



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

01177
15

Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería (Ambiental)

Autoriza la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de este material.

NOMBRE: Juana Itzel Nieto

FECHA: 21 Agosto 2003

FIRMA: [Firma]

PRE-TRATAMIENTO FISICO-QUIMICO DE BIFENILOS POLICLORADOS PRESENTES EN ACEITES DIELECTRICOS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN INGENIERIA
P R E S E N T A :
I.Q. JUANA ITZCHEL NIETO RUIZ

UNAM
POSGRADO
Ingeniería



MEXICO, D.F.

2003

IMPRESO CON
PAPEL DE ORIGEN

A



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Asesora del tema: Dra. Georgina Fernández Villagómez

Jurado asignado:

Presidente Dr. Germán Buitrón

Vocal Dra. Georgina Fernández

Secretario Dr. Víctor Luna

1er. Suplente M. en Ing. Constantino Gutiérrez

2º. Suplente Dr. Adalberto Noyola

Sitio donde se desarrolló el tema:

Posgrado en Ingeniería Ambiental, UNAM.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

DEDICATORIAS

A DIOS, por esta vida maravillosa.

A mi UNIVERSIDAD, por los conocimientos y oportunidades de desarrollo que me ha brindado.

A mi FAMILIA y AMIGOS, por su amor.

↻

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

AGRADECIMIENTOS

Al CONACYT, por su apoyo.

A la Dra. Georgina Fernández, por su asesoría y conocimientos.

Al CENICA, por sus instalaciones y equipo que hicieron posible el desarrollo de este proyecto.

A los Profesores: Víctor Luna, Germán Buitrón, Adalberto Noyola y Constantino Gutiérrez, por sus sugerencias y aportaciones para mejorar mi trabajo.

A la Universidad Técnica de Brandenburg en Cottbus (Alemania) y a sus profesores, por la información y orientación que me proporcionaron.

Al Dr. Daniel Hernández, por su asesoría.

Al Dr. Miguel Asai y a la QFB. Marcela Valdés, por el tiempo que dedicaron a la revisión final de este trabajo.

PRE-TRATAMIENTO FÍSICO-QUÍMICO DE BPCs PRESENTES EN ACEITES DIELÉCTRICOS

Página

OBJETIVOS Y ALCANCE RESUMEN

CAPITULO I Aspectos generales

1.1 Introducción	1-1
Objetivos y alcance	
1.1.1 Usos más comunes de los BPCs	
1.2 Descubrimiento de los BPCs en el ambiente	1-2
1.3 Producción de los BPCs en el mundo	1-3
1.4 Características fisicoquímicas de los BPCs.....	1-4
1.4.1 Características generales	
1.4.2 Estructura	
1.4.3 Nomenclatura y clasificación	
1.4.4 Proceso de nitración e hidroxilación de los bifenilos	
1.5 Accidentes relacionados con BPCs	1-14
1.6 Efectos a la salud y el medio	1-16
1.6.1 Rutas de exposición a los residuos peligrosos	
1.6.2 Grados de riesgo	
1.6.3 Rutas de exposición a los BPCs	
1.6.4 Efectos reportados en humanos	
1.6.5 Efectos reportados en animales	
1.7 Riesgos inherentes al manejo, transporte y almacenamiento de BPCs.....	1-32

CAPÍTULO II Panorama mundial

2.1 Legislación internacional y nacional aplicable en materia de residuos peligrosos.....	2-1
2.1.1 Legislación internacional	
2.1.2 Legislación nacional	
2.1.2.1 Legislación aplicable al manejo de residuos peligrosos.	
2.2 Panorama internacional de manejo y tratamiento para residuos peligrosos y BPCs existentes en el mundo.....	2-14
2.2.1 Tratamiento y disposición final de residuos en algunos países	
2.3 Problemática nacional	2-17

CAPÍTULO III Manejo y tratamiento

3.1 Sistemas de manejo de BPCs	3-1
3.1.1 Procesos de limpieza de equipo contaminado con BPCs	
3.2 Procedimientos de sustitución, almacenamiento y eliminación de BPCs	3-2
3.2.1 Sustitución	
3.2.2 Almacenamiento	
3.2.3 Eliminación	
3.2.4 Disposición final	
3.3 Análisis de costos de los sistemas de tratamiento y disposición final de BPCs.....	3-6
3.3.1 Tratamiento de aceite mineral contaminado con una cantidad de BPCs menor a 10.000 partes por millón.	
3.3.2 Tratamiento de líquidos con alta concentración de BPCs (askareles)	
3.3.3 Tratamiento de sólidos contaminados con BPCs	
3.4 Equipo de protección personal y medidas de seguridad para manejar BPCs.....	3-14
3.5. Medidas de manipulación, almacenamiento y transporte seguros de BPCs.....	3-15
3.5.1 Manipulación de BPCs	
3.5.2 Trabajos de descontaminación	
3.5.3 Enjuague de los equipos	
3.5.4 Equipos pequeños	
3.5.5 Almacenamiento de desechos con BPCs	
3.5.6 Etiquetado	
3.5.7 Transporte de BPCs	

CAPITULO IV Desarrollo experimental

4.1 Tratamiento de los BPCs vía nitración-hidroxilación	4-1
4.2 Metodología para la identificación de BPCs.....	4-2
4.3 Materiales y equipos	4-4
4.3.1 Obtención de muestras	
4.3.2 Reactivos	
4.3.3 Equipos	
4.4 Metodología aplicada.....	4-4
4.4.1 Purificación y extracción de las muestras de aceite con BPCs	
4.4.2 Lavado del aceite	
4.4.3 Activación del florisil y preparación de las columnas cromatográficas	
4.4.4 Purificación de las muestras	
4.4.5 Nitración e hidroxilación de las muestras de aceite y patrón	

4.4.6 Caracterización analítica de las muestras
4.4.7 Manejo de residuos

CAPÍTULO V Resultados y su evaluación

5.1 Presentación de resultados 5-1
5.2 Análisis y discusión de resultados 5-8

CAPÍTULO VI Conclusiones y recomendaciones

ANEXOS

GLOSARIO DE TÉRMINOS

GLOSARIO DE ABREVIATURAS

ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

BIBLIOGRAFÍA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

OBJETIVOS

Desarrollar una técnica de pretratamiento fisicoquímico de los BPCs presentes en aceites dieléctricos, a través de reacciones de nitración- hidroxilación, como una alternativa para su deshalogenación a nivel laboratorio.

Realizar la selección de los reactivos con características fisicoquímicas más afines a las muestras y al componente de interés.

Realizar la comprobación de la transformación química de deshalogenación de los bifenilos, mediante la utilización de cromatografía de gases.

ALCANCE

En la presente investigación se realizará la experimentación a nivel laboratorio para lograr la deshalogenación de los BPCs vía nitración e hidroxilación con muestras de aceite que contengan BPCs.

HIPÓTESIS

Es factible que la nitración-hidroxilación de los BPCs contenidos en los aceites dieléctricos, resulte en una alternativa viable a nivel laboratorio para su deshalogenación, como un pre-tratamiento fisico-químico que facilite su posterior tratamiento.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

RESUMEN

Los bifenilos policlorados (BPCs) son mezclas de compuestos organoclorados derivados del bifenilo, que han sido utilizados en la industria como líquidos aislantes en transformadores, en capacitores, dispersadores de plaguicidas, plastificantes, retardantes del fuego, selladores, adhesivos, tintas para impresión y papel carbón, entre otros. Su estado físico puede variar desde un líquido aceitoso transparente o amarillo, hasta un sólido blanco cristalino (similar a la arena) y resinas duras.

Estas mezclas también llamadas askareles, tienen ciertas peculiaridades por las que han sido estudiadas y reglamentadas por la Organización de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA) a nivel internacional y de manera específica por la Norma Oficial Mexicana NOM-133-ECOL-2000 en México. Entre algunas de sus características podemos mencionar que son persistentes, bioacumulables y pueden causar efectos adversos a la salud humana y al ambiente, ya que se ha descubierto que son carcinógenos y teratogénicos.

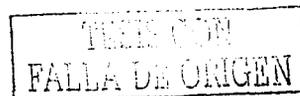
Sin embargo, debido a razones de índole social y económica, estas sustancias continúan siendo utilizadas y/o liberadas al ambiente. Para evitarlo, la comunidad internacional ha llevado a cabo acciones encaminadas a reducir su utilización y lograr su eliminación.

Por tal motivo, el presente estudio es la continuación de trabajos de investigación que se han realizado previamente en el mundo y en México y cuyo objetivo ha sido desarrollar alternativas de tratamiento y eliminación para los BPCs

El proceso de pretratamiento físico-químico de aceites dieléctricos que contienen bifenilos policlorados consiste en dos etapas: 1) Nitración y 2) Posteriormente la hidroxilación, previa purificación. Dicho proceso permite obtener compuestos con un nivel de cloración menor al que tenían originalmente, lo que permite disminuir su toxicidad, haciendo factible su posterior tratamiento por otros métodos.

En este trabajo, se llevó a cabo la nitración-hidroxilación de los bifenilos presentes en las muestras de aceite y patrones utilizados y sometidas al pretratamiento, logrando rendimiento aproximado del 59% al 70%.

Con el fin de proporcionar información complementaria que permita ampliar la perspectiva de manejo, uso y tratamiento de los BPCs a nivel mundial y nacional, en la revisión bibliográfica se presenta información sobre los efectos a la salud y al ambiente, el costo de otras alternativas de tratamiento, recomendaciones de manejo, envasado, transporte y tratamiento, las normas de seguridad y uso de los equipos de protección personal.



PAGINACIÓN DISCONTINUA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPITULO I Aspectos generales

1.1 Introducción

Los bifenilos policlorados (BPCs) o PCBs (por sus siglas en inglés), también llamados askareles o aroclors, se han utilizado desde los años treinta como líquidos aislantes en transformadores donde se requiere una elevada resistencia al fuego y en capacitores por la alta permitividad de éstos compuestos. En la actualidad, se ha detectado la presencia de algunos BPCs en el ambiente: agua, suelo, aire, así como en materiales orgánicos grasos de plantas y animales. Las investigaciones realizadas han demostrado que los bifenilos policlorados son compuestos extremadamente resistentes a la biodegradación y por su capacidad de dispersión, persistencia y acumulación en los ecosistemas se han considerado como material tóxico ambiental. (Valle *et al.*, 1997).

Como consecuencia de sus características y efectos nocivos, la mayoría de los países industrializados han prohibido la fabricación, venta y uso de BPCs. Además se ha hecho necesario controlar de manera estricta los que aún permanecen en uso, principalmente en equipo eléctrico como son los transformadores eléctricos. En México, la problemática de los BPCs se remonta a los años cuarenta, con la importación de una gran cantidad de fluidos aislantes y equipo eléctrico procedente de Estados Unidos y de Europa. Se puede decir que estos compuestos han estado presentes en México desde entonces y por lo menos durante 50 años, sin control ni regulación alguna. (Valle *et al.*, 1997).

1.1.1 Usos más comunes de los BPCs

Debido a las propiedades dieléctricas, térmicas, lubricantes y de resistencia al agua en superficies cubiertas, de los bifenilos policlorados se han empleado en diferentes sectores de la industria. Las aplicaciones más comunes reportadas alrededor del mundo son las siguientes (Valle *et al* 1997, Prager 1995):

- Capacitores (incluyendo balastos para lámparas fluorescentes)
- Dispersadores de plaguicidas
- Transformadores en aceite
- Plastificantes en resinas dieléctricas y en hules
- Papel copia sin carbón
- Retardantes para fuego
- Fluidos hidráulicos
- Aceites lubricantes y de corte
- Líquidos para transferencia de calor
- Pigmentos para pinturas
- Selladores
- Adhesivos
- Tintas de impresión

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- Ceras para pisos
- Agentes desengrasantes

También se ha encontrado que se usan en barnices protectores, en materiales asfálticos, en plásticos y adhesivos sintéticos. La naturaleza de estos compuestos de resistencia al fuego, junto con su característica de estabilidad hicieron de ellos una excelente alternativa como líquidos dieléctricos, en fluidos hidráulicos, en termostatos, como adelgazadores de aceites, como medio de transferencia de calor, en turbinas y bombas de vacío y en su estado sólido se usan para impregnar resistencias de carbón y como selladores en aparatos eléctricos (Restrepo, 1996).

En particular en la industria eléctrica, el uso de los BPCs se basó en tres características fundamentales:

- a) Elevada permitividad
- b) Resistencia intrínseca al fuego
- c) Estabilidad química

En los capacitores, inicialmente se utilizaron BPCs puros con un elevado contenido de cloro, mientras que en transformadores se usaron mezclas de BPCs (aroclors) diluidas con triclorobenceno (Valle *et al.*, 1997).

La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (U.S.EPA) autorizó, el uso de bifenilos policlorados en sistemas no totalmente cerrados como sistemas hidráulicos, sistemas de transferencia de calor, en microscopía y en pequeñas cantidades para investigación hasta el 1 de Julio de 1984 (Prager, 1995).

Los BPCs también han sido usados como inductores enzimáticos en laboratorios de investigación alrededor del mundo. Existen evidencias de que el contenido de cloro de éstos, está relacionado con un cierto nivel de incremento de la actividad enzimática, es decir, mezclas que contienen menor porcentaje de cloro fueron menos activas que aquellas que contienen un alto porcentaje (Prager, 1995).

1.2 Descubrimiento de los BPCs en el ambiente

La presencia de los BPCs se detectó por primera vez en 1964, cuando el investigador Jensen (citado por WHO en 1988) trató de descubrir el origen de ciertos picos observados durante la separación cromatográfica de plaguicidas organo-clorados. A partir de ese momento, se ha encontrado que los bifenilos están presentes en diferentes productos, entre los que se pueden encontrar tintas, plásticos, aceites dieléctricos para transformadores y condensadores industriales, entre otros (WHO, 1988).

TESTES
FALLA DE ORIGEN

La historia de los BPCs como contaminantes ambientales inicia a mediados de los sesenta, cuando se confirma su presencia en áreas tan remotas como el Ártico. A partir de los setenta son detectados en tejidos grasos de algunas especies animales como aves y peces, entrando así dentro de la cadena alimenticia donde los BPCs pueden bioacumularse; es decir, que su movimiento a través de esta cadena implica incrementos de concentración (Valle *et al.*, 1997).

En 1974, los investigadores Harvey y Steinhauer encontraron que los bifenilos policlorados, así como, el plaguicida conocido como DDT (1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano) y algunos compuestos relacionados, estaban presentes en el aire, en muestras de partículas presentes en la atmósfera. Así, el aire inodoro podía contener altos niveles de BPCs, debido a que muchos productos contaminados con este compuesto se usaron en la construcción de edificios, fabricación de tintas, pequeños capacitores eléctricos y balastras de luz fluorescente. Posteriormente McLeod en 1980, detectó que eran más altas las concentraciones de BPCs en el interior de casas, laboratorios y oficinas que fuera de ellas. También encontró que las concentraciones del compuesto en una oficina en donde una lámpara fluorescente se había quemado eran de más de 10 microgramos/m³ y que después de un periodo de 3 meses los valores típicos eran de 200 nanogramos/m³. (Larson, 1994).

Se ha estimado que cerca de 300,000 ton de BPCs han entrado al medio ambiente desde el inicio de su producción en 1929, y una cantidad cercana a las 450,000 ton se encuentran aún en servicio o en vertederos controlados. Recientemente, se han encontrado BPCs en concentraciones significativas en canales, ríos, lagos y sedimentos alrededor del mundo; dispersos en flora y fauna silvestres, así como en la sangre humana y en la leche materna. Anteriormente, varias investigaciones habían tratado de demostrar la existencia de una relación entre los BPCs y sus efectos nocivos a la salud. Sin embargo, no es hasta los incidentes de Yusho, Japón, y de Binghamton, Estados Unidos, mismos que se explican posteriormente en el punto 5.1, cuando se descubren sus efectos negativos en humanos, a partir de la información recabada de estos incidentes por la U.S.EPA (Valle *et al.*, 1997).

1.3 Producción de los BPCs en el mundo

Los BPCs fueron sintetizados por primera vez en 1881 por Schmitt-Schulz en Alemania. La primera patente que se registró en Estados Unidos sobre su producción data de 1919, cuando comenzaron a sintetizarse bifenilos como mezclas complejas; pero fue hasta el año de 1929 cuando la empresa norteamericana Monsanto, una de las mayores productoras de BPCs en el mundo, inició su producción industrial (Tripod, 2001).

Algunas fuentes estiman que entre 1929 y 1989, la producción mundial de BPCs (excluyendo a la Unión Soviética) fue de 1.5×10^6 ton, con una producción promedio de 26,000 ton por año. Incluso después de que en 1976 los Estados Unidos prohibiera la fabricación, venta y distribución de BPCs excepto en sistemas "completamente cerrados",

la producción mundial continuó en 16,000 ton por año entre 1980-1984 y 10,000 ton por año entre 1984 y 1989 (UNEP, 2001).

Según Chávez (1999), para 1976 se habían producido cerca de 650,000 ton, de los cuales 570,000 ton fueron producidas por Monsanto. Para 1980 se estima que la producción mundial total fue de aproximadamente 1.1×10^6 ton. La mayor parte de la producción se redujo en los años 70s pero se siguieron fabricando hasta 1983. En México los BPCs nunca fueron fabricados, pero se importaron para ser utilizados en la industria paraestatal.

La producción de los BPCs fue detenida en Estados Unidos en 1979, y en los años sucesivos en los países europeos, debido a su toxicidad (Murena, 2000). Sin embargo, se estima que aproximadamente 40,000 ton se encuentran en la biosfera como contaminantes del suelo, aire, ríos y bioacumulados en animales de vida silvestre (Hernández, *et al.*, 1999).

1.4 Características fisicoquímicas de los BPCs

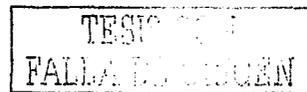
Los bifenilos policlorados son compuestos organoclorados derivados del bifenilo, sintetizados industrialmente por cloración directa del bifenilo utilizando cloruro férrico y yodo como catalizadores (Hernández, *et al.*, 1999).

1.4.1 Características generales

Los BPCs son sustancias de viscosidad variable que van de líquidos a sólidos; cuya consistencia varía según la cantidad de cloro que contiene. Tienen una elevada estabilidad química, no son hidrolizables, son resistentes al calor y a la oxidación. Su aspecto es muy variado, y va desde líquidos aceitosos hasta resinas duras y transparentes o cristales blancos (Prager, 1995; Restrepo, 1996).

Los bifenilos con baja cantidad de cloro como los aroclors 1221, 1232, 1016, 1242 y 1248 son líquidos aceitosos. Conforme se incrementa su contenido de cloro, como en las mezclas resultantes del aroclor 1254, su consistencia se hace más viscosa, hasta llegar a aquellas como las de los aroclors 1260 y 1262 que son resinosas, y finalmente los aroclors 1268 y 1270 que son polvos blancos (Prager, 1995), (La nomenclatura utilizada para estos compuestos, se hace más adelante).

En estado líquido, los BPCs pueden ser desde incoloros hasta amarillos. Cuentan con un bajo grado de evaporación y al mezclarlos con otros compuestos pueden modificar sus propiedades físicas, químicas y mecánicas. Tienen puntos de inflamación elevados debido a la presencia de cloro; no son solubles en agua, pero sí en solventes orgánicos, aceites y grasas vegetales o sintéticas (Valle *et al.*, 1997).



A continuación se mencionan otras características de los BPCs:

Tabla 1.1 Características fisicoquímicas de los BPCs.

Olor	Varía desde inodoro hasta fétido
Densidad	1.44 (a 30° C) g/cm ³
Punto de Ebullición	340 a 375° C
Estabilidad y vida media	Son químicamente inertes y estables en condiciones de hidrólisis y oxidación, sin embargo bajo condiciones de exposición a la luz solar intensa, puede presentarse la formación de materiales fenólicos y trazas de dibenzofuranos policlorados.
Persistencia	Las formas más altamente cloradas de BPCs que contienen 5 ó más átomos de cloro por molécula de bifenilo, son mucho más persistentes al ambiente, que aquellos que contienen 1, 2 ó 3 átomos de cloro. Los tetraclorobifenilos se consideran de persistencia intermedia.

Fuente: modificado de Prager, 1995

Las propiedades que hacen tan útiles a los BPCs (estables a la combustión normal, a las reacciones químicas y a la degradación biológica), son la causa de que después de usarse permanezcan intactos y constituyan un problema ambiental (Tripod, 2001).

1.4.2 Estructura química

Los BPCs son compuestos orgánicos clasificados como hidrocarburos clorados no polares, basados en un núcleo de bifenilo (dos anillos bencénicos), con sustitución múltiple de átomos de cloro en uno o en ambos anillos aromáticos. La cantidad y posición de los radicales de cloro está estrechamente relacionada con las propiedades fisico-químicas y toxicológicas de los BPCs, (Hernández, *et al.*, 1999).

Su fórmula condensada es C₁₂H_{10-n}Cl_n donde n=1, 2, 3...10. La estructura molecular del radical bifenilo puede incorporar, en las posiciones 2 a 6 y 2' a 6' átomos de cloro que van de 0 a 10 sustituyendo a los átomos de hidrógeno (Hernández, *et al.*, 1999).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 1.2 Estructura química de la molécula de BPC



Fuente original de la figura: Valle et al., 1997

Los aroclors son mezclas complejas debido a que cada una de las 10 posiciones en la molécula del bifenilo puede ser substituida por cloro o hidrógeno, por lo que teóricamente son posibles 209 bifenilos policlorados. Los homólogos que difieren en el número de cloros, e isómeros, que difieren en la distribución del mismo número de cloros, se denominan colectivamente como congéneres o bifenilos mono, bi, tri, tetra, y hasta deca substituidos (Quensen, 1990, Valle *et al.*, 1997).

Los congéneres coplanares de los BPCs son aquellos que tienen 4 ó más átomos de cloro con solo algunas substituciones en las posiciones orto, como son las posiciones designadas como 2, 2', 6 y 6'. De los BPCs, son 13 los más frecuentemente referidos como "WHO PCBs" por lo que la Organización Mundial de la Salud (WHO por sus siglas en inglés, World Health Organization), ha presentado los factores de equivalencia tóxica para estos congéneres. Además, las investigaciones han demostrado que compuestos como las dioxinas, pueden reaccionar con el receptor del hidrocarburo arilo, y es esta misma reacción la que se cree que inicia los efectos adversos a la salud, al igual que con los congéneres de dioxinas y furanos (Riley, 2001).

Las propiedades de estos compuestos, dependen de la cantidad y posición de los átomos de cloro en la molécula, algunas de las más importantes como ya se mencionó antes, son: baja presión de vapor, baja solubilidad en agua, estabilidad a la oxidación, resistencia al fuego y baja reactividad (Hernández *et al.*, 1999).

1.4.3 Nomenclatura y clasificación

La clasificación internacional que ha sido asignada para estos compuestos, es la siguiente:

Según el Chemical Abstracts Service, el registro que le corresponde es CAS # 1336-36-3 y para el U.S. Department of Transportation su clave DOT es # 2315.

Algunos de los sinónimos con que se conocen a los BPCs, son los siguientes (Prager, 1995):

- | | | |
|--------------------------------------|--------------|----------------------|
| ❖ Difenilos clorados | ❖ Clofeno | ❖ Bifenileno Clorado |
| ❖ 1,1- bifenilos cloroderivados | ❖ Chlorextol | ❖ 1,1-Clorobifenil |
| ❖ Caswell no. 672 ^a | ❖ Monter | ❖ Dykanol |
| ❖ EPA pesticide chemical code 017801 | ❖ Fenoclor | ❖ Clorobifenilo |
| ❖ Bifenil policloro | ❖ Noflamol | ❖ Policlorobifenilo |

Sin embargo, según las reglas de la nomenclatura química internacional, el nombre de éstos compuestos dependerá de su estructura. Así cuando los congéneres difieren en el número de átomos de cloro en la molécula, darán origen a diclorobifenilos, triclorobifenilos y así sucesivamente hasta los decaclorobifenilos. Cada uno de éstos, posee un número particular de isómeros que pueden diferir entre sí en la posición de la sustitución, como se muestra en la tabla siguiente (Hernández *et al.*, 1999):

TESIS CON
FALLA DE CARGEN

Tabla 1.3 Tipos de bifenilos policlorados

Fórmula estructural	Nombre (-clorobifenilo)	Número. de isómeros	Numeración IUPAC	Peso molecular
C ₁₂ H ₉ Cl	Mono	3	1-3	188.65
C ₁₂ H ₈ Cl ₂	Di	12	4-15	233.1
C ₁₂ H ₇ Cl ₃	Tri	24	16-39	257.54
C ₁₂ H ₆ Cl ₄	Tetra	42	40-81	291.99
C ₁₂ H ₅ Cl ₅	Penta	46	82-127	326.43
C ₁₂ H ₄ Cl ₆	Hexa	42	128-169	360.88
C ₁₂ H ₃ Cl ₇	Hepta	24	170-193	395.32
C ₁₂ H ₂ Cl ₈	Octa	12	194-205	429.77
C ₁₂ HCl ₉	Nona	3	206-208	464.21
C ₁₂ Cl ₁₀	Deca	1	209	498.66

Modificado de Hernández *et al.*, 1999

La mezcla de varios bifenilos con diferente grado de cloración da como resultado un aroclor o askarel, mismos que han recibido los nombres de los productos comerciales que se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 1.4 Nombres de mezclas comerciales de bifenilos policlorados.

Aroclor	Inclor
Fenclor	Clorphen
Apirolio	Pyralene
Piroclor	Dp
Phenoclor	Sovol, sovtol o soviol
Delor	Diaclor
Asbestol	No flamol
Therminol, therminol FR	Montar
Askarel	Pyranol
Inerteen	Santotherm, santotherm FR
Kaneclor	Clorinol
Pydraul	Elemex
Dykanol o dycanol	Hyvol
Eucarel	Sat-t-america
Saf-t-kuhl	Clorphen
Chlorextol	Electrophenil
Ecc-118	Mcs-1489
Kennechlor	Pcb o Pcb's
Nepolin	Aceclor
Bakola 131	Dk

Fuente: Valle *et al.*, 1997

TRISIS CON
FALLA DE ORIGEN

Como se muestra en la tabla anterior, Aroclor es uno de los nombres comerciales de las mezclas complejas de bifenilos policlorados, los cuales difieren en el porcentaje en peso de cloro que contienen, y en base a esto, recibieron una designación numérica empezando por 12 para 12 átomos de carbono y terminando con 2 dígitos que expresan el porcentaje de peso en cloro. Así, para el Aroclor 1242, se puede decir que contiene 42% de peso en cloro y aproximadamente 3.2 cloros por molécula, mientras que los Aroclors 1248, 1254 y 1260 contienen un 48, 54 y 60% de cloro por molécula respectivamente, lo que representa que tienen 4,5 y 6 cloros (Quensen, 1990).

1.4.4 Proceso de nitración e hidroxilación de los bifenilos

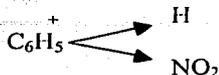
El proceso que se lleva a cabo durante el pretratamiento de los bifenilos es un mecanismo electrofílico aromático iónico, que se caracteriza por su capacidad fortuita para labilizar los átomos de cloro vecinos al grupo nitro inducido, por lo que las moléculas de BPCs son declaradas reductivamente y se presenta un mecanismo de desplazamiento del halógeno debido a un nuevo ataque de un ión negativo u otro agente nucleofílico mediante reacciones que involucran sustituciones SN2 lo que resulta en que la molécula nitrada sea más reactiva al ataque de grupos OH-(nucleófilo) facilitando así la ruptura del anillo aromático por la acción de enzimas durante la degradación microbiana (Hernández, 2001)

La sustitución electrofílica, se considera como un reemplazamiento de un átomo de cloro del núcleo insaturado intacto, al ser atacado por ion positivo, o un fragmento electrofílico equivalente. Las reacciones se llevan a cabo en medios ionizados como soluciones de ácido sulfúrico concentrado, o bajo la influencia de catalizadores que favorecen la formación de especies iónicas (Morrison 1990)

El mecanismo de nitración se inicia cuando se realiza la mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico (la llamada mezcla ácida) misma que posteriormente se agregará a los bifenilos policlorados. Como resultado de lo anterior, se genera el ión nitronio (NO_2^+), que es la partícula electrófila que realmente ataca al anillo bencénico. Esta reacción es un equilibrio ácido-base, en la que el ácido sulfúrico sirve de ácido, y el ácido nítrico, mucho más débil, de base. Se considera que el ácido sulfúrico (que es el más fuerte), induce al ácido nítrico a ionizar en el sentido $\text{HO}^{\ominus}\text{NO}_2^+$ en vez de hacerlo en el usual $\text{H}^{\oplus}\text{ONO}_2$ (Morrison y Boyd, 1996)

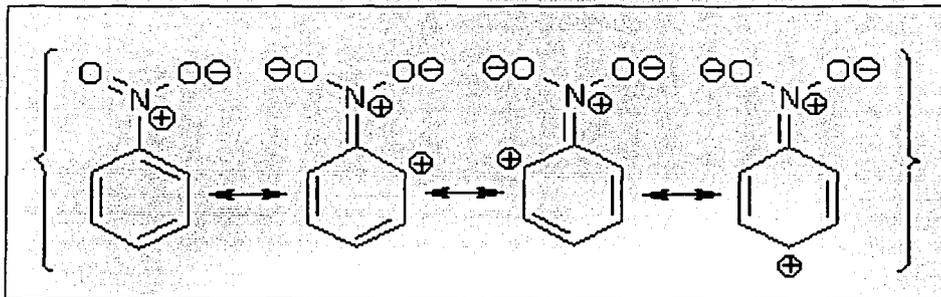


Debido a que el ión nitronio NO_2^+ necesita electrones y está ávido de ellos, se produce el ataque sobre los sitios particularmente disponibles en la nube π , de este modo se une en un segundo paso a los carbonos por medio de un enlace covalente, generando el carbocatión correspondiente:



Es decir, que el nitronio se une al anillo a través del átomo de hidrógeno cargado positivamente, con la carga negativa deslocalizada sobre ambos átomos de oxígeno. Los electrones están disponibles en la nube π del anillo y de aquí los obtiene el ión hidronio, uniéndose a alguno de los carbonos del anillo, generando un ión bencenio, la estructura de éste se representa con estructuras que se distinguen por la ubicación de los dobles enlaces, representando así que la carga está en resonancia, es decir que no está sobre un solo átomo de carbono sino distribuida sobre la molécula, lo que le da estabilidad. (Morrison y Boyd, 1996). Según se muestra en la siguiente figura:

Figura 1.5 Representación de la carga en resonancia del ión bencenio



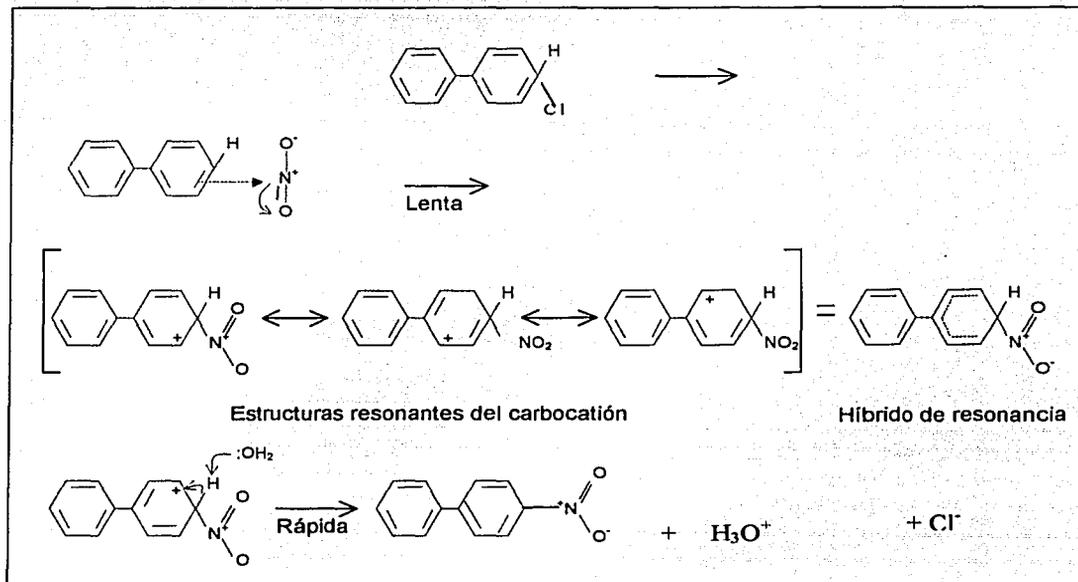
Fuente: http://www.uam.es/departamentos/ciencias/qorg/docencia_red/qo/l13/searsust.h

Esto significa que la carga positiva no se encuentra localizada sobre un solo átomo de carbono, sino que está distribuida sobre la molécula, y es particularmente intensa sobre los átomos de carbono orto y para, con respecto al que lleva el grupo $-\text{NO}_2$. La dispersión de la carga positiva sobre la molécula por la resonancia estabiliza a este ion con respecto a uno con carga localizada (Morrison y Boyd, 1996)

Posteriormente, se presenta la pérdida del carbono al que está unido el ión NO_2^+ con lo que recupera la energía de resonancia, dando lugar al anillo nitrado, y se consuma la sustitución cuando el átomo de carbono sp^3 al que se unió el electrófilo pierde un catión (Hernández, 2001).

Así, el mecanismo generalmente aceptado para la nitración considera el uso de la ya mencionada mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico, lo que permite mantener la velocidad de reacción constante y en la etapa final el ácido sulfúrico funciona como aceptor de protones catalizando la protonación del ácido nítrico a ión nitroacido H_2NO_3^+ , el cual pierde agua y genera al ión nitronio y el ácido nítrico proporciona a la reacción un protón catalizador (Hernández, 2001). Esto implica la serie de reacciones siguiente, en donde el paso más difícil es la formación del carbocatión (Morrison y Boyd, 1996).

Figura. 1.6 Mecanismo de nitración del bifenilo



Fuente: Modificado de Morrison y Boyd, 1996

Las condiciones empleadas en la etapa en la que se lleva a cabo la reacción de nitración suelen ser muy drásticas, pero pueden modificarse a voluntad regulando la temperatura y la concentración del reactivo, de tal forma que, la nitración puede efectuarse utilizando ácido nítrico fumante ($\delta=1,52$ g/ml). En la reacción se libera agua que diluye el ácido nítrico empleado: $\text{ArH} + \text{NO}_2\text{OH} \rightarrow \text{ArNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, con el objeto de compensar esta pérdida de eficacia a medida que progresa la reacción, se utiliza una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico. También es posible utilizar una solución acética (con acético glacial que absorbe

agua). Se incrementa su eficiencia, si el ácido acético se sustituye por anhídrido acético, en cuyo caso el verdadero agente nitrante es el nitrato de acetilo, $\text{CH}_3\text{COONO}_2$ y la nitración de uno de los anillos clorados rinde alrededor de 30% o-nitroclorobenceno y 70 % de su isómero *para* (Hernández, 2001).

Según Hernández (1999), algunas de las características de la nitración en Bifenilos policlorados son las siguientes:

- Son reacciones irreversibles.
- Son sustituciones electrófilas aromáticas normales.
- Las condiciones empleadas en la reacción de nitración suelen ser muy drásticas, pero pueden modificarse regulando la temperatura y la concentración del reactivo (Fieser, 1960).

