oxidación y cualidades adhesivas.
Resinas poliéster	Aroclor 1260 (10-15%) Aroclor 1260 (10-20%)	Efectivo y económico retardante al fuego. Reforzante de las resinas poliéster.
Poliestireno	Aroclor 1221 (2%)	Plastificante.
Hule clorado	Aroclor 1254 (5-10%)	Gran resistencia,retardante a la flama y mejora propiedades en aislamiento eléctrico.
Copolímero butadieno- estireno	Aroclor 1254 (8%)	Gran resistencia química.
Neopreno	Aroclor 1268 (40%) Aroclor 1268 (1.5%)	Retardante al fuego. Moldeo por inyección.
Hule crepé	Aroclor 1262 (5-50%)	Plastificante en formulaciones de pinturas.
Barnices	Aroclor 1260 (25% de aceite)	Mejora la resistencia al agua y álcalis.
Ceras	Aroclor 1242 (5%)	Resistencia a la flama y humedad.

son ingredientes de muchas formulaciones de adhesivos sintéticos a base de: acetato de polivinilo, cloruro de polivinilo, butiral polivinilo, poliestireno, nitrato de celulosa, etilcelulosa, acrílico, asfalto, epoxi, hule clorado, hule nitrilo y neopreno, poliuretano, poliamida y resinas poliéster; a efecto de impartirle propiedades finales deseables, mejorar el procesado y posiblemente reducir el costo. El uso de los bifenilos policlorados en el campo de los adhesivos se dispone como plastificantes o resinas, pues los miembros más sencillos son líquidos y se pueden considerar como plastificantes y los miembros más elevados son sólidos o parcialmente cristalinos considerados resinas de bajo punto de fusión (55,56). Los bifenilos policlorados usados como plastificantes en la manufactura de adhesivos, mejoran características tan importantes como la adherencia y flexibilidad. Los productos adhesivos que tienen como ingredientes a estos compuestos se aplican por los métodos de estado de emulsión, fusión en caliente y formulaciones diversas de adhesivos. Son preferidos en emulsiones adhesivas de acetato de polivinilo debido a que ofrecen una rápida unión, buena adhesión a muchas superficies y excelente comportamiento.

Una formulación típica para una emulsión adhesiva de acetato de polivinilo de unión rápida y de bajo costo (56), es:

Ingredientes	% en peso
Emulsión de acetato de polivinilo (55% sólidos)	90.1
Bifenilo clorado (32% de cloro)	9.9

Las soluciones adhesivas difieren de las de emulsión en que los vehículos del adhesivo actúan como solventes en lugar del agua.

Una formulación de bifenilos policlorados como plastificador en soluciones adhesivas de poliuretano es (56) :

Ingredientes	% en peso
Mutranil 176 +	57.14
Mondur C +	2.86
Acetato de etilo	28.57
Bifenilo Clorado (54% de cloro)	11.43
+ Mobay Chemical Co.	

Los PCBs también son favorables como ingredientes en formulaciones para adhesivos de hule clorado, por ejemplo el adhesivo para etiquetas de hule clorado (56):

Ingredientes	% en peso
Hule clorado (tipo 125 cps)	20.0
Bifenilo clorado (54% de cloro)	6.0
Trifenilo clorado (60% de cloro)	6.0
Tolueno	68.0

Los adhesivos de fusión en caliente se utilizan debido a que fraguan rápidamente después de su aplicación. La adición de bifenilo clorado en este tipo de sistemas se caracteriza por su adherencia y flexibilidad. Frecuentemente se usan en adhesivos para encuadernación de libros.

Una formulación típica para esta aplicación es (58):

Ingredientes	% en peso
Bifenilo clorado	46.0
Poliamida C +	54.0

+ N-isobutil-sebacamida.



Otra formulación de interés es la siguiente:  
Adhesivo de fusión en caliente para encuadernación de libros (56).

<u>Ingredientes</u>	<u>% en peso</u>
Gelva C-5 V-16 +	37.23
Nevillac, suave +	27.73
Ftalato de butil-bencilo	6.86
Bifenilo clorado (54% de cloro)	26.46
Acrawax C	0.98
Benzoato de sodio	0.74
Viscosidad 3500 cps a 175°C.	

+ Shawinigan Resins.

Los adhesivos sensibles a la presión no requieren o sólo requieren una pequeña presión para desarrollar sus características adhesivas; se pueden fabricar a partir de emulsiones, fundidos en caliente, en solución o por mezcla directa del adhesivo.

La composición típica de un adhesivo sensible a la presión (57), es:

<u>Ingredientes</u>	<u>% en peso</u>
Acetato de vinil etileno	59.0
Bifenilo clorado (aroclor 1254)	41.0

En adhesivos a base de hule clorado se utilizan junto con los éteres de polivinilo (PVM), como aditivos del cemento para albercas mejorando la adhesión y flexibilidad de las superficies del mismo (56):

<u>Ingredientes</u>	<u>% en peso</u>
Hule clorado	31.25
Aroclor 1254 (PCB)	12.50
PVM	6.25
Metil etil cetona	31.25
Tolueno	18.75

Algunos adhesivos para la industria de la construcción requieren de un agente plastificante, tal como los bifenilos policlorados. Algunos adhesivos de este tipo son:

Adhesivo de loseta flexible para piso, alto grado (59).

<u>Ingredientes</u>	<u>% en peso</u>
Emulsión: hule natural, acetato de polivinilo, hule SBR, neopreno o hule poliisobutileno	30.0
Emulsión: colofonia refinada	30.0
Bifenilo clorado o polifenilos	15.0
Asbesto corto	25.0

Adhesivo de loseta flexible para piso, bajo grado (59).

<u>Ingredientes</u>	<u>% en peso</u>
Hule clorado alta viscosidad o polipropileno clorado	40.0
Colofonia	20.0
Bifenilo clorado o polifenilo	10.0
Asbesto	15.0
Sílice, 325 mallas	15.0

Adhesivo fundido en caliente usado en paneles de loseta cerámica sintética para paredes (59).

<u>Ingredientes</u>	<u>% en peso</u>
Polipropileno amorfo	76.92
Colofonia de madera refinada (MP-250)	15.38
Bifenilo policlorado (plastificante)	7.7

Los PCBs también han sido utilizados en adhesivos para unión de materiales a base de cemento, tal como bloques de concreto instalados en el interior o exterior de las construcciones (59):

Ingredientes	% en peso
Hule clorado, alta viscosidad	25.0
Tolueno o xileno	25.0
Colofonia de madera refinada, líquida	10.0
Bifenilo clorado	5.0
Polibuteno, viscosidad media	15.0
Sílice, 325 mallas	20.0

Adhesivo base para cubrimientos plásticos de techos, en forma de rollo (59):

Ingredientes	% en peso
Polipropileno amorfo	18.52
Hexano	22.22
Asfalto, líquido	18.52
Bifenilo clorado	3.70
Colofonia, semirefinada	7.41
Polibuteno, viscosidad media	7.41
Sílice, 100 mallas	18.52
Sílice, 200 mallas	3.70

## 2.7 Recubrimientos superficiales.

Los recubrimientos protectores y decorativos han sido importantes desde tiempos remotos, además de su aplicación como pintura se usan en barnices, lacas y ceras. Los adhesivos son recubrimientos pero difieren de las pinturas en que se aplican entre dos sustratos. La función de los bifenilos policlorados como resinas duras dentro de las formulaciones de pinturas, lacas y ceras es impartirle dureza a la película; como resinas suaves dan flexibilidad en forma similar al aceite, pero con la ventaja de que no sufren oxidación y no pierden su flexibilidad con el tiempo.

## 2.7.1 Pinturas.

Existen en uso gran variedad de pinturas, por ejemplo el tipo a base de hule clorado con adición de PCBs (resinas "Parlon" de Hercules Powder Co.), que son materiales muy útiles en recubrimientos resistentes al ataque químico, por ejemplo:

Acabado resistente a reactivos químicos (60).

Ingredientes	Composición, % en peso		
	A	B	C
Hule clorado, 20 cp	20.0	20.0	15.0
Hule clorado, 40 cp	20.0		
Clophen A60 *	7.0		
Sintol T	3.0		
Bifenilo clorado (aroclor 5460)		5.3	3.6
Bifenilo clorado (aroclor 1254)		10.7	6.0
Sebacato de dioctilo			1.5
Oxido de titanio (rutilo)	18.8	21.9	17.2
Negro de humo	1.0		0.2
Bentone 34		1.0	
Ceroxina especial	0.5		
Dyphos		0.8	
Epiclorhidrina	0.1	0.1	0.1
Mezcla de disolventes	49.6	40.2	56.4

\*Un bifenilo policlorado

Para las pinturas de cubiertas resistentes a los ácidos minerales y álcalis de cualquier concentración, se sugiere la siguiente formulación (61):

<u>Ingredientes</u>	<u>% en peso</u>
Pergut S	17.39
Clophen A60 *	6.09
Sintol T	2.61
Pigmento, como blanco de titanio extra T	
hollín 000/silcar en proporción 19:1	13.04
Xileno	60.87

\* Bifenilo policlorado

Pintura a base de hule clorado para piscinas de metal o concreto (60):

<u>Ingredientes</u>	<u>Composición, % en peso</u>	
	<u>A</u>	<u>B</u>
Hule clorado, 20 cp	18.0	8.0
Aroclor 1254	9.0	4.0
Aroclor 4465	4.0	
Duraplex G-49		4.0
Bióxido de titanio (rutilo)	18.4	15.2
Asbestine 3X		15.2
Bentone 34	0.5	1.6
Aromasol H o Solvesso 100	40.0	
Carga mineral inerte	10.0	
Xileno		51.96
Epiclorhidrina	0.1	0.04

Los PCBs se combinan con el hule clorado para incrementar la dureza y resistencia al desgaste en aplicaciones interiores tales como acabados para piso (60):

<u>Ingredientes</u>	<u>Composición, % en peso</u>
Hule clorado, 20 cp	16.0
Aceite de ricino deshidratado	8.0
Bifenilo clorado (54% de cloro)	8.0
Disolvente	68.0

## Imprimaciones para piscinas de acero (60).

<u>Ingredientes</u>	<u>% en peso</u>
Hule clorado, 20 cp	10.5
Rezyl 869	5.6
Aroclor 1254	5.6
Cromato básico de silicio y plomo M50	28.2
Epiclorhidrina	0.1
Xileno	50.0

Otra formulación para pintar piscinas de acero, es (60):

<u>Ingredientes</u>	<u>% en peso</u>
Hule clorado, 20 cp	15.9
Duraplex C-49	8.0
Aroclor 1254	8.0
Bióxido de titanio (rutilo)	8.6
Asbestine 3X	8.6
Bentone 34	0.9
Epiclorhidrina	0.1
Xileno	45.4
Solvesso 100	4.5

Dan un recubrimiento sólido y resistente en composiciones de esmalte para cemento, por ejemplo el esmalte gris para pisos de cemento (61), con 47.5% de sólidos totales:

<u>Ingredientes</u>	<u>% en peso</u>
Parlon, 20 cp	18.0
Aroclor 1254	10.0
Aroclor 5460	6.0
Bióxido de titanio	16.0
Oxido de zinc	2.0
Negro de humo	0.5
Solvesso 150	42.75
Aguarrás	4.75

## Imprimaciones y acabados al hule clorado (61):

<u>Ingredientes</u>	<u>% en peso</u>		
Parlon S-20	8.65	6.70	16.50
Aroclor 5460	2.31	1.80	4.50
Aroclor 1254	3.80	2.90	7.20
Sebacato de dioctilo	0.94	0.71	1.80
Dyphos (estabilizante)	0.35	0.26	0.62
Minio de plomo (97%)	48.00		
Zinc en polvo		67.70	
Dióxido de titanio (rutilo)			19.20
Negro de humo			0.20
Amsco D	24.10	13.31	33.40
Solvesso 140	2.83	1.62	3.49
Aguarrás	8.97	4.97	13.02
Epiclorhidrina	0.05	0.03	0.08
<u>Propiedades distintivas</u>			
Sólidos totales	64.00	80.00	50.00
Pigmento/vehículo, sólidos	75/25	85/15	40/60
PVC	35.00	55.40	20.60
Viscosidad Ford # 4, seg.	18.00	19.00	18.00

Para el cemento, Eternit y superficies análogas es recomendable recubrirlas de una capa de pintura formada por (62):

<u>Ingredientes</u>	<u>% en peso</u>
Pergut S	30.0
Plastomoll SW	10.0
Clophen A60 *	4.0
Pigmento, tal como talco, caolín, silcar,	
Óxido de hierro rojo	16.0
Xileno	40.0

\*Un bifenilo policlorado

La siguiente formulación ilustra la versatilidad de los bifenilos policlorados en procesos de pintado ya que también se usan en recubrimientos por inmersión en caliente sobre superficies metálicas (60):

<u>Ingredientes</u>	<u>% en peso</u>
Parlon S-20	15.3
Rezyl 869	7.7
Aroclor 1254	7.7
Bióxido de titanio Ti-puro R-610	23.0
Bentone 38	0.3
Tricloroetileno E9B	45.4
Estabilizador A5	0.6
<u>Propiedades distintivas</u>	
Sólidos totales, %	54.6
Viscosidad, Brookfield a 25°C., cp	1280
Pigmento: vehículo/sólidos	1:1.33

Los PCBs sirven como vehículos pigmentados con zinc en polvo, para aplicación de imprimaciones sobre paneles de acero limpio, aplicando un esmalte gliceroftálico como mano de terminación.

Recubrimiento de pinturas de zinc en polvo (61):

<u>Ingredientes</u>	<u>% en peso</u>
Poliestireno	75.0
Bifenilo clorado	25.0

### 2.7.2 Lacas.

Los bifenilos policlorados se emplean como plastificantes para lacas a base de acetobutirato, etil y nitrocelulosa, así como para las lacas a base de hule clorado y cloruro de polivinilo; a las que proporciona brillo, resistencia frente a los ácidos, álcalis y agentes atmosféricos. En particular hacen que aumente considerablemente



la adherencia y la elasticidad de las mismas. Existe una gran variedad de lacas industriales con numerosas aplicaciones. Por ejemplo:

Laca resistente a los álcalis (54).

<u>Ingredientes</u>	<u>% en peso</u>
Etilcelulosa K-200	21.0
Aroclor 5460	65.0
Aroclor 1254	14.0

Por su compatibilidad con acetobutirato de celulosa forman recubrimientos de buena adherencia sobre la mayor parte de los productos plásticos conocidos, con la posible excepción del polietileno, los fenólicos y el polifluoretileno. Un producto típico entre los indicados para su aplicación sobre materiales plásticos es el siguiente:

Laca de uso general para plásticos (61).

<u>Ingredientes</u>	<u>% en peso</u>
Acetobutirato de celulosa, 1/2 seg.	6.0
Resina acriloid B-82	2.5
Resina Dow 276-V9	1.5
Aroclor 1260	1.5
Metil etil cetona	10.0
Metil isobutil cetona	5.0
Alcohol etílico	33.5
Alcohol isobutílico	25.0
Tolueno	15.0
<u>Propiedades distintivas</u>	
No volátil, %	11.5
Viscosidad, 25°C., cp	17.0

Una laca de hule clorado que se puede usar para proteger tuberías subterráneas o el duraluminio contra el agua de mar, es la que tiene la siguiente composición:

Laca anticorrosiva (62).

<u>Ingredientes</u>	<u>% en peso</u>
Pergut S	10.0
Clophen A60	5.0
Sintol T	3.0
Minio puro	52.0
Xilol	30.0

Se pueden preparar lacas incombustibles de bajo costo que encuentran aplicación en acabados para muebles. Por ejemplo:

Laca resistente a la flama (63).

<u>Ingredientes</u>	<u>% en peso</u>
Acetobutirato de celulosa, 1/2 seg.	20.0
Aroclor 1262	15.0
Acetato de isobutilo	5.0
Alcohol etílico	12.0
Tolueno	48.0

Los PCBs también se usan en la preparación de lacas para papel sellado en caliente, por ejemplo (60):

Recubrimiento para papel a base de lacas de sellado en caliente.

<u>Ingredientes</u>	<u>% en peso</u>
Hule clorado, 20 cp	22.5
Neolyn 23	25.0
Aroclor 1254	2.5
Tolueno	50.0
<u>Sellado en caliente a:</u>	<u>135°C (275°F)</u>

## 2.7.3 Barnices.

En la tecnología de los barnices los bifenilos policlorados evitan la fragilidad de la película de la resina, minimizando su tendencia a agrietarse y a formar escamas. Además el revestimiento adquiere brillo, flexibilidad y mejora en su resistencia a los álcalis y a los agentes atmosféricos, siendo valiosos en acabados resistentes al calor. Un barniz de acabado incombustible, que es utilizado en aeroplanos, buques, madera, tejidos y cables eléctricos es (64):

<u>Ingredientes</u>	<u>Composición, % en peso</u>
Hule clorado	9.86
Bifenilo clorado (59% de cloro)	39.47
Azufre	1.58
Acelerador	1.48
Agente preservador	0.74
Tierra de infusorios	39.47
Oxido de zinc	7.4

Una imprimación para metales resistentes al agua de mar contiene en esencia (64):

<u>Ingredientes</u>	<u>Composición, % en peso</u>
Hule clorado	20.20
Bifenilo clorado	3.03
Benoilnaftaleno	2.02
Albayalde	12.12
Mineral de hierro micáceo	10.10
Disolvente	52.53

Debido a su compatibilidad con la etilcelulosa, se ha logrado la preparación de recubrimientos transparentes coloreados e in-

coloros, en objetos metálicos con superficies pulidas, por ejemplo:

Recubrimiento para láminas de aluminio (61).

<u>Ingredientes</u>	<u>Composición, % en peso de sólidos</u>
Etilcelulosa N-10	60
Aroclor 1254	20
Aroclor 5460	20

#### 2.7.4 Ceras.

Los recubrimientos céreos contienen como componente principal las ceras, manufacturándose mezclas de ceras con bifenilos policlorados que cuando son formulados adecuadamente, confieren repelencia al agua, resistencia al vapor, a la humedad y al fuego y buenas propiedades fungicidas (54,55,64). En muchos casos, las cantidades que intervienen en las formulaciones son pequeñas pero impartan propiedades importantes para ciertas aplicaciones especiales.

Debido a la versatilidad que han tenido en muchos campos de aplicación, sus usos han aumentado desde que se empezaron a usar en forma industrial. Estos compuestos se emplean por ejemplo con cera carnauba la cual se puede extender mezclándola con bifenilos policlorados en combinación con ceresina y parafina, o bien se preparan ceras y pulidores sin carnauba mezclando cera ouricuri con bifenilos policlorados, ceresina y parafina (64,65).

Las ceras de naftaleno clorado junto con otras composiciones cloradas tales como el hule clorado y PCBs, se emplean en composiciones no inflamables. Estas se utilizan como ceras para cables resistentes al fuego. Se han dado detalles de una cera como material aislante, que está compuesto por bifenilo clorado (90 partes) y cera (10 partes). Una capa impermeabilizante, para hojas de celulosa regenerada, consiste en bifenilo clorado plastificado y cera-para-

fina. Un determinado apresto impermeable para tejidos contiene, además de bifenilo clorado, cera ceresina y estearato de aluminio (64).

