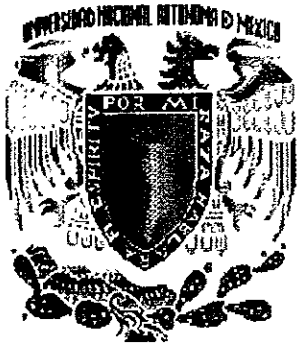


01174 3
29.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

FACULTAD DE INGENIERÍA

CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS AROMÁTICOS
NITRADOS, PRODUCIDOS COMO UNA ALTERNATIVA
FISICOQUÍMICA PARA LA TRANSFORMACIÓN DE
LOS BIFENILOS POLICLORADOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN INGENIERÍA
(A M B I E N T A L)

274547

P R E S E N T A :

I. Q. TERESA CHÁVEZ GASCA

DIRECTORA: DRA. GEORGINA FERNÁNDEZ VILLAGÓMEZ



CIUDAD UNIVERSITARIA

MÉXICO, D.F., MAYO DE

1999

TESIS CON

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

A la Doctora Georgina Fernández por todo su apoyo y por ser más que una asesora, por su amistad, gracias.

Al Doctor Federico García Jiménez por su ayuda, conocimientos y la atención que siempre me brindó.

Al Doctor Daniel Hernández Castillo por este proyecto y todo el apoyo que siempre recibí de él.

A la Facultad de Ingeniería de la UNAM.

A los Técnicos: Luis Velazco Ibarra, Francisco Javier Pérez Flores y Wilbert Matus Medina del área de Cromatografía de Gases/Masas y Resonancia Magnética Nuclear del Instituto de Química de la UNAM.

A la Química Carmen Vázquez Ramos del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

A los Licenciados Yolanda Olivera y Raúl Gutiérrez de la Coordinación Administrativa de la Dirección General de Industrias de la SECOFI.

A mis jefes de la SECOFI por todo su apoyo:

Al Ingeniero Juventino Olivera Kappelman.

Al Ingeniero Fernando Patoni Flores.

Al Ingeniero Alejandro Vargas Cruz con especial afecto y agradecimiento.

A mi madre Aurelia Gasca Rojas con todo respeto y cariño.

GLOSARIO

ASTM	Asociación Americana para Materiales y Pruebas.
BPCs	Bifenilos policlorados
CB	Cloro bifenilo
CEE	Comunidad Económica Europea
CFE	Comisión Federal de Electricidad
CG	Cromatografía de gases.
EM	Espectroscopía de Masas
DDPCs	Dibenzo dioxinas policloradas
DFPCs	Dibenzofuranos policlorados
DSC	Análisis Térmico Diferencial
EC	Captura de Electrones
ECD	Detector de captura de electrones
EPA	Agencia de Protección Ambiental en los E.U.
EPRI	Instituto de investigación de fuerza eléctrica.
FID	Detección de ionización en flama
HECD	Detector en conductividad electrolítica
MSI	Monitoreo selectivo de iones
NIOSH	Instituto nacional para la seguridad y salud ocupacional (Estados Unidos)
OECD	Organización para la Cooperación y Desarrollo Económico
PGC	Columna empacada para cromatografía de gases
QPCs	Quaterfenilos policlorados.
RMN	Resonancia magnética nuclear
TSCA	Acta de Control de Sustancias Tóxicas

CONTENIDO

Página

RESUMEN

CAPITULO 1:

1.1	Justificación	1
1.2	Hipótesis	1
1.3	Objetivos	2
1.4	Alcances	3

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

2.1	Introducción	4
2.1.1	Producción	5
2.1.2	Usos	7
2.1.3	Riesgo	8
2.1.4	Regulaciones	10
2.2	Química de los BPC	16
2.2.1	Síntesis	16
2.2.2	Nomenclatura	19
2.2.3	Propiedades físicas y químicas	20
2.2.4	Estereoquímica	26
2.2.5	Mezclas comerciales	28
2.2.6	Riesgos a la Salud	31
2.2.7	Métodos de tratamiento	34
2.3	Métodos de Análisis y Caracterización de BPC.	49
2.3.1	Cromatografía de gases	49
2.3.2	Espectroscopía de masas	49
2.3.3	Espectroscopía Infrarroja	50
2.3.4	Resonancia magnética nuclear	51
2.3.5	Metodología	52
2.3.6	Mediciones en campo	67

CAPITULO 3: NITRACION DE BPCs

3.1	Fundamentos Químicos	72
3.1.1	Efecto de los sustituyentes	73
3.2	Mecanismo de la nitración de BPC	79

CAPITULO 4: METODOLOGIA

4.1	Métodos de Extracción de BPC	82
4.2	Análisis de las muestras de BPC	83
4.3	Nitración de los BPC	87
4.4	Análisis calorimétrico diferencial	90

CAPITULO 5 RESULTADOS

5.1	Análisis de Resonancia Magnética Nuclear y Cromatografía de Gases/Masas	92
5.1.1	aroclor 1248 nitrado	92
5.1.2	Bifenilos policlorados (muestra M)	101
5.1.3	Bifenilos policlorados nitrados (muestra M)	107
5.1.4	Bifenilos policlorados (muestra E)	113
5.1.5	Bifenilos policlorados nitrados (muestra M)	119
5.2	Análisis Térmico	126

CAPITULO 6: CONCLUSIONES 133

BIBLIOGRAFIA 136

APENDICE A 143

RESUMEN

Los compuestos orgánicos halogenados usados como aceites dieléctricos y denominados bifenilos policlorados (BPC) continúan siendo un gran problema de contaminación ambiental, por lo cual, es de suma importancia conocer las características de estos compuestos, así como los problemas de análisis y estabilidad que presentan y por lo que hasta ahora, ha dificultado su destrucción mediante procesos accesibles.