Como ya se mencionó antes, los bifenilos se nitrán con facilidad utilizando las mezclas de ácidos nítrico y acético o anhídrido acético. Sin embargo, también se pueden utilizar otros agentes nitrantes como tetra-fluoroborato de nitronio, pero requieren de condiciones muy especiales. Cuando la reacción se lleva a cabo con una solución de mezcla sulfonítrica, el agente nitrante activo es el ion nitronio (NO_2^+), cuya existencia se establece por el grado de la disminución del punto de congelación al ácido sulfúrico al añadir ácido nítrico. La disminución es exactamente cuatro veces mayor que la de un soluto ideal, lo que significa que se producen cuantitativamente cuatro iones, correspondientes a la siguiente reacción



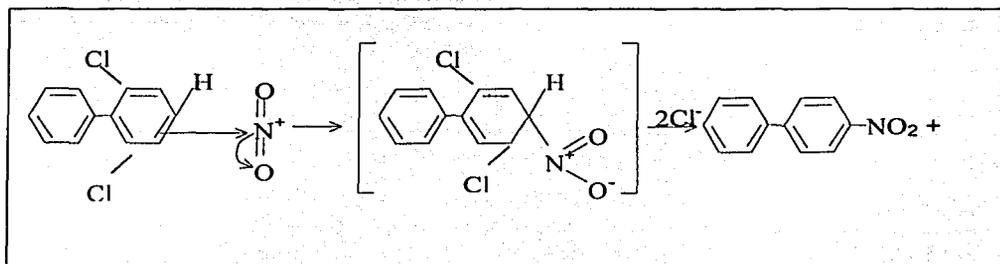
Los estudios cinéticos de la reacción de nitración como toda sustitución electrófila, han demostrado que el paso que determina la velocidad de la reacción es dimolecular y depende de las concentraciones del grupo nitro y del bifenilo (reacciones $\text{S}_{\text{E}}2$). El hecho de que el aumento en la polaridad del disolvente no incrementa la velocidad de sustitución, indica que durante el paso que determina la rapidez de reacción ni se crean ni se destruyen cargas iónicas, comprobado por la formulación de la reacción en un proceso bimolecular de dos pasos (Fieser, 1960).

En la etapa final, el H_2SO_4 funciona como de aceptor de protones, sin embargo en la reacción, el papel principal del ácido sulfúrico no consiste en la eliminación de agua sino en catalizar la protonación del ácido nítrico a ion nitroacidio H_2NO_3^+ el cual, pierde agua y genera al ion nitronio (Barlet y Pierre, 1970); así el ácido sulfúrico proporciona a la reacción un protón catalizador según el siguiente equilibrio (Hart et. al, 1995):



La teoría electrónica moderna de orientación en la sustitución aromática electrófila, comprende una evaluación del efecto del grupo nitro sustituyente sobre las energías relativas de los estados de transición de tipo catión pentadienílico, para que se efectúe la reacción de sustitución en las diferentes posiciones posibles. Cuando el ion nitronio reacciona con uno de los anillos del bifenilo se produce el catión pentadienilo intermedio. La reacción tiene lugar sobre el nitrógeno en lugar de sobre el oxígeno, como se muestra en la figura siguiente:

Figura 1.7 Ataque del ión nitronio al Bifenilo



Fuente: Hernández, 2001

La facilidad con que se efectúa las reacciones de sustitución electrofílica depende en gran parte de la presencia de otros sustituyentes que existan previamente en los anillos, como es el caso del cloro del bifenilo.

Cuando un bifenilo que se somete a una reacción de sustitución contiene más de un radical, la posición relativa y la naturaleza de los diferentes grupos de sustitución presentes, pueden determinar un efecto antagonico o una acción sincrónica sobre el curso de la reacción de la nueva sustitución.

Sin embargo, cuando un halógeno se une directamente a uno o ambos anillos, estos compuestos presentan una química especial tanto en los métodos de preparación como en su reactividad y la influencia de activación o desactivación de un nuevo sustituyente sobre los anillos de bifenilo, se atribuye a un efecto inductivo que puede operar en dos direcciones distintas. Los átomos de cloro por ser sustituyentes con pares de electrones libres poseen la excepcional propiedad de transmitir una influencia activadora a las posiciones *orto* y *para* y por regla general, la sustitución *para* predomina sobre la *orto*, pero a la vez ejercen un débil influjo desactivador sobre el anillo, debido al efecto inductivo que se transmite a través de los orbitales σ (Hernández, 2001).

La presencia de los grupos nitro, en las posiciones *orto* o *para* con respecto al halógeno, incrementan la reactividad de la molécula para sustituir los cloros presentes y convertirlo en otro compuesto y a medida que aumenta el número de grupos nitro con respecto a la sustitución de los átomos de cloro en las posiciones *orto* y *para* de ambos anillos, se incrementa su reactividad; la importancia de este proceso, radica en que los átomos de cloro del nitroclorobifenilo son más fácilmente reemplazables que los átomos de halógenos, en un anillo no nitrado.

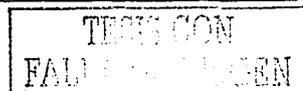
El mecanismo del desplazamiento del halógeno es debido probablemente al ataque de algún ion negativo u otro agente nucleofílico por un lado de la molécula. La baja densidad electrónica en el núcleo aromático del anillo clorado y nitrado en posición *para* evidenciado por su momento dipolar (2,5 *D*), determina su fuerte atracción de donadores de electrones (bases); de aquí, que el átomo de halógeno pueda ser reemplazado por otros grupos básicos. Este efecto, se magnifica en los anillos clorados di y trinitrados, éstos últimos muy poco probables en cuanto a formación por motivos estéricos y de inactivación (Morrison y Boyd, 1996, Pine, 1991).

1.5 Accidentes relacionados con BPCs

Algunos de los primeros datos que se tienen sobre los efectos nocivos de los BPCs en humanos, se remontan al año de 1968 en Yusho, Japón, en donde se descubrió una epidemia de efectos relacionados con este compuesto como resultado de una fuga en el sistema de calentamiento de una fábrica de aceite de arroz, mismo que contenía de 2,000 a 3,000 ppm de un bifenilo policlorado. Sin embargo, posteriormente se atribuyeron dichos efectos a la presencia de dioxinas (Dennis, 1989).

Los primeros accidentes con BPCs que fueron documentados y que tuvieron como resultado intoxicaciones humanas fueron dos y se describen a continuación (Valle *et al.*, 1997):

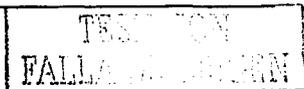
- Intoxicación por ingestión en Yusho Japón, en el cual se intoxicaron más de mil personas al ingerir aceite comestible contaminado con BPCs. Las víctimas presentaron diferentes manifestaciones somáticas como cloroacné, pigmentación café en uñas, urticaria, inflamación, entumecimiento de extremidades y fiebre; treinta y seis niños sufrieron el síndrome de BPC fetal, que consiste en la pigmentación café de la piel.
- Exposición a gases tóxicos provocados por un incendio en Binghamton, Estados Unidos, donde resultaron 400 personas expuestas a diferentes niveles de contaminación cuando una falla en los dispositivos eléctricos de distribución provocó el incendio de un edificio. Se derramaron e inflamaron 180 galones de BPCs emitiendo gases que se esparcieron por todo el edificio.



En México en los años 70s, Ortiz (citado por Restrepo, 1996) realizó un estudio para determinar la presencia de los bifenilos policlorados en algunos alimentos, como cereales para bebé, harina de arroz y sopas de pasta. Los dos primeros se eligieron por su importancia en la alimentación infantil y las sopas de pasta por ser uno de los alimentos procesados de mayor consumo. Como resultado de esta investigación, se encontraron BPCs presentes en todas las muestras estudiadas Ortiz señaló que, aunque en ningún país se habían fijado niveles de tolerancia para esos residuos en alimentos, las cantidades encontradas pueden ser un problema muy grave para la salud humana. Para evitar que dichos contaminantes siguieran diseminándose en el medio, propuso establecer leyes y reglamentos que controlaran su presencia; fijar niveles de tolerancia máximos, que todos aquellos alimentos que estuvieran por arriba de estos niveles fueran desechados y no se permitiera su consumo; restringir el uso de tales compuestos, como ya se hacía en muchos otros lugares; exigir a las industrias que por algún motivo utilizaran BPCs, tener sumo cuidado en su manejo para evitar fugas y derrames.

Otro caso reciente de contaminación con bifenilos policlorados en México, es el de Nuevo Mercurio, población minera ubicada en el municipio de Mazapil, Zacatecas. Como resultado de sus actividades mineras, la compañía estadounidense Rosicler, introdujo en una mina en desuso, más de 600 tambos de 200 litros cada uno, con bifenilos policlorados; razón por la cual, los Servicios Coordinados de Salud del Estado de Zacatecas han declarado zona de riesgo a esta comunidad ubicada en el municipio de Mazapil. A la fecha, en el exterior de la mina abandonada desde 1982, se encuentran 15 tambos vacíos, cuyo producto está derramado en el lugar y se cree que la mayoría de los contenedores se localizan en el interior de la mina. Posteriormente se comprobó que varios tambos fueron utilizados por la población de Nuevo Mercurio para cercar sus viviendas, colocar techos y lo más preocupante, para almacenar agua. Aunque no se ha podido comprobar que los bifenilos policlorados han causado un daño directo a los habitantes, un estudio elaborado en 1993 por las autoridades del Sector Salud arrojó los siguientes casos: gente con dentadura manchada, encías azulosas, además de varios pacientes asmáticos y con cefaleas (dolores intensos de cabeza). Asimismo, ocho casos de extirpación de matriz, tres más de desequilibrio mental y un paciente de cáncer nasal (Amador y Ortiz, 1999).

También en Alemania se descubrieron elevadas concentraciones de bifenilos policlorados en los huevos para incubar procedentes de Bélgica. Según confirmó posteriormente el Ministro de Sanidad de Alemania, los huevos no eran para el consumo en primera instancia, pues de ellos lo que se esperaba era el nacimiento de un pollo para su engorda y venta. Sin embargo, tras los análisis, se hizo una comparación de los niveles de BPCs detectados con su equivalente en kilos de carne viva. Esto permitió llegar a la cifra de 1,3 miligramos por kilo de carne, cuando las concentraciones máximas permitidas de BPCs no deben superar los 0,02 miligramos por kilo. Es decir, la contaminación detectada arrojó valores hasta 65 veces superiores a lo permitido legalmente. Si bien no todos los huevos analizados presentaban estas concentraciones de BPCs, el Ministerio de Sanidad Alemán sospechó que los huevos de consumo podían contener dioxinas, además de bifenilos. Por este motivo se



hizo necesario analizar todos los productos belgas que pudieran contener el contaminante. De hecho, las autoridades belgas tuvieron que realizar análisis de BPCs para certificar sus productos alimentarios destinados al consumo: en caso de que se detectaran más de 200 nanogramos/kilo del contaminante, el producto era considerado como susceptible de contener dioxinas y se enviaba a un análisis más minucioso (El mundo, 1999).

La presencia de BPCs puede explicar el origen de las dioxinas en los alimentos contaminados debido a que se trata de un precursor de éstas. Las mayores concentraciones de bifenilos se encuentran en los aceites minerales que se utilizan para refrigerar los transformadores de electricidad. Por accidente o fraude, estos residuos entraron a formar parte de las grasas de las harinas animales con que se elaboran los piensos.

Las ventajas de analizar los bifenilos es que en 24 horas se pueden tener los resultados, mientras que lograr el análisis de las dioxinas lleva más de dos semanas y tan sólo 100 laboratorios en el mundo, son capaces de realizar estos últimos análisis (El Mundo, 1999).

1.6 Efectos a la salud y al medio

Actualmente, en México se enfrentan problemas generados por el manejo inadecuado de los residuos peligrosos, los cuales se reflejan en la modificación de ecosistemas con la consecuente pérdida de biodiversidad. Además que constituyen un peligro para la salud del ser humano.

La problemática relacionada con los residuos peligrosos es muy compleja e involucra aspectos técnicos, políticos y sociales, ya que el desarrollo industrial que ha tenido el mundo y México en las últimas décadas no corresponde con un esfuerzo similar en el desarrollo de instalaciones apropiadas para el almacenamiento temporal, recolección, transporte, tratamiento y disposición final de este tipo de residuos.

Según la terminología internacional y adoptada en México, se ha establecido la clave CRETIB para definir los residuos peligrosos: corrosivos, reactivos, explosivos, tóxicos, inflamables y biológicos infecciosos. Según el criterio de la Ley General de Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA), el Reglamento en Materia de Residuos Peligrosos y las Normas Oficiales Mexicanas (NOM-052-ECOL-1993 y NOM-053-ECOL-1993) la definición de residuo peligroso es la siguiente: "Todos aquellos residuos en cualquier estado físico, que por sus características corrosivas, reactivas, explosivas, tóxicas, inflamables, venenosas y biológico infecciosas representen un peligro para el equilibrio ecológico o el ambiente". Así también, una sustancia peligrosa es aquel elemento o compuesto, o mezcla química de ambos, que tienen características de corrosividad, reactividad, inflamabilidad, explosividad, toxicidad, biológico-infecciosas, carcinogenicidad, teratogenicidad o mutagenicidad.

Los problemas ambientales y de salud pública que acarrea la disposición final inadecuada de los residuos peligrosos son de tal magnitud, que puede decirse que constituyen uno de

los desafíos más importantes que enfrenta la sociedad moderna. En términos de salud, es importante mencionar la definición de residuo peligroso que propone la Agencia de Protección Ambiental Estadounidense (U.S.EPA): "Un residuo sólido o una combinación de residuos, los cuales, debido a su cantidad, concentración, características físicas, químicas o infecciosas es capaz por un lado, de causar o contribuir significativamente a incrementar la mortalidad o las enfermedades crónicas, y por otro lado, representar un peligro significativo o potencial para la salud humana o el ambiente cuando se tratan, almacenan, transportan o eliminan inadecuadamente" (Cortinas, 1993).

Las etapas de interacción de los residuos peligrosos con el organismo humano son las siguientes:

- 1) Exposición. Cuando el residuo se encuentra en la vecindad inmediata de las vías de ingreso al organismo: inhalación, absorción a través de la piel e ingestión.
- 2) Absorción. Consiste en el paso del residuo peligroso a través de las membranas biológicas resultando en la solubilización del residuo en el plasma de la sangre.
- 3) Eliminación. Ocurre por excreción urinaria y/o intestinal y por biotransformación. En términos generales el metabolismo puede generar sustancias menos activas y fácilmente excretables.
- 4) Acumulación. Según las características fisicoquímicas del residuo, puede llegar a fijarse en ciertos tejidos y acumularse en ellos e interaccionar con las macromoléculas celulares por ejemplo el ADN.

Debido a lo anterior, resulta indispensable identificar el nivel de riesgo que representan los diversos tipos de residuos, así como determinar los mecanismos y rutas de exposición, con el fin de desarrollar estrategias y medidas de protección más eficientes.

Con el fin de utilizar los conocimientos disponibles como base para predecir el impacto de la exposición a xenobióticos sobre la salud del ser humano se estableció el proceso de evaluación de riesgos. El objetivo de este proceso es el desarrollo de una expresión cuantitativa del riesgo que representa para la salud, la exposición a residuos peligrosos en un sitio determinado. Dicha evaluación de riesgos consta de cuatro pasos (Ortiz, 1987):

1. Recolección de datos
2. Evaluación de la exposición.
3. Evaluación de la toxicidad.
4. Caracterización de los riesgos para la salud.

1.6.1 Rutas de exposición a los residuos peligrosos

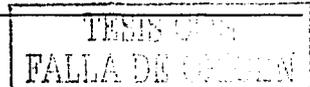
Es importante clasificar los residuos peligrosos tomando en cuenta el daño que pueden ocasionar al ser humano, por lo que es necesario conocer las posibles rutas de exposición con a estos agentes. Los más comunes en el ser humano son:

- a) Inhalación
- b) Contacto con la piel o mucosas
- c) Ingestión
- d) Penetración por medio de material punzocortante.

En las instalaciones que manejan residuos peligrosos, los trabajadores pueden verse expuestos a diversos factores de riesgo. La Fundación Europea para la Mejora de las Condiciones de Vida y Trabajo publicó en 1988 un documento del cual se resumen las formas potenciales de exposición (Rivero, 1996).

Tabla 1.8 Formas potenciales de exposición de los trabajadores a los materiales y residuos peligrosos

Tipo de exposición	Ejemplo de operaciones riesgosas
Inhalación de polvo y emanaciones o gases	<ul style="list-style-type: none"> • Operaciones de vertido que alteran los residuos. • Vaciado de recipientes de residuos. • Humedecimiento de residuos reactivos (ejemplo, escorias metálicas). • Mezcla de residuos incompatibles (ejemplo, cianuros y ácidos).
Trabajo en lugares cerrados	
Combustión accidental o no autorizada de residuos peligrosos	
Contacto con la piel por absorción o inyección en operaciones manuales	<ul style="list-style-type: none"> • Uso y manejo inadecuado de sustancias tóxicas remitidas para eliminación como solventes. • Contaminación por heridas • Exposición prolongada o intermitente a diversos agentes químicos corrosivos.
Ingestión de cantidades significativas de sustancias tóxicas	<ul style="list-style-type: none"> • Instalaciones rudimentarias para la descontaminación de maquinaria. • Consumo de alimentos y bebidas en el lugar de trabajo. • Carencia de lavabos.



CAPÍTULO I Aspectos generales

(continuación)	
Tipo de exposición	Ejemplo de operaciones riesgosas
Peligros físicos	<ul style="list-style-type: none"> • Incendios agravados por la utilización de maquinaria para apagar sustancias en combustión. • Explosiones en los incineradores, en caso de cargas de contenido no comprobado. • Ruidos provocados por maquinarias • Caídas, por descuidos y desorden en zonas de trabajo.
Peligros mecánicos durante las operaciones	<ul style="list-style-type: none"> • Equipo instalado: máquinas rotatorias, hervidores, compresores, motores eléctricos. • Equipo para manipulación o transporte. • Mantenimiento mínimo o descuidado. • Estado deficiente de caminos internos. • Falta de control del tráfico interno.
Posibilidades de infección durante la manipulación	<ul style="list-style-type: none"> • Lodos de aguas residuales • Residuos de hospitales o mataderos • Roedores.

Modificado de Rivero, 1996

Las rutas de exposición a los residuos peligrosos pueden ser diversas, si se considera que la contaminación se puede dar a través de distintos medios, como lo muestra el cuadro siguiente:

Tabla 1.9 Rutas de exposición a los residuos peligrosos

Medio	Rutas de Exposición
Agua subterránea osuperficial	<ul style="list-style-type: none"> • Ingestión directa. • Contacto dérmico y/o reacción. • Contacto ocular y/o reacción. • Inhalación secundaria debida a usos domésticos.
Suelo	<ul style="list-style-type: none"> • Ingestión directa (principalmente por niños de 9 meses a 6 años de edad). • Absorción dérmica. • Inhalación de sustancias volatilizadas del suelo. • Inhalación de polvo arrastrado. • Ingestión indirecta.
Aire intramuros y extramuros	<ul style="list-style-type: none"> • Inhalación. • Diseminación de contaminantes inhalados hacia el tracto gastrointestinal.

(Continuación)	
Alimentos	<ul style="list-style-type: none"> • Ingestión de plantas, animales o productos contaminados, secundaria a la ingesta de tierra, polvo, aire y agua contaminados. • Contacto dérmico con y/o reacción a plantas, animales y productos contaminados; contacto ocular y/o reacción.
Medios diversos: lodos, sedimentos, etc.	<ul style="list-style-type: none"> • Ingestión directa. • Contacto dérmico; ocular y/o reacciones. • Inhalación secundaria a la volatilización o arrastre de medios diversos. • Ingestión de plantas, animales o productos contaminados; ingestión secundaria al contacto con medios contaminados (exposición a residuos de materiales de construcción).

Fuente: Modificado de Nieto, 1999.

La inhalación es la ruta más importante en el lugar de trabajo, debido a que es sumamente sencilla la absorción de materiales peligrosos a través de los alveolos pulmonares. La inhalación de sustancias presentes en los residuos peligrosos puede producir diferentes problemas respiratorios que varían en función de las características de dichas sustancias y de la forma y severidad de la exposición.

Cualquier sustancia que se presente en el aire puede ser inhalada (se incluyen partículas hasta de 5 µm, según la NOM-030-STPS-1993), difundirse por el torrente sanguíneo o depositarse en el tejido pulmonar. Es de considerarse la rapidez con la que los compuestos tóxicos llegan a la circulación y pueden alcanzar a otros órganos. La cantidad de material que se pueda absorber dependerá de la concentración del compuesto en el aire, el tiempo de exposición y la frecuencia respiratoria. Sustancias como ácidos o bases y agentes corrosivos o altamente reactivos (amoníaco, óxidos de nitrógeno, dióxido de azufre y cloro) pueden provocar quemaduras y dar lugar a edemas pulmonares si la exposición es muy alta. La exposición continua a bajas concentraciones produce irritación de las vías aéreas y favorece la aparición de infecciones respiratorias a corto plazo, así como bronquitis o enfisema a mediano y largo plazo. La exposición a fibras como el asbesto puede desarrollar procesos de cicatrización pulmonar y, como consecuencia, una fibrosis pulmonar (García, 1996).

Según García (1996), hay dos principales tipos de riesgos causados por elementos o compuestos químicos en forma gaseosa:

1) Peligro de intoxicación. Las sustancias dañan a los pulmones, entran al cuerpo y viajan al sitio en donde se produce el daño.

2) Riesgos por deficiencia de oxígeno, los que pueden ser de diferentes tipos:

a)Agentes asfixiantes simples: La sustancia simplemente desplaza el oxígeno en los pulmones. Los gases inertes como el dióxido de carbono, nitrógeno y helio son algunos ejemplos.

b)Agentes asfixiantes químicos: Evitan que las células del cuerpo tomen el oxígeno necesario. Los síntomas pueden ser desde mareos, aceleración de pulso, náuseas, hasta pérdida de la conciencia.

El riesgo respiratorio se puede describir mediante los siguientes parámetros:

El TLV (Thershold Limit Value) o valor límite de peligro umbral: el valor promedio de concentración de una sustancia y es la concentración a la que la mayoría de los trabajadores pueden ser expuestos sin sufrir efectos adversos.

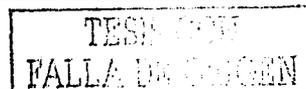
El IDLH (Immediately Dangerous to Life or Health) o inmediatamente peligroso para la vida o la salud: es la concentración de alto riesgo que se usa como guía en la selección de equipo de protección personal. Es la concentración máxima a la que un individuo puede ser expuesto., sin equipo de protección personal, por un máximo de 30 minutos sin sufrir daños biológicos irreversibles o fatales.

En la NOM-010-STPS-1994 se describe el Nivel Máximo Permisible como la concentración máxima de un elemento o compuesto químico que no debe superarse en la exposición de los trabajadores. (IFC, 1996).

1.6.2 Grados de riesgo

Para identificar y clasificar los residuos peligrosos es importante reconocer que hay varios niveles de riesgo asociados a los diferentes tipos de exposición, concentración y características de los materiales. Además, es necesario considerar que en el caso de los residuos peligrosos, una dificultad mayor que enfrenta la determinación de la exposición es que frecuentemente se trata de mezclas complejas de sustancias químicas en concentración variada y cuyos efectos pueden diferir en esas condiciones, ya que las sustancias entre sí pueden antagonizarse o potenciarse (Nieto, 1999).

Algunos países han incluido en sus normas, métodos de evaluación para clasificar los residuos de acuerdo con el nivel de riesgo que éstos representan; existen también argumentos económicos para hacer esta clasificación, lo que permite que los residuos con mayor riesgo puedan ser rígidamente controlados. Así se pueden definir tres categorías (Nieto, 1999):



CAPÍTULO I Aspectos generales

a) La primera incluye los de mayor prioridad, ya que se sabe que tienen grandes concentraciones de los integrantes que son altamente tóxicos, móviles, persistentes o bioacumulables como:

Disolventes clorados, que son muy tóxicos, móviles y en cierto grado persistentes en el ambiente.

Residuos de cianuros que son altamente tóxicos.

Residuos de bifenilos policlorados.

b) Aquellos compuestos que no pueden ser separados se agrupan en una segunda categoría, en la que se incluyen los residuos de hidróxidos metálicos, en los que los metales tóxicos están en una forma física relativamente insoluble y con poca movilización.

c) En una tercera categoría se incluyen grandes volúmenes, residuos con poco riesgo y algunos que pueden descomponerse.

Las sustancias tóxicas que se producen en la industria han participado en el mejoramiento de las condiciones de vida para el ser humano, pero también muchos de los subproductos o residuos que resultan de los procesos de transformación industrial son indeseables por no tener una utilidad inmediata y/o ser altamente peligrosos para los ecosistemas. Los efectos tóxicos derivados de la exposición pueden manifestarse en corto plazo cuando se presenta en grandes dosis (exposición aguda), o bien en el largo plazo, cuando la forma de exposición es de bajas dosis durante mucho tiempo (exposición crónica). Los efectos en el largo plazo son menos conocidos, pero los más preocupantes son el cáncer y los efectos genéticos, sobre todo por que existe un periodo de latencia muy largo entre la exposición y el daño al DNA, ya que pueden pasar varias generaciones antes de que las manifestaciones patológicas se hagan evidentes.

Los grupos prioritarios de riesgos para la salud por residuos peligrosos se basan en los que causan anomalías congénitas. Diversas sustancias han mostrado tener la capacidad de interactuar con el material genético de las células, provocando cambios (mutaciones) que pueden favorecer el desarrollo de defectos congénitos, cáncer, padecimientos hereditarios y probablemente envejecimiento prematuro.

Sustancias como el cloruro de vinilo, plaguicidas como el DDT, el aldrín y el malatión, los bifenilos policlorados, el benceno y el plomo se han asociado con mutación de las células germinales, infertilidad y teratogénesis.

En Norteamérica se han presentado diversos efectos reproductivos y de malformaciones congénitas relacionados con la exposición a residuos peligrosos, como se muestra a continuación (Cortinas, 1993):

Tabla 1.10 Efectos de la exposición humana a los residuos peligrosos.

Sitio	Efectos	Observaciones
Woburn, Massachusetts	Muertes perinatales Malformaciones congénitas	Asociación positiva entre los casos y la residencia en lugares con pozos contaminados por residuos peligrosos.
Santa Clara, California	Abortos espontáneos Bajo peso al nacer Malformaciones congénitas	Agrupamiento de casos entre la población que consumió agua contaminada por residuos de solventes.
Tucson, Arizona	Anomalías cardíacas congénitas	Asociación positiva entre los casos y el consumo de agua contaminada con tricloroetileno.

Fuente: Nieto, 1999.

Los estudios epidemiológicos han permitido identificar cerca de treinta agentes capaces de inducir cáncer, de los cuales veinte se han detectado en el ambiente laboral. entre ellos: aminas, arsénico, asbesto, bicloro-metil-éter, benceno, cadmio, cromo, isopropilos, gas mostaza, níquel, hidrocarburos policíclicos aromáticos, radiaciones ionizantes y la luz ultravioleta. Algunos países ya han tenido experiencias con el desarrollo de cáncer por exposición a residuos peligrosos, como se muestra en el cuadro siguiente:

Tabla 1.11 Tipos de cáncer que se desarrollan como resultado de la exposición a los residuos peligrosos

Lugar	Tipo de cáncer	Observaciones
New Jersey	Gastrointestinal	Elevación del riesgo en la población con residencia cercana a sitios contaminados.
	Mamario	Elevación del riesgo en mujeres expuestas por ingestión de agua contaminada con tricloroetileno, provenientes de residuos peligrosos.
	Leucemia	
Woburn, Massachusetts	Leucemia	Elevación del riesgo en niños expuestos por ingestión del agua contaminada con tricloroetileno y tetracloroetileno, provenientes de residuos peligrosos.
Winnebago, Illinois	Vejiga	Agrupamiento de cáncer en la población que se abastece de agua contaminada por residuos de disolventes.
Gassim, Arabia Saudita	Esofágico	Elevación del riesgo en la población que ingiere agua contaminada con hidrocarburos.

Fuente: Rivero, *et al.*, 1996.

Otros efectos negativos que se han identificado como resultado del contacto con residuos peligrosos son los siguientes (Rivero, *et al.*, 1996):

- a) Alteraciones inmunológicas. Sustancias como las anilinas, tolueno, trinitrotolueno, benceno, cloruro de vinilo, cloruro de metilo, entre otras, pueden interferir con algunos procesos hematopoyéticos e incluso causar daño a las membranas de los leucocitos y eritrocitos.
- b) Trastornos renales. El bloqueo de la circulación o del transporte de oxígeno en el riñón puede dar lugar a afecciones renales agudas, como ocurre tras la exposición a agentes como el disulfuro de carbono y el plomo. Sustancias tales como el arsénico, el ácido oxálico y el etilenglicol pueden dañar los conductos renales.
- c) Trastornos hepáticos. Agentes químicos como el tetracloruro de carbono, tetracloroetano y otros derivados halogenados; metales como el antimonio, berilio, cadmio, manganeso o selenio; sustancias como el dioxano, fenol, naftaleno, dimetil sulfato, hidracino o nitrobenzono, pueden causar daño hepático y ser causa de hepatitis o de fibrosis hepática (cirrosis).
- d) Enfermedades respiratorias y pulmonares. Los efectos pueden ir desde quemaduras y edemas pulmonares, hasta bronquitis y enfisema pulmonar.
- e) Trastornos neurotóxicos. Los acetatos, alcoholes, éteres, cetonas y derivados bromados pueden provocar alteraciones en el sistema nervioso, en tanto que los gases asfixiantes y el monóxido de carbono pueden ocasionar daños por privación de oxígeno al cerebro. También afectan la función nerviosa los plaguicidas, los plastificantes, el mercurio, el plomo, el manganeso y el arsénico.

1.6.3 Rutas de exposición a los BPCs.

Los BPCs así como otros compuestos químicos a base de carbono como los plaguicidas, compuestos que son considerados como orgánicos persistentes (COPs) y son principalmente productos y subproductos de la actividad industrial humana, de origen relativamente reciente y que una vez liberados al ambiente pueden viajar a través del aire y el agua hacia regiones muy distantes de su fuente original (Bejarano y Odrizola, 1999).

En 1995 el Consejo de Administración del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), inició un proceso de evaluación rápida de los compuestos orgánicos persistentes empezando por una lista de doce que se muestra a continuación (INE, 1997):

- Bifenilos Policlorados
- Dioxinas
- Furanos
- Aldrín
- Dieldrín
- DDT
- Endrín
- Clordano
- Hexaclorobenceno
- Mirex
- Heptacloro
- Toxafeno

Otra característica de los COPs es que pueden concentrarse en los organismos vivos, incluidos los humanos, hasta niveles que pueden dañar la salud humana y/o el ambiente, aún en regiones alejadas de donde son usados o emitidos (Bejarano y Odrizola, 1999).

Una vez que el contaminante ha sido emitido al ambiente, existen tres rutas potenciales por las cuales el humano está ambientalmente expuesto a la contaminación por BPCs (Hernández, *et al.*, 1999):

- 1) A través de la inhalación de aire contaminado
- 2) Ingestión de agua y alimentos contaminados
- 3) Absorción por la piel, principalmente por exposición ocupacional

A pesar de las múltiples investigaciones a cerca de los efectos negativos conocidos de los BPCs, la Conferencia Americana de Higienistas Industriales de los Estados Unidos de América, cuya labor es la de clasificar a los compuestos por su toxicidad, registró a esta sustancia como una toxico clase 1-2, lo que representa a materiales con características no tóxicas o ligeramente tóxicas. Por su parte, la Environmental Protection Agency (U.S.EPA), en su manual de inspección del Acta de Control de Sustancias Tóxicas, los considera como compuestos parcialmente carcinogénicos, debido al resultado de investigaciones con animales, que muestran evidencias de que puede ser promotor para la formación de nódulos y carcinomas (Hernández, *et al.*, 1999)

Como regla general, los COPs tienen una serie de propiedades comunes:

- a) Son persistentes en el ambiente. Resisten los procesos de degradación fotolítica, química y biológica.
- b) Son generalmente semivolátiles -se evaporan a una velocidad relativamente lenta-. Las sustancias persistentes con esa propiedad tienden a entrar en el aire y viajar largas distancias transportadas por las corrientes, y luego regresar al suelo. Cuanto más frío es el clima, menor es la tendencia de los COPs a evaporarse, resultando en su acumulación en regiones como el Ártico, a miles de kilómetros de distancia de sus fuentes originales.
- c) Tienen generalmente baja solubilidad en agua y alta solubilidad en lípidos, por lo que se bioacumulan en los tejidos grasos de los organismos vivos. En el ambiente, las concentraciones de esas sustancias pueden aumentar en factores de varios miles o millones a medida que se mueven hacia los niveles superiores de la cadena alimentaria.

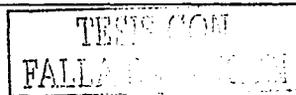
- d) Tienen el potencial de dañar a las personas y a otros organismos. Aún a muy bajas concentraciones, pueden alterar funciones biológicas normales, incluyendo la actividad natural de las hormonas y otros mensajeros químicos, y disparar una serie de efectos potencialmente dañinos (Bejarano y Odrizola, 1999).

Para determinar la toxicidad de una sustancia se consideran ciertos aspectos como los efectos letales, crónicos o subcrónicos que pueden presentarse en diferentes organismos o blancos ambientales. Sin embargo, generalmente se resaltan los efectos adversos potenciales de las sustancias sobre la salud humana. Entre los parámetros de toxicidad comúnmente evaluados se destacan los siguientes (Díaz, 1996):

- Letalidad aguda
- Efectos subletales en especies no mamíferas
- Efectos subletales en plantas
- Efectos subletales en mamíferos
- Teratogenicidad
- Genotoxicidad/Mutagenicidad
- Carcinogenicidad

Con el incremento de accidentes en donde estaba involucrado equipo que utilizaba o contenía BPCs, se realizaron diferentes estudios para determinar su toxicidad. Junto con el cúmulo de información referente a su detección en tejidos orgánicos (seres humanos, flora y fauna), se confirmó, la capacidad de estos compuestos para acumularse y depositarse en los tejidos de los seres vivos (incluido el hombre), causando daños serios e irreversibles en la salud y en el organismo de los especímenes de estudio. Por otra parte, se determinó de manera contundente que la descomposición térmica de los BPCs ocurre a temperaturas mayores de 300 °C como las que se alcanzan durante su síntesis o durante un incendio, producen subproductos derivados de su descomposición térmica, las dioxinas y benzofuranos policlorados, que si rebasan ciertos niveles de concentración, pueden ser letales (Hernández, *et al.*, 1999).

A finales de los años sesenta, se identificaron los primeros efectos nocivos de los BPCs y se encontró que pueden presentarse como contaminantes del aire, suelos, mantos freáticos, lagos y mares. Además, como ya se mencionó antes, tienden a bioacumularse y tienen un gran impacto para el ambiente debido a su estabilidad y liposolubilidad, lo que provoca grandes estragos en la productividad primaria del plancton y el resto de la cadena alimenticia. Asimismo, alteran los procesos reproductivos de aves y mamíferos, y cuando



se incineran en forma inadecuada se producen las ya mencionadas dioxinas y dibenzofuranos, que son compuestos 10 veces más tóxicos (Henry & Heinke, 1999).

La determinación de la toxicidad de los BPCs está basada en su estructura química, es decir en su estereoquímica planar (ausencia de sustituciones *orto*) o bien presencia de dos posiciones *para* y al menos dos *meta* sustituidas; con base en sus factores de equivalencia de toxicidad, lo que da una referencia para comparar la toxicidad relativa de un grupo de congéneres con el compuesto más tóxico conocido (Hernández, *et al.*, 1999), como se muestra en la tabla siguiente:

Tabla 1.12 Valores de Factores de Equivalencia de Toxicidad (FET) para congéneres coplanares, mono-orto y di-orto sustituidos.