Algunas otras formulaciones de ceras que se pueden usar en combinación con bifenilos policlorados son (65):

Fórmula número 1

<u>Ingredientes</u>	<u>Composición, % en peso</u>
Aroclor 1268	5.0
Aroclor 1242	2.5
Cera carnauba	2.5
Cera ceresina	20.0
Parafina	70.0

Textura: suave, dura, no pegajosa; Punto de reblandecimiento: 58°C;  
Punto de fusión: 67.5°C.

Fórmula número 2

<u>Ingredientes</u>	<u>Composición, % en peso</u>
Aroclor 1268	10.0
Aroclor 1242	5.0
Cera carnauba	5.0
Cera ceresina	20.0
Parafina	60.0

Textura: suave, dura, no pegajosa; Punto de reblandecimiento: 60°C;  
Punto de fusión: 78°C.

2.7.5 Selladores.

Las composiciones de los selladores elastoméricos incluyen un gran número de compuestos los cuales pueden usarse en la industria de la construcción y numerosas aplicaciones que requieren una com-

posición de material flexible, adherente y químicamente resistente. Los PCBs pueden ser usados como plastificantes en selladores basados en polímeros líquidos de polisulfuro, polibutenos, copolímeros acrílicos, hule clorado, etc. Los selladores que se hacen de estos diversos elastómeros, adecuadamente formulados, mezclados y aplicados tienen una buena adhesión, elasticidad permanente y son estables cuando se exponen a los rayos ultravioleta y condiciones ambientales generales. Una formulación inicial para un recubrimiento sellador durable es la siguiente (66):

<u>Ingredientes</u>	<u>% en peso</u>
Aroclor 1221	11.76
Hule clorado	47.06
Xileno	41.18

Un sellador empleado para sellar las juntas expuestas en edificios de construcción puede formularse de la siguiente manera:

Sellador para propósitos especiales en construcción (67).

<u>Base</u>	<u>% en peso</u>
Polímero de polisulfuro líquido	45.00
Resina fenólica modificada (Methylon 75108)	2.20
Bifenilo policlorado (Aroclor 1254)	15.70
Acido esteárico	0.25
Azufre	0.05
Carbonato de calcio, tratado	11.20
Dióxido de titanio-rutilo	4.50
Arcilla calcinada	13.40
Silicato o sílice	0.90
<u>Activador</u>	
Bifenilo policlorado	3.40
Dióxido de plomo, 1/2 grado	3.40

## 3 PROCESOS DE OBTENCION

## 3.1 Síntesis.

Las síntesis informadas en la literatura son relativamente numerosas ya que contemplan la obtención de los bifenilos clorados tanto mono como polisustituídos.

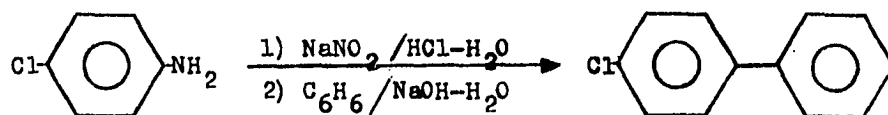
Para fines de simplificación y accesibilidad se clasificaron tentativamente por sustrato de partida dentro de cada tipo general de reacción utilizada en su obtención.

## 3.1.1 Arilación.

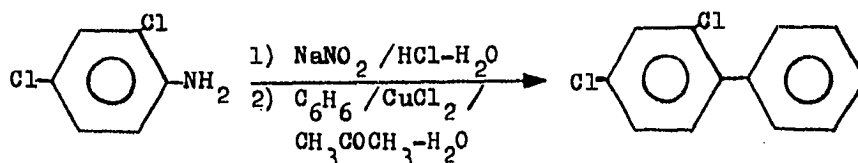
Esta reacción agrupa las diferentes vías que llevan a la formación de la unión carbono-carbono que enlaza los anillos bencénicos, los cuales ya contienen el o los halógenos requeridos en el producto final. Por ejemplo:

- Vía sales de diazonio, reacción Gomberg-Bachmann.

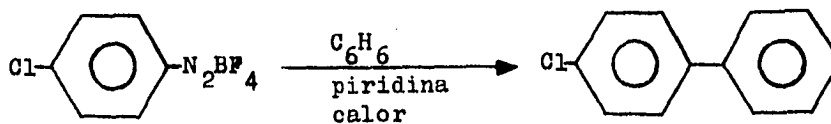
Al tratar una amina aromática primaria disuelta en ácidos minerales acuosos con nitrito de sodio, se genera una solución la cual al reaccionar con benceno en presencia de álcalis o acetato de sodio, produce el correspondiente bifenilo clorado asimétrico (68):



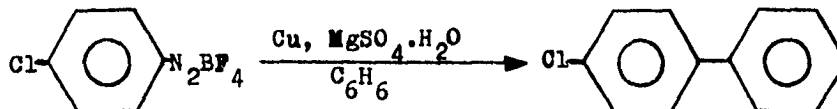
▲ veces, la síntesis se hace mediante una modificación conocida como la reacción de Meerwein, en la que se emplea cloruro cúprico como catalizador en lugar de hidróxido o acetato de sodio. La mezcla se solubiliza con acetona acuosa para homogenización de fase (69):



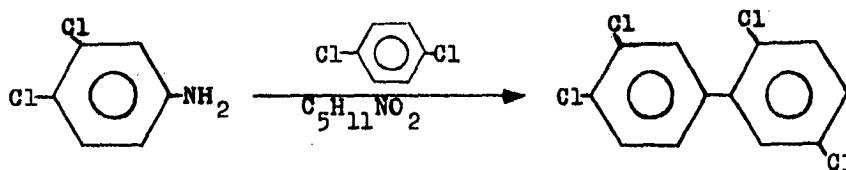
Los fluoroboratos de diazonio son excepcionales entre las sales de diazonio por ser relativamente estables, aun estando secos. La reacción de fluoroborato de p-clorobencendiazonio con benceno en presencia de una cantidad limitada de piridina en caliente, genera un acoplamiento con producción del bifenilo clorado asimétrico, (70):



Asimismo, se pueden preparar tratando con cobre y agua o sales hidratadas en presencia de benceno (71):



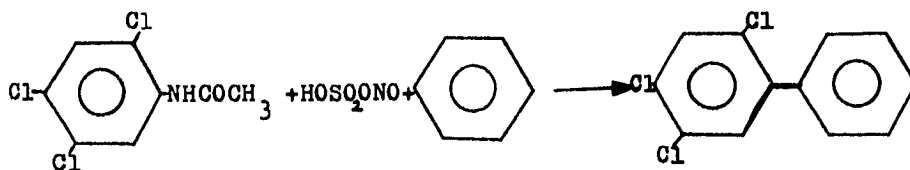
Calentando una amina primaria aromática con nitropentano -- y exceso de diclorobenceno se obtienen buenos rendimientos de PCBs asimétricos (72):





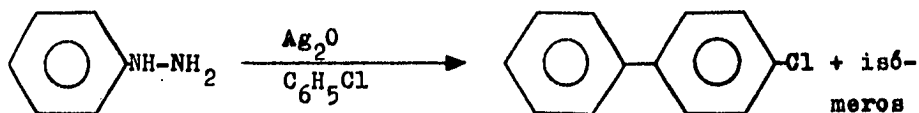
## - Vía acilarilnitrosaminas.

Las acilarilnitrosaminas se preparan a partir de acilaminas tales como cloroacetanilidas, en presencia de ácido nitrosilsulfúrico. La descomposición de estos compuestos intermedios puede, producirse por adición de benceno caliente, obteniéndose altos rendimientos de bifenilos clorados (73):



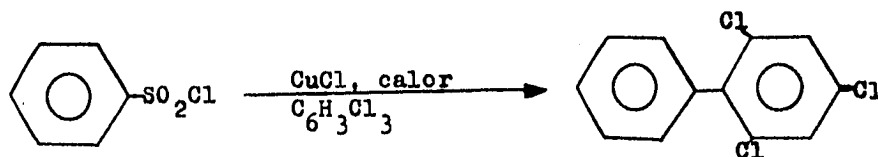
## - Vía fenilhidrazinas.

Las fenilhidrazinas se oxidan con óxido de plata y otros agentes oxidantes en presencia de clorobenceno, generando bifenilos clorados (74):



## - Vía halogenuros de arilsulfonilo.

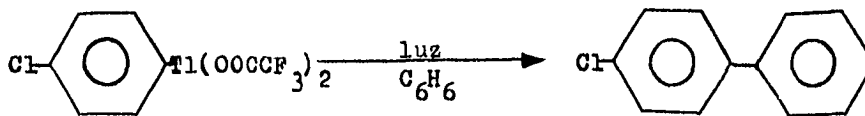
Los halogenuros de arilsulfonilo se descomponen a temperaturas elevadas en presencia de cloruro cuproso, sobre por ejemplo: triclorobenceno, conduciendo a bifenilos clorados (75):



## - Fotólisis de ditrifluoroacetatos de ariltalio.

Los biarilos asimétricos se preparan con buen rendimiento por fotólisis sobre ditrifluoroacetatos de ariltalio en benceno como

disolvente. La longitud de onda de la luz que induce a la arilación es de 300 nm con tiempo de reacción de 18 horas (76):

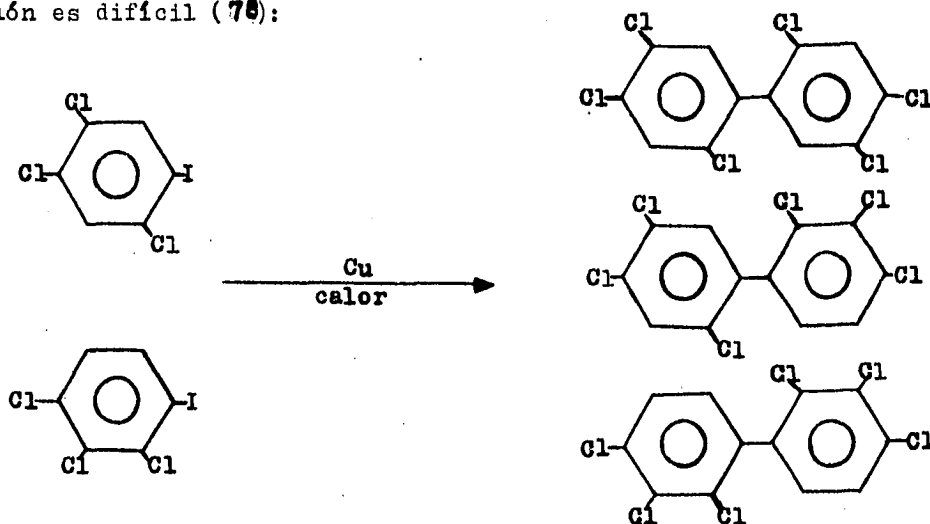


- Condensación de halogenuros de arilo, reacción de Ullmann.

La reacción de Ullmann se produce por condensación de dos moléculas de halogenuro aromático en presencia de cantidades catalíticas de cobre finamente dividido. Esta reacción es una de las más utilizadas en la síntesis de biarilos simétricos incluyendo los bifenilos clorados. La reactividad de los halógenos en esta reacción es  $I > Br > Cl$  (77):

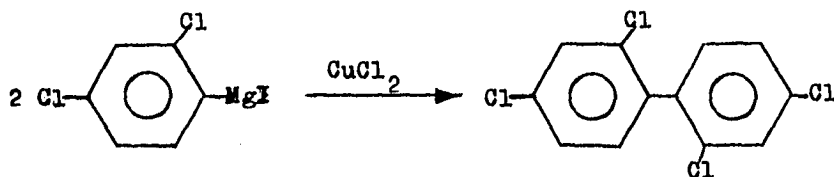


Una mezcla de dos diferentes halogenuros de arilo, reacciona dando tres productos: dos simétricos y un asimétrico, cuya separación es difícil (78):

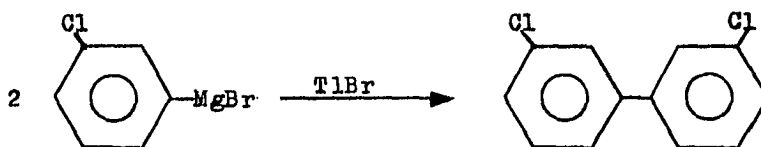


- Condensación vía reactivos de Grignard.

Un método sumamente útil para obtener bifenilos clorados asimétricos, parte de hacer reaccionar un reactivo de Grignard con cloruro cúprico como agente acoplante. Por ejemplo, el yoduro de 2,4-diclorofenilmagnesio, en presencia de cloruro cúprico, produce el 2,2',4,4'-tetraclorobifenilo (79):

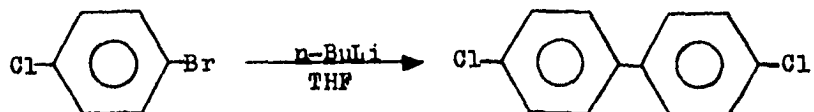


Por esta vía cuando se usa bromuro de talio (I) como reactivo acoplante, se obtienen rendimientos excelentes (80):

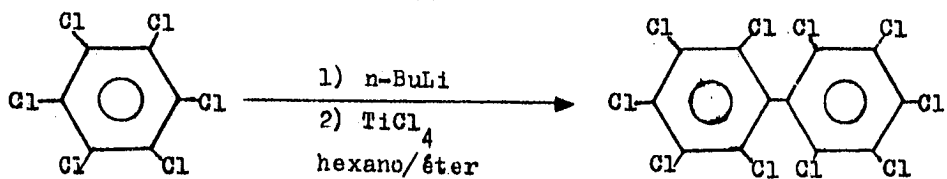


- Vía compuestos organolíticos intermediarios.

El tratamiento de p-clorobromobenceno con n-butillitio, involucra la formación de un compuesto intermediario, que en presencia de tetrahidrofurano reacciona entre sí para generar bifenilos clorados con bajo rendimiento (81):

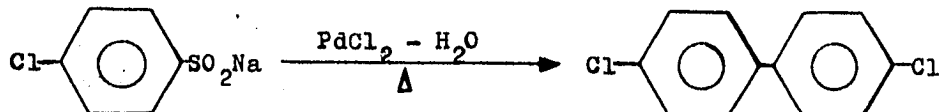


Un procedimiento similar consiste en tratar hexaclorobenceno con n-butillitio y tetracloruro de titanio, en hexano/éter, obteniéndose PCBs con bajo rendimiento (82):



- Condensación de fenilsulfatos.

Un método importante para preparar isómeros de bifenilos clorados en forma pura es por descomposición de las sales de ácidos sulfónicos, mediante cloruro de paladio, agua y calentamiento (83):



### 3.1.2 Halogenación.

En este tipo de reacciones uno o más cloros ocupan el lugar de un hidrógeno u otro grupo funcional presente en el sustrato bifenílico ya formado, con formación de nuevas uniones carbono-cloro.

- Sustitución electrofílica aromática (SEA).

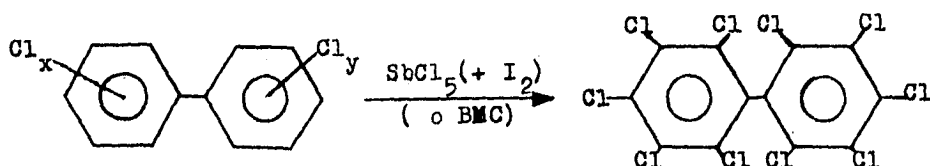
La cloración directa en presencia del catalizador y condiciones apropiadas constituye el procedimiento industrial en la preparación de bifenilos policlorados. A menudo se produce una mezcla de isómeros. Así, la reacción de bifenilo con un equivalente de cloro en presencia de limaduras de hierro, produce mediante destilación: 31.6% de 2-clorobifenilo; 25.7% de 4-clorobifenilo y 1.9% de diclorobifenilos. En la reacción con dos equivalentes de cloro en presencia de cloruro férrico como catalizador, se obtiene una mezcla conteniendo principalmente diclorobifenilos: 4,4'-diclorobifenilo, 2,4'-diclorobifenilo y 2,2'-diclorobifenilo junto con los bifenilos monoclorados (4, 84).

La tabla 3.1 compara la distribución de isómeros monoclorados obtenidos por cloración de bifenilos bajo diferentes condiciones de proceso (85, 86).

Tabla 3.1 Distribución de bifenilos monoclorados vía SEA  
en función de las condiciones de proceso, (85, 86).

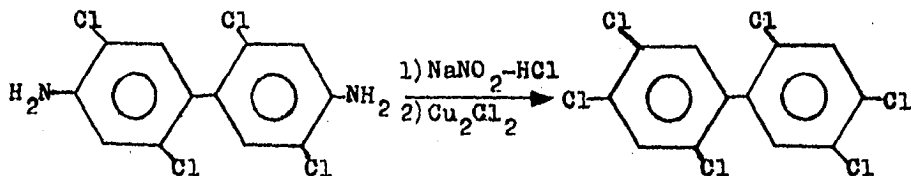
Proceso de cloración	Distribución del isómero, %		
	orto	meta	para
Fase líquida, Cl <sub>2</sub> /ácido acético a 25°C.	53	0	47
Fase vapor a 350-450°C.	35-38	47-52	14-16
Equilibración de isómeros a 160°C con AlCl <sub>3</sub> /HCl	3	64	33
Distribución estadística	40	40	20

Tratando bifenilos clorados sencillos con pentacloruro de antimonio solo o en presencia de cantidades catalíticas de yodo, o una mezcla de cloruro de sulfurilo-monocloruro de azufre-tricloruro de aluminio (reactivo BMC), se favorece la obtención de bifenilos polisustituídos (87):

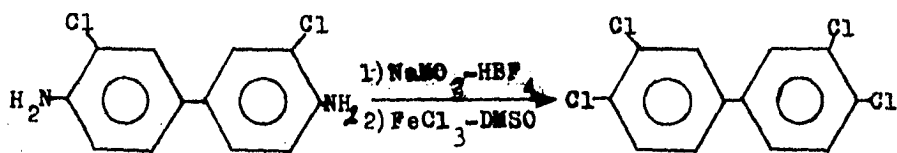


- Reacción de Sandmeyer.

A partir de clorobifenilaminas vía la sal de diazonio, en presencia de haluros de cobre, se sustituye el grupo amino por cloro, produciéndose bifenilos clorados superiores (88, 89):



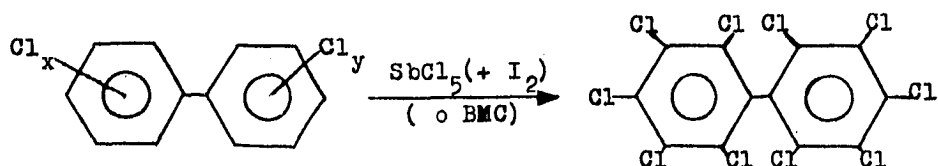
Un procedimiento análogo consiste en hacer reaccionar fluoroboratos de bifenildiazonio con cloruro férrico en solución con dimetilsulfóxido (DMSO), generando bifenilos clorados con buen rendimiento (90):



- Sustitución de OH por cloro.