Por lo anterior, en este estudio se presenta brevemente un panorama de los BPC, en el cual se incluye los principales países que los fabricaron, nombres con los cuales fueron comercializados (las mezclas más comunes fueron los aroclors), cantidades de producción, así como los principales usos que tuvieron y el riesgo que presentaron por lo que se tomó la decisión de prohibir su producción y restringir su uso.

Asimismo, para conocer la naturaleza química de estos compuestos, se presentan sus principales características así como los procesos que se emplearon para obtener tanto a las mezclas como a los compuestos puros y las diversas tecnologías de tratamiento que hasta ahora se han empleado con el fin de transformar estas moléculas en formas menos agresivas a la salud y al ambiente.

Se presenta la nitración de los BPC como una propuesta alternativa para la eliminación de la peligrosidad y se analiza brevemente, los posibles mecanismos e interacciones que se llevan a cabo para nitrar estos compuestos. Como una parte muy importante para su caracterización, se incluyen los métodos y equipo de análisis que se han usado para la identificación de los compuestos orgánicos especialmente las sustancias halogenadas.

Se nitraron dos muestras de askareles gastados (mezclas de aroclors y triclorobenceno), provenientes de diferentes transformadores así como el estándar aroclor 1248. Las muestras de transformadores antes de nitrar se purificaron mediante técnicas estándares para bifenilos policlorados. La nitración se realizó por medio de una sustitución electrofílica aromática con anhídrido acético y ácido nítrico. Se presentan los resultados del análisis a los espectros por C/G/EM, RMN y DSC, realizados tanto a las muestras patrón como a los productos de reacción. Identificándose los diferentes compuestos que se producen después de la nitración, así como su comportamiento frente a los cambios térmicos utilizando calorimetría diferencial.

CAPITULO 1

1.1 JUSTIFICACION

Desde hace mucho tiempo se han usado técnicas para el cultivo de microorganismos bajo condiciones de laboratorio con el fin de descubrir aquellos compuestos que usan como fuente de nutrientes. Llegándose a saber que éstos juegan un papel muy importante en el ciclo natural de los elementos. no sólo con el carbono sino también con nitrógeno, azufre y fósforo, entre otros. (Hanzlik, 1976)

Por lo anterior se consideró factible que al adicionar una molécula de nitrógeno en uno o ambos anillos del BPC mediante un proceso químico, la molécula resulte por un lado menos tóxica para los microorganismos, y se pueda transformar por métodos biológicos, y por otro lado se puede predecir químicamente que la molécula de BPC nitrado tendrá características diferentes, las cuales le pueden restar estabilidad ocasionando con ello un aumento de las posibilidades de destrucción de estos compuestos.

El presente trabajo se ha derivado como parte del proyecto de degradación biológica de BPC mediante un pretratamiento químico, siendo este la nitración de los BPC para posteriormente someterlos a un tren de tratamiento aerobio-anaerobio. (Hernández, 1998). Mediante este trabajo de tesis se pretende realizar la caracterización de los BPC nitrados y de esta manera garantizar que no se estén generando productos más agresivos que los originales.

Debido a que en la literatura no se pudo encontrar mucha información para los BPC nitrados ni número de clasificación CAS se necesita encontrar información que ayude a conocerlos y clasificarlos, por lo cual se pretende en este estudio, realizar la nitración y analizar si esta se lleva a cabo mediante la técnica usada. Asimismo, analizar posteriormente mediante análisis térmico su comportamiento con los cambios de temperatura.

El análisis de las características químicas, es importante, ya que en general, los tratamientos químicos, son procesos en los que se altera la naturaleza química de los compuestos, y en ciertas ocasiones los productos resultantes suelen ser aún más tóxicos que las sustancias que los originaron. En el caso de los BPC es de vital importancia asegurar que los productos que se obtuvieron en cada etapa del proceso, se pueden tratar o disponer con mucha mayor seguridad y por supuesto que los reactivos utilizados en tales reacciones no sean de alta peligrosidad.

1.2 HIPOTESIS

- Los BPC nitrados serán químicamente más inestables que los BPC que los originan y tal vez podrán degradarse más fácilmente por métodos biológicos.
-

CAPITULO I

1.3 OBJETIVOS

General

- Demostrar que los BPC, residuos caracterizados como peligrosos, pueden transformarse mediante tratamientos fisicoquímicos, formando compuestos menos persistentes.