Congéneres de BPC	Valores de FET
3,3',4,4'- tetra cloro bifenilos	0.01
3,4,4',5,- tetra cloro bifenilos	Datos insuficientes
3,3',4,4',5- penta cloro bifenilos	0.01
3,3',4,4',5,5- hexa cloro bifenilos	0.05
Mono-orto sustituidos	0.001
Di- orto sustituidos	-0.00002

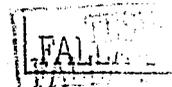
Fuente: Hernández, 1999.

Para considerar los BPCs como una sustancia con cierta toxicidad, es necesario estudiar dos factores:

- a) Toxicidad aguda: es evidente de inmediato por causar un alto índice de mortalidad en la población de alguna prueba.
- b) Toxicidad crónica: es el resultado de una lenta acumulación del compuesto en el organismo que puede provocar efectos no letales o letales a largo plazo.

Así, cuando la toxicidad aguda de un compuesto es alta, se reconoce como un contaminante tóxico y si por el contrario la toxicidad aguda es baja, los trastornos que el compuesto provoque en el organismo pasarán desapercibidos hasta que los efectos crónicos sean evidentes en grandes núcleos de población (Hernández, 1999).

Si se considera que los BPCs tienen las mismas características acumulativas que el DDT y otros plaguicidas clorados, la bioacumulación de estos compuestos en sistemas acuáticos como en el caso del Lago Ontario en Canadá, ha ocurrido vía agua, sedimentos, plancton, peces y sus huevos (Prager, 1995).



Los BPCs junto con las dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDDs) y los dibenzo-p-furanos policlorados (PCDFs), se ubican como los contaminantes primarios que se forman de la producción industrial de compuestos organoclorados y procesos de combustión, y debido a su larga persistencia en el ambiente y sus riesgos potenciales a la vida silvestre y humana han sido muy estudiados durante las últimas tres décadas (Paumgarten, 2000).

1.6.4 Efectos reportados en humanos

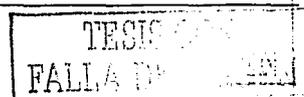
Debido a que los BPCs son compuestos altamente lipofílicos, se acumulan en los tejidos grasos, en las células adiposas y están presentes en la leche materna. En los países más industrializados se han podido hacer monitoreos regulares para evaluar la contaminación humana con este compuesto a través de la leche materna, y se ha podido constatar que después de la introducción del control de las emisiones de BPCs, PCDDs y PCDFs, la contaminación humana ha disminuido durante la última década en los países europeos del este, como Alemania (Paumgarten, 2000).

Entre los primeros efectos de los BPCs que se han detectado en el cuerpo humano son: afecciones de la piel como cloroacné, dolores de cabeza además de los que a continuación se describen (Hernández, 1999):

- Son potencialmente oncogénicos.
- Degeneración del tejido adiposo.
- La exposición a los vapores provoca irritación en ojos, nariz y garganta.
- Las exposiciones agudas y crónicas pueden causar daños al hígado, ictericia, edemas, náuseas, vómito, anorexia y dolores abdominales.

La toxicidad aguda de los BPCs es relativamente baja: su DL50 (dosis letal en 50% de la población) es de cuatro gramos por kilo de peso corporal (Tripod, 2001). Mientras su toxicidad aguda es reportada como baja, los contaminantes típicos de Bifenilos son algunos de los materiales más tóxicos conocidos por el hombre. Es considerado como altamente tóxico cuando es inhalado o ingerido. Algunos de los riesgos con Bifenilos policlorados pueden ser atribuidos a contaminantes de policlorodibenzo-furanos (Prager, 1995).

Los síntomas generales que se reportan al contacto con los BPCs son: irritación severa, cambios en la piel y daños en el hígado como consecuencia de la absorción cutánea. Entre mayor sea su contenido de cloro, mayor es su toxicidad; sin embargo, los óxidos son más tóxicos aún. La lesiones en la piel se caracterizan por pequeños granos de pigmentación oscura, mismos que posteriormente, dan lugar a comedones y pústulas. Los síntomas de intoxicación sistémica incluyen náuseas, vómito, pérdida de peso, edemas y dolor



abdominal. Los niveles de peligrosidad de exposición crónica que se conocen determinan que es un material tóxico que causa desórdenes en el hígado y la piel y que produce anomalías en humanos y mamíferos en general (Prager, 1995).

Los estándares de niveles de bifenilos policlorados en el agua, que pueden resultar en un incremento del riesgo de cáncer de 1×10^{-5} , 1×10^{-6} y 1×10^{-7} sobre un tiempo de vida individual, se han estimado en 0.79 ng/L, 0.079ng/L y 0.0079ng/L respectivamente. Mientras que en los estándares de suelo que son incorporados a la tierra para producir alimento animal, genera residuos sólidos que contienen concentraciones de BPCs iguales o mayores a 10 mg/kg (peso seco). Aunque está establecido que el contenido de BPCs debe ser menor a 0.2mg/kg en alimentos para animales y menos de 1.5 mg/kg en leche (Prager, 1995).

Como resultado de un caso de contaminación en Bélgica, en donde 500 ton de alimentos para granja con cerca de 50 kg de bifenilos policlorados y 1g de dioxinas, fueron distribuidos en Bélgica, Noruega, Francia y Alemania, se realizaron algunas estimaciones que señalan que como consecuencia de éste incidente, entre 10 y 15 kg de BPCs y de 200 a 300 mg de dioxinas fueron ingeridos por 10 millones de belgas. Se calcula que el número total de casos de cáncer que se espera se presenten como resultado de esta contaminación, es de 40 a 8,000, además de efectos que no pueden ser cuantificados por neurotoxicidad y de cambios de comportamiento en neonatos (Van Larebeke, 2001).

1.6.5 Efectos reportados en animales

Según la Red de Eliminación de COPs el interés y la preocupación por los BPCs comenzaron a fines de los años 60's, cuando científicos e investigadores empezaron a recopilar evidencias de daños en peces, aves y mamíferos que habitaban en la zona de los Grandes Lagos de Norteamérica. En algunos de estos casos, las fuentes predominantes de contaminación se encontraban relativamente cerca; en otros, las fuentes se encontraban a miles de kilómetros. Los daños que fueron documentados eran especialmente significativos en las especies de predadores superiores e incluían (Bejarano y Odrizola, 1999):

- a) Daños en la reproducción y disminución del tamaño de la población.
- b) Funcionamiento anormal de la tiroides y otros desarreglos del sistema hormonal.
- c) Feminización de los machos y masculinización de las hembras.
- d) Sistema inmunológico alterado.
- e) Anomalías de comportamiento.
- f) Tumores y cáncer.
- g) Malformaciones congénitas.

Además de los daños genéticos, teratogénicos y mortalidad embrionaria en aves y mamíferos, también se han encontrado síntomas de degeneración neurológica e inmunológica (Hernández, et al., 1999). Debido a que se ha demostrado que estos

compuestos causan cáncer en ratas, y aunque aún no hay pruebas de que puedan causarlo en los seres humanos, se teme que los trabajadores expuestos a productos que contengan BPCs, puedan sufrir efectos negativos en su salud (Henry & Heinke, 1999).

Se ha demostrado que la toxicidad aguda de las mezclas de los BPCs depende del contenido de cloros en la molécula y que los efectos agudos y subagudos en animales provoca hipertrofia del hígado, lo que se manifiesta por daños de degeneración del tejido adiposo y necrosis centrolobular, viéndose también afectada la piel con efectos de hiperplasia, hiperqueratosis y dilatación sistica. Debido a que los BPCs son rápidamente absorbidos a través de la sangre, pueden intervenir en el metabolismo del grupo hemo, lo que resulta en un incremento del contenido de porfirinas (Hernández, *et al.*, 1999).

Los factores que determinan el grado de bioacumulación de todos los congéneres de bifenilos en los tejidos adiposos son:

- ❖ Duración y nivel de exposición
- ❖ La estructura química del compuesto

En general, los congéneres con niveles, más altos de cloración son los que se bioacumulan con mayor facilidad. Los BPCs son absorbidos por el tracto gastrointestinal después de su ingestión o por el hígado posterior a su inhalación. Los tumores hepatocelulares se producen en las ratas de experimentación después de un periodo considerable de aplicación por la vía oral. Ciertas mezclas de BPCs pueden alterar los procesos reproductivos en los mamíferos, algunas veces aun en dosis que no causan otros signos de toxicidad; los datos que se tienen sobre animales y humanos indican que la exposición prenatal a los BPCs puede ocasionar varios efectos tóxicos en el desarrollo, el cual se incrementa con el porcentaje de cloros. Se han demostrado también efectos postnatales en animales prematuros durante el periodo de lactancia. (Hernández, *et al.*, 1999).

Otra especie en la cual se han estudiado los efectos de la contaminación de suelos con BPCs, son las lombrices de tierra (*Lumbricidae*), debido a que son una fuente importante de alimento para muchas especies vertebradas y contribuyen sustancialmente al ciclo de nutrientes de los ecosistemas terrestres. Se ha encontrado que las lombrices de tierra toman los contaminantes orgánicos hidrofóbicos (HOCs), vía difusión pasiva y vía absorción de los componentes del suelo. Estos contaminantes son bioacumulados y llegan a especies mayores (Krauss, 2000).

Según Safe (1987), algunos de los efectos adversos en animales por la exposición a BPCs son:

Tabla 1.13 Efectos y manifestaciones comunes de la exposición a los BPCs en animales

Hepatotoxicidad	Hepatomegalia, hiperplasia del conducto biliar, necrosis focal; degeneración de grasas, inducción de enzimas microsomales, implicaciones en el desbalance hormonal con repercusiones en la tiroides, páncreas y aparato reproductor. Agotamiento de las vitaminas liposolubles grasas (especialmente la A).
Inmunotoxicidad.	Atrofia de los tejidos linfoides, reducción de los leucocitos circulantes, supresión de la respuesta inmune umbral (producción de anticuerpos), incremento de la susceptibilidad a los virus, supresión de la muerte celular natural.
Neurotoxicidad	Respuesta de comportamiento anómalo, alteraciones en los niveles de catecolaminas, depresión espontánea de la actividad motora, adormecimiento de las extremidades.
Reproducción	Incremento de abortos, bajo peso en recién nacidos, decremento de la supervivencia, incremento del período de estrés, efectos teratogénicos fuertes (especialmente en aves), cambios funcionales bioquímicos y neurológicos, decrecimiento de la libido, decremento de espermias en número y movilidad.
Aparato gastrointestinal	Hiperplasia gástrica, ulceraciones y necrosis.
Aparato respiratorio	Bronquitis crónica; tos crónica, decrecimiento de la capacidad vital.
Toxicidad dérmica	Cloroacné, hiperplasia e hiperqueratosis del epitelio, edema y alopecia.
Efectos mutagénicos	Todas la mezclas comerciales de BPCs son potencialmente mutagénicas.
Efectos carcinogénicos	Cambios preneoplásicos, cambios neoplásicos (a grandes dosis). Considerados como promotores y contribuyentes al desarrollo de cáncer, Atenúan otros agentes carcinogénicos bajo ciertas condiciones.

Fuente: Safe, 1987

Existe un considerable volumen de datos sobre el monitoreo de BPCs que evidencian su gran concentración y persistencia en el aire, biota, vías fluviales y sedimentos. Entre sus principales efectos tóxicos, su habilidad de alterar los procesos reproductivos de las diferentes especies y los efectos teratogénicos por exposición prenatal en los mamíferos son los más importantes (como se puede observar en la tabla anterior), ya que pueden mermar una determinada población de organismos. Aunado a su bioconcentración y transferencia en la cadena trófica constituye una problemática ambiental por la cual es necesario desarrollar mayores esfuerzos de control para evitar el deterioro del medio ambiente, mediante la aplicación de soluciones técnicas aceptables, de eliminación de este tipo de contaminantes.

En resumen, la peligrosidad de los BPCs en las actividades industriales y en el ambiente no es función de su toxicidad inminente o a corto plazo, más bien estriba en el potencial que tienen de afectar irreversiblemente la salud de los seres humanos, animales y al ambiente (Valle *et al.*, 1997).

Para llevar a cabo una gestión de BPCs adecuada, es necesario enfatizar sus efectos y realizar un profundo análisis de costo-beneficio con el objetivo de evaluar y mejorar los programas y acciones de restauración de sitios contaminados. Esto propiciará a su vez el desarrollo de instalaciones adecuadas para su tratamiento y evitar así la contaminación del ambiente.

1.7 Riesgos inherentes al manejo, transporte y almacenamiento de BPCs

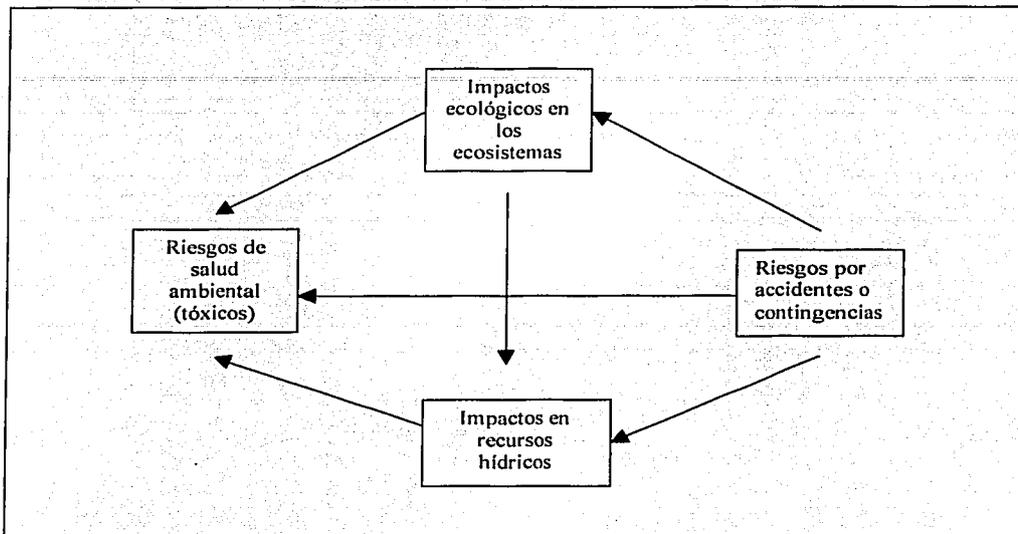
Aunque no hay un estudio exhaustivo que determine los efectos que ha tenido el manejo inadecuado de los Residuos Industriales Peligrosos en el ambiente, se han documentado casos importantes derivados de problemas específicos o accidentes. Esto ha permitido contar con un inventario de algunos sitios contaminados, como cauces de ríos y cañadas, derechos de vía, zonas industriales y rellenos de residuos urbanos. Uno de los riesgos ambientales asociados al crecimiento industrial es el uso intensivo de productos químicos que son precursores de residuos peligrosos, algunos de los cuales tienen características de peligrosidad para la salud humana y para los ecosistemas. El daño que estas sustancias pueden causar depende en primera instancia de:

- ✓ Su grado de toxicidad
- ✓ De los volúmenes de generación
- ✓ Su persistencia, lo que propicia que alcancen concentraciones suficientes para causar efectos nocivos.

En este contexto, la preocupación por las sustancias químicas que podrían ser peligrosas se centra en aquellas que poseen propiedades de alta toxicidad, de persistencia ambiental o de bioacumulación y que son generadas por las actividades productivas, como ha sido el caso de los bifenilos policlorados (Díaz, 1996).

Se ha hecho evidente que toda sustancia química puede representar peligro para la salud y la seguridad de los seres vivos y el ambiente, cuando alcanza una concentración dada y la exposición se prolonga el tiempo suficiente para que ejerza sus efectos. De acuerdo con los principios establecidos en Agenda 21, cada sociedad debe decidir qué riesgos considera excesivos o inaceptables y, con base en ello, definir sus marcos regulatorios y de gestión de sustancias químicas. En particular, se hace necesario considerar los siguientes aspectos:

Figura 1.14 Aspectos de riesgo e impacto en relación con los BPCs.



Modificado de Díaz, 1996

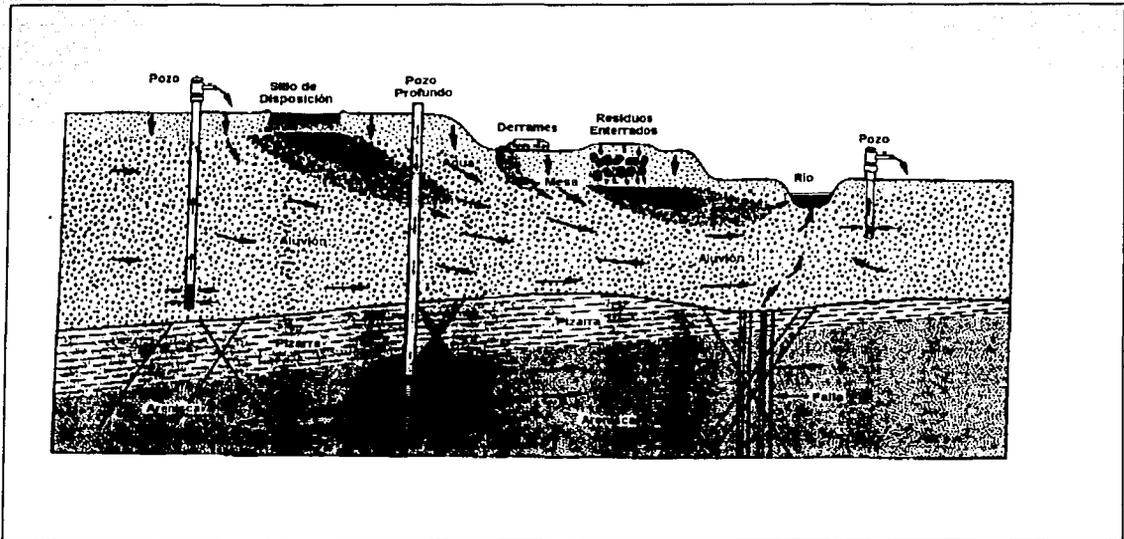
Los ecosistemas mantienen capacidades de carga limitadas para asimilar sustancias. La presencia y cantidad de las sustancias introducidas puede representar un riesgo de desequilibrio para ellos, con las consecuencias de degeneración de los ciclos naturales de materiales y agotamiento de recursos (Díaz, 1996).

En 1970 los pocos fabricantes de BPCs que había en el mundo, reconocieron la contaminación que causaban al medio y a los alimentos debido a la imposibilidad de controlar las fugas de estos compuestos en la industria, pues debido a sus numerosas aplicaciones, era frecuente que se derramaran accidentalmente en los intercambiadores y transformadores o que se presentaran fugas o pérdidas durante su fabricación. (Restrepo, 1996).

Una de las consecuencias más graves que pueden generar las malas prácticas para la disposición de los residuos peligrosos, es la afectación de los recursos hídricos superficiales y subterráneos. En el primer caso la contaminación se produce al infiltrarse el agua de lluvia a través de los residuos depositados en barrancas, cauces de ríos, laderas y grietas, circulando posteriormente con su carga contaminante hacia los cuerpos de agua ubicados en la vertiente. En el caso de los recursos hídricos subterráneos, la contaminación se presenta

mediante un proceso similar, ya que durante y después de una precipitación pluvial, el agua que se ha percolado por los desechos y que contiene una alta carga contaminante, puede migrar al acuífero y afectar su calidad (Díaz, 1996) como se muestra en la siguiente figura:

Figura 1.15 Consecuencias de la disposición inadecuada de residuos peligrosos



Fuente original de la figura: Díaz, 1996.

De los diversos compuestos químicos encontrados en aguas subterráneas, los orgánicos representan el mayor riesgo, por sus efectos en el ambiente y en la salud humana. Dentro de este grupo de compuestos, los disolventes industriales y los hidrocarburos aromáticos derivados del petróleo son los más comúnmente encontrados en aguas subterráneas (Díaz, 1996).

Muchos de los problemas de contaminación ocurren por fugas, derrames y disposición de líquidos orgánicos inmiscibles en la superficie del agua, los cuales se describen como fases líquidas no acuosas. Estos fluidos inmiscibles pueden clasificarse en dos categorías:

- a) Aquellos cuya densidad es mayor que la del agua, que incluyen los solventes percloroetileno y tricloroetileno, sustancias como creosota, bifenilos policlorados y algunos plaguicidas.

- b) Aquellos más ligeros que el agua, que incluyen compuestos como benceno, tolueno, etilbenceno y xileno.

Debido a sus características, las sustancias más ligeras que el agua generalmente se distribuyen cerca de la fuente contaminante y son degradadas por bacterias en un medio aerobio. No sucede lo mismo con aquellas cuya densidad es mayor que la del agua, que son muy persistentes, se transportan en forma descendente y aún cuando presentan una baja solubilidad, las concentraciones a las que se detectan en agua sobrepasan las normas de calidad del agua potable en países como EUA y Canadá. Las zonas en las que se encuentran las sustancias más densas que el agua, y que se acumulan en la superficie, puede representar una fuente significativa de contaminación a largo plazo, a menos que sean eliminadas, pero la remoción completa no es posible con la tecnología que existe en la actualidad (Díaz, 1996).

Otros riesgos que representa el inadecuado manejo de los residuos peligrosos son:

- a) Incendios
- b) Explosiones
- c) Fugas o derrames de sustancias tóxicas o inflamables.

Estos riesgos se presentan principalmente durante las operaciones de transporte o transferencia; procesos de tratamiento ya sea físicos o químicos, donde existen variables como presión y temperatura; almacenamiento de residuos incompatibles, provocando reacciones químicas con grandes desprendimientos de energía; y la inadecuada utilización de envases para el almacenamiento de dichos residuos. Lo que resulta en (Hernández *et al.*, 1999):

- ✓ Derrames de aceites y residuos que contienen BPCs en las industrias que los producen o utilizan como conductores dieléctricos
- ✓ Fugas de aceites con BPCs de los equipos eléctricos
- ✓ Depósito o abandono de materiales contaminados (transformadores, capacitores etc.) en vertederos no controlados
- ✓ Volatilización durante la combustión de materiales contaminados y emisiones de procesos mal incinerados (< 500°C)
- ✓ Exposición de sustancias plastificantes fabricadas con BPCs

La falta de capacitación del personal encargado del manejo de los residuos peligrosos, es otro factor que provoca regularmente accidentes que en algunos de los casos alcanzan a receptores sensibles tales como la población o los ecosistemas (Díaz, 1996)

CAPÍTULO I Aspectos generales

En algunas áreas industriales, así como en centros de trabajo, los niveles de BPCs en el aire pueden ser muy altos bajo ciertas condiciones; por ejemplo, en las naves de producción de transformadores o capacitores se han encontrado niveles superiores a 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. En el caso de incendios o explosiones, se puede producir hollín que contenga niveles de BPCs de hasta 8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de BPCs; en estos sitios, la ingestión, contaminación de la piel o inhalación de las partículas de hollín ha ocasionado serios problemas de exposición del personal (U.S.EPA, 1986).

CAPÍTULO II. PANORAMA MUNDIAL

2.1 Legislación internacional y nacional aplicable en materia de residuos peligrosos

Desde el inicio de la década de los años setenta se puso de manifiesto de manera cada vez más clara la convergencia entre los derechos humanos y el ambiente. Dicha relación estaba implícita en los instrumentos relacionados con los derechos humanos y además existía la necesidad de proteger el ambiente. Así, el Pacto Internacional de Derechos Económicos, Sociales y Culturales de las Naciones Unidas, en su artículo 13, establece el llamado "derecho al medio ambiente y el uso de los recursos naturales para alcanzar el desarrollo"

En la actualidad, alrededor de 600 sustancias consideradas como peligrosas han sido prohibidas o restringidas en diversos países del mundo. De éstas aproximadamente 15 se someten al procedimiento de información y consentimiento previos (PIC por sus siglas en inglés). Este procedimiento consiste en una notificación por parte de los gobiernos de países exportadores hacia las naciones importadoras, para consultarles si aceptan recibir productos que contengan éstas sustancias y darles información sobre su peligrosidad para sustentar su decisión. Las sustancias que actualmente están sujetas a este procedimiento son las siguientes (INE, 1999):

Tabla 2.1 Sustancias que actualmente están sujetas al procedimiento PIC.

Sustancias industriales	Plaguicidas	
Crocidolita	Aldrín	Dinoseb
Compuestos de mercurio	Dieldrín	Fluoroacetamida
Bifenilos policlorados	Clordimeform	Dibromuro de etileno
Bifenilos polibromados	Clordano	Heptacloro
Fosfato de tris (dibromo-2,3 propilo)	DDT	HCN (mezcla de isómeros)

Fuente: INE, 1999 a

2.1.1 Legislación internacional

La gran producción de BPCs en el mundo y su inadecuado control, ha llevado a las organizaciones mundiales de los países industrializados, como la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE) y la Comunidad Económica Europea (CEE), a emitir recomendaciones a los países miembros sobre la necesidad de reglamentar

el uso de estos compuestos. Además, a partir del incremento de accidentes con equipo que contenía BPCs, se ha prohibido la fabricación de fluidos que los contengan, así como su uso en equipo nuevo, además de extremar las medidas de seguridad de los equipos existentes en operación. (Valle et al., 1997).

Esto provocó que la mayoría de los países emitiera leyes y reglamentos, o bien que se revisaran y cambiaran los ya existentes. En general, las regulaciones de los bifenilos policlorados son sumamente extensas y complejas, ya que deben cubrir diferentes aspectos para su adecuado manejo y control. Estos aspectos incluyen las prohibiciones de manufactura, producción, procesamiento y distribución; las restricciones y requerimientos de uso en operaciones controladas, así como en el manejo y disposición de desechos y residuos peligrosos; estableciendo los mecanismos adecuados para el mantenimiento, inspección, marcado, almacenamiento, transporte, disposición, registros y reportes, al igual que los procedimientos adecuados en caso de derrames y su consecuente limpieza. La regulación también incluye las guías o protocolos para la identificación y cuantificación de BPCs (métodos de análisis), así como para la aprobación de las tecnologías de eliminación de éstos y sus residuos. Un aspecto de suma importancia en el que todos los países han hecho énfasis, es la necesidad de integrar sus inventarios de BPCs, para que con base en ellos se establezca un programa de administración para la eliminación y reducción de los mismos (Valle et al., 1997).

En el año de 1994, México ingresó a la OCDE, cuya función es conjuntar a los países más industrializados del mundo para intercambiar información y armonizar políticas, con el objetivo de maximizar su crecimiento económico y coadyuvar a su desarrollo junto con el de los países pobres. Derivado de su ingreso a la OCDE, México adquirió ciertos compromisos en relación a los BPCs. Se pueden resumir en la siguiente tabla:

Tabla 2.2 Compromisos Ambientales de México con la OCDE

Rubro	Clave	Compromisos
<i>Medidas para la protección del ambiente a través del control de los bifenilos policlorados (BPCs.)</i>	C(87)2 (Final)	<ul style="list-style-type: none"> • Prohibir la manufactura, importación, exportación y venta de BPCs así como de los productos, artículos o equipo que los contengan, salvo algunas excepciones. • Control de los usos actuales, del transporte y almacenamiento de BPCs y la aceleración de los pasos tendientes a sustituirlos, particularmente en los casos en que pueda ocurrir su derrame. • Establecer un control de los productos, artículos o equipo contaminado con

<p><i>(Continuación)</i></p>		<p>BPCs para reducir la contaminación de tales materiales a niveles que no pongan en peligro la salud y el ambiente.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Tratar y disponer adecuadamente (por incineración a alta temperatura o un método efectivo comparable), los desechos sólidos y líquidos que contengan niveles de BPCs superiores a 100 ppm, así como los equipos que los hayan contenido y no hayan sido limpiados apropiadamente. • Prohibir la dilución deliberada de residuos que contengan BPCs • Establecer la infraestructura para tratar y disponer adecuadamente los BPCs.
------------------------------	--	--

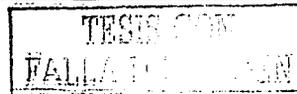
Fuente: Modificado de INE, 1997

Con el creciente desarrollo económico y la participación en la economía de mercados, la política ambiental mexicana ha cambiado en los últimos años de tal forma que algunas de sus principales directrices ambientales se basan en los acuerdos derivados de la firma del Tratado de Libre Comercio de América del Norte (TLCAN) en octubre de 1995. Por tal motivo, se adoptó la Resolución 95-5 relativa al manejo adecuado de sustancias químicas. Para instrumentar dicha Resolución, se convino la necesidad de desarrollar planes de acción regional a fin de prevenir y reducir los riesgos del uso de sustancias químicas, sobre todo tóxicas, persistentes y bioacumulables. Entre los primeros planes de acción, todos ellos descritos en el Programa de Medio Ambiente 1995-2000, se encuentra el de los bifenilos policlorados (INE, 1997).

Uno de los aspectos de relevancia que se plantea dentro de este programa, es el control de la generación de residuos peligrosos en la industria, con las siguientes metas generales (Valle et al., 1997):

- Promover la minimización de la cantidad de residuos peligrosos y los riesgos inherentes a su manejo, e incentivar cambios hacia los procesos y tecnologías cada vez más limpias.
- Incrementar la oferta de sistemas e infraestructura de manejo adecuado de residuos peligrosos.
- Controlar y regular eficientemente el movimiento transfronterizo de residuos peligrosos.
- Atender y cumplir los compromisos internacionales.

Con base en estas metas, se derivan lineamientos específicos en materia de bifenilos policlorados, que establecen como una acción prioritaria la exportación de BPCs para su



destrucción, con la finalidad de lograr su virtual eliminación para el año 2008. Esto se asocia con los acuerdos aceptados en el Plan Regional de Acción elaborado por la Comisión de Cooperación Ambiental (CCA) del TLCAN, integrada por Estados Unidos, Canadá y México. En general, estos compromisos cubren los aspectos principales a los que se deben dirigir todas las acciones tendientes a resolver la problemática de BPCs en México.

2.1.2 Legislación nacional

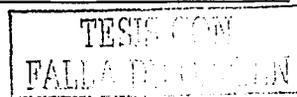
Actualmente, la normatividad que regula el equilibrio ecológico y la protección al ambiente es sumamente amplia y compleja. La historia del siglo XX ha demostrado que el acelerado “progreso” humano, especialmente en las áreas industriales o tecnológicas, está íntimamente relacionado con la degradación y degeneración del entorno ecológico, que si bien no pueden evitarse, es necesario se controlen y canalicen.

En este sentido, la legislación ambiental ha tomado una tendencia hacia la identificación cada vez más precisa de todas aquellas materias que de una u otra forma se interrelacionan con el equilibrio ecológico y la protección al ambiente. En particular en los últimos años se ha dado un especial énfasis a aquéllas que se refieren al desarrollo industrial y tecnológico.

A pesar de la importancia que tiene el control y el manejo de residuos para el equilibrio ecológico y la protección al ambiente, su regulación es realmente reciente. Incluso la bibliografía existente hasta antes de la publicación de la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente, enfatizaba la problemática que dicha situación originaba. A manera de ejemplo, Fernando Ortiz Monasterio en su libro titulado “Manejo de los Desechos Industriales en México”, señalaba que no existía una delimitación precisa entre los contaminantes emitidos al ambiente por la industria y los desechos peligrosos de la misma.

El tema de los Residuos Peligrosos fue incorporado en el marco jurídico mexicano hasta el 28 de enero 1988, con motivo de la promulgación de la Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente o LGEEPA, misma que sustituyó a la Ley Federal para la Protección y Control de la Contaminación Ambiental. En la LGEEPA se incluyó concepto de Manejo Integral de los Residuos Peligrosos.

Posteriormente, fue a través del Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico en Materia de Residuos Peligrosos, que se plantearon los procedimientos de registro e información que son de carácter obligatorio para todo aquel que sea responsable de la generación, manejo, disposición, importación y exportación de los mismos. Sus disposiciones son de observancia obligatoria en todo el territorio nacional y su aplicación es de competencia federal a través de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.



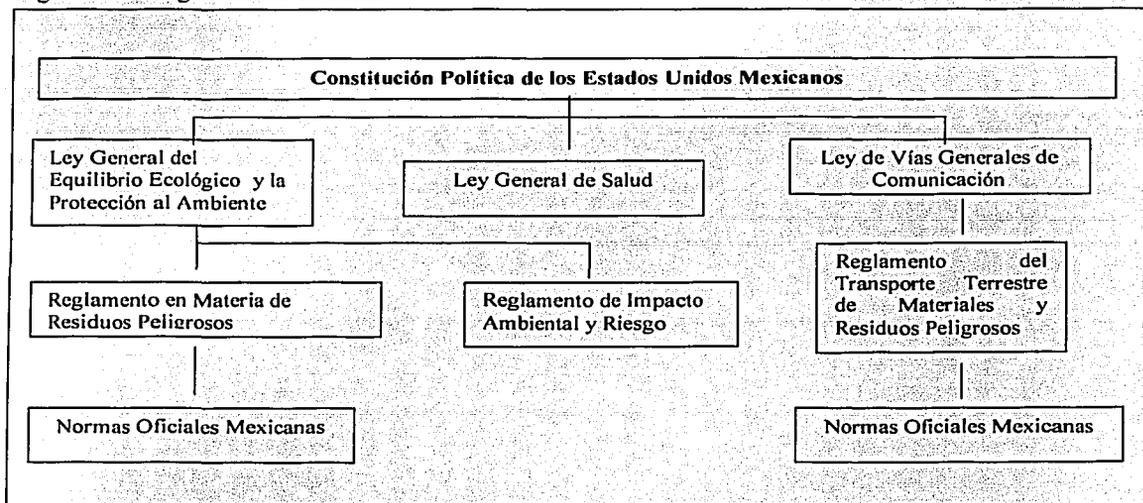
Sin embargo, si se considera que el ejercicio normativo es la base para una política de manejo de residuos peligrosos efectivo, es importante identificar algunas de las limitaciones de la normalización mexicana en la materia, como las que se mencionan a continuación (INE, 1999 a):

- La normatividad se restringe a la definición de los residuos, a la aplicación pruebas de toxicidad e incompatibilidad, sin considerar algunas otras características de peligrosidad.
- No se considera de manera explícita la minimización de la generación de residuos.
- Hay divergencias entre los listados mexicanos de residuos peligrosos con respecto a otros listados como los de la EPA, Convenio de Basilea y la OCDE, lo que genera confusión en las relaciones comerciales a nivel internacional.
- No se establecen criterios y procedimientos para la remediación de sitios contaminados.

2.1.2.1 Legislación aplicable al manejo de residuos peligrosos

La legislación mexicana encuentra organizada y jerarquizada según se muestra en la figura siguiente:

Figura 2.3 Legislación Mexicana



La base del sistema jurídico mexicano se encuentra en la “Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos”. De esta norma fundamental –promulgada el 5 de febrero de

1917 y reformada más de 400 veces- derivan las normas jurídicas específicas, y sigue una jerarquización tal que cada una valida y fundamenta a otra inferior, y ésta a su vez da origen a otra u otras.

De los diversos artículos, fracciones e incisos que conforman la Constitución, emanan los siguientes ordenamientos:

A. Leyes reglamentarias de la Constitución

- I Leyes reglamentarias de artículos constitucionales.
- II Leyes que emanan de cuerpos constitucionales.

B. Reglamentos

- I Expedidos por el ejecutivo (en ellos se especifican los principios de las leyes reglamentarias o especiales).
- II Reglamentos autónomos.