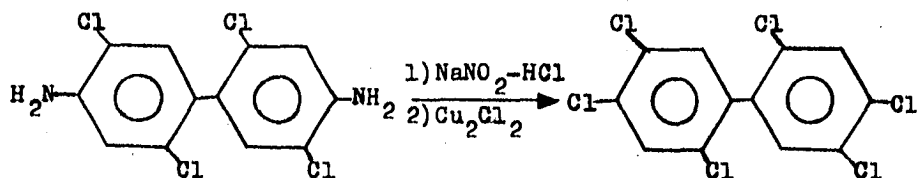
Al ser calentados, especialmente en presencia de pentacloruro de fósforo, los hidróxibifenilos sufren una sustitución en la que el cloro reemplaza el OH, obteniéndose rendimientos elevados del

Tratando bifenilos clorados sencillos con pentacloruro de antimonio solo o en presencia de cantidades catalíticas de yodo, o una mezcla de cloruro de sulfurilo-monocloruro de azufre-tricloruro de aluminio (reactivo BMC), se favorece la obtención de bifenilos polisustituídos (87):

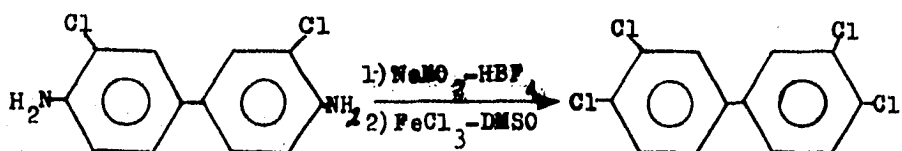


- Reacción de Sandmeyer.

A partir de clorobifenilaminas vía la sal de diazonio, en presencia de haluros de cobre, se sustituye el grupo amino por cloro, produciéndose bifenilos clorados superiores (88, 89):



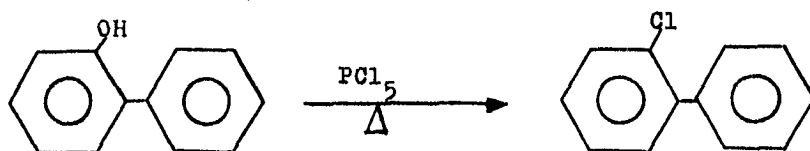
Un procedimiento análogo consiste en hacer reaccionar fluoroboratos de bifenildiazonio con cloruro férrico en solución con dimetilsulfóxido (DMSO), generando bifenilos clorados con buen rendimiento (90):



- Sustitución de OH por cloro.

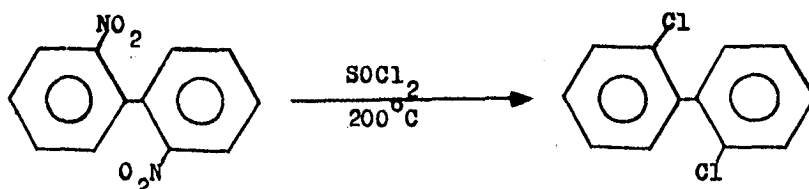
Al ser calentados, especialmente en presencia de pentacloruro de fósforo, los hidróxibifenilos sufren una sustitución en la que el cloro reemplaza el OH, obteniéndose rendimientos elevados del

halogenuro de biarilo (2,91):



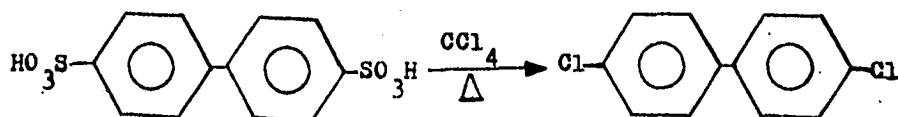
- Sustitución de  $\text{NO}_2$  por cloro.

El di y triclorobifenilo se obtienen mediante la reacción de los correspondientes nitrocompuestos con cloruro de tionilo. Por este método se obtienen buenos rendimientos, pero no es frecuentemente utilizado, por las condiciones experimentales inconvenientes (tubo sellado) y reacciones secundarias de cloración, (92):

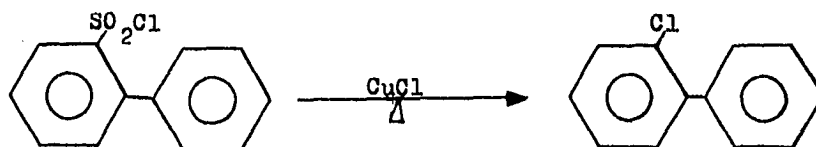


- Sustitución de cloruros de sulfonilo y ácidos sulfónicos por cloro.

Los bifenilos clorados menores se pueden preparar mediante el calentamiento de ácidos bifenilsulfónicos o cloruros de ácido, haciendo pasar tetracloruro de carbono o fosgeno a 230-270°C. en autoclave (93):



Una variante consiste en calentar los cloruros de ácido aril-sulfónicos con cloruro cuproso (94):



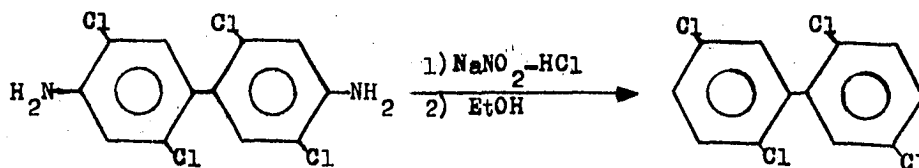


### 3.1.3 Sustitución por hidrógeno.

En estas reacciones se elimina un grupo funcional reemplazándose por hidrógeno en el sustrato, que ya posee tanto la estructura bifénilica como los cloros. La secuencia total de la reacción por lo general incluye varios pasos.

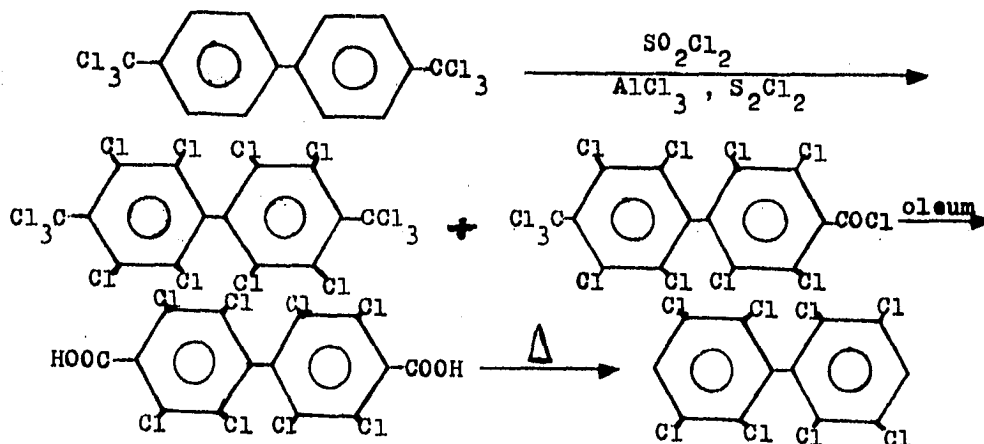
#### - Desaminación.

Las clorobifenilaminas reaccionan con ácido nitroso produciendo una sal de diazonio, que mediante a ebullición con etanol se reduce, sustituyéndose el grupo amino por hidrógeno, lo cual permite pasar de clorobifenilaminas al halogenuro de biarilo (89, 95).



#### - Descarboxilación.

Un procedimiento de interés utiliza la reacción entre bifenil cloroformo y cloruro de sulfurilo/tricloruro de aluminio y monoclóruo de azufre, obteniéndose derivados policlorados, cuando estos se tratan con oleum concentrado dan origen a ácidos dicarboxílicos aromáticos clorados, mismos que a continuación se descarboxilan por calentamiento dando lugar a la producción de PCBs (96).



### 3.2 Obtención industrial.

El procedimiento de cloración de hidrocarburos aromáticos en diversos grados no sólo produce isómeros que contienen la misma proporción de cloro, sino también una cantidad variable de análogos con mayor o menor contenido de cloro. La operación se ejecuta en gran escala en reactores intermitentes o continuos. Los cloradores intermitentes son tanques de hierro hasta de 10,000 litros de capacidad, provistos de aspersores que casi llegan hasta el fondo y por los cuales se agrega el cloro gaseoso. Estos tanques se suelen enfriar exteriormente con agua y están provistos de bombas para hacer circular su contenido. En la cloración intermitente, se producen más compuestos cuya composición corresponde al promedio de contenido de cloro; en cambio, la cloración continua produce el menor número de tales compuestos. A medida que se aumenta el número de etapas, el proceso continuo produce composiciones que se asemejan a las que se obtienen con el proceso intermitente. La proporción de los diversos isómeros y de compuestos con mayor o menor contenido de cloro que el promedio se modifica por la temperatura, la cantidad y tipo de catalizador, el grado y clase de agitación y la velocidad de introducción de cloro. Normalmente se prefiere el proceso intermitente por la sencillez del equipo y la facilidad de regulación (97).

La planta de Monsanto Chemical Co. productora de bifenilos policlorados consta de seis reactores (tres intermitentes y tres en cascada). El procedimiento de cloración del bifenilo, se realiza en dos etapas. Primero, el bifenilo reacciona con cloro anhidro en presencia de cloruro férrico como catalizador, para producir bifenilos policlorados crudos. Posteriormente éstos se destilan para obtener el producto final deseado (7,33,45).

#### 3.2.1 Descripción del proceso.

La primera operación consiste en cargar el reactor intermitente con bifenilo y cloruro férrico luego se calienta por arriba del

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

punto de fusión del bifenilo. Enseguida se pasa la corriente de  $\text{Cl}_2(\text{g})$  y se hace circular la carga por medio de una bomba. Durante la cloración la temperatura se mantiene arriba del punto de fusión de la mezcla, pero a menos de  $150^\circ\text{C}$ . para evitar sublimación excesiva y obstrucción de la tubería de descarga del  $\text{HCl}(\text{g})$  producido, fig. 3.1. La presión se mantiene cercana a la atmosférica. Se toman muestras para su examen hasta alcanzar el contenido de cloro deseado. Para contenidos bajos de cloro, la determinación de densidad indica la composición. Luego que el producto se vuelve viscoso o tiene punto de fusión tan alto que la densidad no se puede determinar con un hidrómetro a temperaturas menores de  $100^\circ\text{C}$ ., el grado de cloración se determina midiendo la temperatura a la que cristaliza el material o el punto de reblandecimiento mediante la prueba de bola y anillo. El tiempo de cloración varía de 12 a 36 horas, según el contenido de cloro de los diferentes tipos de bifenilos policlorados (Aroclor).

Los vapores provenientes del clorador (ácido clorhídrico conteniendo bifenilos policlorados) se lavan junto con el bifenilo policlorado líquido y el  $\text{HCl}(\text{g})$  se envía a una torre de absorción para su purificación. El producto crudo se mantiene a temperaturas elevadas y se le burbujea aire seco por varias horas (soplado). Posteriormente el PCB impuro se envía a un tanque de almacenamiento, donde se dosifica cal o hidróxido de sodio para fijar el  $\text{HCl}$  y el cloruro férrico remanentes. El aire proveniente del tanque soplador se lava con agua y se descarga a la atmósfera a través de un aspirador.

Aunque los productos crudos tienen algunas aplicaciones, para la mayoría de las operaciones es necesaria su purificación a efecto de eliminar el color y vestigios de  $\text{HCl}$  y cloruro férrico. Esto se efectúa en columnas de destilación intermitentes a presión reducida, fig. 3.2. Los métodos de purificación varían según los diferentes tipos de bifenilos policlorados. Los arocloros 1254,

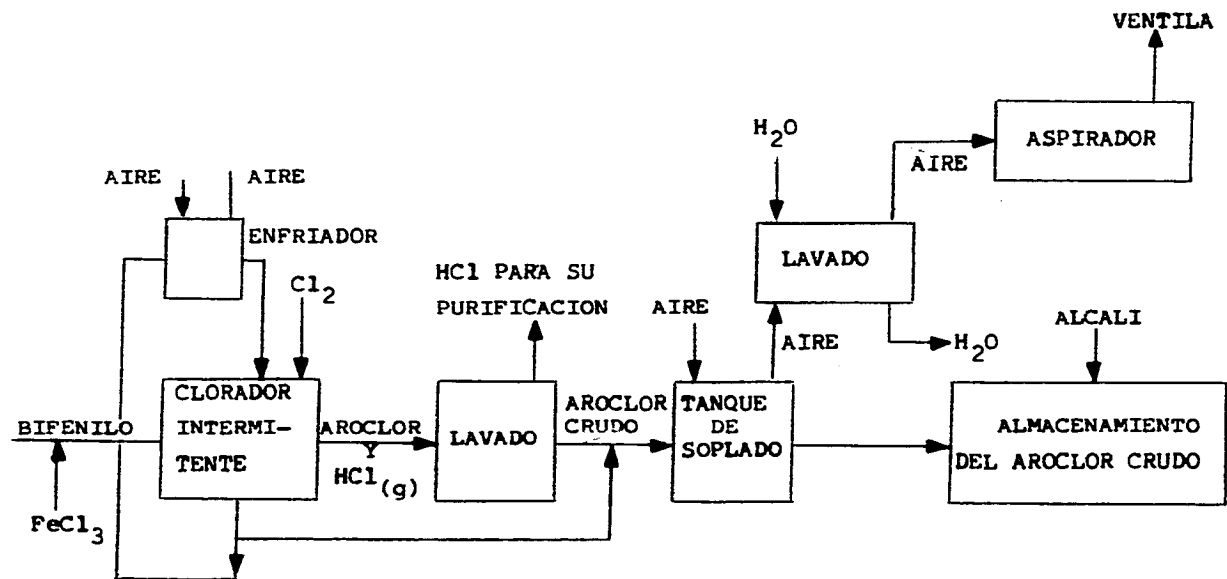


FIG. 3.1 DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO DE PREPARACION DE BIFENILO POLICLORADO CRUDO.

FUENTE: MONSANTO INDUSTRIAL CHEMICALS, Co.

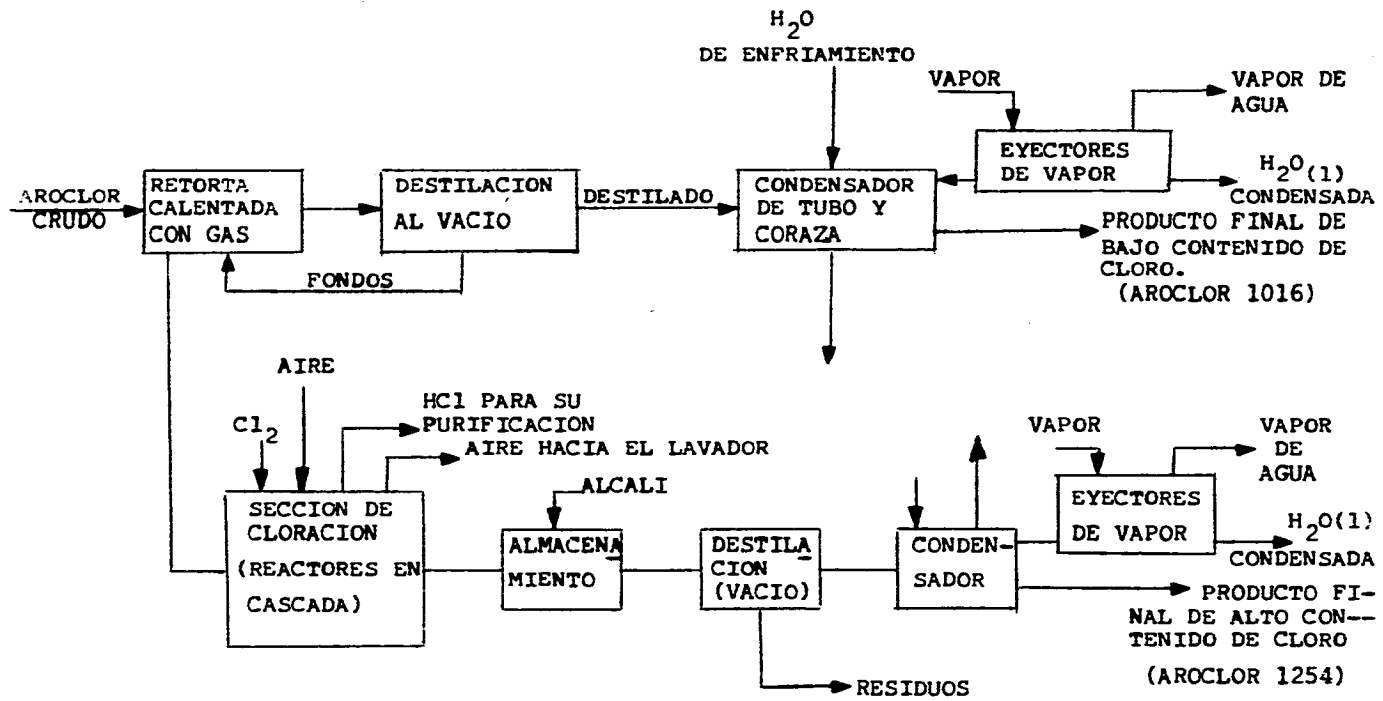


FIG. 3.2 DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO DE PURIFICACION DE PCBs.

1242 y 1221 se purifican con vacío mediante eyectores de vapor. El condensado resultante del destilado es el producto final, mientras que los fondos son productos indeseables, los cuales se envasan en tambores metálicos y se envían a incineración.

El aroclor 1016 se procesa en una retorta y luego en una torre de destilación al vacío. Esta se utiliza para separar los productos de alto contenido de cloro, menos biodegradables. Parte del aroclor impuro se recicla a la retorta y otra fracción se alimenta al rehervidor. El producto 1016 se colecta como destilado y se envía al almacén de producto final. Los subproductos de alto punto de ebullición (aroclor 1254, 1242, y 1221) se envían al subsecuente ciclo de cloración y los PCBs resultantes se almacenan y destilan al vacío. El destilado es el producto deseado. Los fondos son subproductos indeseables con cloruro férrico gastado, este residuo se envía a incineración como procedimiento final para su destrucción.

### 3.3 Aspectos de seguridad y manejo

Durante el manejo de bifenilos policlorados, deberán observarse las medidas de carácter preventivo, que responden a tres objetivos:

Proteger al hombre sobre los riesgos del contacto con el producto.

Proteger al medio ambiente sobre los riesgos que puedan generar en el equilibrio ecológico.

Prevenir los riesgos de incidentes en materiales que contienen bifenilos policlorados y de incendios en las proximidades de ellos.

Dada la utilización de los bifenilos policlorados en muy diversos campos y debido a sus características como contaminantes, se debe prever el acondicionamiento de: las instalaciones, la mani

pulación del producto, el mantenimiento de los aparatos y el destino de los desechos. Un aspecto importante en lo referente a la seguridad, es proteger al personal involucrado en la manipulación del producto, mantenimiento y/o limpieza de todos los equipos, materiales y recipientes que contengan o hayan contenido bifenilos policlorados o material contaminado con los mismos; donde pueden accidentalmente entrar en contacto con ellos y por tanto estar expuestos a la contaminación; es por ello que se debe tener el equipo de protección personal: pantalla facial o monogafas contra salpicaduras químicas, casco dieléctrico, guantes no porosos, mandil impermeable y botas de hule sintético, equipo respiratorio autónomo para ser utilizado cuando se manipulen los bifenilos policlorados a temperaturas mayores de 55°C., ya que a esta temperatura se evaporan y pueden afectar las vías respiratorias; es recomendable prever una buena ventilación.