Específicos

- Purificar los BPC mediante digestión ácida de la materia orgánica y cromatografía de adsorción sólido-líquido.
 - Caracterizar a los BPC provenientes de los aceites de transformadores, utilizando técnicas analíticas de alta resolución.
 - Llevar a cabo la nitración de los aceites de transformadores a través de una sustitución electrofílica aromática.
 - Caracterizar a los BPC nitrados provenientes de los aceites de transformadores, empleando nuevamente técnicas analíticas de alta resolución.
 - Determinar las características físicas y químicas de los BPC nitrados con métodos analíticos instrumentales.
 - Analizar las ventajas o desventajas de este tipo de tratamiento químico de los BPC, considerando los factores químicos que intervienen durante el proceso.
-

CAPITULO 1

1.4 ALCANCE

En esta tesis se pretende:

Purificar las muestras de los aceites de transformadores para su análisis.

Las muestras de aceites ya purificadas se analizarán para ver si contienen bifenilos policlorados, por medio de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Cromatografía de Gases/masas (CG/EM).

Se nitrarán, además de un estándar, dos muestras con contenidos de bifenilos policlorados, ambas usadas en transformadores de diferente origen.

Se analizarán las muestras nitradas, por medio de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Cromatografía de Gases/masas.

Se pretende encontrar los rangos de fusión y ebullición, de las muestras de bifenilos policlorados y nitrados.

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

2.1 INTRODUCCION

La distribución de los bifenilos policlorados en el ambiente no fue reconocida hasta que Jensen empezó una investigación en 1964 para indagar el origen de unos picos desconocidos observados durante la separación cromatográfica gas-líquido de plaguicidas organoclorados en muestras de vida silvestre. Desde entonces, investigaciones en distintas partes del mundo, han revelado la distribución de los BPC en diferentes muestras ambientales. (WHO, 1993)

El serio envenenamiento que han sufrido humanos y animales domésticos por la ingestión de comida contaminada accidentalmente con BPC, ha llevado a investigaciones de los efectos tóxicos de BPC en animales y cadenas alimenticias. Esto ha tenido como resultado la limitación de la explotación comercial de BPC y terfenilos policlorados (TPC) y regulaciones para limitar los residuos en humanos y animales. (WHO, 1993)

Se ha hecho gran énfasis en la presencia de BPC en el ambiente y sus consecuencias en la calidad del mismo. El Acta de Control de Sustancias Tóxicas (Toxic Substances Control Act. TSCA), publica la ley 94-469 en la que prohíbe la producción de BPC en los Estados Unidos de Norteamérica (E.U.A.), regula la disposición de materiales contaminantes por BPC y restringe el uso de tales materiales ya usados. (Waid, 1986)

El objetivo principal del tratamiento y disposición de los BPC es el de minimizar sus efectos al ambiente y a la salud pública. La gestión del tratamiento de los BPC es actualmente un componente de todo sistema de eliminación de residuos peligrosos y para lograr su eliminación racional y ambientalmente óptima, es indispensable utilizar tratamientos específicos. Las líneas de acción básicas para el control integral de los BPC son actualmente: la incineración y las plantas de tratamientos fisicoquímicos de muy alto costo.

Recientemente, los procesos biológicos empiezan a formar parte de una serie de tecnologías y bases científicas empleadas para la remoción o estabilización de BPC y otros residuos industriales. La eficacia de tales procesos biológicos consiste en el control de los factores requeridos para el desarrollo de los microorganismos. En los últimos años, estos procesos han adquirido gran importancia debido a que ofrecen una mayor eficiencia de remoción de contaminantes organoclorados a costos menores que los procesos fisicoquímicos, lo que ha favorecido el desarrollo de líneas de investigación en procesos biológicos y tecnologías avanzadas para conseguir una mayor transformación usando microorganismos.

En el campo de investigación tecnológica se están dando novedades en la aplicación de tratamientos con reactores aerobios y anaerobios de degradación utilizando cultivos mixtos; así como, tratamientos de restauración biológica de suelos contaminados. Como resultado de estas investigaciones, se han desarrollado tecnologías innovadoras para tratar los BPC; sin embargo, hasta la fecha, los porcentajes de degradación de ambos procesos no han resuelto satisfactoriamente el problema, por lo cual, dentro de una perspectiva mucho más amplia se requiere desarrollar un plan integral de degradación biológica enfocado a la evaluación y el diseño de los procesos aerobios y anaerobios optimizando cada etapa en una forma aislada y como sistema integral.

CAPITULO : ANTECEDENTES

2.1.1 Producción

Los BPC son una clase de compuestos orgánicos clasificados como hidrocarburos aromáticos clorados no polares, que tienen como base dos anillos bencénicos unidos, con sustitución múltiple de átomos de cloro en uno o en ambos anillos aromáticos.