Las leyes, colocadas en un primer nivel jerárquico en nuestro sistema jurídico, son normas generales y permanentes, derivadas de la Carta Magna, con la que deben guardar congruencia y no contradecirla, contrariarla, rebasarla o modificarla. Al ser aplicables a toda persona o situación que quede incluida dentro de lo que disponen, las leyes son generales, ya que no se refieren a una persona o caso en particular. Los destinatarios están señalados por circunstancias abstractas. A quien realice el supuesto, se le aplica la Ley.

En el sistema jurídico mexicano, la ley es fuente autónoma, creadora de obligaciones en aquellos casos en que se considera un hecho material, independiente de toda voluntad del ser humano.

En segundo nivel dentro de la escala jerárquica del sistema jurídico mexicano están los reglamentos. Estos comprenden las disposiciones legislativas expedidas por el poder ejecutivo para el desarrollo o instrumentación de las disposiciones legales. Es decir, por lo general el reglamento deriva de una ley a la cual complementa y amplía en sus principios.

Por otro lado, existen reglamentos que no necesariamente tienen una referencia legal directa, y que son denominados reglamentos autónomos, como es el caso de los expedidos para la jurisdicción del Distrito Federal (D.F.).

Los titulares de la Administración Pública de las áreas reguladas, son los directamente responsables de la forma y contenido de los reglamentos correspondientes. A propuesta de éstos, el Ejecutivo promulga los reglamentos y los decretos, mismos que pueden ser modificados por los titulares de la Administración Pública como por el propio Ejecutivo.

Las normas ocupan el tercer nivel de esta jerarquía. Son resoluciones de control ejercidas específicamente en el ámbito administrativo, que provienen de decisiones emitidas por una

o varias autoridades de la Administración Pública. En algunos casos concretos son producto de un estudio particular de normalización aprobado por una autoridad reconocida como la Secretaría de Economía (anteriormente Secretaría de Comercio y Fomento Industrial).

A partir de la entrada en vigor de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización (LFMN) (16 de julio de 1992), se hizo necesario replantear todas las normas técnicas obligatorias (incluyendo las ambientales y sanitarias), publicadas previamente en México.

Con este replanteamiento se advierte que la expedición de Normas Oficiales Mexicanas (NOM) de carácter obligatorio requiere una fundamentación científica-técnica y/o de protección al consumidor. Del mismo modo se hace necesario especificar los beneficios potenciales de cada norma, que incluyen los intangibles y los no cuantificables monetariamente; identificar a los beneficiarios; especificar los costos potenciales, que comprenden los posibles efectos adversos que no puedan ser medidos en términos monetarios (análisis costo-beneficio); y explicar por separado que se considera que esa NOM en particular, constituye la mejor opción para alcanzar el objetivo específico que se persigue. Con las modificaciones de la nueva LFMN, las Normas Técnicas Obligatorias dejaron de ser vigentes en el curso del mes de octubre de 1993, con el propósito de armonizar los procedimientos para su elaboración y de que reflejen los intereses de los diversos sectores involucrados.

En México no se cuenta con un inventario preciso de la cantidad y tipos de residuos peligrosos que se generan. Sin embargo se cuenta con estimaciones que son de gran utilidad para orientar su gestión y proporcionar elementos a los inversionistas interesados en crear infraestructura para su manejo, que les permita establecer la magnitud de la capacidad instalada y del mercado. De esta manera, se estima que la generación total de residuos peligrosos de origen industrial asciende a un volumen aproximado de 8 millones de toneladas anuales, sin incluir los jales mineros que también son residuos peligrosos y que se producen en grandes cantidades (aproximadamente 300 mil a 500 mil toneladas diarias). Estos datos se obtuvieron a partir del censo industrial efectuado por el Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática (INEGI), por medio de los Manifiestos de Generación y Manejo de Residuos Peligrosos, así como del resultado de las auditorías que lleva a cabo la Procuraduría General de Protección al Ambiente (PROFEPA).

La cantidad generada de residuos peligrosos en nuestro país es diferente de acuerdo a la región de que se trate. Para la estimación de la generación de residuos peligrosos por región, se tomó en consideración la información reportada en el "Informe de la Situación General en Materia de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente", a través del Producto Interno Bruto (PIB) para 1994 de la industria manufacturera que es la principal generadora de residuos peligrosos.

Tabla. 2. 4 Generación de Residuos Peligrosos por Regiones.

Región	PIB 1994 industria manufacturera (miles de \$)	Porcentaje de participación nacional	Generación (Ton/año)	Generación (Ton/día)
Franja Fronteriza	1 954,235	0.78	62,400	171
Norte	62 836,186	25.08	2 006,400	5,497
Centro	158 693,943	63.34	5 067,500	13,883
Golfo	18 840,834	7.52	601,600	1,647
Sureste	8 217,811	3.28	262,400	719
TOTAL	250 543,009	100.00	8 000,000	21,917

Fuente: Informe de la situación General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, INE, 1997

Debe destacarse que prácticamente 63% de los residuos peligrosos se generan en la zona centro del país, en la cual habita alrededor del 40% de la población y la cual representa solo el 7% del territorio nacional. Esta zona junto con la parte norte generan casi el 90% de los residuos peligrosos que se generan en México.

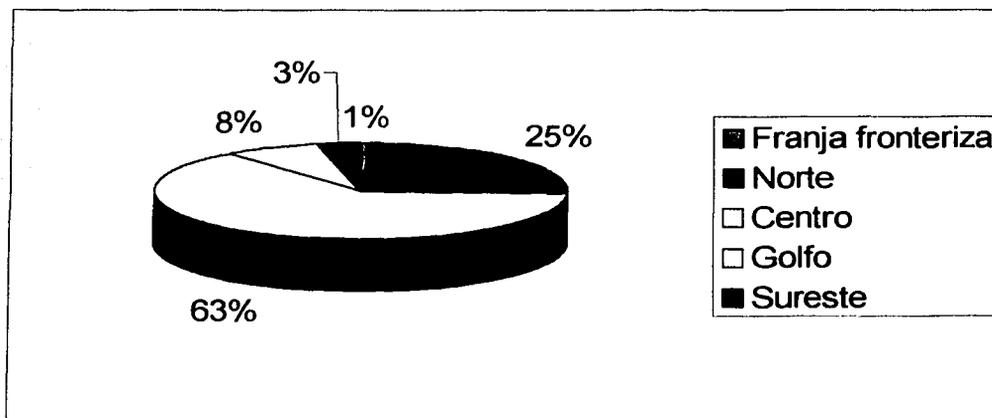


Figura. 2.5 Generación de Residuos peligrosos en México

Fuente: Ortiz, 1987

Los Estados comprendidos en las regiones citadas son (Ortiz, 1987):

FRONTERIZA: Principales ciudades ubicadas en la franja que colinda con los Estados Unidos de América.

NORTE: Baja California, Baja California Sur, Chihuahua, Coahuila, Sonora, Nuevo León, Durango, Nayarit, San Luis Potosí, Sinaloa, Zacatecas, Aguascalientes, Colima y Jalisco.

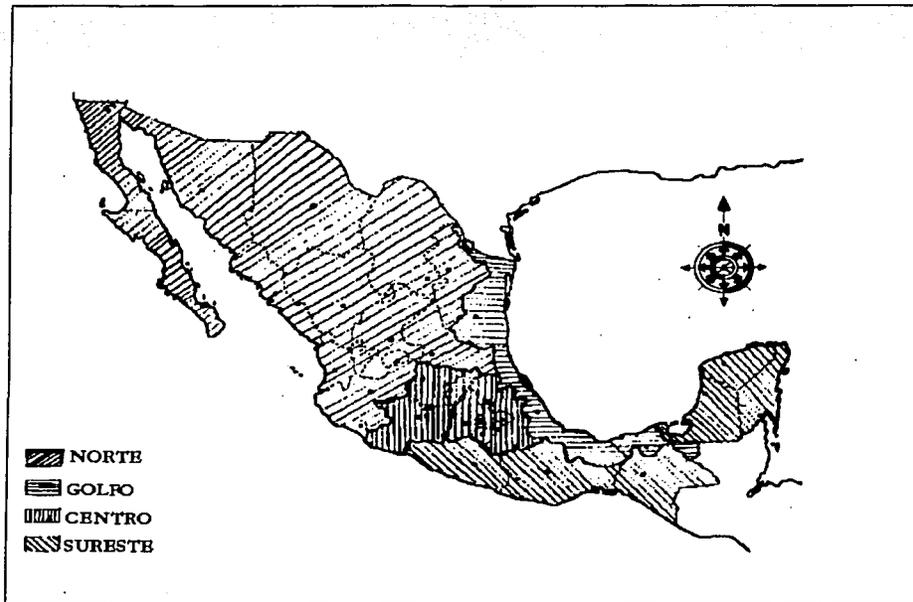
CENTRO: Guanajuato, Michoacán, Morelos, Puebla, Querétaro, Estado de México, Tlaxcala, Distrito Federal e Hidalgo.

GOLFO: Tamaulipas, Veracruz y Tabasco.

SURESTE: Campeche, Guerrero, Oaxaca, Chiapas, Yucatán y Quintana Roo.

La distribución en la generación de los residuos peligrosos en México se muestra en la siguiente figura:

Fig. 2. 6 Distribución de la generación de residuos en México



Fuente: Modificado de Ortiz, 1987

Entre las industrias que más contribuyen a la generación de materiales peligrosos se encuentra la química básica, secundaria y petroquímica, ya que aportan el 40% del total; les siguen las industrias metal-mecánica y la metálica básica con 10%, y la industria eléctrica con 8% (Ortiz, 1987).

Se estima que sólo el 12% de los residuos peligrosos generados en el país reciben un manejo adecuado mediante cualquiera de los mecanismos que se mencionan a continuación (Ortiz, 1987):

- Confinamiento Controlado
- Reciclaje (principalmente de solventes, aceites y residuos metálicos)
- Reciclaje energético de residuos combustibles
- Exportación de aceites contaminados con bifenilos policlorados.

Debido a que todas las actividades relacionadas con residuos peligrosos son consideradas como riesgosas, es necesario establecer una infraestructura para el manejo de los mismos, así como tener registros de todas las actividades relacionadas.

Tabla 2. 7 Infraestructura Anual para el Manejo de Residuos Peligrosos

PERIODO ANUAL

ACTIVIDAD		1988-1992	1993	1994	1995	1996	1997	No. de Autorizaciones
I. Recolección y transporte	I.1 Residuos Peligrosos	2	0	32	14	23	26	97
	I.2 Residuos Biológico-infecciosos	0	0	0	0	6	11	17
II. Acopio de residuos peligrosos		0	0	0	0	3	4	7
III. Almacenamiento	III.1 Bifenilos Policlorados	0	0	0	0	6	0	6
IV. Reuso	IV.1 Solventes gastados	0	0	0	0	0	1	1
V. Reciclaje	V.1 Reciclaje de tambores usados	0	1	1	0	1	11	*
	V.2 Reciclaje de solventes sucios	1	1	0	1	3	5	*
(continúa)	V.3 Reciclaje	0	2	0	2	2	5	*

<i>(continuación)</i>	de lubricantes usados							
	V.4 Reciclaje de metales	0	0	0	1	1	5	*
	V.5 Manejo integral para la preparación de combustible alternativo	0	0	2	0	1	9	46
VI. Tratamiento	VI.1 Tratamiento de aceites contaminados con bifenilos policlorados	0	0	0	1	1	0	*
	VI.2 Tratamiento de residuos "in situ"	0	1	12	1	2	0	*
	VI.3 Tratamiento de Residuos Biológico-infecciosos	0	0	0	0	4	5	27
VII. Incineración	VII.1 Incineración de combustible alternativo	0	1	0	1	1	0	*
	VII.2 Incineración de residuos	0	0	0	0	0	1	4
VIII. Disposición Final		0	1	0	0	0	0	1
IX. Centros Integrales de Manejo de Residuos Peligrosos		0	0	0	0	2	0	2
TOTAL		3	7	47	21	57	74	208

Fuente: INE, 1999 b

* No se tiene información al respecto

Es importante hacer notar que, por la gran desproporción entre el volumen de residuos peligrosos generados y la infraestructura con la que actualmente se cuenta para darle un tratamiento y disposición final ambientalmente adecuados, se ha propiciado una eliminación clandestina en el drenaje, barracas, cuerpos de aguas, tiraderos municipales de basura, traspattios, entre otros. Por éste motivo se considera urgente la creación de instalaciones que den un manejo seguro y ambientalmente adecuado a este tipo de residuos, y de este modo detener el impacto ambiental ocasionado las prácticas inadecuadas y reducir los riesgos que implican para la salud humana y los ecosistemas.

La liberación del comercio exige la participación de México en diversos convenios y acuerdos internacionales, y surge la necesidad de instrumentar propuestas sobre gestiones ambientales adecuadas de los residuos, así como un marco regulatorio y un enfoque estratégico que le permita al país cumplir con todos estos compromisos.

Por el momento, la normatividad relacionada con BPCs en México es incipiente y está incluida en forma general en la Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (modificada en 1996) y en el Reglamento en Materia de Residuos Peligrosos (en revisión), según se cita a continuación:

Capítulo III del Reglamento de la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección Ambiental en Materia de Residuos Peligrosos.

Artículo 38.- El manejo de los bifenilos policlorados deberá sujetarse a lo dispuesto en el reglamento y a las normas técnicas ecológicas que al efecto que se expidan.

Artículo 39.- 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:

- Químicos catalíticos, en el caso de residuos con bajas concentraciones.
- Incineración, tratándose de residuos que contengan cualquier otra concentración.

En relación a la importación y exportación de residuos peligrosos, el capítulo IV del Reglamento antes mencionado, señala:

Artículo 43.- Sin perjuicio de otras autorizaciones que corresponda otorgar a las autoridades competentes, la importación y exportación de los residuos determinados peligrosos en los términos de la Ley y de este Reglamento requiere de autorización de la Secretaría, la cual estará facultada para intervenir en los puertos territoriales, marítimos y aéreos y, en general, en cualquier parte del territorio nacional, con el objeto de controlar los residuos peligrosos importados o a exportarse, así como para dictar y aplicar las medidas de

seguridad que correspondan, tendientes a evitar la contaminación del ambiente y el deterioro de los ecosistemas.

Un aspecto que fue recientemente integrado en la legislación mexicana es el que se presenta en el Reglamento de Impacto Ambiental y Riesgo, publicado en la Gaceta Oficial del Distrito Federal el 15 de diciembre de 2000; que establece de forma general el listado de las obras o actividades que requieren autorización en materia de impacto ambiental y riesgo, el procedimiento para la evaluación del impacto ambiental y riesgo y sus modalidades, así como las disposiciones comunes a la evaluación del impacto ambiental y riesgo.

De la igual manera en otras normas se cubren algunos aspectos específicos para el manejo de BPCs, por ejemplo (Valle et al., 1997):

- En las normas ecológicas se define como residuo peligroso aquel que contiene más de 50 ppm de BPCs;
- En las de transporte se clasifica a los BPCs como materiales y sustancias peligrosas;
- En las de salud pública se definen límites permisibles de BPCs en grasas de carnes animales para consumo humano;
- En las de higiene y seguridad industrial se especifican niveles de concentración de BPCs en determinados tiempos de exposición en centros de trabajo;
- En las de productos comerciales no se permite el uso de askareles (BPCs) como aislantes en equipo eléctrico y se define un máximo de 2 ppm de BPCs en líquidos aislantes de equipos nuevos.

De acuerdo con lo anterior, faltan por reglamentar los aspectos básicos del manejo de BPCs como son manufactura, control de equipo en uso, derrames, métodos de cuantificación y localización, almacenamiento, transporte, métodos de reclasificación de equipos y residuos, técnicas de disposición final, definición de límites máximos permisibles únicos y requerimientos generales para las empresas prestadoras de servicios, entre otros.

En enero 10 del 2000 se publicó un proyecto de Norma Oficial Mexicana, específica para manejar los BPCs en México, con el objeto de someterla a los comentarios de grupos especializados en el tema y la población en general. En diciembre del 2001 se publicó la versión final de esta norma con el nombre de NOM-133-ECOL-2000, Protección ambiental-Bifenilos policlorados (BPC's)-Especificaciones de manejo.

2.2 Panorama internacional de manejo y tratamiento para residuos peligrosos y BPCs existentes en el mundo.

En muchos países, no existen inventarios de residuos peligrosos asociados con las diferentes actividades industriales, comerciales y de servicios. Lo anterior se debe a las grandes variaciones en cuanto a la calidad y veracidad de la información proporcionada por las instancias involucradas con la generación de residuos peligrosos; de hecho, la diversidad de la información dificulta su uso con el propósito de formular inventarios de residuos peligrosos.

En los países en vías de desarrollo con escasa capacidad económica en materia industrial, es por demás difícil identificar los procesos y tecnologías apropiadas con las cuales controlar los residuos peligrosos que se generan, así como formular e instrumentar el marco regulatorio ambiental en materia de residuos peligrosos que demanda la situación. Por tales razones, son pocos los países en la actualidad que cuentan con una gestión oportuna, racional y eficiente, referente al manejo de tales residuos.

Con el objeto de armonizar los criterios y procedimientos que permitan tener un inventario básico para todos sus países miembros, la Comunidad Económica Europea ha desarrollado un formato que incluye a las diferentes categorías de residuos generados, lo que permitirá orientar mejor sus esfuerzos y racionalizar las exigencias y compromisos de cumplimiento. El resultado de este trabajo se publicó en el año de 1992 como se muestra en la tabla siguiente:

Tabla 2.8 Tasa de generación anual de diferentes tipos de residuos, de los principales países europeos (*)

	Municipal	Industrial	Agricultura	Minería	Demolición	Peligrosos
Bélgica	3.5	27.0	53.00	7.1	0.7	0.90
Dinamarca	2.4	2.4	----	----	1.5	0.10
Francia	1.7	50.0	400.0	10.0	----	3.00
Alemania	19.5	61.0	----	9.5	12.0	6.00
Grecia	3.1	4.3	0.09	3.9	----	0.40
Irlanda	1.1	1.6	22.00	1.9	0.2	0.02
Italia	17.3	40.0	30.00	57.0	34.0	3.80
Luxemburgo.	0.17	1.3	----	----	4.0	0.0004
Holanda	6.9	6.7	86.00	0.1	7.7	1.50
Portugal	2.4	0.7	0.20	3.9	----	0.16
España	12.5	5.1	45.00	18.0	----	1.70
Reino Unido	35.0	70.0	250.00	25.0	32.0	4.50

(*) Cifra anual (millones de toneladas)

Fuente: Modificado de Díaz, 1996

Se estima que actualmente, las cifras reportadas en dicha tabla se han incrementado entre un 10% y un 25%, según el país que se trate. En aquellos países donde el incremento ha sido mínimo, se considera que los programas de "Minimización en la fuente", han resultado exitosos (Díaz, 1996).

2.2.1 Tratamiento y disposición final de residuos en algunos países.

En la actualidad se calcula que en Estados Unidos de América se tiene una generación mayor a 300 millones de toneladas de residuos peligrosos al año, mismos que son tratados por diversos procesos, entre ellos, la combustión ha tomado un papel integral y a la vez controversial a partir de la década de los 80's. En ésta década se incrementaron las prohibiciones para el confinamiento de residuos peligrosos, y se estima que a principios de los 90 aproximadamente el 10% de los residuos peligrosos, fueron tratados en incineradores, calderas y hornos industriales. En España, la generación de residuos industriales peligrosos ha rebasado la cifra de 2 millones de toneladas al año, mismos que en su mayoría se disponen al igual que en el Reino Unido: en confinamientos controlados o bien por tratamiento físico-químico, según se muestra en la tabla siguiente:

Tabla 2.9 Tratamiento y disposición final de residuos peligrosos algunos países.

	Confinamiento de seguridad	Incineración y combustión	Recuperación de solventes o aceites	Inyección a pozo profundo	Neutralización, sedimentación y evaporación	Tratamientos físico-químicos en fase líquida	Otros
Estados Unidos de América	2.0%	2.0%	2.5%	7.0%	10.0%	70.0%	6.5%
España	44%	22%	2%	----	----	32%	
Reino Unido	70%	5%	----	----	----	15%	10%

Fuente: Modificado de Díaz, 1996

Es importante hacer notar que las regulaciones ambientales en Alemania, establecen que antes de confinar los residuos debe comprobarse que no pueden reciclarse, evitarse ni reducirse en el proceso que los genera.

Los tratamientos y métodos de disposición final utilizados actualmente en algunos países industrializados como Alemania, para el control de los residuos que pueden considerarse como peligrosos, son los siguientes:

- ✓ Tratamientos físico-químico y biológico de residuos líquidos
- ✓ Incineración
- ✓ Disposición final en rellenos sanitarios.
- ✓ Disposición final en domos salinos.

Una de las alternativas que más se ha utilizado para tratar las grandes cantidades de BPCs que han sido usados como líquidos dieléctricos en transformadores y capacitores, ha sido el depósito en el suelo y la posterior incineración. Esta situación no es recomendable y dado que los BPCs son pobres como combustibles y es probable la formación de subproductos tóxicos, por lo que se genera un riesgo concreto en el caso de un proceso de incineración ineficiente (Murena, 2000).

Sin embargo, la incineración tiene la ventaja de destruir y disminuir el volumen de los residuos hasta un 80%. Algunos residuos que se incineran son aceites minerales, hidráulicos y de corte, contenedores metálicos y no metálicos con residuos peligrosos, ácidos orgánicos halogenados y no halogenados, solventes orgánicos, lacas, colorantes y adhesivos, lodos de tratamiento de agua y minerales, bifenilos policlorados, desechos de la producción farmacéutica y de laboratorios, plaguicidas, entre otros. Los residuos que se generan de la incineración son escorias que se disponen en rellenos sanitarios para residuos peligrosos y polvos de los precipitadores electrostáticos que se disponen en domos salinos (Díaz, 1996).

Algunos ejemplos de residuos que se disponen en domos salinos son los siguientes:

- Desechos del lavado de gases de incineradores de residuos peligrosos o municipales (polvos generados en el precipitado electrostático).
- Desechos de los procesos de pirólisis
- Lodos con bario o mercurio
- Residuos con berilio
- Acumuladores (Ni-Cd)
- Baterías (Hg)
- Lámparas de mercurio
- Sales de Na, Ca, Ba, Mg, Cu, CN⁻, Al, V
- Plaguicidas
- Transformadores
- Bifenilos policlorados
- Catalizadores

Según Murena (2000), la hidrodechloración catalítica (HDCL) es otra alternativa para el tratamiento de residuos tóxicos halogenados, como los clorofenoles, clorobenzenos, clorofluorocarbonos, insecticidas, plaguicidas y BPCs, que ha dado buenos resultados. Los

bifenilos policlorados se transforman en bifenilos y se produce ácido clorhídrico. Entonces se produce una mezcla líquida orgánica que puede ser posteriormente usada como combustible o ser tratada por incineración.

Otras investigaciones respecto al tratamiento de BPCs, demuestran que su biodegradación aerobia es posible, pero limitada a congéneres de 5 ó menos cloros y con dos carbonos adyacentes no sustituidos. La degradación aerobia de la mayoría de los componentes del Aroclor 1242, y algunos del Aroclor 1254 ya se ha demostrado, sin embargo, requiere de sustratos de crecimiento adicionales y generalmente es menos efectiva conforme se incrementa el grado de cloración del compuesto. Así, la remoción de cloros de las mezclas de BPCs, permite por un lado, disminuir su toxicidad y por el otro, hacerlo más biodegradable (Quensen, 1990).

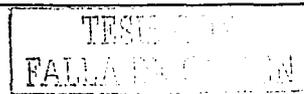
En una investigación más reciente desarrollada por Hernández *et al.* (1999), se presenta la posibilidad de realizar un tren de tratamiento aerobio-anaerobio para biodegradar bifenilos policlorados, previa nitración y aminación de los bifenilos, sin embargo se encontró que los compuestos aminados ocasionaban problemas durante su posterior tratamiento biológico al resultar tóxicos en cierta medida para los microorganismos utilizados.

Existe también un estudio que analiza la factibilidad de remover BPCs de suelos contaminados usando un sistema de microondas que genera vapor. Según los resultados experimentales iniciales, se demuestra que es posible lograr una remoción del contaminante mayor al 98%, que depende de la cantidad de vapor empleado. Así y se ha identificado a la evaporación como mecanismo principal de BPCs de suelos (Di, 2001).

2.3 Problemática nacional

A pesar de que en México nunca hubo producción de bifenilos policlorados, se tienen datos que estiman que en total fueron importadas de 6 mil a 20 mil toneladas, en su mayoría por la Cía. Monsanto Chemical de Alabama, cuya planta cerró en 1970 y la de Illinois que cerró en 1977. Cantidades menores fueron importadas en la década de los 80's procedentes de Europa y Japón. Actualmente no se cuenta con información precisa de la localización y volúmenes de residuos que haya podido generar el empleo en México de los BPCs importados (INE, 1997.)

De acuerdo con la información proporcionada por el Instituto Nacional de Ecología (INE, 1999b), se calcula que la cantidad de BPCs empleados por las principales empresas paraestatales del país equivale a alrededor de 6 544 toneladas, aunque se considera que la cifra puede llegar a 10 mil ton (INE, 1997). Esta cantidad en su mayor parte al equipo eléctrico de la Comisión Federal de Electricidad (CFE), de Luz y Fuerza del Centro (LyFC), de Petróleos Mexicanos (PEMEX) y del Sistema de Transporte Colectivo METRO y, en menor proporción, a equipo eléctrico de la industria de fabricación de transformadores, capacitores, del acero y minera, así como de empresas con subestaciones



propias, talleres de reparación de equipo eléctrico y plantas de recuperación y tratamiento de fluidos aislantes. Lo anterior indica claramente que la problemática de BPCs en México está asociada principalmente con las actividades sin control que ha venido realizando a través del tiempo la industria privada y empresas del sector público, como se muestra en la tabla siguiente (Valle et al., 1997):

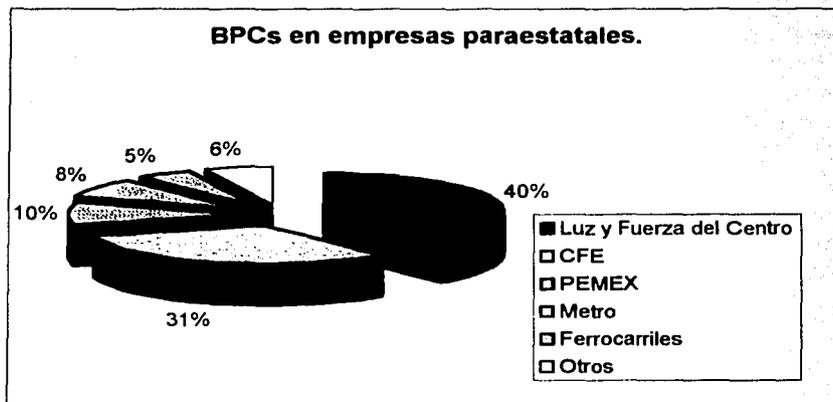
Tabla 2.10. Estimación de bifenilos policlorados en uso en empresas paraestatales

Dependencia	Cantidad de BPCs (toneladas métricas)
Comisión Federal de Electricidad	2 058
Luz y Fuerza del Centro	2551
Petróleos Mexicanos	647
METRO	537
Ferrocarriles	351
Otros	400
Total	6 544

Fuente: INE,1997

De acuerdo con los datos de la tabla anterior, en la siguiente figura se puede observar la distribución de las cantidades de BPCs en las diferentes empresas paraestatales de México:

Figura. 2.11 Distribución de BPCs en las paraestatales de nuestro país.



Fuente: INE,1997.

De la figura anterior, podemos observar que las mayores cantidades de Bifenilos policlorados para el año de 1997, estaban concentrados en dos paraestatales principalmente: La compañía de Luz y Fuerza y la Comisión Federal de Electricidad con 38.98 y 31.44% respectivamente.

Datos más actualizados de las cantidades de BPCs que se tienen en nuestro país en el sector energético se presentan en la tabla siguiente, misma que fue presentada por la Secretaría de Energía al Instituto Nacional de Ecología en el 2001.

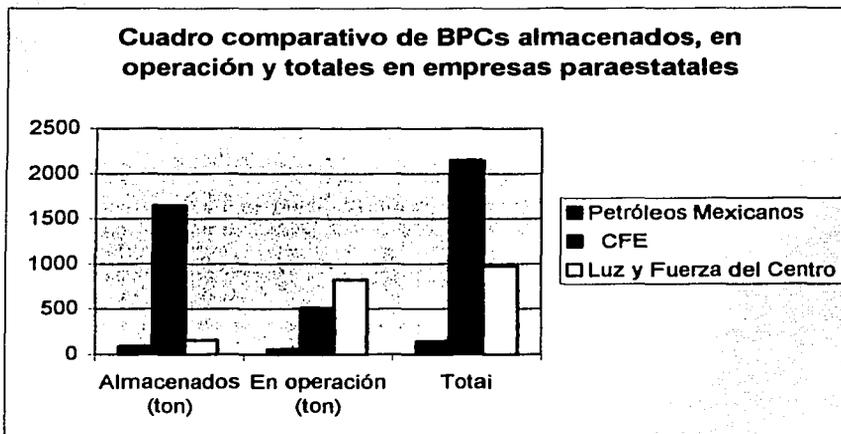
Tabla 2.12 Inventario de bifenilos policlorados (BPCs) en el sector energético (ton)

Empresa	En almacenamiento	En operación	Total
Petróleos Mexicanos	87.77	52.40	140.174
Comisión Federal de Electricidad	1,639.31	500.62	2,139.93
Luz y Fuerza del Centro	151.69	820.00	971.69
TOTAL	1,878.78	1,373.02	3,251.80

Fuente: Información enviada por oficio a DGMRAR , INE., 2001

A partir de los datos de la tabla antes presentada se puede generar la figura siguiente:

Figura 2.13 Comparación de inventarios de BPCs de empresas paraestatales en 2001.



Fuente: Modificado de información enviada por oficio a DGMRAR , INE., 2001

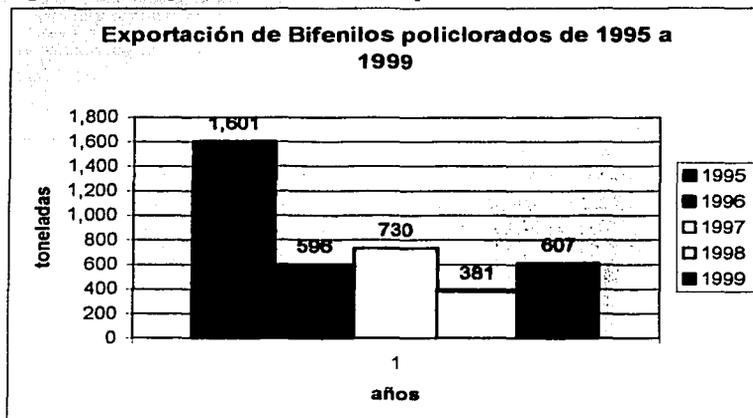
Al analizar la tabla 2.12 y la figura 2.13 es posible llegar a las siguientes conclusiones:

- 1) Petróleos Mexicanos ha disminuido en un 78% sus cantidades de BPCs en comparación con su inventario en 1997. Sin embargo, el 37% del total de los Bifenilos que reporta actualmente, siguen en operación.
- 2) La Comisión Federal de Electricidad (CFE), ha aumentado casi en un 4% las cantidades de BPCs que reporta como parte de su inventario. Esto demuestra que sus residuos no han sido enviados a tratamiento y que además aproximadamente el 23% de estos compuestos en operación y el resto están almacenados.
- 3) La Compañía de Luz y Fuerza del Centro reporta que sus cantidades de BPCs han disminuido en casi un 62%, y de sus inventarios actuales el 84% se siguen utilizando.

Hasta el momento no existe la capacidad instalada suficiente para el tratamiento y disposición final de las existencias de los BPCs que existen en México, por lo que se tienen que exportar para este fin, lo cual está previsto en la legislación ambiental. Según estadísticas que se tienen sobre BPCs en México, la tercera parte del total de los residuos de este tipo que existían originalmente en nuestro país han sido exportados para su disposición, es decir 3,900 toneladas (INE, 1999 b).

Algunos datos que muestran las cantidades de BPCs que se han exportado en México desde 1995 y hasta 1999 se observan en la siguiente figura:

Figura 2.14 Exportación de bifenilos policlorados de 1995 a 1999 en México.

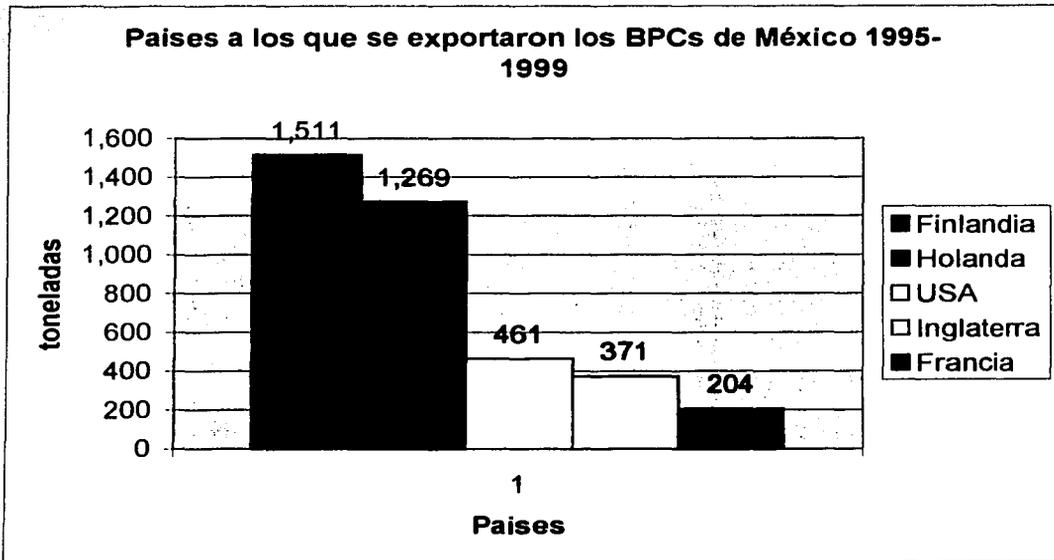


Fuente: INE, 2001

En 1996, se exportaron 596 toneladas de BPCs para su disposición final a Finlandia e Inglaterra y en la actualidad, en el marco del Plan de Acción Nacional sobre bifenilos policlorados, se está tramitando la posibilidad de su envío a Estados Unidos. Por otro lado, en mayo de 1995 se autorizó para el INE una unidad móvil para el tratamiento de BPCs por dechloración y en 1996 una unidad móvil para la descontaminación *in situ* de equipos y materiales (INE, 1997, 2001).