Cuando el equipo de protección personal se haya utilizado para el manejo de los bifenilos policlorados, debe considerarse como contaminado y por lo tanto, después de usado debe ser debidamente almacenado o destruido.

Otro aspecto sobre manejo seguro, es la de evitar proyecciones de los bifenilos policlorados calientes sobre la piel, ya que pueden producir fuertes irritaciones cutáneas sobre personas particularmente sensibles.

Con respecto a la limpieza de derrames dentro de un área de confinamiento, en concreto y asfalto, sobre tierra, en agua o posterior a un incendio; ésta deberá apegarse a las siguientes medidas:

Avisar al personal de la planta y al responsable de Seguridad e Higiene, del derrame e intenciones de limpieza.

Tomar precauciones de seguridad para evitar la contaminación del personal.

Construir zanjas para contener los bifenilos policlorados en

áreas pequeñas.

Utilizar una bomba para transferir los bifenilos policlorados hacia pequeñas áreas.

Limpiar los bifenilos policlorados con absorbentes (aserrín, carbón activado, vermiculita, "imbiber beads", "hy dry", "diasorb", "stay dry", "oil dry" o tierra con gran cantidad de humus).

Frotar el área con trapo y disolventes.

Desechar todos los materiales contaminados y los bifenilos policlorados.

Tomar muestras del suelo para determinar penetración.

Remover toda la superficie del área hasta pasar el nivel de contaminación.

Cuando estos compuestos se derraman sobre el agua, aislar el área si es posible y no permitir que cruce ninguna embarcación en en aguas navegables.

Dragar los sedimentos contaminados.

En caso de incendio, iniciar la limpieza hasta que la temperatura se haya reducido.

Para el almacenamiento de bifenilos policlorados se seleccionarán tambores de acero galvanizado de 200 litros o carros tanque construidos de metales anticorrosivos, como el aluminio o el metal estañado, íntegros sin fisuras ni abolladuras, sin residuos de material (particularmente grasa), en buen estado de resistencia mecánica, con tapa provista de tapón con rosca para el bifenilo policlorado y con tapa engargolada para el equipo y material contaminado, previamente tratados y pintados con material anticorrosivo.

Previo al llenado, se sella la tapa (la que deberá contar con un orificio y tapón con rosca y empaque) utilizando soldadura eléctrica. Luego se introduce el PCB por el orificio de la tapa; enseguida se sella el tapón a fin de evitar derrames.

Como medida de seguridad los tambores sólo se sellan con 190 litros, evitando con é~~l~~lo, fugas o derrames ocasionados por el au-



mento de temperatura que modifica el volumen y la presión de los mismos.

Los bifenilos policlorados líquidos se manejan en tambores metálicos. Los sólidos de alto punto de fusión se envasan en barriles de madera. Se debe incluir la siguiente leyenda en la tapa del recipiente: "PELIGRO BIFENILOS POLICLORADOS" y en el cuerpo del tambor, la leyenda centrada "PELIGRO CONTIENE BIFENILOS POLICLORADOS".

El transporte de los bifenilos policlorados se regula de acuerdo al código de sustancias peligrosas reconocidas por las Naciones Unidas, bajo el número U.N.2315. Lo que permite reconocerlos internacionalmente.

Previo al transporte nacional de los bifenilos policlorados se debe poner en contacto con el Departamento de Seguridad e Higiene de la Sría. del Trabajo quien autoriza el traslado y dicta el procedimiento a seguir en la transportación. En nuestro país, el Departamento de Seguridad e Higiene entrará en contacto con las Secretarías de Desarrollo Urbano y Ecología (SEDUE) y de Salubridad (SSA) para obtener los permisos necesarios y cumplir con la reglamentación oficial.

Debe verificarse que el destinatario acepte el embarque y que existan las condiciones adecuadas para su almacenamiento, otro factor que se debe tener presente es asegurarse que los encargados del traslado tengan los conocimientos y la destreza suficientes para mover los materiales. El conductor deberá ser informado de: la naturaleza de la carga, la recomendación del equipo de protección personal y su uso, los procedimientos a seguir en el caso de cualquier incidente, la necesidad de reemplazar etiquetas o placas si son perdidas o dañadas durante el transporte y la necesidad de notificar la recepción del material después que se haya entregado ( 48,98,99,100 ).

#### 4 DETECCION Y ANALISIS

##### 4.1 Regulación en su empleo.

La mayoría de los países industrializados como consecuencia de los problemas ambientales que estos productos pueden crear, han elaborado o están en vías de hacerlo, leyes, prescripciones, directrices o simplemente recomendaciones referentes a:

Producción, venta, transporte, almacenamiento y utilización de los bifenilos policlorados.

Destrucción de residuos líquidos, así como los desechos sólidos provenientes de los procesos de fabricación.

Operación y mantenimiento de los equipos que trabajan con bifenilos policlorados.

Recuperación y destrucción.

Las recomendaciones de algunos países y organismos nacionales e internacionales han contribuido a tener mayor conocimiento sobre la reglamentación de estos productos.

##### 4.1.1 Estados Unidos de Norteamérica.

La vigilancia del uso de los bifenilos policlorados se encomendó a la Agencia de Protección del Ambiente (EPA), la cual dictó algunas disposiciones prohibiendo las descargas de PCBs en aguas navegables por fabricantes de transformadores y capacitores, sin embargo, la autoridad de EPA era bastante limitada. Con el establecimiento en octubre de 1976 de la TSCA (Toxic Substances Control Act), EPA potenció sus atribuciones, promulgando el 17 de febrero de 1978 la norma 43 PR7164, que regulaba el empleo de los bifenilos policlorados en grandes transformadores, otros materiales y equipos, conteniendo concentraciones de PCBs superiores a 500 ppm.

Los estudios toxicológicos realizados con objeto de encontrar las concentraciones que resultan nocivas para el hombre, mostraron la necesidad de intervención por parte de la TSCA en los procesos

de fabricación, distribución, comercialización y uso general de bifenilos policlorados en mezclas que contengan más de 50 ppm de estos compuestos, quedando derogada la norma 43 FR7150-7164 que establecía los límites de intervención de la TSCA en 500 ppm. La definición de mezcla de PCBs se promulgó con la finalidad de poder intervenir tanto en productos comerciales que contienen bifenilos policlorados (fluidos dieléctricos, intercambiadores de calor, pinturas, adhesivos, resinas sintéticas, plastificantes, tintas y lubricantes, etc.) como aquellos que contienen bifenilos policlorados no en forma intencional, pero que pueden contenerlos por contaminación, tal como ocurre con los suelos, telas, aceites a los que se les ha añadido bifenilos policlorados, equipos rellenos con nuevos líquidos y que contuvieron bifenilos policlorados con anterioridad, etc.

La disposición promulgada, con fecha 17 de julio de 1985 en la norma 50 FR19170, establece acciones finales en el empleo de bifenilos policlorados en transformadores y otros equipos eléctricos. Finalmente el 29 de agosto de 1986, en la norma 50 FR35182 se prohíbe su fabricación, distribución, comercialización y uso inadecuados, limitando su utilización a casos excepcionales bajo control ( 45,99,100 ).

En la actualidad la tendencia general es la de sustituir estos productos por otros alternativos de propiedades similares pero con menor impacto ambiental.

#### 4.1.2 Organización de Cooperación y Desarrollo Económicos (OCDE).

Considerando que el empleo de los bifenilos policlorados debería ser controlado por un organismo internacional a fin de conseguir una mínima dispersión de estos productos, en 1973 la OCDE prohíbe la utilización de los PCBs en toda clase de actividades, excepto en las que se mencionan:

Fluidos dieléctricos para transformadores y grandes capacito-

res.

Intercambiadores de calor (salvo en las instalaciones destinadas al tratamiento de productos para la alimentación humana, productos farmacéuticos y veterinarios).

Fluidos hidráulicos para equipos de minas.

Pequeños capacitores.

Con el fin de evitar que los bifenilos policlorados sean utilizados fuera de las normas establecidas, los países miembros se comprometen a:

Ejercer el control sobre la fabricación, importación y exportación de los mismos.

Tomar todas las medidas útiles encaminadas a asegurar la recuperación, regeneración, incineración eficaz de las materias usadas, excedentes, etc., por medios no contaminantes.

Adoptar un sistema especial y uniforme en cuanto al etiquetado de los PCBs así como de los productos que los contienen.

Establecer las normas de seguridad para los recipientes destinados a contenerlos.

La OCDE recomienda también la necesidad de efectuar el control de las importaciones y exportaciones de todos los productos conteniendo bifenilos policlorados, a fin de:

Eliminar progresivamente el empleo de PCBs en pequeños capacitores.

Establecer prioridades para eliminar progresivamente el empleo de bifenilos policlorados en aplicaciones tales como fluidos para cambiadores de calor en industrias alimentarias tanto animal como humana, así como en la industria farmaceútica y veterinaria, en plastificación de pinturas, papeles de copia sensibles a la presión y adhesivos; fluidos hidráulicos y lubricantes; fluidos para bombas y plaguicidas (36).

#### 4.1.3 Comunidad Económica Europea (CEE).

La Comunidad Económica Europea con fecha 27 de julio de 1976 incluye los bifenilos policlorados dentro del grupo de sustancias y preparados peligrosos sujetos a reglamentaciones especiales, limitando la utilización de estos productos a sistemas cerrados de fácil control, tal y como estableció la OCDE en 1973 (36).

#### Francia.

Con fecha 25 de julio de 1975, Francia publica en el "Journal Officiel de la Republique Francaise" las condiciones de empleo de bifenilos policlorados, siendo estas condiciones de empleo una ratificación de las adoptadas por la OCDE (36).

#### Suiza.

En Suiza los bifenilos policlorados están considerados como sustancias tóxicas incluidas en la lista clasificatoria editada por el Servicio Federal de la Higiene Pública con el número uno. En esta clasificación, la mayoría de los productos clorados ocupan los números cuatro o cinco, a excepción de los bifenilos policlorados por sus efectos cancerígenos o teratogénicos. En la actualidad en este país se siguen estrictamente las recomendaciones de la OCDE y la CEE (36).

#### Suecia.

En Suecia los bifenilos policlorados estaban siendo utilizados desde 1924, alcanzando las importaciones de estos productos en 1970 un monto de 500 toneladas, que posteriormente eran reexportadas hacia otros países en pequeños componentes electrónicos, tintas, etc. A partir de 1973, se limitó su utilización en sistemas cerrados y controlados, con posterioridad se restringieron por ley la importación y el empleo de estos productos (102).

#### España.

En España, se crea un grupo de trabajo que se reunió el 23 de

junio de 1980 con la finalidad de elaborar disposiciones sobre protección del medio ambiente mediante el control de los bifenilos policlorados. No se conocen los acuerdos a los que se llegaron, ni si han existido reuniones posteriores (12).

#### 4.1.4 Japón.

En este país altamente industrializado, el MITI (Ministry of National Trade and Industry), en una ley promulgada el 21 de marzo de 1972 introduce severas restricciones a los bifenilos policlorados, autorizándose el empleo de estos exclusivamente en algunas aplicaciones particulares. En la actualidad esta prohibida su fabricación y uso de estos productos (101).

#### 4.1.5 México.

Para resolver el problema que representan los bifenilos policlorados, catalogados como generadores de residuos tóxicos potencialmente peligrosos y los consecuentes problemas que ocasionan; con fecha 25 de noviembre de 1988, se expidió el Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente en materia de residuos peligrosos. Con la expedición de este reglamento, la Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología (SEDUE), (actualmente SEDESOL) cumple con las disposiciones contenidas en los artículos 4o.fracción I, 5o.fracciones V, VI y XIX, 8o. fracciones II, III, VII y XI, 15, 22, 36, 37, 134, 135 fracción III, 136, 139, 142, 150, 151, 152, 153, 171, 172, 173, 174 y 175 de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente.

El reglamento contiene cinco capítulos: Disposiciones Generales, Generación de Residuos Peligrosos, Manejo de Residuos Peligrosos

junio de 1980 con la finalidad de elaborar disposiciones sobre pro  
tección del medio ambiente mediante el control de los bifenilos po  
liclorados. No se conocen los acuerdos a los que se llegaron, ni  
si han existido reuniones posteriores (12).

#### 4.1.4 Japón.

En este país altamente industrializado, el MITI (Ministry of  
National Trade and Industry), en una ley promulgada el 21 de marzo  
de 1972 introduce severas restricciones a los bifenilos policlora-  
dos, autorizándose el empleo de estos exclusivamente en algunas  
aplicaciones particulares. En la actualidad esta prohibida su fa-  
bricación y uso de estos productos (101).

#### 4.1.5 México.

Para resolver el problema que representan los bifenilos poli-  
clorados, catalogados como generadores de residuos tóxicos poten-  
cialmente peligrosos y los consecuentes problemas que ocasionan;  
con fecha 25 de noviembre de 1988, se expidió el Reglamento de la  
Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente  
en materia de residuos peligrosos. Con la expedición de este re-  
glamento, la Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología (SEDUE),  
(actualmente SEDESOL) cumple con las disposiciones contenidas en  
los artículos 4o.fracción I, 5o.fracciones V, VI y XIX, 8o. frac-  
ciones II, III, VII y XI, 15, 22, 36, 37, 134, 135 fracción III,  
136, 139, 142, 150, 151, 152, 153, 171, 172, 173, 174 y 175 de la  
Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente.

El reglamento contiene cinco capítulos: Disposiciones Genera-  
les, Generación de Residuos Peligrosos, Manejo de Residuos Peligro

os, Importación y Exportación de Residuos Peligrosos y de las medidas de Control y de Seguridad y Sanciones.

El capítulo 1, de los artículos 1 al 6, menciona los alcances, definiciones y criterios para la aplicación del reglamento, así como la obligación de la SEDUE de vigilar su cumplimiento.

Las definiciones que contiene el reglamento son las siguientes:

**Almacenamiento:** Acción de retener temporalmente residuos en tanto se procesan para su aprovechamiento, se entregan al servicio de recolección, o se dispone de ellos.

**Confinamiento controlado:** Obra de ingeniería para la disposición final de residuos peligrosos, que garantice su aislamiento definitivo.

**Contenedor:** Caja o cilindro móvil, en el que se depositan para su transporte residuos peligrosos.

**Degradación:** Proceso de descomposición de la materia, por medios físicos, químicos o biológicos.

**Disposición final:** Acción de depositar permanentemente los residuos en sitios y condiciones adecuados para evitar daños al ambiente.

**Empresa de servicios de manejo:** Persona física o moral que preste servicios para realizar cualquiera de las operaciones comprendidas en el manejo de residuos peligrosos.

**Generador:** Persona física o moral que como resultado de sus actividades produzca residuos peligrosos.

**Incineración:** Método de tratamiento que consiste en la oxidación de los residuos, vía combustión controlada.

**Lixiviado:** Líquido proveniente de los residuos, el cual se forma por reacción, arrastre o percolación y que contiene, disueltos o en suspensión, componentes que se encuentran en los mismos residuos.

**Manifiesto:** Documento oficial, por el que el generador mantiene un estricto control sobre el transporte y destino de sus residuos peligrosos dentro del territorio nacional.



Otro artículo sumamente importante en este capítulo, es el 40. que establece que compete a la SEDUE autorizar la instalación y operación de sistemas para la recolección, almacenamiento, transporte, alojamiento, reuso, tratamiento, reciclaje, incineración y disposición final de los residuos peligrosos. También compete a la Secretaría evaluar el impacto ambiental de los proyectos sobre instalaciones de tratamientos, confinamiento o eliminación de residuos peligrosos y resolver sobre su autorización.

El capítulo II aborda la "Generación de Residuos Peligrosos" esta compuesto por 2 artículos, de los cuales destaca el siguiente contenido:

a). El generador de residuos peligrosos deberá: llevar una bitácora mensual sobre la generación de sus residuos peligrosos con las indicaciones previstas en este reglamento, deberá también transportarlos en los vehículos que determine la Secretaría de Comunicaciones y Transportes.

b). El generador será responsable de dar a sus residuos peligrosos el tratamiento y disposición final que corresponda de acuerdo con lo dispuesto o con los métodos previstos en el reglamento y las normas técnicas ecológicas respectivas.

El capítulo III referido al "Manejo de Residuos Peligrosos", incluye 34 artículos, de los cuales destaca el siguiente esquema sintetizado:

La parte de operaciones que incluyen el almacenamiento, recolección, transporte, alojamiento, reuso, tratamiento, reciclaje, incineración y disposición final de los residuos peligrosos, abarca de los artículos 30. al 37.

Dos artículos importantes de este capítulo son: el 38, que establece que "El manejo de los bifenilos policlorados deberá sujetarse a lo dispuesto en el reglamento y a las normas técnicas ecológicas que al efecto se expidan".

El artículo 39, señala que se prohíbe la disposición final de

bifenilos policlorados o de residuos que los contengan, en confinamientos controlados y en cualquier otro sitio.

Estos residuos sólo podrán destruirse de acuerdo con las normas técnicas ecológicas correspondientes, bajo cualquiera de los siguientes métodos:

I.- Químicos catalíticos, en el caso de residuos con bajas concentraciones; y

II.- Incineración, tratándose de residuos que contengan cualquier concentración.

El capítulo IV, de los artículos 43 al 57, trata lo relativo a la importación y exportación de residuos peligrosos que establece la intervención de la SEDUE para autorizar la importación o exportación de los mismos, así como la obligación para dictar y aplicar las medidas de seguridad que correspondan, tendientes a evitar la contaminación del ambiente y el deterioro de los ecosistemas.

El capítulo V, relativo a las medidas de control y de seguridad y sanciones, establece las infracciones de carácter administrativo a los preceptos de la Ley y del Reglamento que serán sancionadas por la Secretaría con multa, clausura temporal o definitiva, parcial o total y arresto administrativo. Señala además, que la Secretaría podrá realizar actos de inspección y vigilancia necesarios para verificar la debida observancia del reglamento (98,103).

#### 4.2 Eliminación.

Tanto en la utilización en sistemas cerrados controlables e incontrolables, como en sistemas dispersos, los bifenilos policlorados plantean graves problemas cuando dejan de ser útiles y se convierten en residuos que es necesario controlar. Ante esta circunstancia, después de consultas hechas a fabricantes y usuarios de bifenilos policlorados sobre cual podría ser el procedimiento final para la eliminación de estos residuos, se llegó a la conclusión de considerar las siguientes técnicas: incineración, entierro

sanitario, métodos químicos y biológicos, irradiación de electro--  
nes, métodos térmicos alternativos, arco de plasma y procesos de  
extracción con fluidos supercríticos(104,105,106,107,108,109).

Una guía adecuada para el control de los residuos de PCBs se  
recoge en una publicación de la Agencia de Protección del Medio Am  
biente de los EUA (EPA) con fecha 8 de julio de 1985, la cual ha  
puesto a disposición variados métodos aprobados para su elimina--  
ción empleando distintas técnicas, las cuales se citan en la tabla  
4.1(110).