Los BPC fueron sintetizados en 1881 por Schmidt y Schultz. La primera patente se registra en los Estados Unidos donde también comienzan a producirse como mezclas complejas a principios de 1929 (*Alford, 1985*). La mayoría de la producción se redujo o detuvo en los años 70s, aunque alguna fabricación continuó hasta 1983. La mayor manufactura mundial fue por la empresa Monsanto de los Estados Unidos de América suspendiendo el proceso en 1977. (*Kimbrough, 1989*)

El volumen alcanzado en 1976, se estimó en cerca de 6.1×10^5 ton, de los cuales cerca de 5.7×10^5 ton fueron producidas por Monsanto en los Estados Unidos. Para 1980 la producción aproximada total, se calcula fue de 1.1×10^6 ton. (*Erickson, 1986*)

La fabricación comercial de BPC en los Estados Unidos la inició la compañía Swan Chemical en 1929; en 1935 esta compañía fue comprada por la Monsanto Industrial Chemicals Co. (St. Louis, MO), quien produjo una serie de mezclas con el nombre comercial de aroclor y Pyrochlor, y a mediados de 1971, se introdujo el aroclor 1016 para ser utilizado en capacitores como el fluido dieléctrico más biodegradable. (*Durfee, 1976; Burruss, 1977; Bletchly, 1984*)

En Inglaterra, Monsanto empezó a producir los BPC para el mercado Europeo desde 1954 hasta 1977 bajo el nombre comercial de Pyrochlor. (*Kimbrough, 89; Bletchly, 1985*)

En Francia los BPC fueron elaborados por la Rhône Poulenc y por la Atochem. Los productos fueron vendidos por la firma Prodelec (París) bajo los nombres comerciales de Phenochlor y Pyralène. El volumen de BPC producidos hasta 1989 fue aproximadamente de 4000 toneladas anuales. (*Bletchly, 1985*)

En la República Federal Alemana los BPC empezaron a fabricarse desde 1930 hasta 1983 por la Bayer AG (Leverkusen) con el nombre comercial de Clophens y Elaol. (*Kimbrough, 1989; Bletchly, 1985*)

Los BPC en Italia fueron elaborados desde 1958 hasta 1983 por la Caffaro bajo los nombres comerciales de Fenoclor y Apirolío; la mayor producción de decacloro bifenilos en grado técnico fue comercializada bajo el nombre de Fenclor DK. (*Bletchly, 1985*)

En España la planta productora de BPC era de una asociación de las empresas Cros S.A. y Rhône-Poulenc, las mezclas fueron producidas bajo licencia y permiso francés, y comercializado bajo el nombre de Pyralene o Fenoclor, los productos fueron etiquetados con el nombre de Rhône-Poulenc España. (*Kimbrough, 1989; Bletchly, 1985*)

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

En el este de Europa (Polonia, Checoslovaquia, Alemania Oriental y la URSS) los BPC fueron fabricados de 1934 a 1984 por la Chemko Company (Strazske, Checoslovaquia) comercializados con el nombre Delor, Delorene y Hydeler y con una producción de 6000 toneladas anuales. También se produjeron por la Chemapol Pzo Company (Praga) así como por la Deutsche Soda Werken-VEB (Westerbregeln) bajo el nombre comercial de Orophene y en la URSS como Sovol y Sovtol. (Kimbrough, 1989)

En Japón la manufactura fue iniciada por la Kanegafuchi Chemical Co (Tokio) en 1954, y las mezclas comerciales de BPC las distribuyó bajo el nombre de Kanechlor. La Mitsubishi Monsanto Co. (Tokio) empezó a producir BPC en 1969 hasta su prohibición en 1972 el nombre comercial de sus productos eran Arochlor y Santotherm. De la producción total de BPC en Japón, el 98% fue producida por la Kanegafuchi. (Tatsukawa, 76; Bletchly, 1984)

La Organización para la Cooperación y Desarrollo Económico (Organization for Economic Cooperation and Development, OECD) registra (Tabla 2.1), que la producción de los países miembros ha sido:

Tabla 2.1 Producción de BPC en los países miembros de la OECD (ton).

	Hasta 1954	1955-1959	1960-1964	1965-1969	1970-1974	1975-1979	1980-1984	Total
Francia	2 800	7,085	14,401	16,975	25,759	28,141	21 569	116,721
R.F.A.	7,200	8,125	22,456	29,429	36,343	34,072	20,609	114,052
Italia	-	520	1,920	4,430	7,195	8,076	5,867	28,008
España	-	150	1,289	4,296	9,433	9,300	4,496	28,964
R. Unido	100	2,042	10,215	22,973	22,017	9,501	-	66,848
Japón	200	3,960	10,530	24,750	19,879	-	-	59,319
EE.UU.	172,000	68,000	94,500	166,300	114,000	32,900	-	647,000

Fuente: Bletchly 1984, 1985; Kimbrough 1993

En México, aunque los Bifenilos Policlorados nunca fueron fabricados, se utilizaron grandes proporciones en la industria. Estimaciones de inventarios gubernamentales parciales indican que las cantidades de BPC almacenados están entre los 3.5 a 4 mil toneladas. Sin embargo existen estimaciones de empresas privadas que mencionan un total de 7.5 a 8 mil toneladas, las cuales permanecen acumuladas en almacenes con poca seguridad y sin ningún tratamiento para su confinamiento y/o disposición, lo cual puede estar provocando grandes problemas de contaminación al medio ambiente. (INE, 1995)

Dentro de las principales fuentes de generación de BPC se tienen a la Comisión Federal de Electricidad (CFE) la cual, en el pasado utilizó estos compuestos como dieléctricos en transformadores y capacitores que han quedado abandonados en almacenes y frecuentemente presentan fugas de BPC; además, existen otras fuentes tales como las estaciones del Sistema de Transporte Colectivo Metro y gran variedad de industrias, entre las que destacan por su alto índice de generación de BPC, las industrias papelera y petroquímica.