Algunos de los países que han realizado el tratamiento de los Bifenilos policlorados que reciben de México son: Finlandia, Holanda, EUA, Inglaterra, España y Francia, según se muestra en la figura siguiente:

Figura 2.15 Principales países a los que se exportaron los bifenilos policlorados de México entre 1995-1999

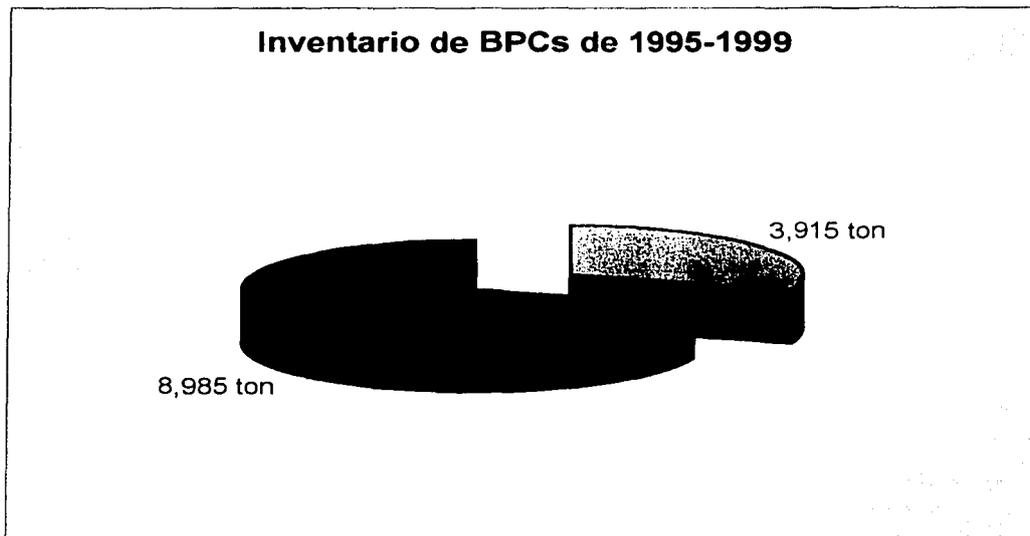


Modificado de INE, 2001

Como se puede observar en la figura anterior, los países que han recibido, en su mayoría los BPCs provenientes de México son Finlandia y Holanda con 39% y 32% respectivamente, y el resto de los países recibieron el 29% de residuos restante, lo que implica la utilización de grandes recursos financieros para dar tratamiento y disposición de los mismos.

Sin embargo, considerando los inventarios del Instituto Nacional de Ecología, se calcula que entre el periodo de 1995 a 1999, únicamente el 31% de las existencias totales de BPCs fueron dispuestos, es decir 3,915 ton, lo que significa que quedó un remanente de un 69% en espera de ser enviados para su disposición, según se muestra en la figura que a continuación se presenta:

Figura. 2.16. Situación de los BPCs en México de 1995-1999.



Fuente: INE, 2001

Algunos de los datos de BPCs que fueron exportados para el año 2000, se muestran a continuación:

Tabla 2.17 Exportación de bifenilos policlorados del 1 de enero al 31 de agosto de 2000

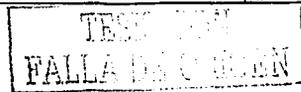
BPC's TOTAL(Ton)	BPC's Sólidos(Ton)	BPC's líquidos(Ton)	País de importación
49.99	43.14	2.85	Francia
36.42	18.21	18.205	Holanda
21.65	21.65	0	España
447.054	339.55	107.5	Finlandia
551.11	442.555	128.555	Total

Fuente: Hernández, 2001.

En la tabla anterior, nuevamente se puede observar que fue Finlandia el principal país receptor para el tratamiento de los BPCs de México.

Para realizar los trámites de exportación de los residuos peligrosos de México, y en particular de los BPCs, es necesario reunir los requisitos y trámites, que se describen a continuación:

- Llenado del formato denominado Manifiesto para Empresas Generadoras Eventuales de Residuos de Bifenilos Policlorados (BPC's). Entregarlo directamente al Instituto Nacional de Ecología (INE).
- Someter a la consideración del INE el Plan para el Manejo Integral por Proyecto específico y obtener su aprobación.
- Entregar al INE el formato Manifiesto para la Importación o Exportación de Materiales o Residuos Peligrosos, debidamente documentado.
- Expedir fianza ante la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales y/o la Tesorería de la Federación, con monto fijado por el INE, para garantizar el cumplimiento de los términos de la autorización.
- Aceptación para efectuar el tratamiento correspondiente por parte de la planta incineradora.
- Aprobación por parte de la autoridad ambiental del país importador.
- Contar con los seguros, fianzas y garantías que exigen las autoridades internacionales involucradas en el proceso.
- Autorización internacional para obtener la licencia de transporte marítimo para residuos peligrosos (Transfrontier Shipment of Hazardous Waste Licenses) expedida por la autoridad ambiental del país donde se llevará a cabo la incineración.



- Autorización para el transporte marítimo de acuerdo a la Reglamentación de la Organización Marítima Internacional (IMO) según lo establecen la Dangerous Goods Declaration y la Reglamentación Europea para el transporte terrestre (ADR-regulations).

La documentación descrita sólo podrá ser tramitada y avalada por empresas que cuenten con la capacidad técnica, experiencia y solvencia moral que exige el INE al expedir su Guía Ecológica. Este es el documento básico que expide la autoridad ambiental únicamente a empresas cuya tecnología, por encima de todo, garantiza disminuir el riesgo que representa el manejo ambientalmente sano de los bifenilos policlorados (Trípode, 2001).

En México ya han comenzado a operar algunas plantas que dan tratamiento a los bifenilos, y aunque aún la infraestructura con la que se cuenta es insuficiente, existen varias empresas que están en proceso de iniciar sus operaciones, como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 2.18 Infraestructura para el manejo de bifenilos policlorados.

Empresas autorizadas o en vías de autorización		
Actividad	Municipio/estado	Situación
Tratamiento de aceites contaminados con BPCs hasta 2,233 ppm, mediante el proceso de descomposición catalítica	Atlacomulco, Edo. de México	En operación
Tratamiento bifenilos policlorados líquidos hasta 980,000 ppm, mediante el proceso de descomposición catalítica	Atlacomulco, Edo. de México	En operación
Tratamiento bifenilos policlorados líquidos hasta 580,000 ppm, mediante el proceso de descomposición catalítica	Chalco, Edo. de México	En proceso de traer su equipo a México
Descontaminación de carcazas que contuvieron bifenilos policlorados, mediante el proceso de lavado con solventes	Mina, Nuevo León	En proceso de desarrollar su protocolo de pruebas
Incineración de bifenilos policlorados líquidos y sólidos	Jilotepec, Edo. de México	Instalaciones en construcción para la posterior presentación del protocolo de pruebas

<i>(Continuación)</i> Incineración de bifenilos policlorados líquidos hasta 5,000 ppm y tierras contaminadas con los mismos hasta una concentración de 194,600 ppm	Tepeji del Río, Hidalgo	En proceso de regularización por requerir acondicionamiento en el equipo para tratar líquidos. En proceso de por aprobar el protocolo de pruebas para tierras contaminadas
Proyectos en evaluación		
Descontaminación de carcazas que contuvieron bifenilos policlorados, mediante el proceso de lavado con solventes	Atacomulco, Edo. de México	
Descontaminación de carcazas que contuvieron bifenilos policlorados, mediante el proceso de lavado con solventes	Salamanca, Guanajuato	

Fuente: Modificado de INE, 2001

Después de analizar la información presentada en el capítulo I. Aspectos generales y el capítulo II Panorama mundial presentados al inicio de este trabajo se puede concluir lo siguiente:

1. Las características fisicoquímicas de los BPCs y los efectos adversos que puede causar a la salud humana y al ambiente, resaltan la importancia de cumplir con la normatividad que regula el uso, manejo y disposición final de estos compuestos.
2. Los datos sobre la existencia de bifenilos policlorados en México, hacen evidente la necesidad de realizar investigación encaminada al desarrollo de alternativas para tratar los residuos a bajo costo económico y ambiental.
3. La mayor cantidad de los BPCs almacenados o en uso pertenecen a empresas paraestatales, cuyas actividades involucran la generación de una parte importante de la energía que se consume en México. Por lo que, es urgente invertir en el desarrollo y adquisición de tecnología que permita sustituir los sistemas que utilizan bifenilos por otros que sean menos nocivos, así como prever el manejo y disposición final que se dará a los equipos y materiales que se desechen.

La infraestructura para el tratamiento y disposición final de residuos de bifenilos existente en nuestro país es inadecuada o insuficiente. Lo que hace necesario conocer los costos de tratamiento de BPCs y las alternativas de sustitución que se utilizan en otros países. Lo que permitirá determinar la conveniencia de realizar investigación encaminada a resolver esta problemática. Esta información se desarrolla en el capítulo III Manejo y tratamiento, en donde además se presentan algunos sus aspectos más importantes de seguridad, manipulación, almacenamiento y transporte que también deben ser considerados.

CAPÍTULO III. MANEJO Y TRATAMIENTO

3.1 Sistemas de manejo de BPCs

Con el fin de reducir los riesgos a la salud humana y al ambiente producidos por alguno de los 12 contaminantes designados como COPs (Compuestos Orgánicos Persistentes) y entre los que se encuentran los BPCs, en todo el mundo se han realizado reuniones con el objeto de promover el desarrollo, obtención e intercambio de información relacionada con alguno de estos compuestos. Para el caso específico de los bifenilos policlorados se ha generado un inventario que presenta los diferentes aspectos de manejo, descontaminación, almacenamiento y capacidad de tratamiento de los diferentes países. El inventario es útil para dar a conocer las acciones inmediatas a realizar frente a este problema (UNEP, 2001).

3.1.1 Procesos de limpieza de equipo contaminado con BPCs

Los BPCs líquidos deben ser removidos de los equipos con el fin de disponer de forma segura o reciclar los componentes sólidos. Algunos de los aspectos que deben tomarse en consideración son los siguientes:

Los componentes metálicos contaminados con BPCs no pueden ser reciclados hasta que la contaminación haya sido completamente eliminada de su superficie. Esto se puede lograr por medio de un incinerador con temperaturas entre 170 y 550 °C, en el que posteriormente se hace pasar una mezcla de aire y un gas inerte con el fin de transferir al vapor el contaminante presente. El vapor es condensado para su disposición final y posteriormente el equipo que fue limpiado puede ser tratado en una planta fundidora convencional. Algunos solventes de bajo punto de ebullición como propano, butano o hexano son útiles para tratar suelos y lodos y posteriormente son recuperados por destilación, dejando los residuos con BPCs para su disposición (UNEP, 2001).

Para el caso de transformadores se ha desarrollado un proceso conocido como retrolleado, en el que el primer paso es el drenado del aceite con BPCs, después el interior es sometido a un proceso de limpieza con solventes como tricloroetano y finalmente el equipo es rellenado con un nuevo aceite dieléctrico sustituto. Algunas cantidades del contaminante pueden permanecer en el interior del equipo debido a la dificultad de lavar perfectamente las complejas partes internas, por tal motivo, el proceso de limpieza debe ser repetido varias veces hasta obtener valores inferiores a 50 ppm. Los niveles de BPCs son generalmente del 2.5% (25,000 ppm) después del primer lavado. Esta alternativa no es la más viable económicamente, sin embargo puede utilizarse ante la dificultad de sustituir el equipo (UNEP, 2001).

En 1989 cuando se descubrió que el aceite reciclado que se utilizaba en transformadores eléctricos estaba contaminado con trazas de BPCs, se realizaron diferentes pruebas con el objeto de remover los bifenilos de los componentes de los éstos. Se usó hexano como solvente y se investigó la relación entre las etapas progresivas de desmantelamiento y los resultados de la limpieza. Basados en los resultados de las pruebas de limpieza se hizo una estimación de las cantidades de BPCs en los componentes de cobre y acero del equipo, y se encontró que los resultados de la prueba de limpieza eran aceptables siempre que el contaminante se encontrara sólo en la superficie de la pieza y que además las superficies contaminadas tuvieran un adecuado contacto con el solvente de limpieza (Kanbe, 2001)

3.2 Procedimientos de sustitución, almacenamiento y eliminación de BPCs

Dentro del contexto mundial, se ha establecido que cualquier fluido, aditamento o artículo que contenga 50 ppm o más de BPCs debe considerarse residuo peligroso y disponerse de manera adecuada y segura; esto ha provocado que se desarrolle una gran variedad de tecnologías para la eliminación o la reducción de la concentración de esos compuestos (Valle *et al.*, 1997).

3.2.1 Sustitución

Cuando existe un riesgo elevado de exposición a los BPCs, es recomendable retirar el equipo contaminado y la instalación de equipos nuevos con fluidos dieléctricos sustitutos o de diseño diferente, o bien, si la concentración de los BPCs no es elevada, someter los equipos a procesos de retrolleado como el que ya se describió anteriormente o de detoxificación, que consiste en la reducción de la concentración de BPCs por debajo del límite regulado, a través de procesos químicos o físicos. Estos sistemas de tratamiento generalmente son de tipo móvil y adecuados para sustituir o modificar el equipo en operación con un mínimo de interrupciones del servicio eléctrico (Valle *et al.*, 1997).

3.2.2 Almacenamiento

El almacenamiento de los residuos con BPCs y equipo contaminado debe ser controlado y debe considerarse que no es una opción conveniente para periodos prolongados. Debe realizarse en un área especial, con ciertas características de firmeza del terreno y contar con un recubrimiento impermeable perfectamente sellado, debe estar delimitada y todo lo que se almacene en ella debe estar perfectamente etiquetado. En la mayoría de los países donde cuentan con plantas de tratamiento de residuos de BPCs se tienen restricciones en cuanto al tiempo de almacenamiento, como se muestra a continuación (UNEP, 2001):

Tabla 3.1 Tiempos de almacenamiento de BPCs en algunos países.

Planta	País	Comentario
E6	Finlandia	Los residuos que reciben deben ser tratados en un tiempo inferior a 180 días después de su recepción.
E31	Reino Unido	Material y equipo desmantelado contaminado puede ser almacenado hasta por 6 meses.
AP5	Australia	Residuos con peso mayor a 200 ton pueden almacenarse desde un mes hasta 6 meses antes de tratarse.
AP8	China	Residuos con peso mayor a 300 ton puede ser almacenado por un tiempo de hasta 3 meses antes de ser tratado.

Fuente: Modificado de UNEP, 2001

Como se puede observar en la tabla anterior, el tiempo máximo de almacenamiento para residuos o materiales contaminados con BPCs es de 6 meses en espera de tratamiento.

3.2.3 Eliminación

Dentro de la problemática de los BPCs, la disposición final es uno de los aspectos más importantes, puesto que implica contar con infraestructura tecnológica para la eliminación o descontaminación de los BPCs. En general, los métodos de disposición final se pueden clasificar en procesos térmicos, procesos no térmicos y sitios de enterramiento o confinamiento.

Todas las tecnologías relacionadas con los procesos térmicos se basan en la reacción de oxidación a través de una combustión controlada. Los más utilizados para la eliminación de los bifenilos son los incineradores de inyección líquida, los de horno rotatorio, incineradores de lecho fluidizado y hornos de cementeras, debido a que se obtienen eficiencias de transformación de hasta un 99.99%, en donde el cloro presente es convertido a cloruro de hidrógeno gaseoso, mismo que es removido junto con otros compuestos subproductos de la combustión como bióxido de carbono y agua. La efectividad de la combustión es función del tiempo de residencia, temperatura, turbulencia y concentración de oxígeno. Se requiere un cuidadoso control y monitoreo del equipo para mantener los parámetros de emisión de gases en los niveles descados y alta efectividad en el sistema de limpieza de gases. Estos medios de tratamiento deben cumplir con ciertos requerimientos técnicos como son: una temperatura mínima de combustión y eficiencia y el monitoreo constante de sus emisiones gaseosas, con el propósito de limitar la difusión de BPCs y sus subproductos (dioxinas y dibenzofuranos) al ambiente (UNEP, 2001).

En cuanto a los procesos no térmicos para el tratamiento de BPCs, se pueden clasificar en físicos, químicos y biológicos con una gran variedad de tecnologías aplicables de acuerdo con la concentración o con el tipo de material a tratar. Su finalidad es la de remover

FALLA

eficientemente los BPCs sin la generación de subproductos peligrosos (Valle *et al.*, 1997).

Un ejemplo de estos procesos es el de deshalogenación o de cloración que está diseñado para permitir el reuso o reciclaje de aceites libres de cloro. Se basa en reacciones con metales alcalinos o sus óxidos e hidróxidos para producir sales inorgánicas (NaCl, KCl) comerciales para tratar líquidos con BPCs o aceites contaminados, en los que las sales formadas son removidas de la fracción orgánica por filtración o centrifugación. Las reacciones se llevan a cabo en una atmósfera inerte (para evitar riesgos de fuego) y en ausencia de agua, por lo que los residuos a tratar son previamente secados por calentamiento. La planta de tratamiento puede ser fija o móvil, pudiendo tratar residuos con un contenido de mayor a 10% de BPCs y reducir los componentes orgánicos clorados a menos de 2 ppm. Sin embargo, una posible desventaja es que el proceso puede transformar a los inhibidores de la oxidación y de esta manera limitar la posibilidad de reciclar el aceite (UNEP, 2001).

Otro método de tratamiento no térmico es el hidrotatamiento de aceites, que consiste en la ruptura de las moléculas de hidrocarburos clorados para obtener metano y ácido clorhídrico, mismo que se convierte a una solución salina con sosa cáustica. Esto se logra por medio de altas presiones de hidrógeno gaseoso en presencia de un catalizador, y es necesario un alto control del proceso para lograr una buena eficiencia. Un método de tratamiento de reciente creación y que aún está en investigación es el sistema de arcos de plasma, en el que a través de un campo de plasma dirigido eléctricamente es posible tratar compuestos orgánicos clorados y otros residuos. El arco de plasma se usa como fuente de calor para combustión y pirólisis, o para disociar los residuos inyectados en átomos, por medio de altas temperaturas (5,000 a 15,000 °C), con un tiempo de residencia de 20-50 milisegundos, lo que permite tratar de 1-3 ton de residuos por día. Los productos finales de este método de tratamiento son argón, dióxido de carbono y agua en una solución acuosa de sales de sodio (UNEP, 2001).

Con el fin de ilustrar algunas de las ventajas y desventajas de algunos de los procesos para tratar bifenilos policlorados se presenta la siguiente tabla:

CAPÍTULO III Manejo y tratamiento

Tabla 3.2 Características de los procesos de tratamiento de los BPCs

Proceso	Tipo de residuo	Ventajas	Desventajas
Incineración	Aceites, residuos de procesos de separación Equipo que contenga residuos de BPCs	Alta eficiencia de destrucción de acuerdo a los requerimientos legales. Facilidad de tratar residuos clorados y no clorados	La incineración puede atraer la oposición de la opinión pública, debido a la posibilidad de emitir contaminantes atmosféricos. Puede ser costoso, especialmente si los desechos deben ser transportados hasta el sitio de tratamiento.
Declaración química e hidrotratamiento	BPCs líquidos	El aceite deshalogenado puede ser utilizado para otros propósitos por ejemplo como aceite lubricante	Es necesario establecer condiciones de tratamiento para los componentes individuales.
Sistemas de arcos de plasma	BPCs líquidos y partículas sólidas	Aún se están evaluando	Limitada experiencia en la operación de tratamiento de desechos por este método.

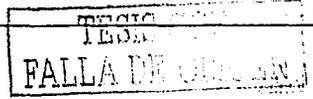
Fuente: Modificado de (UNEP, 2001)

Es importante mencionar que en México existen varias empresas que proporcionan tratamiento y disposición final a los residuos peligrosos que se generan como parte de las actividades industriales y de servicios que se desarrollan en el país. Solo una docena de ellas ofrecen el servicio de manejo y tratamiento de los BPCs. Entre los métodos que utilizan se pueden mencionar los siguientes:

- a) Deshalogenación
- b) Descomposición catalítica
- c) Incineración

Sin embargo, el común denominador entre estas empresas es que no cuentan con todos los requisitos, su autorización ante el Instituto Nacional de Ecología (INE) no está vigente, o carecen del protocolo de pruebas que exige el INE para verificar su tecnología (INE 2001).

Para el caso específico de la incineración, ésta se realiza en plantas que se encuentran localizadas en el extranjero como Alemania (ABB Service GmbH), España (ARG),



CAPÍTULO III Manejo y tratamiento

Holanda (ORION), Francia (TREDI) y Finlandia (EKOKEM). El servicio de exportación en México sólo lo realizan alrededor de 5 empresas autorizadas.

3.2.4 Disposición final

El confinamiento es el menos satisfactorio de los métodos de tratamiento y disposición final, debido a que los BPCs permanecen como una amenaza constante a pesar de que el diseño y control de los sitios pueda minimizarla. Existe la posibilidad de que los suelos y las aguas superficiales puedan contaminarse por los lixiviados, lo que significa que se requiere de un monitoreo constante de éstos. Particularmente, se recomienda que no se confinen materiales sólidos contaminados como transformadores, capacitores, aceites residuales contaminados, líquidos dieléctricos y otros líquidos sin considerar lo baja que sea la concentración del contaminante. Por tal motivo, se prefiere la transformación de los residuos a su disposición (UNEP, 2001).

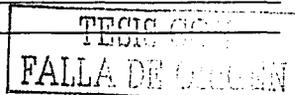
En México, y de acuerdo con las leyes ambientales, está prohibido el confinamiento de BPCs y sus residuos. Hasta el momento, la única forma autorizada por la Dirección General de Manejo Integral de Contaminantes para desechar residuos con BPCs es la incineración en el extranjero con empresas reconocidas (Valle *et al.*, 1997).

3.3 Análisis de costos de los sistemas de tratamiento y disposición final de BPCs

Según el informe presentado por el Grupo de Estudio de América del Norte sobre los BPCs (ITFSR, 2001), se ha establecido como criterio, que los desechos con éstos compuestos se dividen en cuatro tipos y varios subtipos:

1. Aceite mineral contaminado (BPCs < 10.000 partes por millón)
2. Líquidos con alta concentración de BPCs (askareles)
3. Sólidos contaminados con BPCs
 - sólidos de transformadores y condensadores
 - balastos de lámparas
 - materiales de suelos y similares
4. Sólidos con baja concentración de BPCs (para eliminación en vertederos)

Dependiendo del tipo de residuo de que se trate, será el método de tratamiento que se aplique. Los desechos con alta concentración de BPCs no se pueden eliminar en vertederos en países como Canadá ni en Estados Unidos. Los vertederos se usan sólo para materiales que contengan menos de 50 partes por millón de BPCs. Ciertos desechos que pueden contener más de 50 ppm (por ejemplo, pinturas con BPCs, sólidos contaminados) y para el confinamiento *in situ* de suelos contaminados con BPCs (ITFSR, 2001).



CAPÍTULO III Manejo y tratamiento

Las tecnologías de eliminación de desechos con BPCs se dividen en varias categorías (ITFSR, 2001):

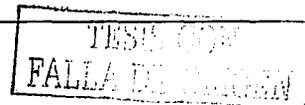
- | | |
|--|---|
| 1. Incineración | 7. Lavado de suelos / sólidos |
| 2. Eliminación en vertederos controlados | 8. Solidificación / estabilización |
| 3. Desorción térmica | 9. Vitrificación |
| 4. Reducción térmica | 10. Biodegradación |
| 5. Deshalogenación química | 11. Recubrimiento, confinamiento y control <i>in situ</i> |
| 6. Extracción con solventes | |

Los casos en que éstas pueden ser utilizadas se pueden observar en la tabla siguiente:

Tabla 3.3 Cuadro comparativo de los tipos de residuos y sus tipos de tratamiento

Tratamiento	Aceite mineral contaminado	Líquidos con alta concentración de BPCs (Askarel)	Eliminación de BPCs de suelos y sólidos
Incineración	X	X	X
Vertederos			X
Desorción térmica			X
Reducción térmica	X	X	X
Decloración química	X		
Extracción con solventes			X
Lavado suelos / sólidos			X
Solidificación/ estabilización		X	
Vitrificación			X
Biodegradación			X
Recubrimiento, confinamiento y control <i>in situ</i>	X	X	

Fuente: Modificado de ITFSR, 2001



3.3.1 Tratamiento de aceite mineral contaminado con una cantidad de BPCs menor a 10 000 partes por millón

Para tratar los residuos de aceite mineral contaminado con una cantidad de BPCs menor que 10 000 ppm, se utilizan dos vías:

- Incineración: en la que los BPCs se oxidan.
- Proceso térmico de reducción, se trata de un proceso en el que los BPCs reaccionan con hidrógeno a alta temperatura.
- Decloración: en este proceso se elimina el cloro presente en las moléculas de BPCs, rompiéndolas o cambiando su estructura molecular mediante la adición de sodio metálico, potasio y calcio, produciendo bifenilos y una sal (NaCl, KCl).

Estos procesos se pueden realizar en unidades móviles o instalaciones fijas y sus costos, según el proceso que se utilice, varían como se muestra en las tablas siguientes:

Tabla 3. 4 Costos de incineración (en US\$):

Costo de destrucción - instalación fija autorizada	\$1,00-\$2,50/kg + transporte
Costo de destrucción - unidad móvil (a 5 ton / hora para un proyecto total > 1000 ton)	\$0,20-\$1,00/kg
Gastos de capital - instalaciones fijas (equipos solamente)	\$30,000,000 a \$40,000,000
Gastos de capital - unidad móvil de 5 ton / hora	\$10,000,000 a \$15,000,000

Fuente: Wardlaw, 2001 a

Tabla 3.5 Costos de la reducción térmica (en US\$)

Costo de destrucción - instalación fija autorizada	desconocidos
Costo de destrucción - unidad móvil (a 150 ton /mes para un proyecto total >1000 ton)	\$4,50-\$6,00/Kg
Gastos de capital - instalaciones fijas (equipos solamente)	\$20,000,000 a \$25,000,000
Gastos de capital - unidad móvil de 5 ton / hora	\$7,000,000 a \$8,000,000

Fuente: Wardlaw, 2001 a

Los costos varían en función de la envergadura total del trabajo, la oferta y demanda del mercado, las características del trabajo. Únicamente la empresa Ecologic ofrece la tecnología de reducción térmica en América del Norte. Sin embargo ésta tiene sus instalaciones fijas en Australia.

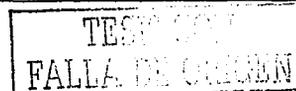


Tabla 3.6 Costos de declaración (en US\$)

Costo de destrucción - instalación fija autorizada	Desconocidos
Costo de destrucción - unidad móvil (si el volumen es > 10 toneladas)	\$0,50-\$3,75/Kg
Gastos de capital - instalaciones fijas (equipos solamente)	No aplica
Gastos de capital - unidad móvil de 2 ton/hora	\$500,000 a \$800,000

Fuente: Wardlaw, 2001 a

En el estudio que realizó Wardlaw para obtener estos datos, no se encontraron instalaciones fijas para declaración; todos los equipos son móviles.

En resumen, los sistemas de declaración presentan los gastos de capital más bajos pero se limitan a tratar sólo aceite mineral contaminado. Además, los costos de tratamiento por unidad son bajos si la instalación se usa con grandes volúmenes. En el estudio, los sistemas de reducción térmica tienen el mayor costo de tratamiento por unidad, pero ese costo sería mucho menor en una instalación fija y el gasto de capital es más bajo que el de los incineradores. Los incineradores fijos que se tienen en Canadá y EE.UU. constituyen actualmente la mejor opción para el tratamiento de BPCs, más eficaz en función del costo y la más utilizada, porque están autorizados para destruir una variedad de desechos peligrosos, no sólo BPCs, y porque el precio para volúmenes pequeños es aproximadamente el mismo que para los grandes. Los incineradores móviles son muy eficaces en función del costo, pero sólo para grandes volúmenes de trabajo en los que funcionan a toda su capacidad.

3.3.2 Tratamiento de líquidos con alta concentración de BPCs (askareles)

Según el Grupo de Estudio de América del Norte sobre los BPCs, los líquidos con alta concentración de BPCs se pueden destruir por:

- Incineración.
- Proceso térmico de reducción.

Ambos procesos se pueden realizar en unidades móviles o en instalaciones fijas.

Tabla 3.7 Costos de incineración (en US\$):

Costo de destrucción - instalación fija autorizada	\$1,75-\$2,50/kg + transporte
Costo de destrucción - unidad móvil (a 5 ton / hora para un proyecto total > 1000 ton)	\$0,50-\$3,00/kg
Gastos de capital - instalaciones fijas (equipos solamente)	\$30,000,000 a \$40,000,000
Gastos de capital - unidad móvil de 5 ton / hora	\$10,000,000 a \$15,000,000

Fuente: Wardlaw, 2001 a

Tabla 3.8 Costos de la reducción térmica (en US\$)

Costo de destrucción - instalación fija autorizada	desconocidos
Costo de destrucción - unidad móvil (a 150 ton /mes para un proyecto total >1000 ton)	\$4,50-\$6,00/ig
Gastos de capital - instalaciones fijas (equipos solamente)	\$20.000.000 a \$25.000.000
Gastos de capital - unidad móvil de 5 ton / hora	\$7.000.000 a \$8.000.000

Fuente: Wardlaw, 2001

Un incinerador en instalación fija es probablemente la mejor opción para manejar flujos de desechos múltiples; si no se cuenta con esa opción, es probable que la mejor elección sea entonces la reducción térmica en unidad móvil o el incinerador móvil.

3.3.3 Tratamiento de sólidos contaminados con BPCs

Los sólidos contaminados con BPC se pueden tratar mediante:

- Incineración (suelos y sólidos)
- Desorción térmica (suelos y sólidos)
- Reducción térmica (suelos y sólidos; en combinación con desorción)
- Extracción con solventes (suelos y sólidos)

- Biodegradación (únicamente suelos; todavía no está disponible comercialmente por completo)

Todos los procesos se pueden realizar en unidades móviles o en instalaciones fijas.

Tabla 3.9 Costos de incineración (en US\$)

<i>Partes sólidas de equipos (partes de transformadores)</i>	<i>Costos</i>
Costo de destrucción – instalación fija autorizada	\$0,5-\$2,50/kg + transporte
Costo de destrucción – unidad móvil (a 5 ton / hora para un proyecto total > 2000 ton)	\$0,50-\$3,00/kg
<i>Materiales de suelos y similares</i>	
Costo de destrucción – instalación fija autorizada	\$1,75-\$2,50/kg + transporte
Costo de destrucción – unidad móvil (a 5 ton / hora para un proyecto total > 2000 ton)	\$0,50-\$3,00/kg
Gastos de capital - instalaciones fijas (equipos solamente)	\$30,000,000 a \$40,000,000
Gastos de capital - unidad móvil de 5 ton / hora	\$10,000,000 a \$15,000,000

Fuente: Wardlaw, 2001 a

Tabla 3.10 Costos de la reducción térmica de sólidos (en US\$)

<i>Partes sólidas de equipos (partes de transformadores)</i>	<i>Costos</i>
Costo de destrucción - instalación fija autorizada	\$2,00-\$2,50 kg + transporte
Costo de destrucción - unidad móvil (a 150 ton /mes para un proyecto total >1000 ton)	\$1,50-\$3,00/kg
<i>Materiales de suelos y similares</i>	
Costo de destrucción – instalación fija autorizada	\$0,15-\$0,50/kg + transporte
Costo de destrucción – unidad móvil (a 5 ton / hora para un proyecto total > 2000 ton)	\$0,15-\$3,00/kg
Gastos de capital - instalaciones fijas (equipos solamente)	\$20,000,000 a \$25,000,000
Gastos de capital - unidad móvil de 5 ton / hora	\$7,000,000 a \$8,000,000

Fuente: Wardlaw, 2001 a

Tabla 3.11 Costos del lavado de suelos (en US\$)

<i>Materiales sólidos, escombros y similares</i>	<i>Costos</i>
Costo de tratamiento - instalación fija (estimación)	\$0,15-\$0,50 kg + transporte
Costo de tratamiento - unidad móvil	\$0,03-\$0,15/kg
Gastos de capital - instalaciones fijas (equipos solamente)	\$1,000,000 a \$2,500,000
Gastos de capital - unidad transportable para suelos	\$1,000,000 a \$2,500,000

Fuente: Wardlaw, 2001 a

Los costos incluyen la incineración de los BPCs extraídos de los suelos contaminados. Con la técnica de lavado de suelos no se logra la misma eficacia en la eliminación de BPCs que con los métodos térmicos y es posible que no cumpla con los requisitos reglamentarios.

Tabla 3.12 Costos de la extracción con solventes (en US\$)

<i>Partes sólidas de equipos (partes de transformadores)</i>	<i>Costos</i>
Costo de tratamiento - instalación fija autorizada	\$0,5-\$2,50/kg + transporte
Costo de tratamiento - unidad móvil (a 5 ton / hora para un proyecto total > 2000 ton)	\$1,50-\$3,00/kg
<i>Materiales de suelos y similares</i>	
Costo de tratamiento - instalación fija (estimación)	\$0,15-\$0,50/kg + transporte
Costo de tratamiento - unidad móvil	\$0,15-\$1,00/kg
Gastos de capital - instalaciones fijas (equipos solamente)	Se desconoce
Gastos de capital - unidad móvil de 5 ton / hora	\$2,000,000 a \$5,000,000

Fuente: Wardlaw, 2001 a

Tabla 3.13 Costos de la Biodegradación (en US\$)

<i>Materiales de suelos y similares</i>	<i>Costos</i>
Costo de tratamiento - instalación fija (estimación)	\$0,10-\$0,30 kg + transporte
Costo de tratamiento- in situ (estimación)	\$0,10-\$0,30/kg
Gastos de capital - instalaciones fijas (equipos solamente)	\$1,000,000 a \$2,500,000
Gastos de capital - in situ	\$100,000 a \$2,500,000

Fuente: Wardlaw, 2001 a

Del tratamiento por biodegradación no se conoce ninguna instalación fija u operaciones *in situ* a escala completa. Aun está en proceso de investigación, y hasta la fecha no se ha logrado la misma eficacia en la eliminación de BPCs que con los métodos térmicos (ITFSR, 2000).

En resumen casi todos los sólidos en Canadá y Estados Unidos se tratan con métodos térmicos; el uso de la extracción mediante solventes para remover bifenilos policlorados ha disminuido en los últimos años. Debido a que los incineradores y las combinaciones de desorción/incinerador ofrecen un precio relativamente estable y un tratamiento eficaz (Wardlaw, 2001 a).

La incineración, la desorción térmica/incineración y la desorción térmica/reducción térmica, son todas ellas opciones rentables si la instalación o el proyecto esta dedicado a la eliminación de BPCs. Los incineradores son más versátiles si la instalación trata distintos flujos de desechos (Wardlaw, 2001 a).

La extracción mediante solventes y el lavado de suelos son eficaces para tratar los suelos, pero únicamente si estos se pueden eliminar en vertederos controlados. Es posible que no cumplan con los límites reglamentarios para suelos "limpios" incluso después de haber sido tratados (Wardlaw, 2001 a).

Fig. 3.14 Eliminación en vertederos controlados



Fuente: www.fobesa.com/servicios/vertederos.htm

La biodegradación todavía no está disponible comercialmente. Sin embargo, ya existen varios estudios a nivel académico como los de Hernández (1999 y 2001), mismos que

proponen el tratamiento biológico de bifenilos policlorados con bacterias como la *pseudomonas alcaligenes*, previa nitración y aminación de los BPCs.

3.4 Equipo de protección personal y medidas de seguridad para manejar BPCs

Para la selección del equipo de protección personal cuando se planea manejar BPCs es necesario desarrollar las siguientes actividades (Nieto, 1999):

- Establecer las características del equipo de protección necesario de acuerdo a los requerimientos del trabajo experimental o manejo que se vaya a llevar a cabo.
- Proporcionar al personal involucrado, la capacitación y adiestramiento necesario para el uso, limpieza, mantenimiento, limitaciones y almacenamiento del equipo de protección que se requiera utilizar.
- Dotar al personal del equipo de protección de acuerdo al riesgo específico al que se encuentre expuesto.

El equipo de protección que se ponga a disposición del personal debe cumplir con las siguientes características (Nieto, 1999):

- Proteger del riesgo específico.
- El uso debe ser intransferible.
- Contar con un método de mantenimiento.
- Tener un tiempo de uso y vida útil establecido.
- Estar acorde a las características y dimensiones físicas de la persona que lo va a utilizar.