#### 4.2.1 Incineración.

Por la gran estabilidad de los PCBs, las condiciones requeri--  
das que deben prevalecer en un incinerador de bifenilos policlora--  
dos (generalmente líquidos), serán de una temperatura mayor de  
1200°C, un tiempo de residencia mínimo de 2 segundos y una canti--  
dad en exceso de oxígeno de 3% mínimo, a fin de lograr la total  
descomposición de los bifenilos policlorados y evitar la formación  
de residuos incombustibles, los cuales liberan sustancias químicas  
irritantes y tóxicas, nocivas para la salud y el medio ambiente,  
entre las cuales se citan: ácido clorhídrico (HCl), cuaterfenilos  
policlorados (PCQs), dibenzofuranos policlorados (PCDFs) y más ra--  
ramente las dibenzodioxinas policloradas (PCDDs),(111,112,113).

Un procedimiento en la eliminación de PCBs se indica en el  
diagrama de la figura 4.1. El proceso de destrucción es como si--  
gue: La carga de bifenilos policlorados de desecho en fase líqui--  
da se atomiza por medio de vapor y luego se alimenta en la cámara  
de combustión, en la cual se lleva a cabo la reacción de descompo--  
sición térmica a una temperatura y tiempo de residencia de 1400°C  
y 2 segundos, respectivamente; los gases de combustión son rápida--  
mente conducidos a un equipo lavador de gases empleando un siste--  
ma auxiliar de agua, a fin de eliminar el ácido clorhídrico pro--

Tabla 4.1 Métodos de tratamiento y disposición de residuos de PCBs, aprobados por la Agencia Federal de Protección Ambiental de los E.U. (U.S.EPA),

Proceso / Compañía	Tipo de sistema
Incineración	
Aluminum Co. of America	Inyección líquida
Dow Chemical Co.	Inyección líquida
Energy Systems Co.	Horno rotatorio/Inyección líquida
EPA Office of Research and Development	Horno rotatorio/Inyección líquida
General Electric Co.	Inyección líquida
LaPorte Chemical Corp.	Inyección líquida
Los Alamos Scientific	Horno
Pyrotech Systems, Inc.	Horno
Rollins Environmental Services, Inc.	Horno rotatorio/Inyección líquida
SCA Chemical Services, Inc.	Horno rotatorio/Inyección líquida
Tennessee Eastman Co.	Inyección líquida
Métodos químicos	
Acurex Corp.	Deshalogenación
Environmental International, Inc.	"
Franklin Institute /	
Philadelphia Electric Co.	"
PCB Treatment Inc.	"
PPM, Inc.	"
Trinity Environmental	
Technologies, Inc.	"

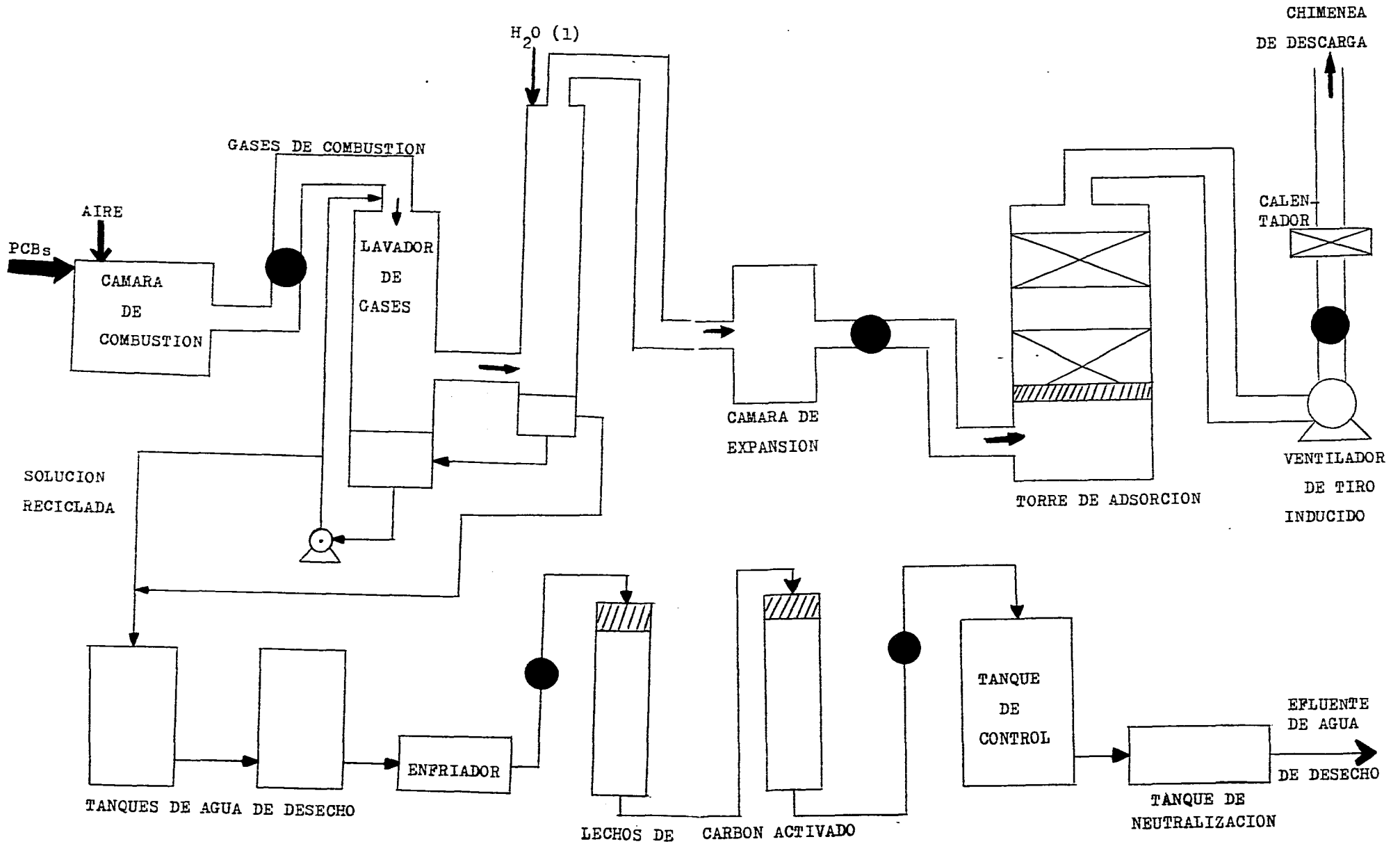


FIG. 4.1 DIAGRAMA DE FLUJO DE UN SISTEMA DE INCINERACION DE PCBs LIQUIDO DE DESECHO ( 116 ).

ducto que se produce en mayores cantidades. Los productos gaseosos desprendidos pasan por un sistema de aspiración para luego expandirse a través de lechos de carbón activado, donde se eliminan las trazas de compuestos orgánicos tóxicos disueltos, por adsorción. Posteriormente, mediante un ventilador de tiro inducido los vapores remanentes se hacen llegar a un calentador y finalmente a una chimenea en la cual se descargan los productos de combustión a la atmósfera. Estos productos no deben provocar contaminación en el aire, cuando la combustión es completa. Ante estas circunstancias se establece un monitoreo continuo durante el proceso de incineración, atendiendo los siguientes parámetros: temperatura, exceso de oxígeno ( $O_2$ ), dióxido y monóxido de carbono ( $CO_2$  y  $CO$ ), ácido clorhídrico ( $HCl$ ), bifenilos policlorados (PCBs) y otros compuestos orgánicos tóxicos.

El agua utilizada en el sistema de lavado se recircula para luego conducirse a lechos de carbón activado granular de una gran área superficial interna, resistente a la abrasión y reactivable, haciendo la adsorción práctica y económica para eliminar los PCBs disueltos en las aguas de desecho. El adsorbente agotado se reactiva oxidándolo en un horno rotatorio donde se calienta a una temperatura muy alta que elimina la humedad y destruye los PCBs disueltos. El horno debe contar con un equipo lavador de gases para evitar la posible fuga de PCBs a la atmósfera; regresándose el agua usada en el lavador a la planta de tratamiento.

Después de eliminar los compuestos tóxicos por adsorción el agua se almacena en un tanque de control donde se efectúan mediciones de bifenilos policlorados, PCDDs y PCDFs. Si los análisis de la muestra no resultan satisfactorios, la carga se hace regresar a los tanques de almacenamiento de agua de desecho y conducida nuevamente a los lechos de carbón activado. Una vez alcanzados los niveles requeridos el agua se neutraliza, para finalmente dar salida al efluente en lugares autorizados, según recomendaciones

de cada país ( 114 ).

#### 4.2.2 Entierro sanitario.

El entierro sanitario en sí es una técnica que no destruye los bifenilos policlorados de tipo sólido, solamente los captura y no permite su entrada al medio ambiente; siendo una técnica que solo necesita la ayuda de un bulldozer y de un traxcavo. Los desechos son esparcidos en capas delgadas y cada una es compactada por un bulldozer antes de la siguiente capa; cuando ya se han depositado 3 metros aproximadamente de desechos en esta forma, se cubren con una capa delgada de tierra limpia (aproximadamente 20 cm.) la cual también se compacta, se repite el relleno hasta que éste ha alcanzado la profundidad deseada. Terminado el relleno se sella con una capa de tierra compactada de 0.6 a 1 m. De esta forma no hay peligro de que se provoquen incendios que podrían contaminar el medio ambiente por una combustión inadecuada de los bifenilos policlorados. La contaminación del agua es minimizada ya que el agua de lluvia no llega a filtrarse a las capas de desperdicios por la compactación. Por lo general las áreas donde se ha hecho un buen entierro sanitario se pueden aprovechar y el oxígeno en el interior de los mismos, es utilizado rápidamente por los microorganismos aeróbicos a medida que se descompone la materia orgánica presente en el entierro; cuando el oxígeno es consumido, se inicia la descomposición por microorganismos anaeróbicos, los cuales realizan la degradación de la mayoría de la materia orgánica en el relleno.

El metano y el  $\text{CO}_2$  están entre los productos de la descomposición anaerobia. El metano tiende a escapar a la superficie del entierro, pero en cantidades que no son molestas ni peligrosas.

El  $\text{CO}_2$  producido dentro del relleno puede disolverse en aguas subterráneas, volviéndolas ligeramente ácidas.

Desgraciadamente los microorganismos aeróbicos y anaeróbicos

aparentemente no logran provocar ningún tipo de descomposición en los bifenilos policlorados, quedando éstos prácticamente intactos por mucho tiempo. En la actualidad no se ha hecho ningún estudio sobre la posible degradación de los bifenilos policlorados atrapados en entierros sanitarios. Otra forma de entierro sanitario para bifenilos policlorados de tipo líquido es la de depositarlos en cisternas de concreto armado que son impermeabilizadas previamente. Una vez depositados los PCBs las cisternas se sellan con otra loza de concreto armado. El espesor del concreto está en función del tamaño y la capacidad del depósito, las paredes y los pisos de estos depósitos se deben diseñar tomando en cuenta su esfuerzo cortante por flexión y sus tensiones en las uniones, al igual que su estabilidad para evitar que se sobregiren, se deslicen y no resistan la presión del suelo en su contra; también debe evitarse colocarlos en regiones donde exista la posibilidad de movimientos telúricos de gran intensidad. Las paredes de concreto deben de estar ancladas para reforzar a las estructuras adyacentes (,18,104 ).

Este tipo de depósitos deben ser construídos lejos de zonas de cultivos, pastizales y donde el nivel freático del agua se encuentre muy por debajo de los depósitos, con el fin de evitar que una fuga del depósito llegue a entrar al medio ambiente.

#### 4.2.3 Métodos químicos y biológicos.

Estos métodos se han utilizado desde 1982 en los países industrializados, por las ventajas que tienen sobre otros procedimientos de eliminación. El tratamiento químico para desclorar los bifenilos policlorados involucra tres sistemas reactivos:

Sodio, naftaleno y tetrahidrofurano (THF).

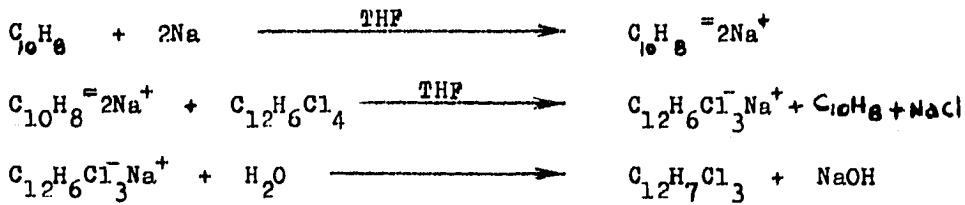
Sodio, polietilenglicol y  $O_2$  .

Sodio metálico.

El mecanismo básico para estos tres sistemas implica transferencia de electrones entre las mezclas de bifenilos policlorados y



los aniones generados durante la interacción del sodio metálico y el disolvente. Como la reacción es exotérmica, es preciso moderar su conducción, enfriando y/o agitando. Una vez llevada a cabo la reacción, el exceso de sodio metálico se elimina con agua:



El complejo naftalensódico continúa reaccionando en forma similar con los PCBs producidos conteniendo un átomo de cloro menos, hasta la eliminación total del cloro. Otro sistema de descloración de PCBs por método químico, consiste en lograr una repetida sustitución nucleofílica de átomos de cloro, por un radical  $\text{OH}^-$  o un anión tiolato, para producir polihidróxibifenilos (17,18,115).

Las técnicas biológicas usan cultivos de bacterias para degradar los PCBs y convertirlos en residuos no tóxicos.

El tratamiento biológico que está comenzando a salir de los laboratorios de investigación, promete mucho para remediar ciertos problemas con los residuos tóxicos. Los sistemas biológicos dependen del aislamiento de un microbio o bacteria tales como los que hay en las fosas sépticas para tratar las aguas negras y hacer que consuman o descompongan el material de residuos orgánicos. En el caso de la presencia de PCBs sumamente tóxicos en sedimentos de ríos y lagos fomenta la creación de bacterias que se alimentan de los residuos químicos y parcialmente limpian y descomponen los tóxicos. Dichas bacterias son anaeróbicas (que viven en un ambiente sin aire) y se descubrió su preferencia por las sustancias químicas más tóxicas y persistentes de las 100 incluidas en el grupo de PCB<sub>s</sub>. Este tratamiento es visto como significativo porque es la

primera vez que estas formas de PCBs han sido descompuestas por bacterias.

Por ejemplo, con cultivos de bacterias, Yagi y Sudo observaron que mono y diclorobifenilos (Aroclor 1221 y 1232) presentaron un período de semidesintegración en 8 días y un 90% de su destrucción se alcanza alrededor de 15 días. Con tri y tetraclorobifenilos (Aroclor 1242, 1248 y componentes de 1254) se reducen al 50% en poco menos 30 días y para un 90% de su destrucción se requiere algo más de 60 días. Para penta y superiores bifenilos sustituidos (Aroclor 1260 y componentes de 1254) causan reducciones de un 50% en un período de tiempo de algo más de un año (17,18).

#### 4.2.4 Radiación por microondas.

Recientemente las microondas se han empezado a usar con el objeto de destruir sustancias tóxicas como los bifenilos policlorados. Así la radiación por microondas ha tomado varias ventajas en su aplicación en procesos térmicos. Los materiales que absorben la energía electromagnética, pueden ser calentados uniformemente tanto en forma interior como exterior y no solamente en su superficie. El incremento de calor puede tener lugar en forma extremadamente rápida y es fácilmente controlado por la potencia aplicada; y puesto que la transferencia de energía ocurre por radiación más que por contacto de superficie a superficie, se puede lograr una amplia escala de temperaturas, hasta alcanzar la temperatura de descomposición térmica del material que se está procesando. Sin embargo, y a pesar de estas ventajas las microondas todavía deben de probar que pueden ser competitivamente económicas en sus diferentes aplicaciones.

La energía electromagnética radiante con longitudes de onda de 1 a 100 cm. cae en la región del espectro denominada de microondas. Estas ondas de alta frecuencia son absorbidas por una gran variedad de materiales, incluyendo muchos alimentos y sustancias or-

gánicas. Los metales reflejan las microondas, mientras que el papel, vidrio y un número de plásticos, transmiten las ondas sin interactuar con ellas.

La absorción de microondas produce calor debido al efecto de la energía electromagnética sobre las moléculas polarizadas del material o sobre sus iones o ambos.

Para moléculas polarizadas tales como el agua, un campo eléctrico oscilante de microondas (típicamente de 915 o 2450 MHz) provoca que los dipolos traten de girar en un esfuerzo para orientarse con el campo, sin embargo debido a la alta frecuencia de la onda, la molécula sólo puede vibrar en su lugar liberando calor. Los iones libres contribuyen al calentamiento en forma diferente; el campo eléctrico atrae a los iones favoreciendo su choque con las moléculas no ionizadas, produciéndose calor por estas colisiones.

La aplicación de las microondas a la prevención de la contaminación esta siendo examinada en la actualidad por la Lockheed Missiles and Space, Corp. conjuntamente con la Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos de América (EPA), que han desarrollado un sistema de destoxificación con microondas. La unidad de investigación original constaba de una pequeña cámara de plasma de aproximadamente  $10\text{ cm}^3$  que podía manejar una cantidad de materiales tóxicos del orden de 25 g/h, ésta se escaló gradualmente hasta llegar a una unidad comercial para procesar 50 kg/h de sustancias tóxicas.

El sistema transformará cualquier material orgánico en CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y otros elementos. Los materiales tóxicos se colocan en una cámara con vacío donde son destruidos por la energía de los electrones del plasma. Las microondas en lugar de actuar directamente, excitan los electrones del gas usado como vehículo (argón, neón u oxígeno. Se prefiere el O<sub>2</sub> por ser oxidante en sí mismo) los cuales chocan con los del material tóxico dentro de la cámara causando que la sustancia que se quiere destruir se ionize y jun-

to con el oxígeno excitado formen un plasma en el que se rompe la molécula en compuestos inofensivos. Este proceso no intenta competir en costo con procesos como la incineración o entierro sanitario; pero es de gran utilidad en la destrucción de compuestos tales como malatión, bifenilos policlorados y bromuro de metilo, que no pueden destruirse mediante esos procesos, a menos que se alcancen las condiciones extremas ya mencionadas (18,44).