CAPITULO : ANTECEDENTES

2.1.2 Usos

El aceite mineral, era el material dieléctrico más utilizado; sin embargo, la utilización de este material presentaba algunos inconvenientes debido a su inflamabilidad y tendencia a la oxidación. Las características de inflamabilidad del fluido representaban un riesgo importante de incendio, por lo que se buscaron fluidos alternativos, con propiedades aislantes iguales o mejores que los aceites minerales utilizados, pero de baja inflamabilidad para reducir así el peligro de incendio.

Las mezclas comerciales de BPC tuvieron una gran variedad de aplicaciones, en las que se incluyen usos como fluidos dieléctricos en capacitores y transformadores, fluidos de transferencia de calor, fluidos hidráulicos, lubricantes y rebajadores de aceites y como aditivos en plaguicidas, pinturas, papel carbón, fotocopias, adhesivos, selladores, plásticos y conservadores de frutas. (*Frank, 1983*)

La Organización para la Cooperación Económica y Desarrollo, en un reporte publicado en 1973 dividió los usos de los BPC en 3 categorías. (*Erickson, 1986*)

- **Sistemas Cerrados Controlables:** Incluye a los BPC usados como dieléctricos en transformadores y grandes capacitores, tienen una vida igual a la del equipo y con diseños apropiados para evitar algún escape. Cuando el equipo es desechado la cantidad de dieléctrico es lo suficientemente grande que se justifica la regeneración.
- **Sistemas Cerrados no Controlados:** Los BPC usados en transferencia de calor y sistemas hidráulicos, los cuales aunque son técnicamente cerrados presentan fugas. La necesidad de reemplazos frecuentes de cantidades pequeñas hace poco práctica la recuperación. Los BPC son dispersados en capacitores pequeños y hay grandes dificultades en colectarlos para disposición.
- **Usos Dispositivos:** Los BPC usados en la formulación de lubricantes y aceites rebajados, en plaguicidas y como plastificantes en pinturas, papel carbón, adhesivos, selladores y plásticos, tintas, cartoncillos, envases de cartón, ceras, aditivos en cementos, agentes de fundición, retardantes de fuego y aceites de inmersión. En estas aplicaciones, los BPC están en contacto directo con el ambiente y no hay manera de recuperarlo cuando el producto es desechado.

Puede notarse que sistemas cerrados sin control como balastras viejas de luz fluorescente continúan poniendo a los BPC en estrecho contacto con humanos. Cuando estos caen se han observado grandes concentraciones en el aire. (*MacLeod, 1979*)

El askarel es un producto que contiene BPC, se usó comunmente a escala comercial en transformadores y capacitores. Los capacitores que contienen askareles incluyen el aroclor 1242, 1254, 1016 y una mezcla de 75% del aroclor 1254 y 25% de triclorobenceno. Los askareles más comunes en los transformadores contenían 60% de aroclor 1260/40%

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

triclorobenceno (tipo A) y 70% aroclor 1254/30% triclorobenceno (tipo D); también contienen otros componentes usados en menor cantidad como radicales libres. La Asociación Americana para Materiales y Pruebas (American Society for Testing and Materials, ASTM) publicó en 1978 especificaciones estándares para los askareles. (*Erickson, 1986*)

Los monoclorobifenilos (isómeros no especificados) estaban en bajas concentraciones en varios productos fabricados por la Dow Chemical Company; el Dowtherm G, es un fluido diseñado para transferencia de calor para reemplazar el fluido de aroclor, contiene primordialmente bifenilo fenil éter pero tiene arriba de 1000 ppm de monoclorobifenilo. Se estima que en la elaboración de Dowtherm G se produjo arriba de 1.8 ton de monoclorobifenilo (*Copeland, 1979; Perlman, 1980*). Estos niveles de producción se consideran inalcanzables, no se conoce otro producto comercial elaborado con monoclorobifenilo. (*Erickson, 1986*)

El fenoclor DK es decaclorobifenilo grado técnico, este fue importado a los Estados Unidos y usado en la elaboración de ceras a mediados de los 70s, en otros países las aplicaciones fueron similares.

Los BPC han sido también usados en aceites de inmersión para microscopios, como catalizadores en la industria química, en fundición en la industria del hierro y del acero (decaclorobifenilo) y como aceites lubricantes. (WHO/EURO, 1987)

La utilización de los BPC en los equipos eléctricos fue debida principalmente a: 1) El desconocimiento de sus propiedades y efectos dañinos, 2) Sus características apropiadas que reducían el riesgo de incendio con respecto al aceite puro hasta entonces utilizado: incluso, esta propiedad motivó que las compañías de seguros redujeran las primas de aquellas instalaciones en las que el transformador contenía BPC y 3) Redujo los costos de implantación ya que no se necesitaban grandes medidas de control contra incendios, además de que los equipos eran de menor tamaño.