El equipo de protección proporcionado al personal deberá atenuar o proteger de los riesgos inherentes al trabajo que se vaya a desarrollar, para cumplir con los niveles máximos permisibles y los criterios de exposición establecidos en el Reglamento General de Seguridad e Higiene en el Trabajo y las Normas Oficiales Mexicanas de la Secretaría del Trabajo y Previsión Social, de acuerdo a la región anatómica del trabajador que está expuesta.

Según la sustancia de que se trate y de los niveles de protección requeridos, se pueden intentar varias combinaciones de equipamientos. La protección de ojos y piel puede darse con lentes y ropa adecuada. Si ocurrieran salpicaduras en los ojos, deberá estar accesible y

en un sitio específico, el equipo para el lavado de ojos e incluso de todo el cuerpo. El personal debe estar protegido de la inhalación de gases o polvos tóxicos, mediante mascarillas de protección adecuadas.

El equipo de respiración estará determinado por el tipo y extensión de la exposición. Los riesgos respiratorios pueden clasificarse en:

- Deficiencia de oxígeno
- Contaminación del aire por partículas, fibras, elementos o compuestos gaseosos o por combinación de éstos.

La ropa de protección se hace necesaria según las características químicas y fisicoquímicas de los residuos de BPCs. El tipo de actividad deberá ser tomado en cuenta para el diseño adecuado de la ropa de protección. Hay varios factores que se deben tomar en cuenta al seleccionar la ropa. El más importante es la seguridad del individuo: el nivel de protección deberá estar de acuerdo con la severidad del riesgo. Es muy importante que el personal esté entrenado en el uso del equipo de protección y esté familiarizado con los procedimientos habituales para el sitio de trabajo.

De forma general, las recomendaciones de protección que se hacen en caso de una contingencia con BPCs son las siguientes (Prager, 1995):

- 1) Los trabajadores expuestos deben vestir ropa protectora, overol, botas, cubrezapatos, guantes y lentes de seguridad con protectores laterales. Utilizar equipos de respiración autónoma en las áreas donde se presenten vapores con BPCs, durante la instalación y reparación de contenedores y en actividades de atención de emergencias.
- 2) En caso de fuego, utilizar el agente extintor que corresponda al tipo de fuego: se puede utilizar agua, espuma, polvo químico seco o dióxido de carbono.
- 3) En caso de derrames, absorber con arena seca o tierra y disponer como material peligroso.

3.5 Medidas de manipulación, almacenamiento y transporte seguros de BPCs

Los BPCs son materiales peligrosos que tienen la particularidad de haber sido utilizados en casi todos los edificios grandes, locales industriales, residencias y, al aire libre, en corredores de líneas de electricidad de la mayoría de los países del mundo. Como están tan diseminados y sus propietarios a menudo no tienen experiencia en la manipulación de materiales peligrosos, se han elaborado numerosas directivas para su manipulación, almacenamiento y transporte (ITFSR, 2000).

3.5.1 Manipulación de BPCs

Cuando se manipule BPCs o se ingrese en un área donde se almacenan o manipulan BPCs, el trabajador debe según la NOM -133-ECOL-2000:

- Tener un plan de higiene y seguridad. Toda persona que trabaje con BPCs deberá firmar constancia de que lo ha leído.
- Usar vestimenta protectora para impedir que los BPCs y solventes entren en contacto con la piel: cubrebotas y overoles de trabajo, guantes de butilo, neopreno o nitrilo y máscara facial.
- Usar protección de las vías respiratorias si trabaja en el interior de locales; debe usar un respirador con cartuchos orgánicos, que cubra completamente el rostro.
- Reducir al mínimo el tiempo en que los BPCs y solventes estén al aire y puedan derramarse.
- Iniciar la vigilancia médica de aquellos empleados que trabajarán con BPCs en forma continua.

3.5.2 Trabajos de descontaminación

Durante los trabajos de descontaminación como el vaciado de transformadores y otros equipos grandes se deben tomar en consideración los siguientes aspectos (ITFSR, 2000):

- Tener presente durante la planeación, la seguridad y la protección del ambiente.
- Tomar nota detallada de la operación.
- Registrar la información de la placa de datos del equipo.
- Interrumpir la corriente eléctrica del equipo, tarea que deben realizar electricistas capacitados.
- Trabajar en un área dotada de elementos para contención de fugas y derrames. La capacidad de contención debe representar el 125% de la cantidad de BPC líquido.

- Vaciar el BPC líquido con una bomba peristáltica o una bomba centrífuga de acero inoxidable; dejar luego escurrir toda la noche el BPC líquido restante por un orificio de drenaje o una perforación.
- Almacenar los BPCs y solventes contaminados en bidones con tapones dobles o recipientes para almacenamiento de seguridad, comprados especialmente.

3.5.3 Enjuague de los equipos

En algunos casos, los transformadores vaciados se deben enjuagar con solventes antes de reutilizarse, transportarse a una instalación de eliminación autorizada o almacenarse. Para esto, se deben emplear los mismos procedimientos de seguridad que se usan para vaciar transformadores, y poner en práctica procedimientos suplementarios de protección contra incendios, considerando que los solventes son inflamables y posiblemente explosivos (ITFSR,2000). Los pasos a seguir son los siguientes:

- Llenar el equipo total o parcialmente, con un solvente como keroseno, varsol, aceite mineral limpio o "fueloil".
- Dejar el solvente en el equipo por un tiempo considerable para que los BPCs se lixivien del bobinado.
- Realizar varios enjuagues si es necesario.
- Si es el caso, ortar en piezas el equipo y lavarlas a mano o con un atomizador.
- Tratar los solventes usados como desechos que contienen BPCs.

3.5.4 Equipos pequeños

En general, los equipos pequeños (condensadores, balastros) no se vacían antes de almacenarlos o transportarlos, salvo si tienen fugas. El procedimiento general es el siguiente (ITFSR, 2000):

- Colocar el equipo en un bidón especial de contención o en un bidón regular de 45 galones forrado con una bolsa de polietileno grueso.
- Colocar en cada bidón las numerosas piezas del equipo. Se debe hacer un inventario del contenido de cada bidón y colocarlo en el exterior del mismo.
- Envasar y almacenar de la misma manera los desechos sólidos, producto de la limpieza de los equipos y de derrames.

3.5.5 Almacenamiento de desechos con BPCs

En general, es preferible que los desechos con BPCs vayan directamente al lugar de tratamiento; sin embargo, es posible que sea necesario almacenarlos por un tiempo en espera de que sean tratados, por lo que las recomendaciones son las siguientes (NOM-133-ECOL-2000):

- Almacenar en locales cerrados o en instalaciones al aire libre especialmente designadas. Si se elige un sitio al aire libre, éste se deberá estar cercado y protegido de la lluvia, nieve y agentes atmosféricos que causan herrumbre; esto significa que todos los BPCs almacenados se deben mantener secos y que el agua de lluvia se debe contener y eliminar.
- Elegir el sitio considerando el control del acceso y la reducción al mínimo de las posibilidades de riesgo de derrames e incendios.
- El mejor depósito al aire libre es una barraca o construcción de almacenamiento, diseñada para tal efecto.
- Si se almacenan al interior, la ventilación no debe estar conectada con el resto del edificio.
- Evitar el almacenamiento de BPCs con desechos o productos que no los contengan.
- El área de almacenamiento debe tener una contención equivalente al 125% del volumen total del líquido almacenado.
- Usar bidones de sobre embalaje para los bidones herrumbrados o dañados.
- Tener a la mano equipos de seguridad, extintores y alarma de incendio, así como implementos de primeros auxilios y materiales absorbentes.
- Tener previamente preparado un plan para emergencias.
- Capacitar al personal en la gestión de desechos peligrosos y en la operación de cada sitio.
- Inspeccionar los sitios regularmente y llevar un registro de las inspecciones.
- Llevar un inventario completo de desechos y mantenerlo al día.

3.5.6 Etiquetado

Es necesario hacer notar que un buen manejo de sustancias peligrosas, en especial aquellas que contienen BPCs, comienza por el etiquetado de los recipientes o materiales. Esto permite prevenir riesgos y tomar las medidas de precaución que correspondan, para lo cual debe considerarse lo siguiente (NOM-133-ECOL-2000, NOM- 003-SCT2-1993):

- Todos los equipos que contengan BPCs o que estén contaminados con BPCs en concentraciones iguales o mayores a 50 ppm ó 100 g/100 cm² deben estar debidamente etiquetados.
- Las etiquetas, marcas y letreros para identificar BPCs deben ser de forma cuadrada, proporcional al tamaño de la superficie del equipo a identificar, con fondo de color amarillo y letras negras, resaltando las cuatro primeras líneas y rebordes negros. Deben contener la información que se presenta a continuación:

Tabla 3.15 Etiqueta para identificar BPCs

<p>PELIGRO CONTIENE BPCs (BIFENILOS POLICLORADOS) NUMERO DE IDENTIFICACIÓN: _____ CONCENTRACIÓN: _____ ppm SUSTANCIA TÓXICA REQUIERE MANEJO ESPECIAL EN CASO DE ACCIDENTE O DERRAME, REPORTARLO A PROTECCIÓN CIVIL, TEL.: _____ PROCURADURÍA FEDERAL DE PROTECCIÓN AL AMBIENTE, TEL.: _____ NOMBRE DE LA EMPRESA (POSEEDOR): _____ TEL.: _____</p>

Fuente: NOM-133-ECOL-2000.

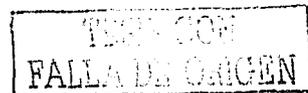
- Las etiquetas deben mantenerse en condiciones legibles hasta el momento del tratamiento o disposición final de los materiales y residuos peligrosos.
- Es conveniente usar etiquetas suplementarias para fines de inventario.
- Se debe etiquetar o señalar los sitios de almacenamiento con claridad.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

3.5.7 Transporte de BPCs

El transporte es la fase previa al tratamiento o disposición final de los BPCs. En esta etapa es importante considerar los siguientes aspectos (NOM-133-ECOL-2000):

- El transporte de equipos y residuos de BPCs solamente podrá realizarse por vía terrestre o marítima, cumpliendo con los requisitos establecidos por la Secretaría de Comunicaciones y Transportes, las leyes, reglamentos y normas oficiales mexicanas aplicables en la materia, y en su caso, con la normatividad internacional aplicable en la materia.
- Los recipientes y contenedores para el transporte de residuos con BPCs deben apearse a la normatividad vigente, así como cumplir con las especificaciones internacionales para movimientos transfronterizos.
- Se requiere embalar de manera similar que en el almacenamiento pero en la mayoría de los casos, se exige también agregar material absorbente a los bidones que contengan equipos con BPCs o a los recipientes de contención de derrames en el caso de transformadores grandes.
- Se debe realizar solamente por transportistas autorizados.
- Se requiere notificar de la intención de transportar BPCs a través de un sistema de manifiesto; se preparan copias múltiples y una se envía al Instituto Nacional de Ecología.
- Se requiere contar con un plan para emergencias y un plan de higiene y seguridad.
- Se deben vaciar los equipos grandes que contengan BPCs antes de su transporte.
- Se debe capacitar a las personas que manipulan o transportan los BPCs en la gestión de desechos peligrosos y en el transporte de mercancías peligrosas. Se debe contar con los elementos necesarios para contener derrames que se pudieran presentar durante las operaciones de carga, tránsito y descarga de los equipos y residuos con BPCs, así como con un directorio de emergencia que incluya los números telefónicos de Protección Civil y de la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente.
- Se requiere pegar los carteles apropiados en los camiones o vagones que indiquen el riesgo del material que transportan.



- Avisar de inmediato a las instancias gubernamentales correspondientes en caso de cualquier derrame o accidente.
- En caso de que la unidad de transporte se contamine por contacto directo con BPCs o sus residuos, ésta debe limpiarse hasta obtener una concentración máxima de 100 g/100 cm² para continuar utilizándose como transporte de BPCs. Sin embargo, si cambia el giro de materiales o residuos a transportar, la limpieza debe realizarse hasta obtener una concentración menor a 10 g/100 cm² de BPCs.

Como se puede observar en todos los requisitos e indicaciones antes presentadas, es necesario cumplir con ciertas especificaciones para el manejo seguro de BPCs. Estos criterios han sido desarrollados a través de estudios de riesgo previos y desafortunadamente también con base en la experiencia. De tal manera que es indispensable seguirlos para evitar riesgos, en primer instancia a las personas que lo manejan directamente, y posteriormente al ambiente.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

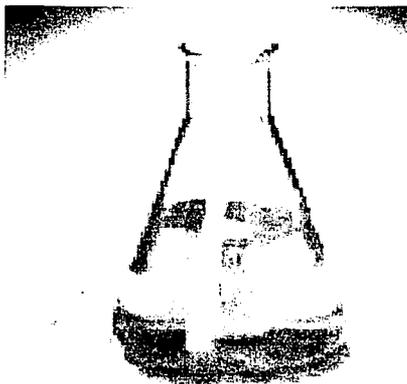
CAPÍTULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Tratamiento de los BPCs vía nitración-hidroxilación

A través de tratamientos previos de nitración y aminación o hidroxilación es posible modificar ciertas características de las moléculas de BPCs, con el fin de hacerlas más susceptibles a recibir un tratamiento posterior como la biodegradación. El proceso de decoloración reductiva que lleva a cabo durante la nitración, y posteriormente en la etapa de aminación o hidroxilación del compuesto nitrado. Con lo que se logran sitios vulnerables al ataque de microorganismos en la molécula, que la utilizan como única fuente de carbono y nitrógeno. (Hernández, 2001)

El proceso de tratamiento que se propone en el presente documento, es realizar la nitración e hidroxilación de los bifenilos policlorados, previa purificación de su estado original en aceite.

Figura 4.1 Apariencia del aceite dieléctrico con bifenilos antes del tratamiento



Dada la estabilidad química de los bifenilos policlorados, es de esperarse que sean pocas las reacciones conocidas que pueden modificar su estructura. Los BPCs pueden nitrarse del mismo modo que lo hacen todos los compuestos aromáticos. Este proceso está influenciado por la temperatura, y se puede modificar regulando la concentración y tipo de reactivos utilizados en el proceso, dando como producto compuestos mono y dinitrados en las posiciones *orto* y *para*, aunque también se pueden presentar nitraciones en la posición *meta* (Hernández, 2001)

Es decir, que debido a que las propiedades químicas del bifenilo son muy similares a las del benceno, los bifenilos se nitrán y halogenan de modo típicamente aromático. Sin embargo, el bifenilo presenta la sustitución aromática electrófila con mayor facilidad que el benceno, ya que el sustituyente fenilo es activante y director a las posiciones *orto* y *para*.

La etapa de nitración, se lleva a cabo en recipientes de material antiácido o en acero inoxidable provistos de dispositivos que permitan una rápida refrigeración y calentamiento (para el control de la velocidad de reacción) con agitación continua para mantener emulsionado el compuesto. La refrigeración es necesaria debido al gran desprendimiento de calor producido por la nitración y la absorción de agua formada por el H_2SO_4 . La temperatura debe mantenerse baja en un rango de 40 a 50 °C para evitar la acción oxidante del ácido nítrico.

En la etapa de hidroxilación, se utilizó Zinc como catalizador para facilitar el desplazamiento de los átomos de cloro. Existe la posibilidad de sustituciones (hidroxilaciones) diferentes, lo que está determinado por el grado de activación de las diferentes posiciones del anillo, la naturaleza del grupo labilizado (átomos de cloro) y la naturaleza del nucleófilo (OH). (Hernández, 2001), (Morrison y Boyd, 1996).

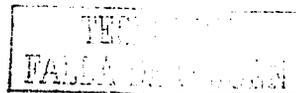
4.2 Metodología para la identificación de BPCs

El procedimiento que se llevó a cabo para la determinación de bifenilos policlorados es similar al que se sigue para hacer el análisis de las trazas de otras sustancias orgánicas lipofílicas como los plaguicidas, según lo expone Hernández (1999), en su publicación sobre bifenilos policlorados editado por el Centro Nacional para la Prevención de Desastres (CENAPRED).

El procedimiento analítico que propone consiste en 4 pasos principales:

1. Muestreo
2. Extracción
3. Purificación
4. Separación, identificación y cuantificación.

El objetivo del muestreo es contar con porciones que representen al sistema que se pretende estudiar. Estas porciones o muestras deben ser representativas, de tal manera, que la información que se obtenga sea lo más cercana posible a la realidad. Las muestras recolectadas, no deben ser afectadas por la manera, situación, tiempo o lugar en que son obtenidas.



Aunque generalmente la composición de los aceites usados como dieléctricos, no se conoce o no es proporcionada por el proveedor, se sabe que contienen mezclas complejas de hidrocarburos en grandes cantidades y compuestos que llevan a cabo la oxidación del aceite durante su uso. Estos componentes interfieren en la determinación y tratamiento de los BPCs contenidos en el aceite, por lo cual, es necesario realizar la extracción y/o purificación del BPC del aceite antes de cualquier análisis (Hernández, 1999)

La extracción se realiza en los aceites con BPCs que van a someterse a análisis. Éstos deben ser primeramente pre-tratados con una mezcla de ácido sulfúrico concentrado y agua en una proporción de 1:2.5:2.5 respectivamente. La mezcla final se coloca en un embudo de separación, y se separa la fase orgánica que debe ser disuelta en un solvente orgánico como hexano. Posteriormente, ésta se hace pasar por un embudo que contenga una capa de sulfato de sodio anhidro, con el fin de eliminar el remanente de la fase acuosa que pueda estar presente. Finalmente, para eliminar las partículas sólidas presentes en la fase orgánica de la muestra por filtración, ésta se hace pasar por un embudo en el que se ha colocado una cama de fibra de vidrio.

La purificación tiene como finalidad separar las sustancias que podrían interferir en la determinación cromatográfica, por medio de la aplicación de diversos procedimientos para eliminar las impurezas que están presentes en las muestras. La eliminación de éstas interferencias, se logra con una columna de fluorisil eluida con hexano. Otros medios de purificación que se utilizan son: las columnas de sílica gel, alúmina y carbón activado, mezclas de fluorisil-silicagel, cromatografía de infiltración de gel, y la cromatografía de adsorción sólido-líquido (Hernández, 1999).

Durante la separación e identificación del componente en cuestión, la precisión en la determinación de los niveles de BPCs depende de las características de la muestra y de otros factores, tales como, su baja solubilidad en agua y la biodegradabilidad de los isómeros individuales los que cuando se encuentran presentes y que pueden alterar la composición de la mezcla. Existen varios métodos para la determinación de BPCs, entre los que es importante mencionar el método de cromatografía de gases (CG) que es el más eficazmente utilizado por su alto grado de selección en un complejo de mezclas empleando columnas capilares de sílice con varias fases estacionarias (Hernández, 1999)

En la fase de cuantificación, la selección de los métodos analíticos que se utilicen dependerá de lo que se pretenda encontrar y de su grado de exactitud, así como también de las características de la muestra. En general, el método de cuantificación que se utiliza más comúnmente en la determinación de los bifenilos policlorados es la cromatografía de gases, que consta de columnas capilares con detectores de captura de electrones o acoplado a espectrómetro de masas. Este método, se utiliza tanto en soluciones patrón, como para las mezclas más difíciles (Hernández, 1999).

4.3 Materiales y equipos

4.3.1 Obtención de las muestras

Las muestras de aceites dieléctricos con BPCs fueron obtenidas de los centros de almacenamiento de transformadores eléctricos en la Comisión Federal de Electricidad y el Sistema de Transporte Colectivo Metro de la Ciudad de México y los patrones comerciales de BPCs de las familias Aroclors® 1248, 1260 de los laboratorios SUPELCO.

4.3.2 Reactivos

Reactivos patrón de Aroclor® 1248, y 1260 de 50 mg, ácido nítrico fumante, ácido sulfúrico concentrado, florisil (250 mm), sulfato de sodio anhidro, hexano e hidróxido de potasio

4.3.3 Equipos

Cromatógrafo de gases Varian Star, material de cristal de alta resistencia, placas de agitación magnética, equipo de baño maría, lana de vidrio y sistema de vidrio para condensar vapores.

4.4 Metodología aplicada

Para lograr la nitración de los bifenilos policlorados se utilizó la técnica modificada de Chaudhary y Albro (1978) y la hidroxilación se basó en lo descrito por Karrer (1980), según se describe posteriormente.

4.4.1 Purificación y extracción de las muestras de aceite con BPCs

La purificación de las muestras de aceite con BPCs provenientes de los transformadores, se llevó a cabo con el objeto de eliminar el aceite y aislar el componente de interés. El procedimiento se realizó aplicando los estándares internacionales para el manejo de los BPCs, según se detalla a continuación (Thomas A., 1982):

4.4.2 Lavado del aceite

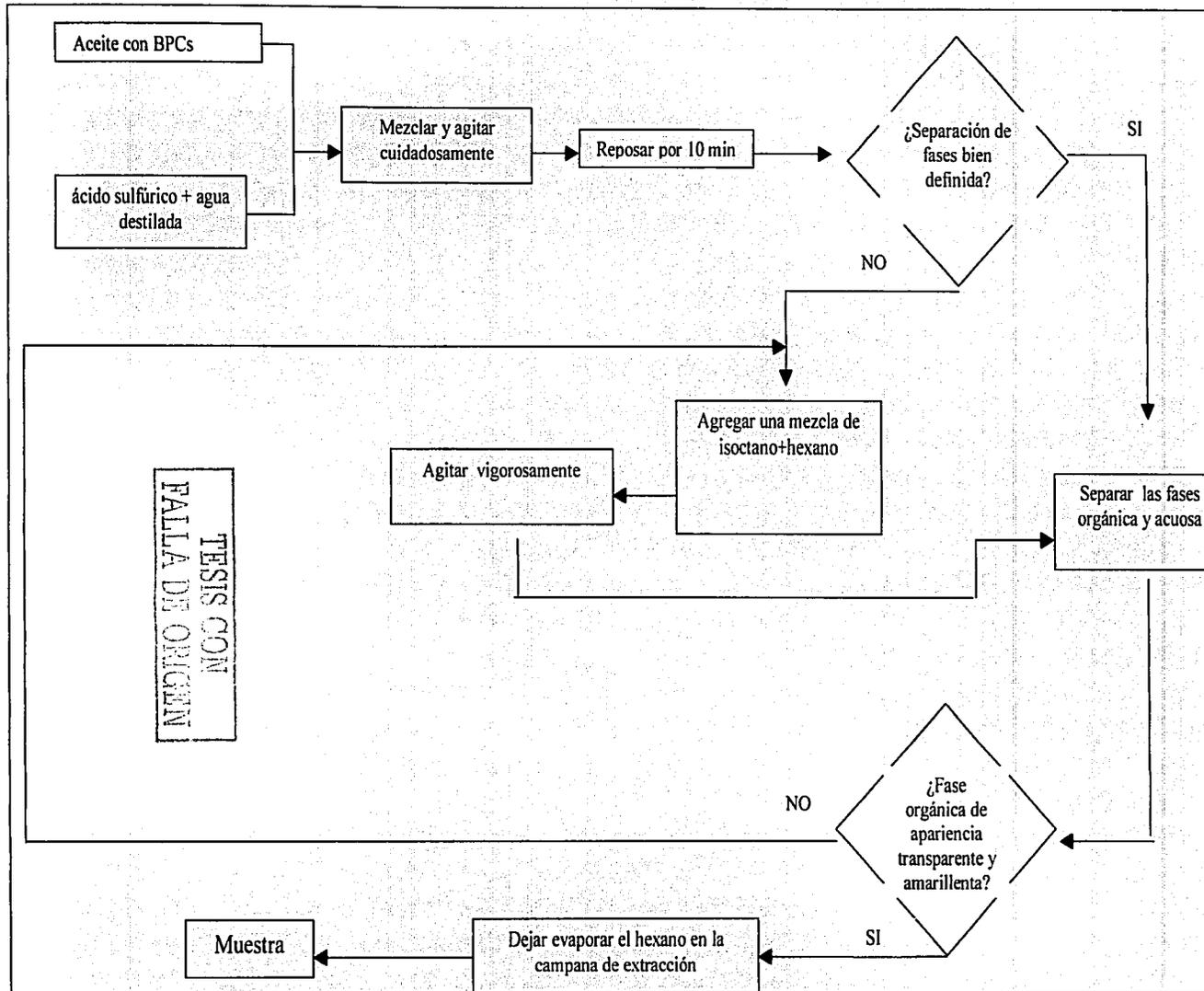
- ❖ En un embudo de separación se colocan 10 ml de aceite con BPCs, se le adiciona ácido sulfúrico concentrado y agua destilada. Es necesario considerar que el agua debe hacerse fluir lentamente por las paredes del embudo debido a que la reacción es violenta y exotérmica. Posteriormente, se debe colocar un tapón al recipiente y agitarse en repetidas ocasiones hasta que la reacción haya finalizado. Es

importante liberar entre una agitación y otra, el vapor de agua que se genera como resultado de la reacción.

- ❖ Las proporciones que se utilizaron para la mezcla de aceite, ácido sulfúrico y agua, son las siguientes 1:2.5:2.5. En las primeras etapas del desarrollo experimental de este trabajo, se utilizaron muestras de 10 ml de aceite con BPCs, y posteriormente y una vez que se hubo dominado la técnica, fue posible realizar la purificación de hasta 100 ml de aceite de una sola vez.
- ❖ Se deja reposar la muestra durante 10 min, y en caso de que sea visible la separación entre las fases orgánica y acuosa, se procede a retirar la fase acuosa de la mezcla. En caso de que la separación entre fases no sea muy definida o que la mezcla final sea turbia, se agrega una mezcla de isoctano-hexano 50:50 y se agita vigorosamente. Esto permitirá recuperar la mayor cantidad posible de BPCs. Finalmente se procede a retirar la fase acuosa del embudo de separación.
- ❖ El procedimiento anterior, de agregar isoctano-hexano 50:50 a la mezcla, agitar y separar las fases, debe realizarse aproximadamente 4 veces continuas, hasta que la fase orgánica presente una apariencia transparente, amarillenta y bien definida.
- ❖ La fase orgánica se coloca en un vaso de precipitado, y se deja en la campana de extracción para evaporar el hexano.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura.4.2 Procedimiento para lavar el aceite contaminado con BPCs



4-6

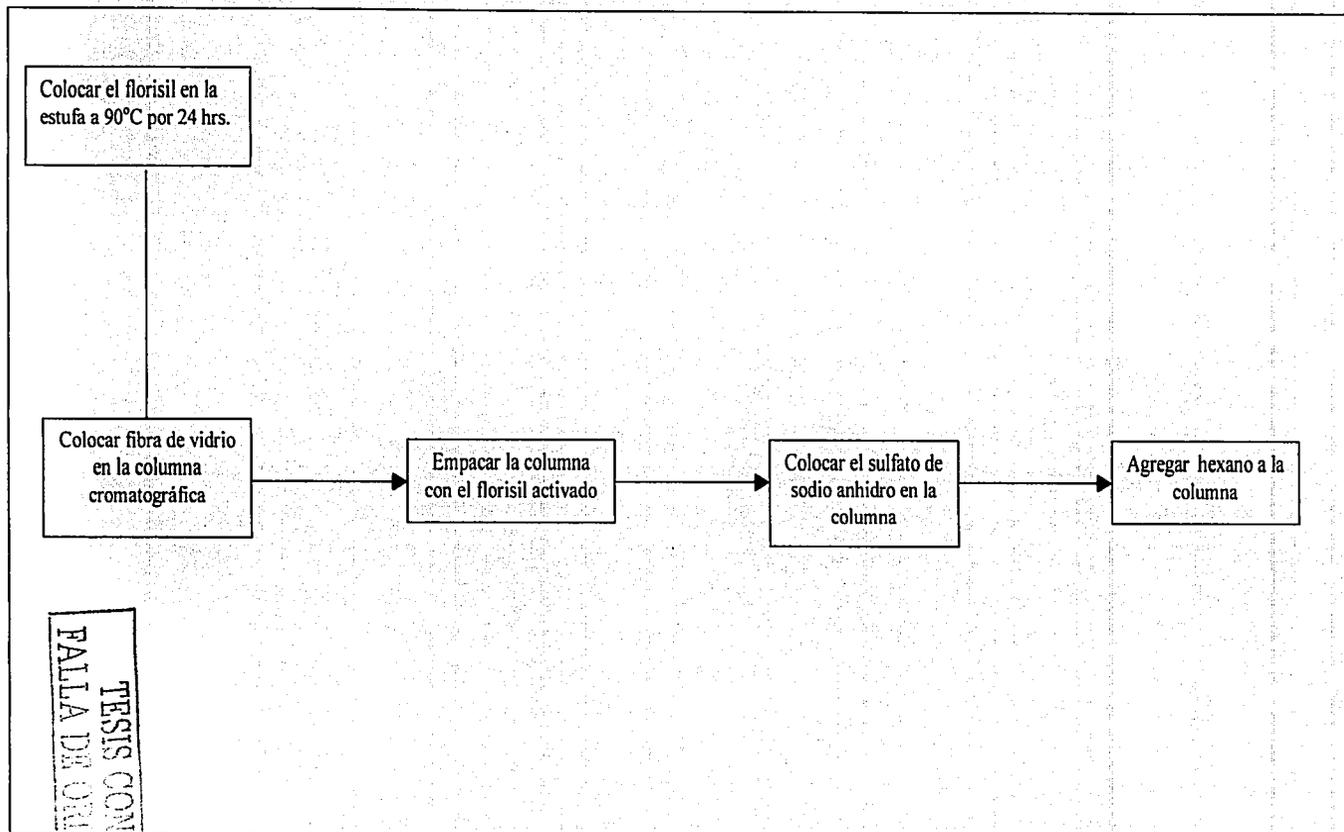
4.4.3 Activación del florisil y preparación de las columnas cromatográficas.

Para activar el florisil que fue utilizado para preparar las columnas cromatográficas se colocó en una estufa a 90 °C durante 24 horas, y posteriormente se llevaron a cabo los pasos siguientes:

- ❖ Colocar un pequeño fragmento de fibra de vidrio, a forma de tapón en el fondo de la columna cromatográfica de aproximadamente 1 cm.
- ❖ Colocar el florisil en el interior de la columna, golpeándola suavemente contra la mesa de trabajo y sobre una tela doblada varias veces, de tal manera, que la columna quede empacada de forma homogénea sin que se dañe, hasta completar 20 cm de empaque. Se deben dejar por lo menos 2 cm libres para realizar el paso siguiente.
- ❖ Colocar 2 cm de sulfato de sodio anhidro al final de la columna, para eliminar el agua residual de la muestra.
- ❖ Una vez que se encuentra preparada la columna, agregar hexano hasta cubrir la columna. Posteriormente, se agrega la muestra de BPCs.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura.4.3 Activación del florisil y preparación de las columnas cromatográficas.



TESIS CON
FALLA DE CALIFICACIÓN

4-8

**TESIS CON
FALLA DE CHEGEM**

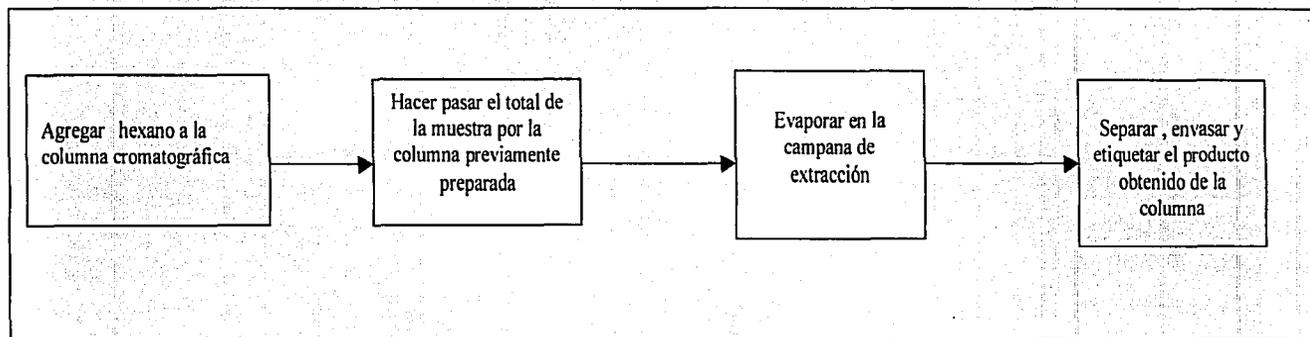
4.4.4 Purificación de las muestras

- ❖ Agregar hexano en la columna hasta que aproximadamente la mitad de ésta se encuentre humedecida con el solvente y posteriormente agregar la muestra previamente tratada. Debe tomarse en consideración que el nivel de solvente o muestra en la columna debe mantenerse arriba de un centímetro, para evitar que el florisil se fraccione.
- ❖ Una vez que se haya terminado de hacer pasar la muestra de BPCs, se deben agregar 100 ml de hexano, para extraer la mayor cantidad posible de muestra que haya quedado en la columna.
- ❖ Colocar el producto resultante de la columna, en un vaso de precipitado y dentro de la campana de extracción para evaporar el hexano.
- ❖ El producto final se coloca en un frasco y se rotula con la clave correspondiente, para su posterior análisis.
- ❖ Los residuos generados durante todo el proceso de extracción y purificación de la muestra, deben ser almacenados en un frasco rotulado, para su posterior tratamiento.

Es importante mencionar que en ocasiones, la fracción de la columna que contiene el sulfato de sodio anhidro se satura, debido al contenido acuoso de la muestra. Esto se observa cuando la columna para de filtrar la muestra y ya no fluye ningún líquido por su extremo inferior, además de que se forma una capa de color café oscuro en esta zona, mientras que el resto del resto de la columna ésta completamente limpia . En tal caso, se debe cambiar la capa de sulfato de sodio saturado y colocar una capa nueva para continuar con el proceso.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura.4.4 Purificación de la muestra obtenida después del lavado del aceite contaminado



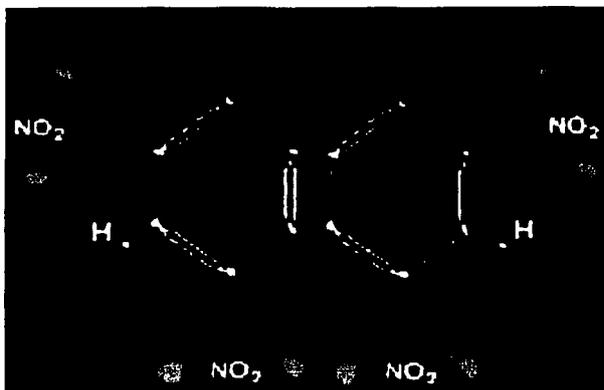
NUMERO DE TITULO
TESIS CON
NO. 11

4-11

4.4.5 Nitración e hidroxilación de las muestras de aceite y reactivo patrón.

Una vez extraído los BPCs, se lleva a cabo la etapa de nitración. Para lo cual, se mezcla la muestras, ácido sulfúrico y ácido nítrico en la siguiente relación 0.95:1:0.5 respectivamente; posteriormente se calienta a 30 °C durante 24 hrs. Es necesario prever que el matraz en donde se realice la reacción sea resistente a altas temperaturas y que esté en excelentes condiciones, debido a que la reacción es muy exotérmica. Durante el trabajo experimental, se observó que cuando el material de vidrio no cumplía con las características antes mencionadas, se fracturaba fácilmente y se rompía con solo levantar el matraz de la parrilla de calentamiento. Deberá estar provisto de agitación.