#### 4.3 Detección de residuos de PCBs.

##### 4.3.1 En organismos acuáticos (10,116,117,118,119).

La contaminación de organismos acuáticos por residuos de bifenilos policlorados es consecuencia de escapes o descargas voluntarias o accidentales de desechos que van a parar a mares, lagos, ríos y alcantarillas. Otras fuentes localizadas de contaminación son los escapes o evacuación de desechos de los buques. La vía por precipitación atmosférica por su carácter difusivo es otra de las causas importantes cuyo efecto es la contaminación de cuerpos de agua. Numerosas investigaciones de países industrializados, tales como EUA, Japón, Inglaterra y Suecia, han aportado amplia información respecto a la acumulación de PCBs en sustratos biológicos. Jensen y col. confirmaron que los niveles de bifenilos policlorados en plancton recogido a lo largo del archipiélago sueco, a diferentes distancias de Estocolmo, declinaban en forma progresiva al alejarse de las zonas más contaminadas. Los estudios realizados en la Lamprea del estrecho de Noruega mostraron niveles de 50 ppm de bifenilos policlorados en el hígado y niveles más reducidos (hasta 0.2 ppm) en zonas no contaminadas. Los mejillones de zonas contaminadas contenían concentraciones de 0.017-1.70 ppm de PCBs, mientras que en zonas no contaminadas se advirtieron niveles de 0.01 a 0.67 ppm

En la grasa de animales marinos superiores (focas, ballenas

y tiburones) se han advertido niveles de bifenilos policlorados en una amplitud de 10 ppb a 100 ppm, observándose un promedio de 14.5 ppm en ciertas focas grises del golfo de St. Lawrence, Canadá. Otro estudio del mismo país, comunicó que en ballenas y delfines se detectaron concentraciones de bifenilos policlorados de 0.7 a 147 ppm; mientras que en especies similares de las Antillas Menores se observaron niveles de 2.7 a 5.0 ppm. En un estudio de Gaskin y col. se observaron niveles de 100 a 200 ppm de PCBs, en grasa de marsopas e hígado de tiburón blanco de la bahía de Fundy, Canadá. En ballenas de Suecia, Finlandia y Escocia se encontraron acumulaciones que variaban de 6.0 a 56.0 ppm. Koeman y col. comprobaron niveles de bifenilos policlorados de hasta 88 ppm en grasa de cetáceos odontocetos capturados en el Mar del Norte, si bien no se detectó su presencia en especies similares de Nueva Zelanda o Surinam. En grasa de focas de zonas litorales contaminadas de Inglaterra se encontraron hasta 212 ppm de PCBs acumulados y niveles mucho más reducidos en zonas no contaminadas (hasta 2 ppm). El caso más notable fue la detección de niveles de hasta 1800 ppm en ballenas grises del sudoeste de Inglaterra.

La presencia de residuos de bifenilos policlorados en peces de agua dulce y salada reviste gran importancia porque afecta el balance de los ecosistemas acuáticos y pueden conducir al aniquilamiento de ciertas especies. En general los peces de aguas dulces de regiones industrializadas, han mostrado altos niveles de PCBs residuales y niveles reducidos en áreas no industrializadas. En ríos del oeste de EUA la carne de los peces contenía niveles de hasta 140 ppm de bifenilos policlorados. En el Mar del Norte el contenido de PCBs en tejido muscular de peces indicó un promedio de 0.1 a 0.2 ppm y la platija contenía 0.1 ppm. Zitko notificó valores similares, en peces del Atlántico septentrional. Risebroug y de Lappe advirtieron un aumento de niveles a 3 ppm en peces de la ensenada de Nueva York y la bahía de Tokio, ambas zonas sumamen

te contaminadas. En peces de lagos y aguas interiores contaminados se han observado concentraciones incluso superiores. En peces del Lago Erie se detectaron niveles arriba de 4.4 ppm, en peces del Lago Ontario 5.15 ppm, Lago Michigan 2.7-15.0 ppm, Lago Superior 1 a 5 ppm y en el caso de la trucha del Lago Superior, se registraron niveles de 7 ppm.

En sardinas de la costa mediterránea de España se observaron valores de bifenilos policlorados de 0.68 a 4.72 ppm, en tanto que las sardinas de las costas del Atlántico mostraron niveles de 0.34 a 0.40 ppm. En especies similares del Mar Adriático se han comprobado valores relativamente elevados de 0.37 a 1.06 ppm, en tanto que las especies de la bahía de Marsella contenían de 0.7-5.1 ppm; los niveles más elevados de bifenilos policlorados se encontraron en las sardinas de la bahía de Tokio que contenían de 1.0 a 11.0 ppm.

De la amplia manifestación de detección de estos residuos tóxicos en el medio acuático, merece indicarse el estudio realizado con ostiones de las aguas costeras del Golfo de México que demostró que los PCBs estaban presentes en todas las muestras y que las concentraciones mayores se encontraban en las muestras procedentes de zonas afectadas por las actividades industriales.

#### 4.3.2 En aves (10,116,117,120).

Entre las aves se han detectado diversos efectos, comprobados por medio de investigaciones, que han inspirado grandes temores. Al igual que el DDT, los bifenilos policlorados son solubles y acumulables en los tejidos grasos, muy persistentes en la naturaleza y se les encuentra bien repartidos en toda la vida silvestre. Por otro lado, se sabe que promueven la disminución del potencial reproductivo, especialmente de las aves, al incapacitarlas para metabolizar el calcio, lo que trae como consecuencia cascarones sumamente frágiles; varios autores sospechan que el peligro más impor-

tante está en sus efectos a largo plazo. Caso especial en cuanto al efecto de la contaminación se advierte en el uso de alimentos a base de pescado en avicultura y piscicultura. Pichirallo informó un incidente de contaminación de alimento para aves con bifenilos policlorados; el producto fue tóxico para los pollos y era más difícil la eclosión de los huevos, que también contenían residuos de bifenilos policlorados. Kolbye demostró que la contaminación de alimento para aves con bifenilos policlorados, emanados de un intercambiador de calor, era la causa de la gran cantidad de huevos de gallina que no llegaban a la eclosión en numerosas granjas avícolas de EUA.

La asociación entre concentraciones elevadas de bifenilos policlorados y la contaminación ambiental puede verse perturbada por los hábitats migratorios de ciertas especies, sobre todo aves, que pueden haber estado expuestas a bifenilos policlorados en sus hábitats invernales o en las rutas de emigración. Risebrough y de Lampe estudiaron el contenido de PCBs en lípidos extraídos de huevos de pelícano americano, recogidos en áreas de América del Norte y del Sur y demostraron que el contenido variaba de 4 hasta 266 ppm en regiones muy industrializadas. En la grasa del petirrojo que entraba en Suecia se encontraron hasta 400 ppm, aunque el valor normal es de unos 16 ppm. Muchas aves migratorias comienzan a poner huevos al llegar a sus hábitats veraniegos; por esta razón, el contenido de bifenilos policlorados de los huevos puede reflejar la exposición previa del ave, más que la contaminación local.

En aves ictiófagas se han observado cantidades muy superiores de bifenilos policlorados; en la gaviota plateada y el cormorán se han comprobado, en forma respectiva, niveles de 18 ppm (650 ppm en grasa extraíble) y 17 ppm (420 ppm en grasa extraíble). En aves que se alimentan de invertebrados, como el pato marino se observaron 14 ppm en grasa; los invertebrados marinos contienen concentraciones de PCBs de alrededor 0.1-0.2 ppm. En el nivel trófico supe-

rior se han medido 96 ppm (9.7 g/kg en grasa extraíble) en el buharro; los valores que se han registrado en buharros encontrados muertos en el litoral sudoriental de Suecia son: 260 ppm en el encéfalo (3.4 g/kg en grasa extraíble) y 110 ppm en músculo (12 g/kg en grasa extraíble). Los niveles más altos se observaron en áreas contaminadas de la costa este y oeste de Inglaterra comprobándose niveles de bifenilos policlorados de 4720 a 9570 ppm en hígados de alcatraces.

La distribución tisular de los PCBs en aves silvestres de dieta mixta muestra valores variables y relativamente bajos, si bien los observados en aves rapaces son más elevados. Prestt y col. compararon la concentración de bifenilos policlorados en hígados de aves silvestres con su dieta y observaron menos de 1 ppm en aves insectívoras y más de 70 ppm en el gavilán. Otra implicación importante se observó en aves de EUA, para el águila marina se advirtieron concentraciones de PCBs de hasta 14000 ppm; halcones peregrinos 2000 ppm; garzas 900 ppm y en chachalacas se comprobaron niveles bajos de hasta 0.17 ppm.

Peakell y col. advirtieron un marcado aumento en los niveles tisulares de aves en estado de inanición, debido a la movilización de grasa. Es posible que las elevadas concentraciones de bifenilos policlorados en hígados de aves que perecieron durante el fenómeno de extinción colectiva de aves marinas en el mar de Irlanda fueran secundarias a la emanación.

#### 4.3.3 En animales terrestres (116,117,121).

La información relativa a ecosistemas terrestres es más limitada. Se han hallado concentraciones de bifenilos policlorados de alrededor de 0.01 ppm en tejido fresco en babosas, serpientes y hormigas, y concentraciones algo más altas en lombrices de tierra. Según Odsjö, para mamíferos herbívoros los niveles tisulares observados se encontraban en el límite de detección (0.01 ppm). Brugge-



mann y col. encontraron una concentración media de PCBs de 0.22 ppm en 20 de 72 mediciones en tejidos adiposos de liebre y un valor más elevado (2.5 ppm) en una de cinco pruebas en tejidos adiposos de zorro. El visón es otra especie que muestra elevada sensibilidad a los bifenilos policlorados. En el visón norteamericano llevado a Suecia se han comprobado valores elevados: 0.58 ppm en músculos (45 ppm en grasa), presumiblemente debido a una dieta de pescado. Friedman y col. han informado que los minks encontrados muertos en Nueva Inglaterra, EUA entre 1969 y 1970, contenían concentraciones 73 veces mayores que en minks sanos del año de 1974. Los autores sostuvieron que el alto nivel de bifenilos policlorados encontrados en los esqueletos fue probablemente la causa de su extinción. Asimismo, en otro estudio realizado con minks salvajes que viven en áreas cercanas al Lago Ontario se demostró que contenían niveles de PCBs tan o más altos que los niveles que causan problemas reproductivos en los estudios controlados que se han llevado a cabo en granjas de minks. Otro caso, debido a los contaminantes organoclorados detectados en las cadenas alimenticias marinas del Ártico se han reportado presencia de acumulación de PCBs en osos polares.

Como consecuencia de lo citado, puede decirse que, la peligrosidad de los bifenilos policlorados reside en su estabilidad y su liposolubilidad, por lo que tienden a bioacumularse y biomagnificarse a través de la cadena alimenticia en donde los animales terrestres son receptores.

#### 4.3.4 PCBs en el hombre (17,45,116,117,122,123).

Se conoce que los bifenilos policlorados han alcanzado el medio ambiente y alimentos destinados al consumo humano por una gran variedad de vías, sin que ninguna de éstas sea una fuente importante de contaminación ambiental; pero cada una de las cuales ha teni

do serias consecuencias en forma local, como el caso del aceite as karel usado en transformadores, el cual fue utilizado como vehículo para un herbicida y contaminó los pastizales en un área donde pastaban vacas lecheras, incorporando residuos de PCBs en la leche. También se encontró que la pintura a base de bifenilos policlorados de un silo que almacenaba alimento para ganado, produjo la migración de los mismos al alimento, provocando residuos de PCBs en la leche.

Una fuga en un intercambiador de calor usado en la pasteurización de pescado para alimentos de aves, provocó la contaminación del alimento, que a su vez redujo la capacidad de poner huevos en las gallinas y magnificó la presencia de bifenilos policlorados en los huevos y en la carne. Otros estudios refieren la detección de residuos de PCBs en tejidos adiposos, sangre y leche materna por ingestión de pescado u otro producto alimenticio. Conforme a esto, se encontró una correlación positiva de efectos adversos en niños recién nacidos. De igual manera, se han hecho investigaciones de casos de obreros que han manejado equipo eléctrico, materiales y recipientes que han contenido bifenilos policlorados o material contaminado con los mismos, los cuales han generado problemas de salud al entrar en contacto con ellos. En todos los casos el examen histológico reveló erupciones acneiformes, degeneración de los tejidos adiposos, cirrosis y necrosis hepáticas. A éste respecto se han manifestado estudios bien documentados de EUA desde 1936, de países industrializados de Europa, Japón, Taiwan, Brasil, México (caso de los niños Mallory 1970-1977) y otros.

Se citará, a título de ejemplo, el caso del incidente ocurrido en Japón en el año de 1968 que afectó a más de 1800 personas debido a la ingestión accidental de aceite de arroz contaminado con bifenilos policlorados.

En junio de 1968 en el oeste de Japón se presentaron varios pacientes que padecían de cloroacné en la clínica dermatológica del

Hospital de la Universidad de Kyushu, en Fukuoka. De la investigación se observó que la enfermedad se había originado en el consumo de una partida de aceite de salvado de arroz distribuida en febrero de 1968; la enfermedad se denominó "Yusho" (enfermedad del aceite del salvado de arroz). Se comprobó que la partida de aceite de salvado de arroz estaba contaminada con Kanechlor 400 (bifenilo policlorado al 48%) a una concentración de 2000 a 3000 ppm, mismo que había entrado en el aceite por un escape en un intercambiador de calor. Los aspectos clínicos de este incidente fueron acné, ceguera, síntomas sistemáticos gastrointestinales con ictericia, edema y dolor abdominal. El acné fue bastante persistente en algunos pacientes mostrando evidencia después de tres años. Con mucha frecuencia estas alteraciones cutáneas se observaban en el cuello y parte superior del tórax, pero en algunos casos graves se extendían a todo el cuerpo. Las muestras de biopsia cutánea mostraban hiperqueratosis, dilatación de folículos y acumulación de melamina en las células basales de la epidermis. Se comprobó que la mayoría de los pacientes tenían afecciones respiratorias y adolecían de una perturbación bronquitiiforme crónica que persistió por varios años.

En niños se observó un desarrollo disminuido, pero no en niñas que habían consumido el aceite. Los niños nacidos de madres afectadas por la enfermedad de Yusho fueron más pequeños que los normales. Los recién nacidos mostraron una pigmentación cutánea marrón oscura que desapareció al cabo de pocos meses.

La determinación de concentraciones de bifenilos policlorados en los tejidos de pacientes de Yusho se efectuó varios meses después de la ingestión del aceite, con un método de fluorescencia de rayos X para el cloro orgánico. La grasa abdominal contenía 13.1 ppm, la grasa subcutánea 75.5 ppm y las uñas 59 ppm. El tejido adiposo mesentérico en seis pacientes, analizados por cromatografía gas-líquido de 1 a 3 años después de la intoxicación, contenía niveles de PCBs de 2.5 ppm por término medio, o sea considerablemen-

te superiores al valor normal. La concentración media de PCBs en sangre de los pacientes era de 0.6 a 0.7  $\mu\text{g}/\text{ml}$  (0.3  $\mu\text{g}/100$  ml en la población general) cinco años después de la exposición. Se notó también una distribución característica de los picos en el cromatograma, que todavía se mantiene.

En la tabla 4.2 se resume la sintomatología peculiar de los pacientes de Yusho.

#### 4.4 Análisis

Los métodos utilizados para la determinación de compuestos organoclorados que incluyen bifenilos policlorados en muestras am--bientales plantean como dificultades principales: la de separarlos de los plaguicidas organoclorados interferentes y la de obtener una sola cifra cuantitativa de una mezcla variable de componentes.

La secuencia general de operaciones preparativas seguida por los analistas consiste en: 1 Efectuar el muestreo representativo, ya sea de muestras biológicas, sedimentos o sólidos, agua y aire; 2 Extracción de los bifenilos policlorados con diferentes disolventes; 3 Purificación de los extractos. Eliminando particularmente los lípidos y plaguicidas organoclorados que puedan interferir en la cuantificación de PCBs. Los métodos empleados en la purifica--ción se dividen en tres grupos: descomposición química o separa--ción física de lípidos, partición por disolvente y mediante cromatografía en columna o de capa fina; 4 Con la muestra purificada, se procede a detectar y cuantificar el contenido de bifenilos policlorados usualmente por cromatografía gas-líquido, para la cual se han sintetizado bifenilos policlorados individuales como muestras de referencia para identificación de picos en el cromatograma, particularmente en investigaciones toxicológicas y en el estudio del destino metabólico de esos cuerpos en organismos vivos, para cuyo fin también se les ha marcado con carbono 14.

TABLA 4.2 Síntomas subjetivos de los pacientes de Yusho (17).

Síntomas	Hombres %	Mujeres %
Pigmentación café obscura de las uñas	83.1	75.0
Distensión de los folículos pilosos	64.0	56.0
Incremento en el sudor de las palmas	50.6	55.0
Erupciones de acné en la piel	87.6	82.0
Placas rojas en extremidades	20.2	16.0
Comezón	42.7	52.0
Pigmentación de la piel	75.3	72.0
Inflamación de las extremidades	20.2	41.0
Endurecimiento de plantas y palmas	24.7	29.0
Pigmentación de la membrana mucosa	56.2	47.0
Lagrimeo	88.8	83.0
Hiperemia de las conjuntivas	70.8	71.0
Disturbios visuales	56.2	55.0
Ictericia	11.2	11.0
Inflamación de los párpados superiores	71.9	74.0
Sentimiento de debilidad	58.4	52.0
Adormecimiento de las extremidades	32.6	39.0
Fiebre	16.9	19.0
Dificultades auditivas	18.0	19.0
Espasmos en las extremidades	7.9	8.0
Dolor de cabeza	30.3	39.0
Vómitos	23.6	28.0
Diarrea	19.1	17.0

Así, la precipitación de partículas del aire se ha captado en red de nylon de 20  $\mu$ m revestida con aceite de silicón y los bifenilos policlorados se han extraído con hexano. En otros casos, se han efectuado determinaciones separadas de PCBs como partículas y en fase vapor mediante el paso de un gran volumen de aire a través de un filtro seguido por un colector con hexano o un tapón poroso de poliuretano o monturas cerámicas recubiertas con silicón OV 17 para absorber el vapor.

Los bifenilos policlorados se han extraído del agua ya sea mediante el paso de la muestra por un filtro de n-undecano y monoestearato de carbowax 4000 en chromosorb W, o un tapón poroso de poliuretano recubierto con una fase estacionaria apropiada para cromatografía de gas-líquido o resina Amberlite XAD-2, seguido por elución de los bifenilos policlorados con un disolvente. También, se ha descrito una extracción líquido-líquido con ciclohexano.

En muestras biológicas, la mayor parte de los analistas utiliza los métodos normalizados para plaguicidas organoclorados, en los cuales los PCBs se extraen junto con la grasa; la muestra se tritura con sulfato de sodio anhidro y se extrae con éter de petróleo o hexano. Puede incluirse un disolvente deshidratante (etanol o acetona) para facilitar la descomposición de las estructuras celulares. Asimismo, se ha descrito la digestión de la muestra con una mezcla de ácidos acético y perclórico antes de extracción con hexano (116).

En sedimentos y otros sólidos se emplea usualmente una combinación de disolventes muy polares para extraer los bifenilos policlorados de este tipo de materiales, posteriormente se lleva a cabo una partición con un disolvente y finalmente los extractos purificados se analizan por cromatografía gas-líquido. Se conocen estudios sobre PCBs en muestras de varias marcas de papel copia sin carbón por extracción con acetona en aparato Soxhlet. Los extractos purificados se analizan por cromatografía capilar gas-líquido

con detector de captura de electrones de níquel 63, empleándose varias fases estacionarias.

Dentro de la exposición de los métodos por extracción es posible reconocer que no es exhaustiva, pero engloba las principales aplicaciones.