2.1.3 Riesgo

En los Estados Unidos, la Agencia de Protección al Ambiente (United States, Environmental Protection Agency, U.S. EPA) en su informe final del Registro Federal de 1982 concluyó que los BPC son tóxicos y potencialmente oncogénicos dependiendo del grado de exposición y persistencia en el medio. (*Forrest, 1987*)

Los BPC se dispersan en el ambiente por transportación atmosférica, liberación en agua, también se transportan en el suelo, pero la tasa de dispersión y subsecuente transferencia a la biota y humanos es difícil de estimar. Aunque los BPC son poco volátiles, pueden existir pérdidas a la atmósfera durante su tiempo de vida, particularmente de productos de bajo peso molecular; además la contaminación puede ocurrir durante la incineración de desechos municipales e industriales, ya que la mayoría de incineradores municipales no son muy eficientes en la destrucción de BPC. (*WHO, 1993*)

CAPITULO : ANTECEDENTES

Se ha encontrado que los BPC pueden ser convertidos a dibenzofuranos policlorados (DFPC) bajo condiciones pirolíticas. La pirólisis de una mezcla de BPC en una ampollita de cuarzo sellada, en presencia de aire, produjo una mezcla de compuestos que incluía cerca de 30 mayores y más de 30 menores congéneres de DFPC. (*WHO, 1993*)

Los principales mecanismos de contaminación de BPC son los vertidos y derrames de aceites y residuos que contiene BPC directamente al mar o en sistemas de agua superficial, la dispersión en los suelos por derrames de líquidos que contienen BPC por parte de las industrias que los producen o utilizan, el depósito o abandono de materiales contaminados (transformadores, capacitores) en vertederos a cielo abierto, exposición de las sustancias plastificantes, la volatilización durante la combustión de materiales contaminantes y su emisión durante el proceso de destrucción por incineradores. (*Vodovic, 1980; Kolak, 1988*)

Los BPC se encuentran dispersos en la atmósfera, en forma de aerosol o asociadas a las partículas atmosféricas, ya que su naturaleza hidrofóbica ocasiona una tendencia para transferirse a grandes distancias por difusión de la masa de aire, los podemos encontrar en los mares, océanos, zonas desérticas, bosques, etc., donde se pueden acumular por décadas. La caída sobre la superficie terrestre ocurre por precipitación o por gravedad, se han encontrado en muestras de agua de lluvia y de nieve concentraciones superiores a las presentes en aguas superficiales. Los distintos procesos que caracterizan estos fenómenos, como la evaporación, difusión, adsorción, transporte y depósito, dependen de las características fisicoquímicas de los distintos isómeros y del equilibrio en las distintas fases involucradas (aire, agua, vapor, partículas y sólidos); sin embargo, estos parámetros generalmente están influenciados por factores ambientales como la temperatura, humedad y velocidad del aire. (*Wjss, 1982*)

De acuerdo a las características del terreno, existe una mayor adsorción de BPC en los suelos ricos de humus y sustancias orgánicas y en los terrenos arcillosos, en cambio en los terrenos arenosos tienen escasa retención. (*Jense, 1966*)

Los BPC se pueden encontrar en la atmósfera en concentraciones del orden de: (*Tanabe, 1988*)

pg/m³ en la atmósfera

ng/kg en la superficie del agua y nieve

µg/kg en suelos y sedimentos

mg/kg en huevos de aves acuáticas, tejido adiposo de peces, humanos y leche materna.

En caso de incendios o explosiones, se puede producir hollín con niveles de BPC hasta de 8000 ngBPC/kg. En estos casos, la ingestión, contaminación de la piel o inhalación de las partículas de hollín puede ocasionar serios problemas al personal expuesto. (*Environmental, 1993*)

Se han detectado en varias muestras de alimentos, los siguientes rangos de concentración de BPC:

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

- 20- 240 g/kg en grasa animal;
- 5-200 g/kg en leche de vaca;
- 30 - 80 g/kg en mantequilla;
- 10 - 500 g/kg en tejidos de peces;
- < 10 g/kg en vegetales, cereales y frutas.

En ciertas especies de peces (anguilas) y productos de pescado (hígado o aceite de pescado) se han encontrado niveles de alrededor de 10 mg/kg. (*Goseline, 1979*)

En el suelo y sedimentos, la contaminación depende de las condiciones locales, pero en general se consideran variaciones de 0.01 a 2 mg/kg. En áreas contaminadas los niveles superan los 500 mg/kg.

2.1.4 Regulaciones

La Conferencia Americana de Higienistas Industriales que clasifica los compuestos por su toxicidad, ha registrado a los BPC como una toxina Clase 1-2, lo que significa que estos compuestos son "no-tóxicos a ligeramente tóxicos". (*Transformer, 1990*)

Sin embargo, por estudios se ha demostrado que los síntomas más comunes de exposición en el hombre son los daños hepáticos y cambios en los analitos séricos relacionados con el hígado (bilirrubina, transferasas, β -glucorinadas, etc.). Un efecto común reportado por la exposición a los BPC es un problema de la piel llamado cloracné en personas que han estado expuestas a varios hidrocarburos clorados. (*Smith, 1992; Environmetal, 1989*)

Por virtud de su alta relación de partición lípido-agua, los BPC tienden a acumularse en los tejidos grasos. La distribución a grandes rasgos en tejidos es: adiposo > piel > hígado > músculo > sangre.