Figura.4.5 Molécula de bifenilo nitrada



Es importante mencionar que durante ésta etapa, es común que el matraz se derrame violentamente debido a las características de la reacción. Por lo que, la utilización del equipo de protección personal es indispensable. Debe trabajarse en la campana de extracción y vigilar el progreso de la reacción constantemente.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Posteriormente, se agrega una solución de hidróxido de potasio concentrado, para realizar la hidroxilación del compuesto. Se agregan algunos fragmentos de Zinc como catalizador. Se calienta durante una hora y se extrae con cloruro de metileno y se hace pasar por una columna de sílica gel para su purificación. Finalmente, se realiza la determinación cromatográfica correspondiente.

Figura.4.6 Molécula de bifenilo hidroxilada

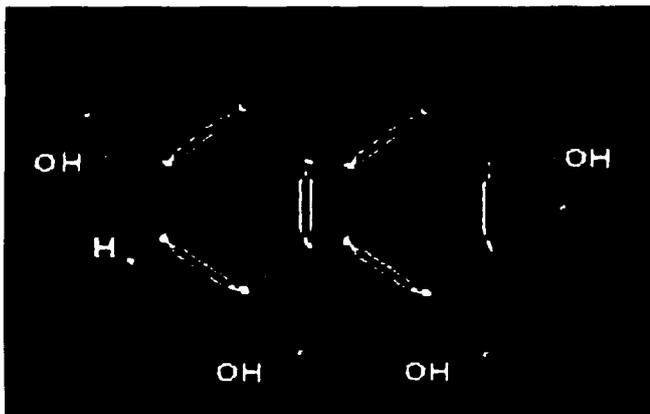
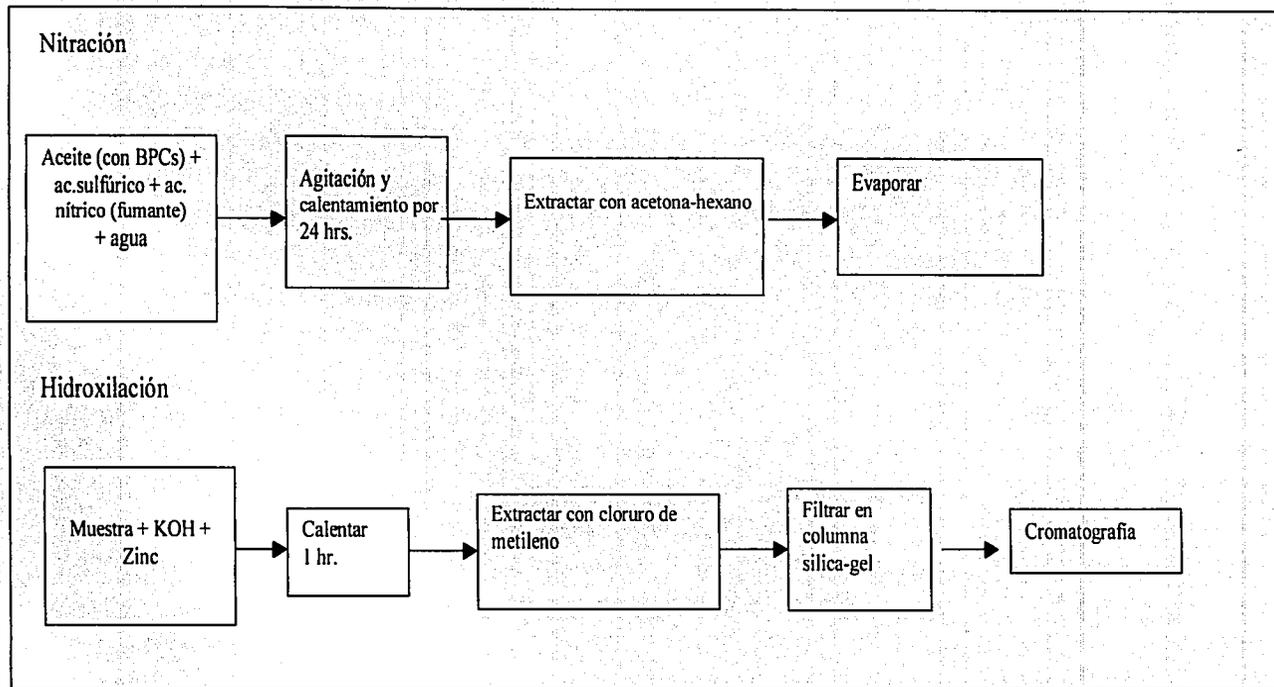


Figura.4.7 Nitración-hidroxilación de la muestra



TESIS CON
FALLA DE CONTENIDO

A-14

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

4-15

4.4.6 Caracterización analítica de las muestras

La caracterización analítica de los contaminantes fue realizada por medio de cromatografía de gases. El equipo utilizado fue modelo Varian Star 3400 con columna ultra-2 de fenil-silicon de 25m X 0.2mm IDX 0.33 μ m.

4.4.7 Manejo de residuos

Los residuos sólidos como papel, telas de limpieza, guantes, sílica gel usada, y material de vidrio roto, que se generaron durante el desarrollo del trabajo experimental, se almacenaron en un bote metálico para su posterior disposición como material peligroso. En el caso de los residuos líquidos generados en el proceso físico- químico, fueron almacenados en contenedores para líquidos y etiquetados. Se planteó la posibilidad de darles tratamiento posterior en un lecho de hidróxido de sodio para neutralizar el pH.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPÍTULO V. RESULTADOS Y SU EVALUACIÓN

5.1 Presentación de resultados

Se realizó el proceso completo de limpieza y extracción de las 4 muestras de aceites usados que contenían bifenilos policlorados, para aislar el componente de interés.

Durante el proceso de limpieza del aceite, se observó que se formaba una sola fase de color café oscuro y de apariencia muy turbia. Por lo que, fue necesario buscar una mezcla de solventes que fuera afin con algunos de los componentes de la mezcla, y así lograr la separación de fases en orgánica y acuosa.

Primeramente, se utilizó una mezcla de acetato de etilo y hexano en una proporción de 1:0.5, según se encuentra reportado en el trabajo realizado por Hernández en 1999. Sin embargo, se observó que parte de la fase orgánica que contenía los bifenilos policlorados aún estaba mezclada con la fase acuosa, presentando ésta última una apariencia oscura y ligeramente turbia, lo que representaba la posibilidad de pérdida de bifenilos que quedaban remanentes en la fase acuosa. Por lo que, fue necesario probar con otras mezclas y proporciones de solventes que dieran como resultado una separación de fases más definida y efectiva, según se describe a continuación:

Tabla 5.1 Mezclas de solventes utilizadas para la extracción

Mezcla de solventes	Proporción
acetato de etilo + hexano	50:50
cloruro de metileno + hexano + acetoneitrilo	30:30:30
cloruro de metileno + hexano + acetoneitrilo	50:30:20
hexano + cloruro de metileno	50:50
isooctano + hexano	50:50
isooctano + hexano	20:80
isooctano + hexano	80:20
éter de petróleo + acetato de etilo	50:50

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Una comparación cualitativa entre los resultados de aplicar las mezclas de la Tabla 5.1, permitió concluir que la mezcla con mayor afinidad por los bifenilos y con la que se lograba una separación de fases mejor definida, fue la que se realizó con isoctano-hexano con una proporción de 50:50.

Es necesario aclarar, que las características fisico-químicas de las muestras usadas, como son: su formulación inicial, sus las condiciones de almacenamiento y el tiempo de uso en el transformador, pueden incidir directamente sobre las cantidades y concentraciones de los solventes necesarios para llevar a cabo el proceso de limpieza y extracción del aceite con bifenilos.

Después de la limpieza del aceite y una vez extraída la mayor cantidad posible de bifenilos, se caracterizaron las muestras por cromatografía para determinar la cantidad de BPCs bifenilos que estaban presentes en los aceites utilizados, como se muestra en la tabla siguiente:

Tabla 5.2. Muestras caracterizadas en el desarrollo experimental

No. de muestra	Observaciones	Tratamiento*
1	Muestra patrón de BPC 1260 con una cantidad de 4.1762 µg/ml de bifenilos.	S/T
2	Muestra con BPC 1260 con una cantidad de 2.1469 µg/ml de bifenilos.	S/T
3	Muestra con BPC 1260 con una cantidad de 2.0356 µg/ml de bifenilos.	S/T
4	Muestra con BPC 1260 con una cantidad de 2.0561 µg/ml de bifenilos	S/T
5	Muestra con BPC 1260 con una cantidad de 2.0235 µg/ml de bifenilos.	S/T

*S/T= Sin tratamiento

Posteriormente, se llevó a cabo el proceso de la nitración-hidroxilación como vía para deshalogenar los bifenilos, en las 4 muestras de aceites usados que contenían bifenilos policlorados. Finalmente, se realizó el análisis cromatográfico del total de las muestras para determinar la efectividad de la nitración-hidroxilación. Se determinó por un lado, que el bifenilo encontrado en mayor grado en las muestras de aceite fue del tipo Aroclor 1260, lo que concuerda en la literatura en cuanto al tipo de bifenilo más comúnmente utilizado a nivel industrial para formular aceites dieléctricos. Por otro lado, se encontró que la deshalogenación del bifenilo si se llevó a cabo, como se muestra en la tabla siguiente:

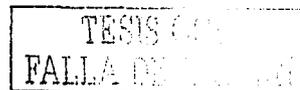


Tabla 5.3. Muestras caracterizadas después del pretratamiento de nitración-hidroxilación

No. de muestra	Observaciones	Tratamiento
1	Muestra patrón de BPC 1260 con una cantidad de 0.7069 µg/ml de bifenilos	C/T
2	Muestra con BPC 1260 con una cantidad de 0.7823 µg/ml de bifenilos	C/T
3	Muestra con BPC 1260 con una cantidad de 0.6030 µg/ml de bifenilos	C/T
4	Muestra con BPC 1260 con una cantidad de 0.8354 µg/ml de bifenilos	C/T
5	Muestra con BPC 1260 con una cantidad de 0.7032 µg/ml de bifenilos	C/T

C/T= Con tratamiento

Una muestra típica de los resultados obtenidos se puede observar en los cromatogramas de la muestra No. 2 en donde se realizó la caracterización de la muestra antes y después del proceso de purificación, limpieza, nitración e hidroxilación del aceite.

En el análisis cromatográfico se pudo observar que con el tratamiento propuesto se obtuvo una disminución de la cantidad de bifenilos presentes, con lo que, se demuestra que el proceso si se llevó a cabo, como se muestra en las tablas siguientes:

Tabla 5.4. Comparación de la muestra 2

No. de muestra con BPC 1260	Tiempo de retención (min)	Cantidad (µg/ml)	% de transformación del componente nitrado-hidroxilado
Muestra 2 con BPC 1260 sin tratamiento	18.632	2.1469	
Muestra 2 con BPC 1260 con tratamiento	18.633	0.7823	63.5

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

CAPÍTULO V Resultados y su evaluación

Tabla 5.5. Comparación de la muestra No.3

No. de muestra	Tiempo de retención (min)	Cantidad ($\mu\text{g/ml}$)	% de transformación del componente nitrado-hidroxilado
Muestra 3 con BPC 1260 sin tratamiento	18.632	2.0356	
Muestra 3 con BPC 1260 con tratamiento	18.633	0.6030	70.3

Tabla 5.6. Comparación de la muestra No.1 patrón de 1260

No. de muestra	Tiempo de retención (min)	Cantidad ($\mu\text{g/ml}$)	% de transformación del componente nitrado-hidroxilado
Muestra 1 con BPC 1260 sin tratamiento	18.632	4.1762	
Muestra 1 con BPC 1260 con tratamiento	18.632	0.7069	83.07

Tabla 5.7. Comparación de la muestra 4

No. de muestra	Tiempo de retención (min)	Cantidad ($\mu\text{g/ml}$)	% de transformación del componente nitrado-hidroxilado
Muestra 4 con BPC 1260 sin tratamiento	18.632	2.0561	
Muestra 4 con BPC 1260 con tratamiento	18.633	0.8354	59.36

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 5.8. Comparación de la muestra 5

No. de muestra	Tiempo de retención (min)	Cantidad (µg/ml)	% de transformación del componente nitrado-hidroxilado
Muestra 5 con BPC 1260 sin tratamiento	18.623	2.0235	
Muestra 5 con BPC 1260 con tratamiento	18.633	0.7032	65.24

Un resumen del total de los datos obtenidos de los pares de muestras antes y después del tratamiento físico-químico y el porcentaje de transformación obtenido, se presenta en la siguiente tabla:

Tabla 5.9. Porcentajes de transformación de las muestras con bifenilos que fueron sometidas al tratamiento.

No. de Muestra	% de transformación
1	83.07
2	63.5
3	70.3
4	59.36
5	65.24

Al graficar los valores de la tabla anterior, se obtiene la siguiente figura:

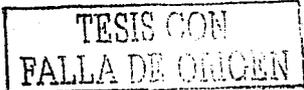
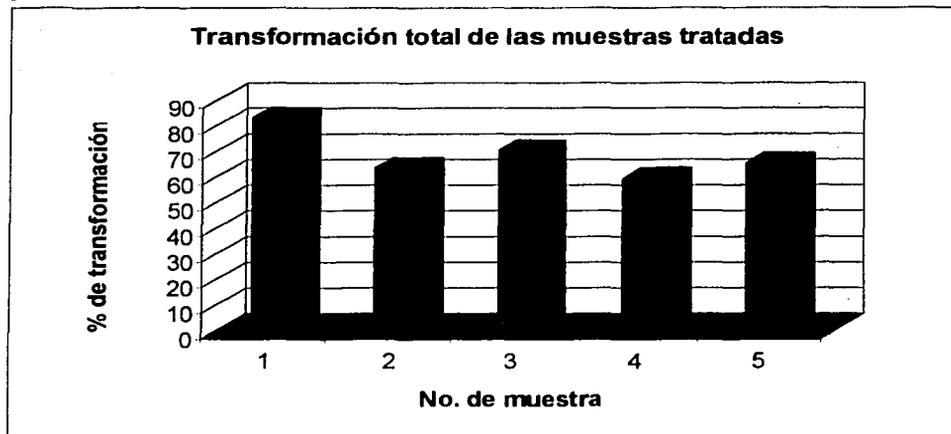


Figura. 5.10 Transformación del total de las muestras sometidas al pretratamiento físico-químico



La transformación promedio total de los datos obtenidos es:

$$T_p = 68.31$$

$$\text{Desviación standard } S = 8.74$$

Se debe considerar que la transformación de la muestra patrón fue más alta que en el resto de las muestras, debido a que el proceso que se siguió para su tratamiento fue diferente, porque no fue necesario purificar ni limpiar de aceite la muestra antes de someterla a la nitración-hidroxilación. La transformación promedio considerando únicamente las muestras de aceite, que fueron sometidas al proceso completo es:

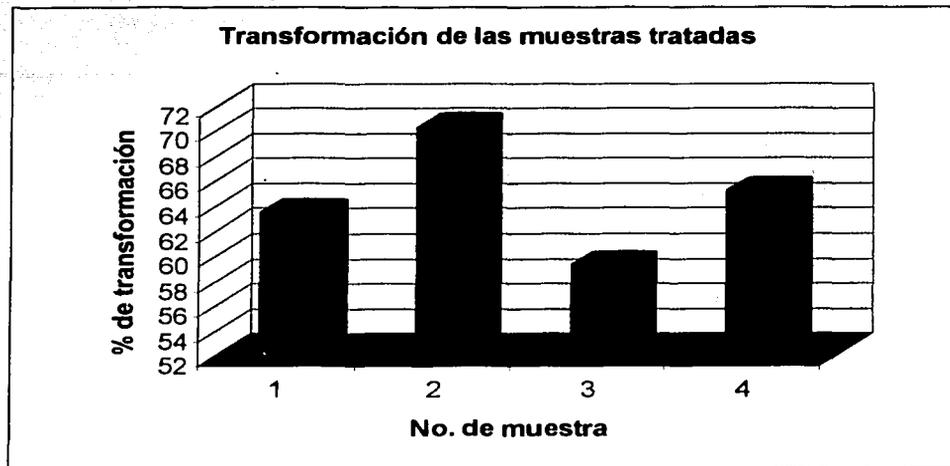
$$T_p = 64.6$$

$$\text{Desviación standard} = 7.84$$

De donde se puede observar que la transformación obtenida considerando únicamente los datos de las muestras, se situó entre 70.3 y 59.36, según se muestra en la figura siguiente:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura. 5.11 Transformación de las muestras sometidas al pretratamiento físico-químico de nitración-hidroxilación, previa limpieza y purificación del aceite que contenía los BPCs.



De los resultados antes presentados, se puede decir que el promedio del porcentaje de transformación de las muestras fue de 64.6, mientras que el obtenido considerando la muestra patrón fue de 68.3. Esto significa que como se esperaba el trabajar con muestras puras como los patrones resulta en un mejor rendimiento de la reacción de transformación.

5.2 Análisis y discusión de resultados

Los bifenilos policlorados por formar parte del grupo de los compuestos aromáticos, siguen las mismas reacciones que se aplican a ésta familia de compuestos. Se considera que el anillo bencénico sustituido por un radical arilo, es el aspecto que favorece la orientación *orto*, *para*.

Según Morrison (1996), los átomos de cloro que contiene el bifenilo, tienen influencia sobre la posición de todos los sustituyentes de los anillos de dos maneras principales: en la reactividad del anillo aromático y en la orientación de la reacción.

Según Pine (1991), los átomos de cloro unidos al anillo aromático al ser más electronegativos que el carbono, tienden a formar dipolos de unión, lo que resulta en la ya conocida estabilidad de los anillos del bifenilo. Una vez que se introduce el radical NO_2 a los anillos clorados de la molécula, los átomos de cloro de la molécula adyacente pueden ser más fácilmente desplazados por la presencia del grupo nitro adyacente. El mecanismo de ésta influencia, se manifiesta a través de la resonancia en las posiciones *orto* y *para* sobre los átomos de cloro y puede atribuirse a la atracción de electrones del anillo por el grupo nitro.

Por lo anterior, cuando se sustituyen los radicales de cloro presentes en los anillos del BPC mediante un tratamiento físico-químico (como la nitración a la que se sometieron las muestras en la primera etapa experimental de éste trabajo), la molécula que antes era químicamente muy estable, cambia su naturaleza, en particular sus características de estabilidad. Lo que facilitaría la transformación o eliminación de los bifenilos si son sometidos a otros tratamientos posteriores.

Dado que es precisamente la presencia de los radicales cloro en la molécula de BPC la razón por la que no pueden ser incinerados o tratados por medios biológicos, una vez que éstos han sido eliminados, su tratamiento podría resultar más sencillo y menos costoso.

A través de los estudios que se han realizado con mezclas de anillos bencénicos sometidos a nitración, se han establecido reactividades cuantitativas de la reacción en diversas posiciones del anillo y han sido corregidas estadísticamente y se conocen como "Factores parciales de la velocidad de nitración", mismas que confirman aún más la factibilidad de que la nitración se lleve a cabo en las posiciones *orto* y *para*. Por lo que, es de esperarse, que la nitración de las muestras que fueron tratadas en el presente trabajo, se haya presentado en las posiciones *orto* y *para*, como lo establece Chaudhary, citado por Chávez T., (1999).

Según resultados obtenidos por Chávez T. (1999) y Hernández D. (1999), la nitración es casi del 100% para los tetraclorobifenilos. En particular, el rendimiento de nitración para el 3,3',4,4'-tetraclorobifenilo es del 92.5%, para los pentaclorados es del 85%, para los

hexaclorados es 64% y para los heptaclorados 53%. En general los rendimientos de la reducción con hidracina de los BPC nitrados son ligeramente menores.

En relación a la etapa de hidroxilación del bifenilo previamente nitrado, Karrer (1980) establece que los grupos nitro colocados en las posiciones *orto* y *para* con relación al átomo de halógeno de los derivados halogenados aromáticos, activan a éste y le hacen más apropiado para las reacciones de sustitución. Los grupos nitro que sustituyeron a los radicales de cloro en la molécula de bifenilo, son reemplazados por un hidroxilo al calentarlos con lejías alcalinas (como se realizó con el hidróxido de potasio durante la etapa de la hidroxilación de los bifenilos nitrados). La movilidad de éstos sustituyentes crece con el número de grupos nitro en *orto* y *para* colocados en los anillos.

Por lo que, es de esperarse que la hidroxilación de las moléculas de los bifenilos sometidos al proceso físico-químico, se haya llevado a cabo, tanto en las posiciones del bifenilo previamente nitradas, como en las posiciones cloradas restantes. Según Chávez T., (1999) algunas de las impurezas encontradas en los aceites de transformadores son precursores de bifenilos policlorados como bencenos di-, tri-, y tetraclorados. Así, que es posible esperar que éstos también se nitren e hidroxilen durante el pretratamiento físico-químico a que son sometidos los bifenilos durante la fase experimental.

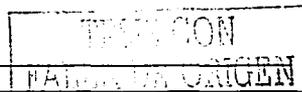
En la industria, para realizar la hidroxilación se utiliza generalmente el hidróxido de sodio. Sin embargo, el hidróxido de potasio aunque tiene un costo más elevado, da como resultado mejor rendimiento de la reacción y menos productos secundarios, procedentes en su mayoría de procesos oxidantes y que pueden conducir a una ulterior entrada de grupos hidroxilos en el anillo bencénico (Karrer, 1980).

Los resultados del rendimiento del pretratamiento físico-químico de nitración-hidroxilación, que fue aplicado a las muestras de aceites con bifenilos policlorados en el presente trabajo fueron entre 59% y 70%.

Mientras que los rendimientos de reacción de los congéneres tetra, penta, hexa y heptaclorados reportados en trabajos previos para la nitración de Aroclor 1260, establecen porcentajes de transformación de entre 86 y 53%. Por lo que, es posible decir, que el proceso de nitración-hidroxilación se llevó a cabo satisfactoriamente.

Dado que, el pretratamiento aplicado a los bifenilos policlorados permitió lograr en cierta medida la dechloración de la molécula, lo que reduce su toxicidad y aumenta su reactividad, el bifenilo podría ser tratado posteriormente a través de algún otro método de tratamiento complementario.

Para lograr lo anterior, una alternativa, podría ser el tratamiento biológico, mismo que considera la utilización de algunas bacterias como las pseudomonas, las cuales podrían



utilizar los radicales hidroxilos de la molécula de bifenilo (sitios vulnerables) como fuente de carbono.

Sin embargo, para ello, primeramente es necesario llevar a cabo investigación con objeto de desarrollar el proceso de nitración-hidroxilación de los bifenilos policlorados a una mayor escala. Esto es particularmente necesario si se considera que, como se mencionó en el capítulo IV, el proceso es largo, y requiere de varias etapas de manejo (lavado del aceite, purificación de los bifenilos, nitración de las muestras y su posterior hidroxilación). Además las reacciones son muy inestables, lo que provoca frecuentemente la pérdida de las muestras y la necesidad de repetir el proceso de pretratamiento desde su etapa inicial.

Finalmente, después de analizar los costos de tratamiento de aceites con BPCs como son la incineración, reducción térmica y dechloración, se puede decir, que éstos van a depender en buena medida de la concentración de bifenilos. Éstos son del orden de 7,000 a 25,000,000 dólares por gastos de instalación más de 0.20 a 4.5 dólares/Kg de BPCs tratados. En estos datos, los sistemas de tratamiento de reducción térmica son los que tienen un mayor costo de tratamiento por Kg de aceites con BPCs que los sistemas de incineración.

Actualmente, la mejor opción para tratar BPCs es la incineración en instalación fija, porque también permite dar tratamiento a otros tipos de desechos. Sin embargo, dados los costos de instalación y tratamiento de plantas para tratar bifenilos, es necesario continuar con el desarrollo de en otras alternativas para eliminarlos eficazmente, como es la presentada en este trabajo.

CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

Según se planteó en los objetivos del presente trabajo, se desarrolló una metodología para dar un pretratamiento físico-químico a los BPCs presentes en aceites dieléctricos, vía nitración-hidroxilación a nivel laboratorio. Esto permitió lograr la decloración del componente de interés.

Se modificó la metodología seguida en trabajos previos, en los que se propuso la nitración y posterior aminación de los bifenilos para lograr su deshalogenación. Lo anterior, debido a que se detectaron problemas de inhibición de la biodegradación de los bifenilos aminados al someterlos a un tratamiento biológico. Por lo que, fue necesario buscar otra alternativa como la nitración-hidroxilación de los bifenilos para lograr la su deshalogenación.

Dadas las características de las muestras de aceite con bifenilos que se obtuvieron y los resultados iniciales del trabajo experimental desarrollado, se hizo la selección de los reactivos a utilizarse. La afinidad de las mezclas de solventes por los bifenilos y su capacidad para lograr una separación de fases mejor definida, determinó que la proporción óptima de los solventes probados fue la de isooctano-hexano 50:50.

El análisis cromatográfico realizado en las muestras permitió concluir que el pretratamiento físico-químico para deshalogenar bifenilos vía nitración-hidroxilación, si se llevó a cabo, lográndose niveles promedio de rendimiento de la reacción entre 64.6 y 68.3%.

Sin embargo, es importante aclarar que se detectó la necesidad de mejorar los procesos de limpieza y purificación que se aplicaron a las muestras, con lo que es posible que se incremente el rendimiento de la transformación.

Se comprobó que la transformación química de los bifenilos lograda por nitración-hidroxilación de los BPCs, es una vía factible para bajar los niveles de cloración de éstos. Lo que probablemente permitiría realizar una degradación biológica posterior.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

RECOMENDACIONES

Una vez que se ha llevado a cabo la deshalogenación de los BPCs, la molécula tiene sitios que son más vulnerables al ataque enzimático de ciertas bacterias. Por lo que, el presente trabajo puede dar origen al planteamiento de realizar la degradación biológica vía aerobia-anaerobia del bifenilo hidroxilado, planteando así la posibilidad de desarrollar otra alternativa de tratamiento para éste contaminante.

COMENTARIO FINAL

El presente trabajo, es mi aportación para proponer una solución que permita resolver uno de los múltiples problemas de contaminación ambiental que afectan a nuestro planeta y por ende, a todos los seres vivos que habitan en él. Situación que de no ser resuelta afectará tarde o temprano a la vida de forma irreversible.

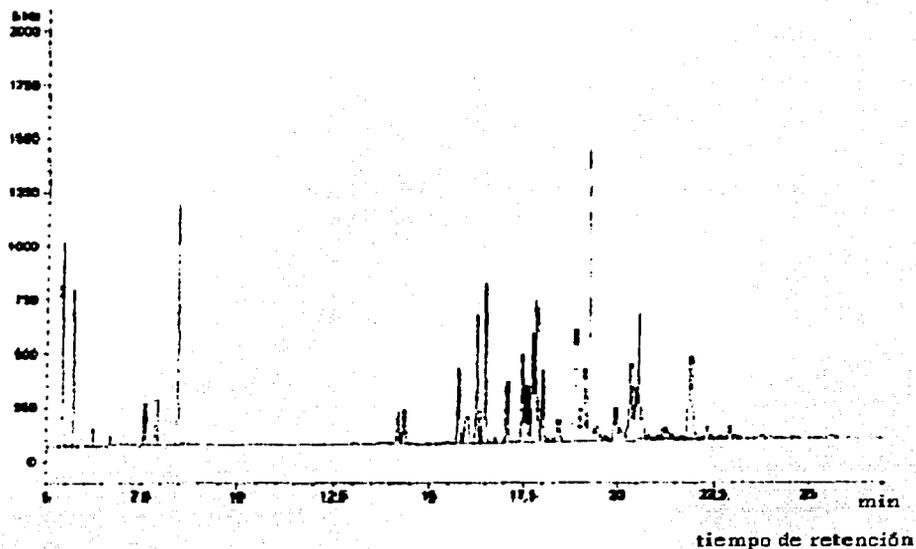
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

PAGINACIÓN DISCONTINUA

ANEXOS

Cromatogramas de las muestras

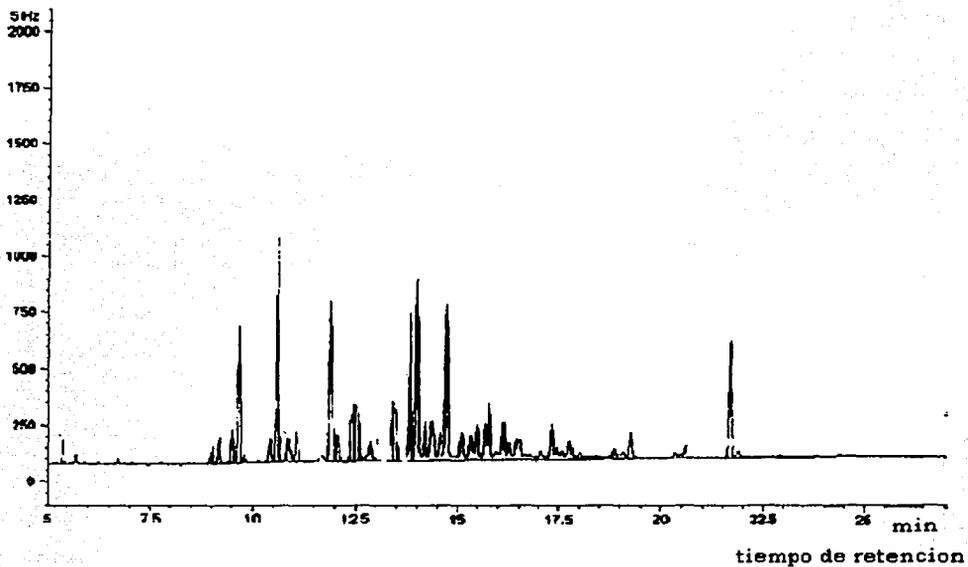
Cromatograma de la muestra No. 1 antes del pretratamiento



Tiempo de retención (min)	Cantidad $\mu\text{g/ml}$	Nombre
18.6333	4.17623	PCB's 1260

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

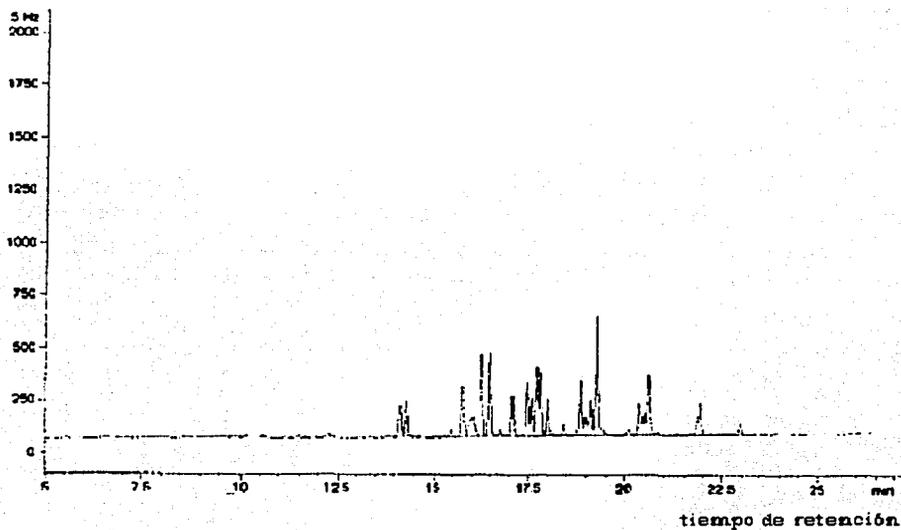
Cromatograma de la muestra No. 2 antes del pretratamiento



Tiempo de retención (min)	Cantidad $\mu\text{g/ml}$	Nombre
18.633	2.1469	PCB's 1260

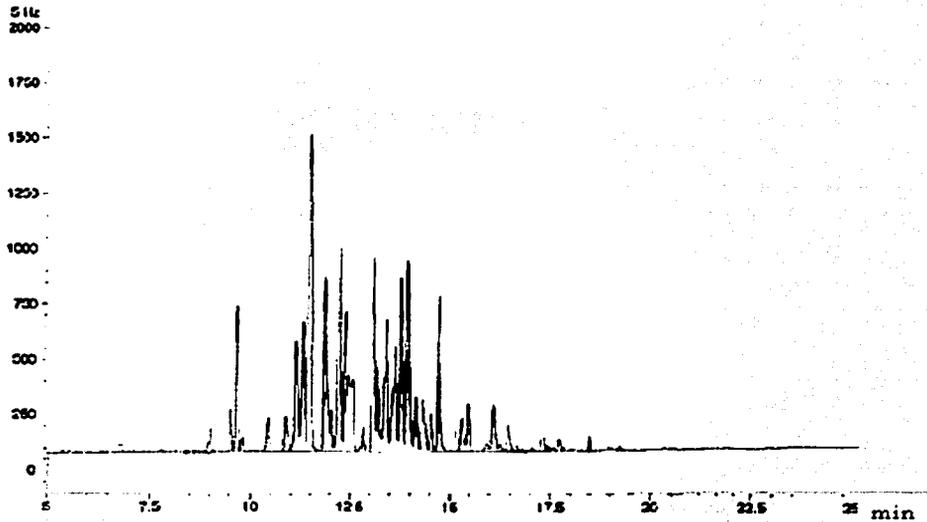
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Cromatograma de la muestra No. 3 antes del pretratamiento



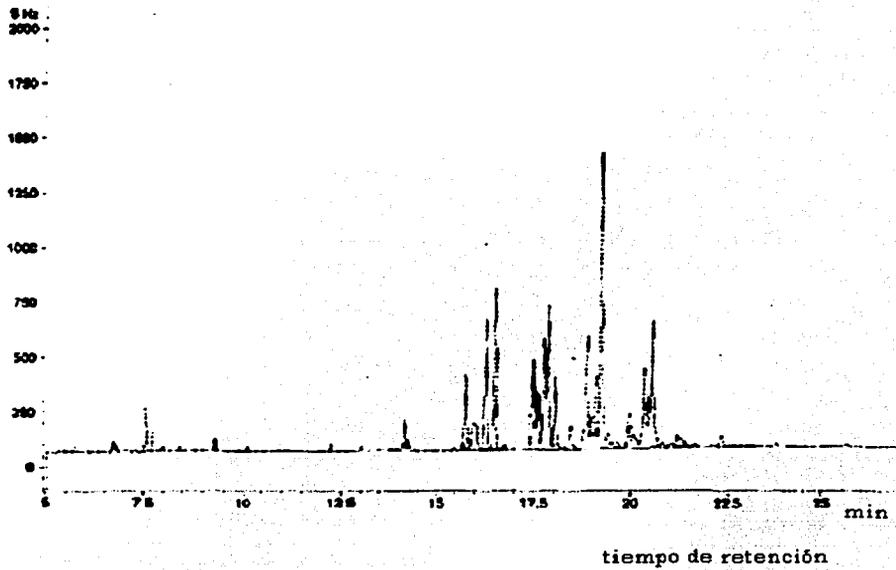
Tiempo de retención (min)	Cantidad ug/ml	Nombre
18.6333	2.0356	PCB's 1260