Entre los métodos para eliminar grasa de extractos de muestras biológicas se cuentan la partición por disolvente entre hexano y acetonitrilo o dimetilformamida, o el tratamiento con ácido sulfúrico concentrado o hidróxido de potasio etanólico. También se utiliza la impregnación en gelatina para luego eliminar la grasa en columnas de alúmina seca o parcialmente inactivada. Algunos plaguicidas, como el dieldrin, son destruidos durante el tratamiento con ácido sulfúrico; por esta razón no se puede utilizar cuando se deben determinar tales plaguicidas junto con los bifenilos policlorados. Estos se pueden separar mediante cromatografía en columna con soporte de florisil, gel de sílice o carbón. Varios laboratorios han informado dificultades para repetir los resultados obtenidos por otros investigadores. Según se estima, la dificultad podría depender de las características del adsorbente, del eluyente y del extracto de la muestra, aunque no parece haber dificultad en separar todas las sustancias interferentes, salvo el DDE, un metabolito del DDT. En diversos estudios se ha usado cromatografía de capa fina para la separación (124,125).

#### 4.4.1 Cromatografía gas-líquido (GLC)

La técnica habitual para separar los bifenilos policlorados es mediante cromatografía gas-líquido, la cual separa la mezcla de la muestra en componentes individuales. En cromatografía gas-líquido los componentes a separarse son llevados a través de la columna por un gas inerte (gas portador). La muestra se reparte entre el gas portador y un líquido no-volátil (fase estacionaria), adsorbi-

do en un sólido inerte de tamaño controlado (soporte). La fase estacionaria disuelve y retarda selectivamente los componentes de la muestra de acuerdo a su coeficiente de distribución, hasta que estos forman bandas separadas en el gas portador. Estas bandas componentes salen de la columna en la corriente de gas y son registradas como una función de tiempo por un detector. Esta técnica permite la identificación de los compuestos (análisis cualitativo) y la determinación de la cantidad de cada componente (análisis cuantitativo).

Para separar los bifenilos policlorados del extracto después de la purificación generalmente en la GLC se utiliza el detector de captura de electrones (DCE) con fuente radiactiva de tritio ( $H^3$ ) o  $Ni^{63}$ . Este detector muestra una gran sensibilidad selectiva hacia los compuestos halogenados lo cual lo hace especialmente valioso para el análisis de PCBs, sin embargo debe reconocerse que el DCE no es un detector específico de elementos ya que también responde a varios otros compuestos como azufre, carbonilos conjugados, nitrilos, nitratos y organometales. Los estudios realizados indican que los bifenilos policlorados pueden detectarse en cantidades de nanogramos o menos (126).

La selección del líquido de partición que va a actuar como fase estacionaria durante la separación cromatográfica, es el parámetro más importante. Para la separación o el análisis de bifenilos policlorados, las fases estacionarias comúnmente usadas son silicones o sus derivados, por ejemplo: DC-200, SF-96, OV-101, OV-210, QF-1 y XE-60 o Apiezon L. Jense y Sudström afirman que con una mezcla de SF-96 y QF-1 se pueden obtener 14 picos de Clophen A50 (mezcla de PCBs que contiene 50% de cloro), pero que el Apiezon L produce una resolución más perfecta. Estos investigadores obtuvieron una mejor separación mediante fraccionamiento preliminar en columna de carbón, que separó los bifenilos policlorados constitutivos de acuerdo con el número de átomos de cloro en las posiciones 2,2';



6 o 6' en la molécula (ortocloros). Estos mismos autores verificaron la resolución de la cromatografía gas-líquido, con 90 bifenilos policlorados de síntesis y pudieron caracterizar y cuantificar 60 componentes de Clophen A50 y A60. Las temperaturas de las columnas utilizadas variaron de 170 a 230°C (116).

Mediante cromatografía en columna y gas-líquido, Sissons y Welti separaron los componentes de los productos Aroclor y caracterizaron sus señales mediante espectrometría de masas de alta resolución y resonancia magnética nuclear, mediante comparación con 40 bifenilos policlorados de síntesis. Webb y McCall identificaron los picos de la GLC con los de compuestos sintetizados, mediante los tiempos de retención y también por espectroscopía en el infrarrojo. Empleando la cromatografía gas-líquido con detector de ionización de flama de hidrógeno, Albro y Fishbein realizaron un análisis cualitativo y cuantitativo de mono, di y triclorobifenilos. La identidad de los picos se confirmó mediante los índices de retención, usando seis fases estacionarias (127,128,129).

En ensayos realizados con papel copia sin carbón se puso de manifiesto una gran variación en el contenido de bifenilos policlorados. Masuda y Kagawa, observaron muestras que contenían cantidades de PCBs de 0.20 a 64.7 mg/g de papel; De Voogt y col. informaron que cinco marcas de papel copia sin carbón exhibieron concentraciones de PCBs de 1-22 ppm. Armour y Burke, desarrollaron un método de separación de los bifenilos policlorados del DDT y compuestos similares, el cual implica su identificación por medio de una combinación de cromatografía de gases de alta resolución y espectrometría de masas. Debido a la necesidad de medir los PCBs en niveles extremadamente bajos del orden de 1 ppm o menos, esta técnica involucra los pasos: a Preparación de la muestra, b Extracción de los bifenilos policlorados, c Eliminación de interferencias, d Concentración y e Cromatografía gas-líquido final y medición (124,130,131).

Los análisis en muestras de tejidos de animales y humanos requieren un tratamiento más extenso que para el caso de aguas o efluentes de plantas industriales. Las primeras detecciones de residuos de PCBs se observaron durante la separación cromatográfica de plaguicidas organoclorados en un extracto purificado de un águila marina encontrada muerta en el archipiélago de Estocolmo y en los análisis de personas intoxicadas a causa de la ingestión de aceite de salvado de arroz contaminado con bifenilos policlorados (pacientes de Yusho y Yu-Cheng). Las concentraciones promedio de PCBs en tejido adiposo, hígado y sangre de pacientes de Yusho y muestras de sangre de pacientes de Yu-Cheng acusaban: 1.9 ppm, 0.08 ppm, 6.7 ppb y 99 ppb, respectivamente. Los estudios en organismos marinos indican claramente que los bifenilos policlorados tienden a acumularse y biomagnificarse a través de la cadena alimenticia en donde el hombre es el principal receptor; para otros casos, se han realizado estudios de valores en grasa corporal, sangre y leche humana de personas expuestas o no profesionalmente a estos compuestos. En lo que a la leche humana se refiere, se han detectado concentraciones de alrededor de 0.01 ppm, aunque se han reportado concentraciones de hasta 0.25 ppm. Respecto al análisis de residuos de PCBs en efluentes, éste es un procedimiento relativamente simple que implica cromatografía de la muestra y su comparación con cromatogramas de muestras estándar desarrollados a partir de bifenilos policlorados conocidos (132,133,134,135).

Esta técnica ha desempeñado papel muy importante en la detección de altos niveles de PCBs presentes en equipo eléctrico donde se usan como fluidos dieléctricos. La identidad de picos observados en los cromatogramas de las muestras se asigna por comparación de sus tiempos de retención con los correspondientes a bifenilos policlorados estándares en cromatogramas obtenidos sucesivamente, la cuantificación se ha efectuado por medición de alturas de los picos (136).

Los estudios sobre el contenido de PCBs incorporados a suelos y sedimentos de varios puntos de ríos, lagos y estuarios han revelado la distribución generalizada de estos compuestos. El procedimiento estandarizado en su identificación y cuantificación se formula mediante la extracción de la muestra, preparación del extracto y finalmente análisis por cromatografía gas-líquido (137).

Albert y cols. realizaron la detección de residuos de bifenilos policlorados en cereales industrializados mexicanos (138). En este estudio se informó que: a) La incidencia de PCBs fue de 100%, b) Se detectaron las mezclas comerciales Aroclor 1242 y/o Aroclor 1248, c) Los niveles de contaminación variaron desde 0.01 hasta 12 ppm y d) Estos niveles son superiores a los descritos en la literatura para estudios similares. Los alimentos analizados (10 determinaciones para c/u) fueron: cereal para bebé, harina de arroz y sopa de pasta. Para este fin las muestras se purificaron pesando 50 g de la misma en un extractor de 250 ml de capacidad y se extrajeron 3 veces con 50 ml de acetona por 5 minutos a la máxima velocidad c/u. El extracto cetónico se separó por filtración al vacío, se reunieron los extractos y se evaporaron en rotavapor a un volumen aproximado de 5 ml. Al concentrado se le agregaron 5 ml de agua, 60 ml de éter de petróleo y se efectuó una partición para separar la materia soluble en agua, la cual se desechó.

En una columna cromatográfica de vidrio de 400 mm de largo y 10 mm de diámetro interno, se colocaron 12 g de florisil activado y se lavó el contenido de la columna con 20 ml de hexano. El extracto orgánico obtenido se transfirió cuantitativamente a la columna y se eluyó con 50 ml de hexano. Durante este proceso se extrajeron los plaguicidas organoclorados y los bifenilos policlorados, los lípidos se retuvieron en la columna.

La mezcla de PCBs y plaguicidas organoclorados así obtenida se separó usando el método de Armour y Burke. Este método consiste en pasar la mezcla a través de gel de sílice activada y eluir con

éster de petróleo. En esta fracción se eluyen los bifenilos policlorados y en la columna se retienen los plaguicidas organoclorados. Posteriormente los extractos se analizaron por cromatografía gas-líquido. Para esto se usó un cromatógrafo Varian Aerograph, modelo 1400, equipado con detector de captura de electrones con fuente radiactiva de tritio ( $H^3$ ). Como gas acarreador se usó nitrógeno de alta pureza. Entre el cilindro de gas y el cromatógrafo se colocó un filtro de tamiz molecular 4 A<sup>0</sup>, malla 30/60. Se usaron columnas de vidrio de 1.84 m de largo y 2 mm de diámetro interno que se ajustaron con férulas de teflón. Las fases estacionarias fueron: OV-101 (metil-silicón), OV-210 (50% de trifluoropropil-metil-silicón) y XE-60 (25% de cianoetil-metilsilicón). Como soporte para todas las fases utilizadas se empleó Gas Chrom Q, malla 100/120.

El porcentaje de fase estacionaria en cada empaque y las condiciones de operación para cada una de ellas son:

Fase	%	Tc	Ti	Td	$F_{N_2}$	Vgr.
OV-101	3	175	200	205	35	5
OV-210	3	170	200	220	30	10
OV-60	3	170	200	210	30	10

Tc = Temperatura de la columna ( $^{\circ}C$ ).

$F_{N_2}$  = Flujo de la fase móvil (ml/min)

Ti = Temperatura del inyector ( $^{\circ}C$ ).

Vgr. = Velocidad de la carta del graficador (pulg/h).

Td = Temperatura del detector ( $^{\circ}C$ ).

En las tablas 4.3 a 4.5 se muestran los resultados obtenidos en las muestras de harina de arroz, sopa de pasta y cereal para bebé, respectivamente. En cada cuadro se presenta el promedio y el intervalo de concentración de los PCBs encontrados.

TABLA 4.3 RESIDUOS DE PCBs EN HARINA DE ARROZ (México).

Muestra	PCB presente	Conc. de PCB (ppm).
1	1242	1.93
2	1242	1.33
3	1242	1.82
4	1242	1.53
5	1242	0.08
6	1242	0.04
7	1242	12.91
8	1242	12.36
9	1242	0.36
10	1242	0.87
$\bar{X} = 3.37$	Intervalo 0.04-12.91	

TABLA 4.4 RESIDUOS DE PCBs EN SOPA DE PASTA (México).

Muestra	PCB presente	Conc. de PCB (ppm).
1	1242	0.46
2	1242	0.69
3	1242	0.59
4	1248	0.91
5	1248	0.64
6	1248	0.32
7	1248	0.94
8	1248	0.62
9	1248	0.57
10	1248	0.35
$\bar{X} = 0.61$	Intervalo 0.32-0.94	

TABLA 4.5 RESIDUOS DE PCBs EN CEREAL PARA BEBE (México).

Muestra	PCB presente	Conc. de PCB (ppm).
1	1242	0.40
2	1242 y 1248	2.94
3	1242 y 1248	1.08
4	1242 y 1248	0.84
5	1242 y 1248	1.98
6	1248	1.89
7	1248	1.96
8	1248	3.53
9	1248	0.92
10	1248	1.24
$\bar{X} = 1.68$	Intervalo 0.40-2.94	

Como se puede observar, del total de las muestras el 46.7 % (14 muestras) estaba contaminado con bifenilo policlorado de 42 % de cloro, 40 % (12 muestras) lo estaba con PCB de 48 % de cloro y 13.3 % (4 muestras) con ambos tipos de PCB. Al comparar estadísticamente los resultados de este estudio con los obtenidos en una investigación realizada por Villeneuve y col. se observaron diferencias significativas. Por ejemplo, en casi el 50 % de las muestras de México se encontraron concentraciones superiores a 1.0 ppm, mientras que sólo el 2.6 % de las muestras estudiadas en Canadá tenían esos niveles ( tabla 4.6 ).

También se hace notar que es muy posible, que el tipo de empaque que está relacionado con los altos niveles de bifenilos policlorados encontrados en los cereales, ya que las muestras con más alto contenido de PCBs se adquirieron en empaque de cartón (tabla 4.7).

Finalmente los autores de esta investigación afirman: a) que en algunos alimentos mexicanos procesados existe una alta incidencia de residuos de PCBs, b) que en dichos alimentos los niveles de concentración de estos residuos son muy superiores a los encontrados en aquel país y c) que más del 90 % de los alimentos mexicanos hubiera sido rechazado para consumo humano en los EUA

De igual manera, al realizar otro estudio se determinó el contenido de bifenilos policlorados en avenas procesadas mexicanas y en sus empaques. Se encontró una correlación positiva entre las concentraciones de PCBs en las avenas y en el cartón reciclado de los empaques. Los resultados fueron: 1) el 100 % de las muestras analizadas contuvieron residuos de PCB, 2) todos los empaques analizados tuvieron residuos elevados de bifenilos policlorados y, al igual que en los cereales se identificó que el más común fue el Aroclor 1242; 3) la concentración promedio de PCB en las avenas fue de 2.12 ppm con un intervalo de 0.23 a 7.35 ppm, 4) al comparar los resultados de este estudio con los de uno similar efectuado en Canadá se observa que las concentraciones de PCB en los productos

TABLA 4.6 RESIDUOS DE PCB<sub>s</sub> EN 3 ALIMENTOS MEXICANOS Y CANADIENSES.

Intervalo Concentración de bifenilos policlorados ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	Canadá (N=77)	México (N=30)
menor de 0.01	66.7 %	0.0 %
0.01—0.05	6.7 %	3.33 %
0.06—0.10	12.0 %	3.33 %
0.11—0.50	10.7 %	13.33 %
0.51—0.99	1.3 %	36.66 %
1.0—5.0	2.6 %	36.66 %
mayor de 5.0	0.0 %	6.66 %

TABLA 4.7 MUESTRAS CON CONCENTRACIONES SUPERIORES A 1.0  $\mu\text{g}/\text{g}$ .

Muestra	Concentración de PCB ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	Tipo de empaque
Harina de arroz—7	12.91	Cartón
Harina de arroz—8	12.36	Cartón
Cereal—8	3.53	Cartón
Cereal—2	2.94	Cartón
Cereal—5	1.98	Cartón
Cereal—7	1.96	Cartón
Harina de arroz—1	1.93	Cartón
Cereal—6	1.89	Cartón
Harina de arroz—3	1.82	Cartón
Harina de arroz—4	1.53	Cartón
Harina de arroz—2	1.33	Cartón
Cereal—10	1.24	Cartón

mexicanos fueron 100 veces más elevadas que en los productos canadienses, 5) el 100 % de las muestras de México sobrepasaron el límite permitido en Estados Unidos (139).

Derivado de lo anterior se puede inferir que la fuente principal de la contaminación por PCBs en los cereales mexicanos analizados en este estudio y en el anterior fue el cartón reciclado que se usa para los empaques, asimismo, la correlación de esta inferencia al total de alimentos procesados y envasados en nuestro país, es obvia e indiscutible.

Los PCBs también son factibles de separar por cromatografía en capa fina. Este método se usa en la etapa de purificación, pero también puede proporcionar resultados semicuantitativos, mediante comparación con manchas producidas por cantidades conocidas de bifenilos policlorados. Mulher y col. separaron bifenilos policlorados en una placa recubierta de alúmina que contenía nitrato de plata, revelando las manchas mediante exposición a la luz ultravioleta; el límite de detección fue de alrededor de 1  $\mu$ g. Collins y col. formularon un método similar, con el cual los PCBs permanecían juntos en una sola mancha y afirman haber obtenido un límite de detección de cerca de 50 ng. Para separar el Phenechlor DP6 en varias manchas con un límite de detección de microgramos, se ha utilizado cromatografía en fase inversa en placas recubiertas con kieselguhr tratado con parafina líquida. Asimismo, se ha descrito una técnica de cromatografía de intercambio iónico para detectar trazas de bifenilos policlorados en agua contaminada (116).

#### 4.4.2 Espectrometría de masas ( MS ).

El espectrómetro de masas produce iones cargados que consisten en el ión progenitor y fragmentos iónicos de la molécula original, la MS separa estos iones de acuerdo con su proporción de masa/carga. El espectro de masas es un registro numérico de las dife-



rentes clases de iones. Para poder detectar en la muestra la presencia de bifenilos policlorados sólo se requieren cantidades de la misma del orden de 0.1 mg, siempre y cuando estos puedan existir en estado gaseoso a la temperatura y presión operativas en la fuente de iones.

El arreglo de los átomos en las estructuras moleculares y la fuerza de las ligaduras entre estos átomos dirigen la forma en la cual se forman los fragmentos cuando las moléculas son bombardeadas por electrones de alta velocidad. Una molécula puede simplemente perder un electrón o fragmentarse en iones. Los fragmentos iónicos pueden a su vez, romperse todavía más. Un ión molecular o ión progenitor generalmente se observa en una tensión considerable, cuando las moléculas gaseosas son bombardeadas con electrones de una energía lo suficiente alta para causar ionización (alrededor de 8—14 eV para la mayoría de las moléculas orgánicas). Conforme se aumenta la energía electrónica, la probabilidad de la ionización crece y se puede formar el ión progenitor con un exceso de energía en sus vibraciones electrónicos y grados de libertad. Debido a la redistribución de la energía entre las ligaduras, éstas se debilitan simultáneamente. Tan pronto como el exceso de energía adquirido por el ión progenitor sobre su estado normal de energía se vuelve igual a la energía de disociación de alguna ligadura, puede formarse el fragmento de ión adecuado. A energías del orden de 50—70 eV, el electrón de bombardeo puede eliminar varios electrones de una molécula y aparecen en abundancia fragmentos de iones, tanto cargados como sin carga.