Por lo anterior y debido a una serie de incidentes producidos con BPC se han realizado estudios en todo el mundo, lo que ha llevado a los países a legislar prohibiendo su producción, almacenamiento, uso y comercialización. (*Valero, 1989*)

2.1.4.1 Legislación de la Organización para la Cooperación y Desarrollo Económico (Organization for Economic Cooperation and Development, OECD).

Los esfuerzos de control más importantes fueron las decisiones para la restricción, producción y uso realizados en 1973 y 1987 por el consejo de la OECD y adoptada por los estados miembros en la cual, se restringe el uso de los BPC a sistemas cerrados, comprenden transformadores, capacitores, fluidos hidráulicos y fluidos de transferencia de calor en equipos pequeños. (*Dobson, 1993; Kimbrough, 1989*)

CAPITULO : ANTECEDENTES

Recapitulación sobre la legislación de la Agencia de Protección al Ambiente (USA Environmental Protection Agency, USA EPA), en febrero de 1973 la OECD emitió una directriz que recomendaba limitar el uso mundial de los BPC. En 1976, el congreso le solicitó a la TSCA la reglamentación de los BPC, y en Mayo de 1977 bajo la autoridad de las Sección 307(a) del Acta para la Limpieza del Agua (Clean Water Act, CWA), la EPA prohibió las descargas de BPC en vías fluviales. Con base en ello, y debido a la necesidad de legislación basada en reportes de investigación el Instituto de Investigación de Fuerza Eléctrica (Electric Power Research Institute, EPRI) estableció una fuerza de trabajo para identificar proyectos potenciales, reunir fondos, revisar propuestas y coordinar información de y para las industrias y otras partes interesadas.

Actualmente tres divisiones de la EPRI están involucradas en esta fuerza de trabajo: La División de Sistemas Eléctricos que es responsable de la investigación sobre el equipo asociado con los BPC, incluyendo los sistemas para detectar y reducir los niveles de BPC en los aceites de los transformadores, la División de Análisis, Energía y Ambiente, que realiza estudios y análisis de los riesgos y efectos biológicos de los BPC y de sus sustitutos, y la División de Sistemas de Combustión de Carbón, que es responsable del desarrollo de las formas para manejar los derrames y disponer de los BPC concentrados. (*Forrest, 1987*)

Con el apoyo de éstas divisiones, la EPA emitió en el Código Federal de Regulaciones de 1979 los reglamentos que prohíben el uso de los BPC en lugares públicos.

En agosto de 1982, la EPA emitió un conjunto de reglas "finales" corrigiendo las fallas de las emitidas en mayo de 1979. El nuevo reglamento permite el uso de los BPC a cualquier concentración en ocho diferentes categorías de equipo eléctrico, sujeto a ciertas restricciones de uso y de servicio; las restricciones específicas varían para las diferentes categorías de equipo eléctrico, basándose en la operación, riesgos asociados con el equipo y la concentración de BPC. (*CFR, 1990; Federal, 1984*)

Los puntos importantes de comparación de la reglamentación de la EPA para los BPC de agosto de 1982 y mayo de 1979 son:

1. Prohíbe el uso después del primero de octubre de 1985 de equipos y transformadores de BPC a concentraciones mayores de 500 ppm, que representen un riesgo a los alimentos o artículos relacionados con estos; así como inspeccionar semanalmente dicho equipo en busca de fugas. (esta regla autorizaba el uso de estos equipo indefinidamente, con el requisito de las inspecciones semanales).
2. Autoriza el uso de transformadores con BPC por el resto de sus vidas útiles, y requiere de una inspección trimestral de este equipo.
3. Autoriza el uso de condensadores grandes con BPC, que estén localizados en subestaciones eléctricas de acceso restringido, por el resto de sus vidas útiles (la regla de 1979 había autorizado el uso de este equipo por diez años).

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

4. Prohíbe el uso de todos los demás condensadores grandes con BPC (más de 500 ppm) después del 1 de octubre de 1988 (la regla de 1979 había autorizado el uso de este equipo por diez años).
5. Elimina los requisitos de inspección propuestos en 1979 para todos los condensadores grandes de BPC.
6. Autoriza el uso de todo equipo eléctrico conteniendo BPC, y los llenados con aceite mineral por el resto de su vida útil.
7. Definición del riesgo que representa un equipo eléctrico expuesto a los alimentos o a los artículos relacionados con ellos.
8. Permite el almacenamiento para la disposición de desechos de condensadores grandes de alto voltaje, que no tengan fugas de BPC y de equipo eléctrico contaminado con BPC afuera de las instalaciones de almacenamiento, aprobado después del 1º de enero de 1983 (la regla de 1979 había prohibido este almacenamiento).
9. Requiere que el registro de inspección y el historial de mantenimiento se conserven por lo menos tres años después de la disposición de los transformadores de BPC (la regla de 1979 había requerido la retención de los registros por cinco años).