Cromatograma de la muestra No.4 antes del pretratamiento



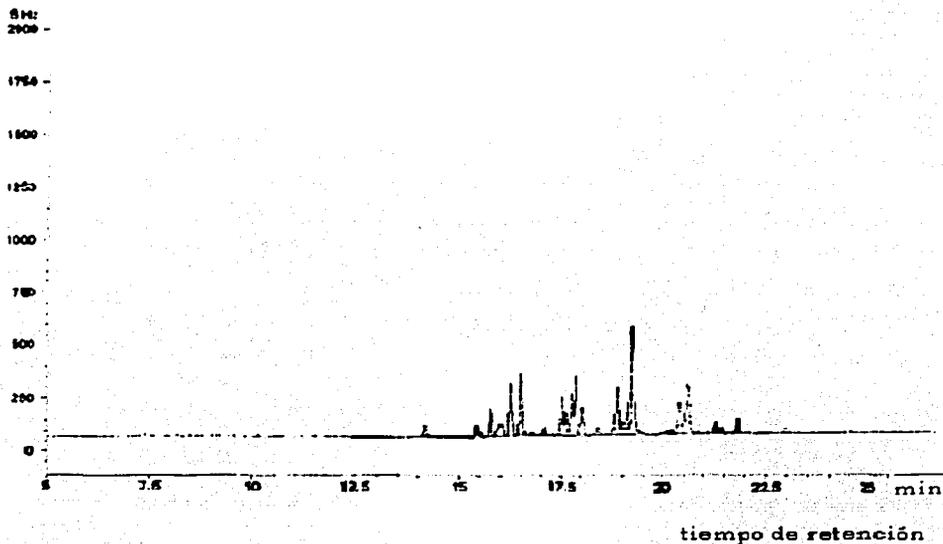
Tiempo de retención (min)	Cantidad $\mu\text{g/ml}$	Nombre
18.6333	2.0561	PCB's 1260

Cromatograma de la muestra No 5 antes del pretratamiento



Tiempo de retención (min)	Cantidad $\mu\text{g/ml}$	Nombre
18.6333	2.02351	PCB's 1260

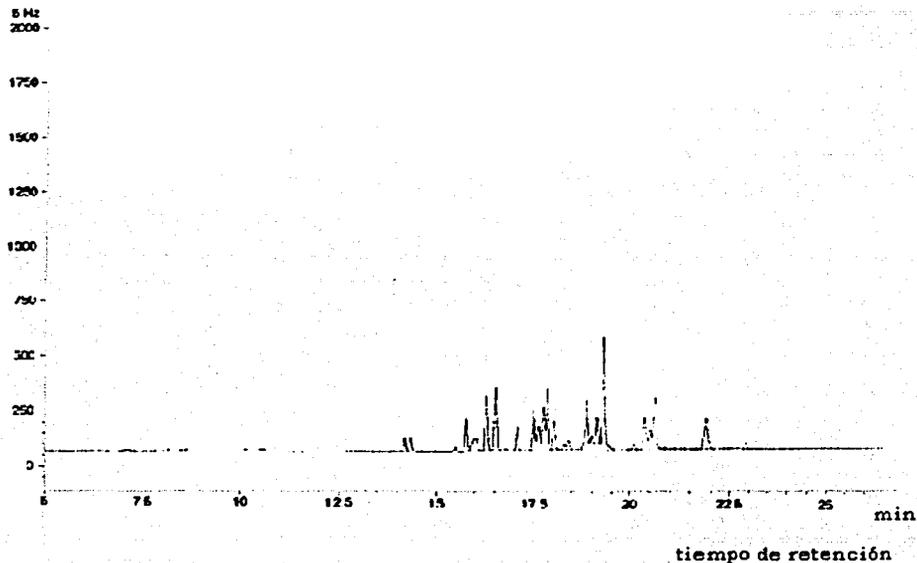
Cromatograma de la muestra No. 1 después del pretratamiento



Tiempo de retención (min)	Cantidad $\mu\text{g/ml}$	Nombre
18.6333	7.069e-1	PCB's 1260

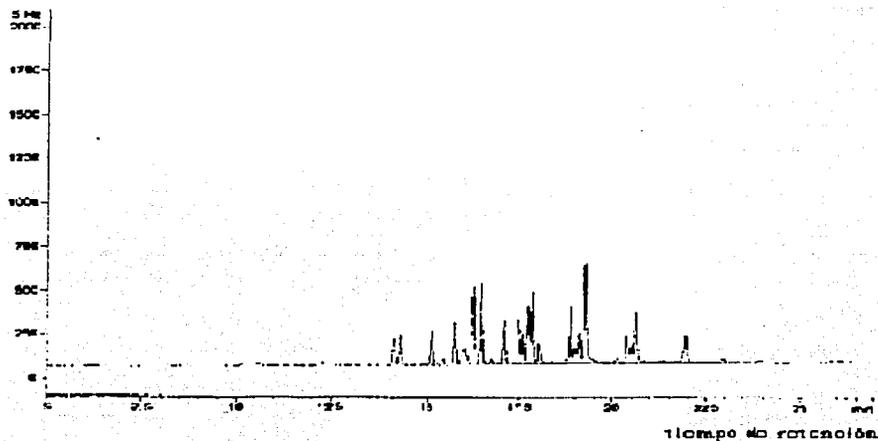
TRABAJOS COMPLETADOS
 FALLA DE EQUIPO

Cromatograma de la muestra No.2. después del pretratamiento



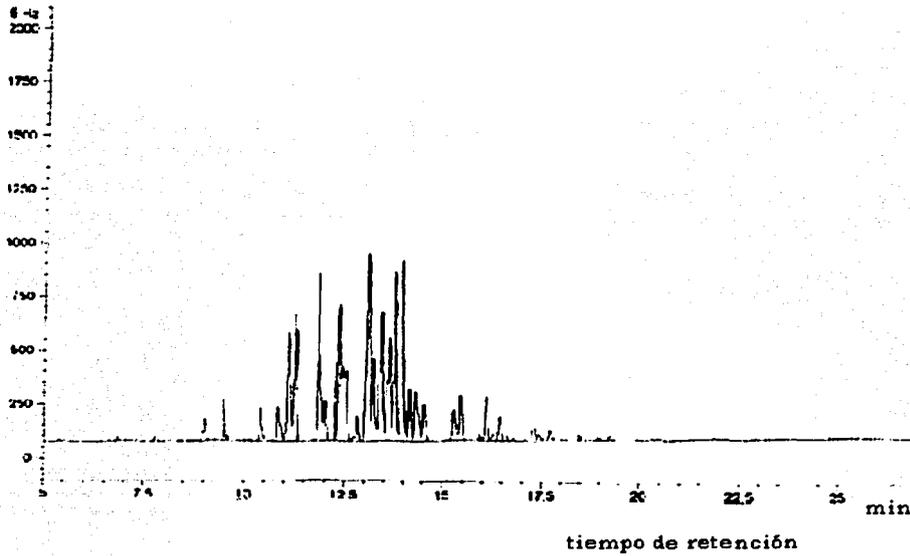
Tiempo de retención (min)	Cantidad $\mu\text{g/ml}$	Nombre
18.6333	7.823 e -1	PCB's 1260

Cromatograma de la muestra No.3. después del pretratamiento



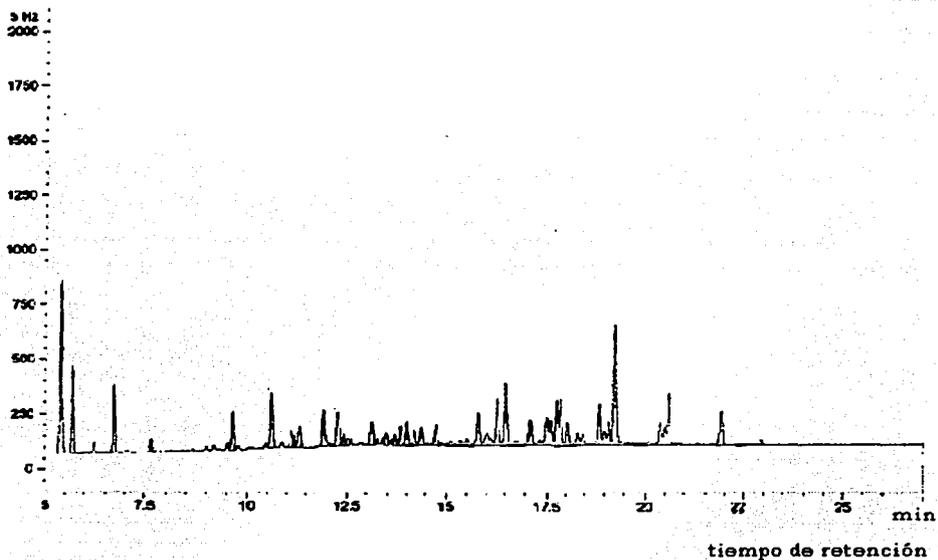
Tiempo de retención (min)	Cantidad $\mu\text{g/ml}$	Nombre
18.6333	6.030 e-1	PCB's 1260

Cromatograma de la muestra No.4 después del pretratamiento



Tiempo de retención (min)	Cantidad $\mu\text{g/ml}$	Nombre
18.6333	8.354e-1	PCB's 1260

Cromatograma de la muestra No. 5 después del pretratamiento



Tiempo de retención (min)	Cantidad $\mu\text{g/ml}$	Nombre
18.6333	7.032e-1	PCB's 1260

GLOSARIO DE TÉRMINOS

ACGIH: Conferencia Americana de Higienistas Industriales Gubernamentales, recomienda el valor umbral límite de exposición (TLV) de sustancias químicas en el lugar de trabajo.

Bioacumulable: que tiene capacidad de acumularse y depositarse en los tejidos de seres vivos.

Carcinógeno: también llamado oncogénico, promueve el desarrollo de tumores en algunos órganos de forma específica.

Contaminantes del medio ambiente laboral: son todas las sustancias químicas y mezclas que se puedan ser capaces de modificar las condiciones del medio ambiente de un centro de trabajo y que por sus propiedades, concentración, nivel y tiempo de exposición o acción, puedan alterar la salud de los trabajadores.

DEP: Departamento de Protección al Medio Ambiente de New Jersey, Estados Unidos de América.

Descontaminación: proceso de tratamiento que reduce la concentración de los BPCs a valores menores de 50 ppm o 100 g/100cm² en equipos, materiales y residuos. Esto con la finalidad de que durante su manejo se reduzca el riesgo de afectar negativamente a la salud y el ambiente.

Desincorporación: retirar del servicio todos los equipos con BPCs y equipos eléctricos BPCs que se encuentren en operación.

DOT: Departamento de Transporte, la agencia federal que regula el transporte de sustancias químicas.

EPA: Agencia de Protección al Medio Ambiente, la agencia federal responsable de regular peligros ambientales.

Eliminación: lograr que la concentración final de BPCs sea menor de 50 ppm ó 100 g/100 cm².

Hiperplasia: padecimiento que se caracteriza por un revestimiento demasiado grueso del útero y que causa sangrado anormal.

IARC: Agencia Internacional para las Investigaciones sobre el Cáncer, es un grupo científico que clasifica los productos químicos según su potencial para causar cáncer.

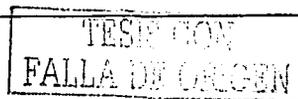
Límite máximo permisible de exposición pico (P): es la concentración de un contaminante que no debe ser sobrepasada máxima en el medio ambiente laboral.

Manejo de bifenilos policlorados: es el conjunto de operaciones que incluyen su uso, almacenamiento, reciclaje, tratamiento, transporte y disposición final.

Muestreo ambiental: procedimiento de captura, o de captura y determinación, de contaminantes del medio ambiente laboral.

Mutagénico: que produce malformaciones fetales durante los primeros meses de vida uterina.

NAERG: Guía Norteamericana de Respuestas a Emergencias, que fue realizada en conjunto por Transport Canada, el Departamento de Transporte de los Estados Unidos y la Secretaría de Comunicaciones y Transporte de México. Es una guía para casos de emergencia que permite realizar una identificación rápida de los riesgos genéricos y específicos que pueden resultar en caso de ocurrir un incidente en la transportación de



material peligroso, a fin de proteger a las personas involucradas y a la población en general en la etapa inicial de respuesta al incidente.

NIOSH: Instituto Nacional para la Salud y Seguridad Ocupacionales, examina equipos, evalúa y aprueba los respiradores, realiza estudios sobre los riesgos en el lugar de trabajo y propone normas a OSHA.

NFPA: Asociación Nacional para la Protección contra los incendios, clasifica las sustancias de acuerdo al riesgo de explosión o de incendio.

OSHA: Administración de Salud y Seguridad Ocupacional, que adopta y hace cumplir las normas de salud y seguridad.

Permitividad: propiedad de un material que determina la intensidad del campo eléctrico producido por una distribución de cargas eléctricas. Se define mediante la ecuación $F = q_1q_2/4\pi\epsilon r^2$, donde F es la fuerza electrostática que actúa entre dos cargas puntuales q_1 y q_2 separadas por una distancia r , y ϵ es la permitividad del medio que las contiene. En el Sistema Internacional de unidades, la permitividad se expresa en farad / metro.

Persistencia: que resiste los procesos de degradación fotolítica, química y biológica en el ambiente.

Reclasificación: procedimiento por el cual, los equipos eléctricos con BPCs y equipos contaminados se someten a un tratamiento para eliminar o reducir la concentración de BPCs, por debajo de las 50 ppm o 100 g/100 cm².

Reciclaje de materiales que contienen BPCs: método de transformación que permite obtener materiales susceptibles de ser reutilizados en procesos industriales.

Residuos peligrosos de BPCs: son todos aquellos residuos en cualquier estado físico que contengan bifenilos policlorados en una concentración igual o mayor a 50 ppm o 100 g/100 cm², así como cualquier material que entre en contacto directo con BPCs en alguna actividad, incluida la ropa de trabajo.

Tratamiento de BPCs: son todos aquellos procesos físicos, químicos, térmicos y biológicos, diseñados para eliminar o descontaminar los equipos que contengan o hayan contenido BPCs.

Viscosidad: es la resistencia de un líquido a fluir.

GLOSARIO DE ABREVIATURAS

<i>Abreviatura</i>	<i>Significado</i>
ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienists
atm	Atmósfera
°C	Grados centígrados
cal	Calorias
CAS	Chemical Abstracts Service
CCT	Concentración para exposición a corto tiempo
CPT	Concentración promedio ponderada
DOT	U.S. Department of Transportation o Departamento de Transporte de Estados Unidos
DGMRAR	Dirección General de Materiales, Residuos y Actividades Riesgosas
U.S. EPA	United States Environmental Protection Agency o Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos
FLASH P.	Flash point o punto de inflamación
IDLH	Esta es la concentración máxima a la que un individuo puede ser expuesto, sin equipo de protección personal por un máximo de 30 min.
ihl	Inhalación
ITFSR	Implentation Task Force Status Report
LC50	Concentración letal media
LCLo	Concentración letal mas baja
LD50	Dosis calculada causante de la muerte del 50% de una población de animales expuestos
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health o Instituto Nacional de Seguridad y Salud Ocupacional
NUM. NIOSH	Número de secuencia usado por la National Institute for Occupational Safety and Health
orl	oral
orl-rat LD50	Dosis calculada causante de la muerte del 50% de una población de ratas, por ingestión de la sustancia química
OSHA	Occupational Safety and Health Administration o Administración de Seguridad y Salud Ocupacional
P	Concentración pico

<i>Abreviatura</i>	<i>Significado</i>
PEL	Permissible Exposure Limit
P.E	Punto de ebullición
P.F	Punto de fusión
ppm	Partes por millón
rat	Rata
rbt	Conejo
SCBA	Self Container Breathing Apparatus o Equipo de respiración autónoma
STEL	Short-term exposure limit o Límite de exposición más corta
skn	Absorción por la piel
skn-rat LD50	Dosis calculada causante de la muerte del 50% de una población de ratas experimentales, por exposición cutánea de la sustancia química
TEMP	Temperatura
TLV	Threshold Limit Value o Nivel máximo permisible
TWA	Time-weighted average o Promedio ponderado de tiempo
UN	United Nations o Naciones Unidas
UNEP	United Nation Environment Program o Programa Ambiental de las Naciones Unidas
WHO	World Health Organization u Organización Mundial de la Salud

ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

CAPÍTULO I. Aspectos Generales

- Tabla 1.1 Características fisicoquímicas de los BPCs.
 Figura 1.2 Estructura química de la molécula de BPC.
 Tabla 1.3 Tipos de bifenilos policlorados.
 Tabla 1.4 Nombres de mezclas comerciales de bifenilos policlorados.
 Figura 1.5 Representación de la carga en resonancia del ion bencenio.
 Figura 1.6 Mecanismo de nitración del bifenilo.
 Figura 1.7 Ataque del ion nitronio al bifenilo.
 Tabla 1.8 Formas potenciales de exposición de los trabajadores a los materiales y residuos peligrosos.
 Tabla 1.9 Rutas de exposición a los residuos peligrosos.
 Tabla 1.10 Efectos de la exposición humana a los residuos peligrosos.
 Tabla 1.11 Tipos de cáncer que se desarrollan como resultado de la exposición a los residuos peligrosos.
 Tabla 1.12 Valores de Factores de Equivalencia de Toxicidad (FET) para congéneres coplanares, mono-orto y di-orto sustituidos.
 Tabla 1.13 Efectos y manifestaciones comunes de la exposición a los BPCs en animales.
 Figura 1.14 Aspectos de riesgo e impacto en relación con los BPCs.
 Figura 1.15 Consecuencias de la disposición inadecuada de residuos peligrosos.

CAPÍTULO II. Panorama mundial

- Tabla 2.1 Sustancias que actualmente están sujetas al procedimiento PIC.
 Tabla 2.2 Compromisos Ambientales de México con la OCDE.
 Figura 2.3 Legislación mexicana.
 Tabla 2.4 Generación de residuos peligrosos por regiones.
 Figura 2.5 Generación de residuos peligrosos en nuestro país.
 Figura 2.6 Distribución de la generación de residuos en México.
 Tabla 2.7 Infraestructura anual para el manejo de residuos peligrosos.
 Tabla 2.8 Tasa de generación anual de diferentes tipos de residuos, de los principales países europeos.
 Tabla 2.9 Tratamiento y disposición final de residuos peligrosos algunos países.
 Tabla 2.10 Estimación de bifenilos policlorados en uso en empresas paraestatales.
 Figura 2.11 Distribución de BPCs en las paraestatales de nuestro país.
 Tabla 2.12 Inventario de bifenilos policlorados (BPCs) en el sector energético (ton).
 Figura 2.13 Comparación de inventarios de BPCs de empresas paraestatales en 2001.
 Figura 2.14 Exportación de bifenilos policlorados de 1995 a 1999 en México.
 Figura 2.15 Principales países a los que se exportaron los bifenilos policlorados de México entre 1995-1999.
 Figura 2.16 Situación de los BPCs en México de 1995-1999.
 Tabla 2.17 Exportación de bifenilos policlorados del 1° de enero al 31 de agosto de 2000.
 Tabla 2.18 Infraestructura para el manejo de bifenilos policlorados.

CAPÍTULO III. Manejo y tratamiento

- Tabla 3.1 Tiempos de almacenamiento de BPCs en algunos países.
Tabla 3.2 Características de los procesos de tratamiento de los BPCs.
Tabla 3.3 Cuadro comparativo de los tipos de residuos y sus tipos de tratamiento.
Tabla 3.4 Costos de incineración (en US\$).
Tabla 3.5 Costos de la reducción térmica (en US\$).
Tabla 3.6 Costos de dechloración (en US\$).
Tabla 3.7 Costos de incineración (en US\$).
Tabla 3.8 Costos de la reducción térmica (en US\$).
Tabla 3.9 Costos de incineración (en US\$).
Tabla 3.10 Costos de la reducción térmica de sólidos (en US\$).
Tabla 3.11 Costos del lavado de suelos (en US\$).
Tabla 3.12 Costos de la extracción con solventes (en US\$).
Tabla 3.13 Costos de la biodegradación (en US\$).
Tabla 3.14 Etiqueta para identificar BPCs.

CAPÍTULO IV. Desarrollo experimental

- Figura 4.1 Apariencia del aceite dieléctrico con bifenilos en su estado original.
Figura 4.2 Procedimiento para el lavado del aceite contaminado por BPCs.
Figura 4.3 Activación del florisil y preparación de las columnas cromatográficas.
Figura 4.4 Purificación de la muestra obtenida después del lavado del aceite contaminado.
Figura 4.5 Molécula de bifenilo nitrada.
Figura 4.6 Molécula de bifenilo hidroxilada.
Figura 4.7 Nitración-hidroxilación de la muestra.

CAPÍTULO V. Resultados y su evaluación

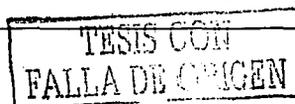
- Tabla 5.1 Mezclas de solventes utilizadas para la extracción.
Tabla 5.2 Muestras caracterizadas en el desarrollo experimental.
Tabla 5.3 Muestras caracterizadas después del pretratamiento de nitración-hidroxilación.
Tabla 5.4 Comparación de las muestras 5 y 2.
Tabla 5.5. Comparación de las muestras 1 y 4.
Tabla 5.6 Comparación de las muestras PCB-01 y 7 patrón 1260.
Tabla 5.7 Comparación de las muestras 3 y 9.
Tabla 5.8 Comparación de las muestras 8 y 6.
Tabla 5.9 Porcentajes de transformación de las muestras con bifenilos que fueron sometidas al tratamiento.
Figura 5.10 Transformación del total de las muestras sometidas al pretratamiento fisico-químico.
Figura 5.11 Transformación de las muestras sometidas al pretratamiento fisico-químico de nitración-hidroxilación, previa limpieza y purificación del aceite que contenía los BPCs.

BIBLIOGRAFÍA

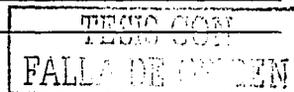
1. AMADOR, A., ORTIZ, M. Declaran zona de riesgo tóxico a poblado zacatecano. El Universal, el Gran diario de México, agosto 17 de 1999.
2. ANDERSON, S. Predicting the ecological significance of exposure to genotoxic substances. Environmental Science Research. Vol. 38. New York, 1990. Pp. 25-29.
3. Asociación Mexicana para el Control de los Residuos Sólidos y Peligrosos, A. C. Residuos Industriales Peligrosos en México Políticas, Inversiones e Infraestructura. Cuadernos de trabajo No. 6, abril de 1998. Pp. 12-19
4. BEJARANO, F., ODRIZOLA, V. Declaración y plataforma de eliminación de los contaminantes orgánicos persistentes (COPs), Traducción, Red Internacional de Eliminación de los COPs, enero de 1999.
5. BURSEY, J. Field test of a generic method for halogenated hydrocarbons: SemiVOST test at an agricultural chemical manufacturing facility. U.S. EPA, 1997. Pp.1-3
6. BROWN, T. Química la ciencia central. Ed. Prenticehall. México, 1990. Pp. 376-378, 816-820
7. CHÁVEZ GASCA, M. Caracterización de los compuestos aromáticos nitrados producidos como una alternativa fisicoquímica para la transformación de los Bifenilos Policlorados. Tesis, Facultad de Ingeniería, UNAM, 1999.
8. CHAUDHARY, S.K., ALBRO, P. A convenient method for preparation of 2-amino-3',4,4',5-tetrachlorobiphenyl. Org. Prep. Proced. Int, 1978. Pp.46-48.
9. CHO, Y. Microbial PCB dechlorination in dredged sediments and the effect of moisture. Chemosphere-Oxford. Vol. 43, No. 8., Great Britain, 2001. Pp. 1119-1120
10. CORTINAS DE NAVA, C. Los residuos peligrosos en el mundo y en México. INE., México, 1993. Pp 28-34, 47-69
11. CRINE, JP. Hazards, decontamination, and replacement of PBC. Ed. Plenum Press, New York, 1990. Pp 34
12. DENNIS, P. How Dangerous are PCBs really? Ed. The Globe and mail. Toronto, 4 de octubre de 1989. Pp. 24-25
13. DI, P. Investigation of Polychlorinated biphenyl removal from contaminated soil using microwawe-generated steam. Journal of the Air & waste management association. Vol.51, No.4. USA, 2001. Pp 482-488
14. DÍAZ, F. Los residuos Peligrosos en México, evaluación de riesgo para la salud. Salud pública, México, 1996. octubre 30 del 2001, 18: 00 hrs
<http://www.insp.mx/salud/38/384-8.html>
15. Ecología Industrial. Información especializada sobre tecnología ambiental. Ed. Mundi Comunicaciones. Año I, Epoca I ene/feb, 1997. pp. 12-14.
16. El Mundo, Periódico. Alemania detecta otra sustancia cancerígena en huevos de origen belga., España, junio 13 de 1999. Pp.5

17. ENGELHART, A. PCBs and their putative effects on polecat (*Mustela putorius*) populations in Central Europe. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Vol. 48, No.2. Germany, 2001. Pp. 178-182
18. Environmental Protection Agency (U.S.EPA). Guías para evaluar riesgos de mutagenicidad, traducción Del Centro Panamericano de la salud, 1986. pp 18-23.
19. FAVA, F. Soya lecithin effects on the aerobic biodegradation of polychlorinated biphenyls in an artificially contaminated soil. *Biotechnology and Bioengineering*, Vol.72, No. 2. Italy, 2001. Pp 177-184.
20. FIESER, F.L and FIESER, M. *Química Orgánica*. Ed. Grijalbo 1960.
21. *Gaceta Ecológica*. "Modernización de la normatividad ambiental" INE, Ed. Nueva época Num. 38., México, 1995. Pp. 12-14
22. GARCÍA, A. Guía básica para personal que trabaja con material Peligroso. Tijuana B.C. México, 1996. Pp. 25-26, 34-33, 56-73
23. GONZÁLEZ, J. *Derecho ambiental*. Universidad Nacional Autónoma de México, México, 1996. Pp. 45-67
24. GOOSEY, M. Environmental best practice in the PCB industry. *Circuit World*, Vol. 26, No.3., England, 2000. Pp. 30-32
25. HART, H., HART, J.D., *Química Orgánica*. Ed. McGraw-Hill, México, 1995
26. HERNÁNDEZ CASTILLO, D. Estudio de la transformación química de Bifenilos Policlorados de aceites dieléctricos industriales y su degradación aerobia y anaerobia. Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería, 1999
27. HERNÁNDEZ CASTILLO D., CHAVEZ GASCA M.; FERNÁNDEZ VILLAGÓMEZ G. Bifenilos policlorados características fisicoquímicas, métodos de determinación, legislación, efectos a la salud y medio ambiente. CENAPRED, abril 1999. Pp.
28. HERNÁNDEZ CASTILLO, D. Biodegradación de PCBs hidroxilados y aminados. Informe. División de Ciencias e Ingeniería del Centro de Investigación de Materiales Avanzados S.C., México 2001. Pp. 1-9
29. HENRY, G., BHEINKE, G. *Ingeniería Ambiental*. Ed. Prentice Hall, , México, 1999. Pp. 620, 632, 640-645
30. Implentation Task Force Status Report to SMOC working group (ITFSR). *PCB Regional Action Plan U.S*, 2000. Pp. 3-15
31. Instituto de Fisiología Celular (IFC). Guía de seguridad en los laboratorios del Instituto de Fisiología Celular. *Bufete Técnico Ambiental*, 1996. Pp. 20-29
32. Instituto Nacional de Ecología (INE). Programa para la minimización y manejo integral de residuos peligrosos industriales en México 1996-2000. México, 1996. Pp. 114-119
33. Instituto Nacional de Ecología (INE). Programa de gestión ambiental de sustancias tóxicas de atención prioritaria. México, 1997. Pp. 13-14, 23, 34, 46-48, 61, 67 y 70
34. Instituto Nacional de Ecología (INE). Bases para una política Nacional de Residuos Peligrosos. México 1999 a. Pp. 11-25, 53-59

35. Instituto Nacional de Ecología (INE). Promoción de la minimización y manejo integral de residuos peligrosos. México, 1999 b. Pp. 11, 17, 35-50
36. Instituto Nacional de Ecología (INE). Evolución de la Política nacional de materiales peligrosos, residuos y actividades altamente riesgosas. México, 2001 Pp. 23-24, 58, 139-144, 242-246
37. Instituto Nacional de Ecología , agosto 6, 2001 18:50 hrs. www.ine.gob.mx
38. KANBE, H. Sovent cleaning of pole transformers containing PCB contaminated insulating oil. Waste Management, Vol. 21, No. 4. Japan, 2001. Pp. 371-372
39. KARRER, P. Tratado de Química Orgánica. México, 1980. Pp. 486-494
40. KOELLER, G. Peroxidative degradation of selected PCB: a mechanistic study. Chemosphere, Vol. 41, No. 12, Germany, 2000. Pp. 1827-1828
41. KRAUSS, M. Availability of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and Polychlorinated biphenyls (PCBs) to Earthworms in urban soils. Environmental Science & Technology, Vol. 34, No.20. USA, 2000. Pp. 4335-4340
42. LARSON, R. Reaction mechanisms in environmental organic chemistry. Ed. Lewis Publishers, 1994.
43. Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA). Instituto Nacional de Ecología. 1997. Pp.162-182
44. LI, K. On site PCB analysis in support of a transformer rebuilding. Journal of Hazardous Materials, Vol. 83, No.1-2. Netherlands, 2001. Pp.123-134
45. MORRISON, T & BOYD, R. Química orgánica. Ed. Addison-Wesley Iberoamericana. Pp. 469, 498-499, 511,513-515. U.S.A, 1996.
46. MURENA, F. Catalytic Hydrodechlorinacion of a PCB Dielectric Oil. Environmental Science and Technology, Vol. 34, No. 29. U.S 2000. Pp. 4382-4385
47. NEWLAND, MC. Animal studies of methylmercury and PCBs: What do they tell us about expected effects in humans?. Neurotoxicology, Vol. 21, No. 6. USA, 2000. Pp.1003-1028
48. NIETO RUIZ, I. Programa de identificación manejo y tratamiento de residuos químicos peligrosos en los laboratorios del Instituto Nacional de Nutrición Salvador Zubirán. UNAM. México, 1999. Pp 16-28
49. Norma Oficial Mexicana NOM-052-ECOL-1993. Que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. Publicado en el DOF el día 22 de octubre de 2001.
50. Norma Oficial Mexicana NOM-053-ECOL-1993. Que establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. Publicado en el DOF el día 22 de octubre de 2001.
51. Norma Oficial Mexicana NOM-133-ECOL-2000. Protección ambiental-Bifenilos policlorados (BPC's)-Especificaciones de manejo. Publicado en el DOF el día 10 de diciembre de 2001.



52. Norma Oficial Mexicana NOM-003-SCT2-1993. Que establece las características de las etiquetas de envases y embalajes destinadas al transporte de sustancias materiales y residuos peligrosos. Publicado en el DOF el día 2 de julio de 1993.
53. Norma Oficial Mexicana NOM-010-STPS-1994. Relativa a las condiciones de seguridad e higiene en los centros de trabajo donde se produzcan o almacenen o manejen sustancias químicas capaces de generar contaminación en el medio ambiente laboral. Publicado en el DOF el día 2 de julio de 1993
54. Norma Oficial Mexicana NOM-030-STPS-1993 Relativa al equipo de protección respiratoria. Definiciones y clasificación. Publicado en el DOF el día 19 de julio de 1993.
55. ORTIZ MONASTERIO, F. Manejo de los desechos industriales en México. Ed. Fundación Universo XXI. México, 1987. Pp. 8-10, 35, 36
56. OZVACIC, V. Approval Process for PCB destruction/Disposal in Ontario. PCB waste treatment and disposal alternatives workshop. Canadá 2001.
57. PAASIVIRTA, J. Chemical Ecotoxicology. Ed. Lewis Publishers, USA 1991
58. PAUMGARTTEN, F. PCDDs, PCDFs, PCBs, and Other Organochlorine Compounds in Human Milk from Rio de Janeiro, Brazil. Environmental Research, Vol. 83, No.3. Pp. 293-297, 2000.
59. PINE, S., HENDRICKSON, J. Química Orgánica. Ed. McGraw-Hill. México, 1991. Pp 390-399.
60. Pocas áreas en México para el resguardo de residuos peligrosos, agosto 9, 2001 21:00 hrs. <http://www.biomedicas.unam.mx/html/period/sep6.html>
61. PRAGER, J. Environmental Reference Databook. Vol.1. Ed. Van Nostrand Reinhold. New York, 1995.
62. QUENSEN, J. Declorination of four comercial Polychlorinated Biphenyl Mixtures (Aroclors) by anaerobic microorganisms from sediments. Applied and Environmental Microbiology, Vol. 56, No.8. USA, 1990. Pp. 2360- 2361
63. Residuos Peligrosos: La experiencia de México, agosto 6, 2001 19:00 hrs. <http://www.arcride.edu.ar/servicios/comunica/ceridivu/residuo.html>
64. RESTREPO, I. 20 años y el PCBs sigue tan campante. La Jornada, 25 de noviembre de 1996.
65. RICHARD, J. Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials. Ed. Van Nostrand Reinhold. New York, 1992. Pp. 436-439.
66. RILEY, C. Method development and implementation for co-planar polychlorinated biphenyls (PCBs). Waste Management, Vol. 21, No.5. USA, 2001. Pp 465-470
67. RIVERO SERRANO O., PONCIANO RODRÍGUEZ G., GONZÁLEZ MARTÍNEZ S. Los residuos Peligrosos en México, Programa Universitario de Medio Ambiente. México, 1996.



68. SAFE, S. Polychlorinated Biphenyls (PCBs), dibenzo-p-dioxins (PCDD), dibenzofurans (PCDFs) and related compounds: Environmental and mechanistic considerations which support the development of toxic equivalency factors (TEFs). Critical Revision of Toxicology, 1990. Pp. 51-88
69. SAYLER, G. Environmental Biotechnology for waste treatment. Ed. Plenum Press. New York, 1991.
70. SEEGAL, R. The neurotoxic consequences of developmental exposure to PBCs. Toxicological Sciences, Vol. 57, No 1., USA, 2000. Pp.1-3
71. SING., A. Transformation of polychlorinated biphenyls with oxidative enzymes. Bioprocess Engineering, Vol. 23, No.5. Canada, 2000. Pp. 421-425
72. SMITH, J. PCB waste treatment and disposal alternatives in the United States of America. North American PCB task force on the sound management of Chemicals PCB waste treatment and disposal alternatives workshop, México, 2001. Pp. 23-56
73. STREITWIESER A., HEATHCOCK H.C. Química Orgánica. Ed. Mc Graw-Hill, 1990
74. THOMAS, E. The determination of polychlorinated biphenyls in transformer fluid and waste Oilz, EPA 600 4 81 045 sept, 1982.
75. United Nation Environment Program (UNEP). Inventory of World -wide PCB destruction capacity, first issue, diciembre 7 del 2001. Pp.4-25
76. TRIPOD. Los residuos peligrosos, octubre 25 del 2001.
http://members.tripod.com/~urbietta_3/rp.html#Manejo
77. VALLE, E., CRUZ, M. Problemática de los bifenilos policlorados (BPC) en México. Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE), artículos técnicos boletín IIE, Septiembre-octubre de 1997. Pp. 18-23
78. VAN LAREBEKE, N. The belgian PCB and dioxin incident of January-June 1999: Exposure Data and Potential Impact Human. Environmental Health Perspectives, Vol.109,No.3. Belgium, 2001. Pp. 265-273
79. WARDLAW,C. Cost analysis of PCB treatment and disposal. PCB waste treatment and disposal alternatives workshop, Canadá 2001 a. Pp. 12-15
80. WARDLAW,C. PCB handling, storage and transport. PCB waste treatment and disposal alternatives workshop, Canada 2001 b. Pp. 16-24
81. WARDLAW,C. Transboundary Movement of PCB wastes. PCB waste treatment and disposal alternatives workshop, Canadá 2001 c. Pp. 25-32
82. WEBER, R. Dechlorination and destruction of PCDD, PCDF and PCB on selected fly ash from municipal waste incineration. Chemosfere, Vol. 46. Japan, 2002. Pp. 9-10
83. WHO EURO, PCBs, PCDDs and PCDFs in breast milk: Assessment of risk. Copenhagen, World Health Organization, Regional Office for Europe (Environmental Health Series No.29),1988.
84. WHO. Levels of PCBs, PCDDs and PCDFs in Human milk. Bilthoven, World Health Organization, Europe Centre for Environment and Health (Environmental Health in Europe No.3),1996.