Así el espectro de masas de un compuesto consiste en el registro de las masas de los fragmentos de iones y la relativa abundancia de estos iones más el ión progenitor. La singularidad de la fragmentación molecular ayuda a la identificación. Como se encuentran presentes suficientes moléculas y son disociadas para que se mantenga la ley de probabilidades, los fragmentos de disociación

siempre ocurrirán en la misma abundancia relativa para un compuesto en particular

El uso de la espectrometría de masas en el análisis de los bifenilos policlorados es una técnica usada junto con la cromatografía gas-líquido. Fue así como Jensen estableció la composición de ciertos compuestos químicos que causaban la aparición de falsos picos de DDT, este investigador separó uno de los compuestos por medio de GLC, sometiéndolo posteriormente a una MS. Los datos obtenidos en la espectrometría de masas mostraron varios compuestos con pesos moleculares de 324, 358, 392 y 426. La diferencia de 34 unidades de masa sugirió un átomo de cloro menos por posición, en los átomos de carbono. Se dedujo que esos compuestos desconocidos sólo podrían ser hidrocarburos policlorados, en este caso teniendo 5, 6, 7 y 8 átomos de cloro en la molécula. Esta suposición se verificó al introducir un bifenilo policlorado conocido en el espectrómetro de masa comprobando su identidad (140).

#### 4.4.3 Análisis en el infrarrojo (IR).

Otro de los métodos para la determinación de los bifenilos policlorados consiste, en el uso de la espectrometría infrarroja.

Dentro del espectro electromagnético se considera como la región infrarroja la comprendida entre las longitudes de onda de 0.8 a 200  $\mu$ . Sin embargo, para fines de análisis por IR solamente se usa la región comprendida entre las longitudes de onda de 0.8 a 50  $\mu$ . que es la región que puede ser analizada por los espectrofotómetros infrarrojos de tipo comercial y en donde el espectro se origina principalmente por el alargamiento vibracional y la forma de flexión dentro de las moléculas. La mayoría de los materiales orgánicos e inorgánicos muestran absorción y esta absorción incluye varias longitudes de onda características. Una forma de vibración natural, dentro de una molécula, absorberá energía provenien-

te de la radiación infrarroja, siempre y cuando se lleven los siguientes dos requisitos: (I) si la frecuencia natural de vibración de una molécula es la misma que la frecuencia de radiación y (II) si la vibración que va a estimularse produce un cambio en el momento dipolar de la molécula. Las posiciones de los centros de gravedad de las cargas eléctricas positivas y negativas en una forma de vibración, determinan el momento dipolar. Conforme los átomos llevan a cabo sus vibraciones características, las posiciones de sus cargas varían y también puede variar el momento dipolar. Cuando los valores del momento dipolar en las posiciones extremas difieren, se producirá un campo eléctrico periódicamente cambiante alrededor de la molécula. Como resultado, ocurrirá la absorción de la energía radiante en las frecuencias de vibración prevaleciendo una condición de resonancia.

De esta manera el espectro en el infrarrojo de un compuesto es, esencialmente la superposición de bandas de absorción de grupos funcionales específicos, hasta las interacciones sutiles con los átomos que rodean a la molécula, imponen una estampa de individualidad en el espectro de cada compuesto. Una de las mejores características de un espectro infrarrojo es que la absorción o falta de absorción en regiones de frecuencia específica, pueden correlacionarse con el grupo vibracional específico y los movimientos de flexión y en algunos casos, con la relación de estos grupos con el remanente de la molécula. Así por interpretación del espectro, es posible que ciertos grupos funcionales estén presentes en el material y que otros se encuentren ausentes. Con este sólo dato, las posibilidades de identificar un compuesto desconocido pueden, algunas veces reducirse de forma que si se compara con una serie de espectros conocidos, permite su identificación

El método de análisis en el infrarrojo es usado tanto con fines de identificación de un bifenilo policlorado desconocido, como para el control de calidad de mezclas específicas de bifenilos po-

liclorados. Su uso es complementario con otras técnicas espectroscópicas para fines de elucidación estructural y normalmente forma parte relevante en todos los estudios de investigación( 141 ).

## CONCLUSIONES

Los PCBs presentan excelentes propiedades físicas, químicas y eléctricas para ser utilizados en diversos campos de aplicación produciendo un avance tecnológico por las investigaciones involucradas en sus numerosos usos y obtención.

Sus reacciones químicas requieren condiciones energéticas muy extremas, por lo que pueden considerarse no reactivos.

En la actualidad, su empleo está prohibido o restringido como consecuencia del impacto ecológico manifestado en el ambiente. Se han establecido medidas preventivas y/o correctivas, publicadas y normalizadas dentro de un marco legal que controlan el manejo de los PCBs desde su generación hasta la disposición final de los mismos.

Gran parte de la contaminación por estos residuos persistentes en el ambiente se debe a la falta de estudios químicos y toxicológicos previos a su comercialización. El mal uso y disposición inadecuados son la causa principal de la misma.

La persistencia de los PCBs y sus efectos a largo plazo tanto en los organismos como en el ambiente los hacen prácticamente indestructibles y sumamente peligrosos.

La cromatografía gas-líquido es el método analítico instrumental más versátil, confiable y preciso para la detección cuantitativa de PCBs incluso en cantidades traza.

## B I B L I O G R A F I A

- 1) Chem. Ber. 9, 1491 (1876).
- 2) Ann. Chem. 207, 311 (1881).
- 3) BRIT. PAT: 358,703 (1929). C.A. 26, 4825 (1932).
- 4) Ind. Eng. Chem. 22 (1), 31 (1930).
- 5) Ind. Eng. Chem. 22 (11), 1180 (1930).
- 6) U.S. PAT: 1,836,180 (1931). C.A. 26, 1114 (1932).
- 7) Kirk O.F & Othmer F.O.- "Encyclopedia of Chemical Technology.  
3rd Ed. Vol.5. J. Wiley & Sons. Inc. N.Y. 1979-
- 8) Gerhartz W. (Ed.).- "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry". Vol. A6, 5th Ed. VCH. Germany, 1986.
- 9) Hutzinger O. et al.- "The Chemistry of PCBs". CRC Press, Cleveland, Ohio, 1974.
- 10) Environ. Res. 5 (3), 249 (1972).
- 11) Environ. Sci. Technol. 4 (10), 814 (1970).
- 12) ASINEL.- "Bifenilos Policlorados (Askareles)". Asociación de Investigación Industrial Eléctrica. España, 1983.
- 13) Clark F.M.- "Insulating Materials for Design and Engineering Practice". J. Wiley & Sons. Inc. N.Y. 1962.
- 14) Fink G.D. (Ed.).- "Manual Práctico de Electricidad para Ingenieros". Vol. I, Ed. Reverté S.A. Madrid, 1981.
- 15) J. Chem. Soc. (C) Pte. II, 1913 (1971).
- 16) IEE Trans. Power Apparatus & Syst. 102 (12), 3928 (1983).
- 17) Environ. Health Perspect. 59, 171 (1985).
- 18) Water, Air & Soil Pollution. 25 (1), 41 (1985).
- 19) J. Am. Chem. Soc. 65 (7), 2086 (1943).

- 20) CZECH. PAT: 117,301 (1966). C.A. 65, 16895 (1966).
- 21) U.S. PAT: 3,480,673 (1969). C.A. 72, 31426 (1970).
- 22) BELG. PAT: 613,066 (1962). C.A. 57, 16492 (1962).
- 23) Chemosphere. 8 (3), 157 (1979).
- 24) Environ. Health Perspect. 60, 3 (1985).
- 25) Environ. Sci. Technol. 23 (4), 462 (1989).
- 26) J. Org. Chem. 26 (3), 730 (1961).
- 27) Chemosphere. 16 (8-9), 1881 (1987).
- 28) Sax N.I.- "Dangerous Proprieties of Industrial Materials".  
6th Ed. Van Nostrand-Reinhold Co. Inc. N.Y. 1984.
- 29) Rakoff H. y Norman C.R.- "Química Orgánica". Trad. Española  
Ed. Limusa, México, 1977.
- 30) Streitwieser A. y Heathcok C.H.- "Química Orgánica". Trad. Es-  
pañola Ed. Interamericana S.A. de C.V. México, 1985.
- 31) Morrison R.T. & Boyd R.N.- "Química Orgánica". 2nd Ed. en Es-  
pañol. Addison-Wesley Iberoamericana, S.A., 1987.
- 32) Chem. Eng. News. 49 (50), 15 (1971).
- 33) Versar, Inc.- "PCBs in the United States: Industrial Use and  
Environmental Distribution". Final Report to USEPA,  
Task I: Contract No. 68-01-3259, 1976.
- 34) INEGI.- "Anuario Estadístico del Comercio Exterior de los Esta-  
dos Unidos Mexicanos"., México, 1964—1988.
- 35) SEDUE.- Boletín de Prensa, No. B.88-505. México, 1988.
- 36) OCDE.- "Polychlorinated Biphenyls — Their Use and Control".  
Organization for Economic Co-Operation and Development.  
Paris, 1973.
- 37) BRIT. PAT: 374,439 (1932). C.A. 27, 3543 (1933).
- 38) U.S. PAT: 1,863,147 (1932). C.A. 26, 4115 (1932).

- 39) Ind. Eng. Chem. 29 (6), 698 (1937).
- 40) McPartland J.P. y Novak W.J.- "Manual de Equipo Eléctrico". Ed. Diana, México, 1977.
- 41) EPRI.- "Feasibility Study of Chemical Detoxification of Polychlorinated Biphenyls Capacitors". Acurex Waste Technologies, Inc., Palo Alto, Calif., 1982.
- 42) ASTM D2233-86.- "Standard Specification for Chlorinated Aromatic Hydrocarbons (Askarels) for Capacitors". American Society for Testing and Materials, 1986.
- 43) Environ. Canada.- Report EPS 2/cc/2, 1986.
- 44) Addis G. & Marks J.- "Proceedings: 1981 PCB Seminar". Report to EPRI, Palo Alto, Calif., 1981.
- \* 45) U.S.EPA.- "Proceedings of the National Conference on Polychlorinated Biphenyls". Chicago 1975, EPA 560/6-75-004, Washington, 1976.
- 46) ANSI C107, 1-1974.- "American National Standard Guidelines for Handling and Disposal of Capacitor and Transformer Grade Askarels Containing PCBs. 1974.
- 47) ASTM D2283-86.- "Standard Specification for Chlorinated Aromatic Hydrocarbons (Askarels) for Transformers". American Society for Testing and Materials., 1986.
- 48) CFE.- "Instrutivo para el Manejo Preventivo de los PCBs". Dpto. de Seguridad e Higiene en el Trabajo, México, 1988.
- 49) Braithwaite E.R.- "Lubrication and Lubricants". Ed. Elsevier Publishing Co., 1962.
- 50) Gunderson R.C. & Hart A.W.- "Synthetic Lubricants". Ed. Reinhold Publishing Co., 1962.
- 51) Dushman S. & Lafferty J.M.- "Scientific Foundations of Vacuum Technique". Ed. J. Wiley & Sons. Inc. N.Y., 1962.
- 52) Power B.D.- "High Vacuum Pumping Equipment". Ed. Reinhold Publishing Co., 1966.



- 53) Chem. Eng. Progress. 59 (5), 39 (1963).
- 54) Blanco M.A. y Col.- "Tecnología de Pinturas y Recubrimientos Orgánicos". Vol. II Ed. Química, S.A., 1974.
- 55) Parker H.D.- "Enciclopedia de la Química Industrial". Vol. 7, Ed. Urmo, 1978.
- 56) Skeist I.- "Manual de Adhesivos". 1a. Ed. en Español, Ed. Continental S.A. México, 1966.
- 57) Monsanto Co.- "Aroclor Plasticizers". Tech. Bulletin, No.PL-306, 1960.
- 58) Floyd D.E.- "Polyamide Resins". Ed. Reinhold Publishing Co., 1958.
- 59) Doyle E.N.- "The Development and Use of Polyester Products". Ed. McGraw-Hill Book Co., N.Y., 1969.
- 60) Myers & Long.- "Film-Forming Compositions". Vol. I Part. 1, Ed. Marcel Dekker Inc. N.Y., 1967.
- 61) Fleming P.H.- "Tecnología de Pinturas". Vol. II, Ed. Blume. Madrid, 1973.
- 62) Stock E.- "Manual para la Industria de Lacas y Pinturas". Ed. Reverté S.A. Madrid, 1962.
- 63) H. Bennett F.A.I.C.- "The Chemical Formulary". Vol. XIII, Chemical Publishing Co. Inc. N.Y., 1967.
- 64) Chattfield H.W.- "Los Barnices y sus Constituyentes". Ed. Reverté S.A. Madrid, 1946.
- 65) H. Bennett F.A.I.C.- "The Chemical Formulary". Vol. IX, Chemical Publishing Co. Inc. N.Y., 1967.
- 66) H. Bennett F.A.I.C.- "The Chemical Formulary". Vol. XVII, Chemical Publishing Co. Inc. N.Y., 1973.
- 67) Patton C.T.- "Pigment Handbook".-Vol. II, Ed. John Wiley & Sons. Inc. N.Y., 1973.
- 68) J. Am. Chem. Soc. 46 (10), 2339 (1924).
- 69) J. Org. Chem. 22 (9), 1070 (1957).

- 70) J. Chem. Soc. Sec. B, Part II, 779 (1969).
- 71) J. Chem. Soc. Perkin I, Part V, (20), 2555 (1972).
- 72) Fukuoka Igaku Zasshi. 62, 20 (1971).
- 73) Tetrahedron. 18 (7-12), 1369 (1969).
- 74) J. Chem. Soc. Part II, 2512 (1957).
- 75) Proc. Chem. Soc. 1, 186 (1962).
- 76) J. Am. Chem. Soc. 92 (20), 6088 (1970).
- 77) Ann. Chem. 332, 38 (1904).
- 78) Chem. Rev. 64 (6), 613 (1964).
- 79) J. Chem. Soc. Part IV, 4584 (1957).
- 80) Tetrahedron. 26 (16), 4041 (1970).
- 81) Acta Chem. Scand. 25, 2825 (1971).
- 82) J. Organometal. Chem. 6, 301 (1966).
- 83) (EAST) GR. PAT: 72,262, (1970). C.A. 73, 109510 (1970).
- 84) FR. PAT: 1,316,510 (1963). C.A. 59, 6310 (1963).
- 85) J. Chem. Soc. Part III, 2749 (1961).
- 86) J. Org. Chem. 26 (11), 4347 (1961).
- 87) Bull. Environ. Contam. Toxicol. 7 (6), 338 (1972).
- 88) J. Chem. Soc. Perkin I, Part II (5), 686 (1972).
- 89) Sanders K.H.- "The Aromatic Diazo-Compounds and their Industrial Applications". Ed. Arnold & Co., London, 1949.
- 90) Org. Prep. Proced. 1, 221 (1969).
- 91) Dokl. Akad. Nauk U.S.S.R. 133,855 (1960). C.A. 54, 24567 (1960).
- 92) Gazz. Chim. Ital. 59, 867 (1929).
- 93) GR. PAT: 1,804,695 (1969). C.A. 71, 49510 (1969).
- 94) J. Org. Chem. 35 (6), 1895 (1970).

- 95) Rec. Trav. Chim. 53, 359(1934).
- 96) Ballester M. et al.- "The Chlorocarbons". Anthology I, Office of Aerospace Research, ARL, 0167, (U.S. clearinghouse No. AD661099), 148, 1967.
- 97) Chem. Eng. Progress. 44(3), 183 (1948).
- 98) S.E.D.U.E.- Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente en Materia de Residuos Peligrosos. GACETA ECOLOGICA. Volumen I, número 1 págs. 51-59, junio de 1989.
- 99) The BNA Ed. staff.- "U.S. Environmental Laws". Ed. BNA. Washington, D.C. 1988.
- 100) 40 C.F.R part 761.- "Polychlorinated Biphenyls (PCBs); Manufacture, Processing, Distribution in Commerce and Use prohibitions". U.S.EPA, 1984.
- 101) Environ. Agency Government of Japan.- "Quality of the Environment in Japan". 1981.
- 102) Ambio. 1 (4), 123 (1972).
- 103) S.E.D.U.E.- "Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente". GACETA ECOLOGICA. Volumen I, número 1, págs. 2-32, junio de 1989.
- 104) Chem. Br. 18 (10), 720 (1982).
- 105) EPRI.- Proceedings: "1987 PCB Seminar". Report No. EPRI-EA/EL-5612, Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA. 1988.
- 106) Tech. Sci. Methodes.- 82 (11), 493 (1987).
- 107) Ind. & Environ. 11 (1), 17 (1988).
- 108) Oil & Gas J. 87 (43), 59 (1989).
- 109) Chemosphere. 19 (1-6), 33 (1989).
- 110) Chem. Eng. 92 (14), 4 (1985).

- 111) Environ. Sci. Technol. 18 (3), 171 (1984).
- 112) Swanson S.E. et al.- "Products of thermal degradation of Dielectric Fluids". EPA contract No. 68-02-3938, task 23  
EPA publication No. 560/5-85-022. 1986.
- 113) Chemosphere. 19 (1/6), 161 (1989).
- 114) Chemosphere. 16 (8/9), 1889 (1987).
- 115) Laconiani F.J.- "Destruction of PCBs. Environmental Applications of Alkali Metal Polyethylene Glycolate Complexes". Prepared for U.S.EPA. Cincinnati, OH. 1985.
- 116) OPS/OMS.- "Criterios de Salud Ambiental Aplicables a los Difenilos y Trifenilos Policlorados". Organización Panamericana de la Salud. México, D.F. 1979.
- 117) Ann. N.Y. Acad. Sci. 320, 69 (1979).
- 118) Ecotoxicol. Environ. Safety. 8 (2), 129 (1984).
- 119) Arch. Environ. Contam. Toxicol. 14 (5), 587 (1985).
- 120) Bull. Environ. Contam. Toxicol. 36 (1), 23 (1986).
- 121) Arch. Environ. Contam. Toxicol. 18 (6), 850 (1989).
- 122) Chemosphere. 8 (2), 45 (1979).
- 123) J. Toxicol. Environ. Health. 25 (1), 1 (1988).
- 124) J.A.O.A.C. 53 (4), 761 (1970).
- 125) J.A.O.A.C. 54 (3), 548 (1971).
- 126) J. Chromatogr. 72, 275 (1972).
- 127) J. Chromatogr. 60, 15 (1971).
- 128) J.A.O.A.C. 55 (4), 746 (1972).
- 129) J. Chromatogr. 69, 273 (1972).
- 130) Nature. 237, 41 (1972).

- 131) Bull. Environ. Contam. Toxicol. 32 (1), 45 (1984).
- 132) New Sci. 32, 612 (1966).
- 133) Biologist. 37 (5), 145 (1990).
- 134) Am. J. Public Health. 74 (4), 378 (1984).
- 135) Environ. Sci. Technol. 25 (6), 998 (1991).
- 136) EPA.- "Test Methods for Evaluating Solid Waste". 2nd Ed. U.S. EPA, Washington, D.C.-SW-846. 1982.
- 137) Fed. Regist. Method 608. 49 (209), 89 (1984).
- 138) Rev. Soc. Quím. Méx. 24 (3), 108 (1980).
- 139) Rev. Soc. Quím. Méx. 27 (1), 25 (1983).
- 140) Jensen et al.- "Problems in quantification of PCB in Biological Material". PCB Conference II, National Swedish Environment Protection. Estocolmo. Publicación 4E págs. 7-13. 1973.
- 141) J.A.O.A.C. 15 (4), 746 (1972)