Aunado a esto la TSCA, desarrolló un sistema de etiquetado del producto y materiales que los contengan para alertar a la población de la presencia de BPC en los equipos, y a su vez hacer un inventario de los mismos; se publicó además el Manual de BPC en Equipos Eléctricos para asegurar el programa voluntario de etiquetado y para proporcionar las guías para el manejo de equipos eléctricos y materiales contaminados con BPC; desarrolló también el plan de evaluación para lo cual organizó seminarios, guías de procedimientos de inspección para el entrenamiento de inspectores, para realizar inspecciones, monitorear y evaluar las condiciones del equipo contaminado con BPC. (Grant, 1983)

2.1.4.2 Legislación de la Comunidad Europea

La Directiva del Consejo 76/403/CEE de la Comunidad Europea del 6 de abril de 1976 establece que los Estados miembros deberán tomar las medidas necesarias para hacer obligatoria la gestión de los BPC usados o contenidos en objetos o en aparatos fuera de uso, mediante la adopción de las siguientes medidas:

1. Prohibir la evacuación, el abandono y el depósito incontrolado de los BPC, así como de los objetos y aparatos que los contengan.
 2. Tratamiento obligatorio de los BPC usados o contenidos en objetos o aparatos fuera de uso, sin poner en peligro la salud humana y perjudicar el ambiente.
-

CAPITULO : ANTECEDENTES

3. Crear o designar las instalaciones, establecimientos o empresas autorizadas para tratar los BPC por su propia cuenta y/o por cuenta de terceros.
4. El costo de la gestión de los BPC, una vez reducida su eventual explotación, deberá ser sufragado por el productor o poseedor que entregue a una instalación o establecimiento de tratamiento.
5. Cada tres años, los Estados miembros informarán a la comisión, en el marco del informe contemplado en el artículo 12 de la Directiva 75/442/CEE, sobre la situación relativa a la gestión de los BPC en su territorio.
6. A su vez, la Comisión informará cada tres años al Consejo y al Parlamento Europeo sobre la aplicación de la presente directiva. (CEE, 1976)

Por otra parte, la Directiva 75/1439/CEE del 15 de Julio del 75, modificada por la 87/101/CC' fija en 50 ppm. el límite superior de contenido de BPC/TPC de los aceites usados.

La propuesta de la Directiva COM (88)559 final, tras pasar por el Parlamento Europeo, y según se publica en el diario de la Comunidad Europea del 17 de mayo de 1990, aconseja que al definir los BPC se reduzca dicho límite a 20 ppm para todas las mezclas, incluyendo los aceites usados. Este punto y otros quedan establecidos en la Propuesta Modificada 91/299/05.

Para el control de los traslados transfronterizos, se emite la Directiva del Consejo 84/631/CEE y el reglamento del Consejo CEE No. 259/93 del 1 de febrero de 1993 donde se prohíben dichos movimientos, y permitiéndose sólo para su tratamiento.

2.1.4.3 Legislación Mexicana

En abril de 1988, se hizo el primer esfuerzo significativo para el establecimiento de un incinerador de horno rotatorio desarrollado hasta la fase de prueba al sur de la ciudad de Tijuana. B. C. por la empresa Manejo de Residuos Químicos Teesa, si bien, el proyecto fue considerado factible, se suspendió por razones de "oposición social" de los habitantes de la zona.

En agosto de 1995, se exportaron 385 ton de BPC a la empresa EKOKEM en Finlandia para su incineración; en los altos costos de transacción no están incluidos los gastos de reembarque y fianzas contra accidentes de traslado.

La Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA), promulgada el 28 de enero de 1988, en su Título Cuarto, Capítulo V, establece los principios para la instalación y operación de sistemas de manejo de residuos peligrosos, incluyendo su importación y exportación. De este marco general, se desprende el reglamento respectivo en la materia que fue expedido el 25 de noviembre del mismo año, y que plantea los procedimientos de registro e información obligatorios para todo sujeto responsable de la generación, así como

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

lineamientos de manejo y disposición final importación y exportación de los mismos. En el mismo año y para complementar el reglamento se publicaron normas técnicas ecológicas para la clasificación y listado de los residuos peligrosos, entre otras. Estas normas fueron actualizadas y publicadas en forma de Normas Oficiales Mexicanas (NOM) en el Diario Oficial de la Federación en el transcurso de 1993.

La 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 medio ambiente.

La 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.

La NOM-054-ECOL-1993, establece el procedimiento para determinar la incompatibilidad entre dos o más residuos considerados como peligrosos por la Norma Oficial NOM-CRP-052-ECOL-1993.

La NOM-055-ECOL-1993, que establece los requisitos que deben reunir los sitios destinados al confinamiento controlado de residuos peligrosos, excepto los radiactivos.

La NOM-056-ECOL-1993, que establece los requisitos para el diseño y construcción de las obras complementarias de un confinamiento controlado de residuos peligrosos.

La NOM-057-ECOL-1993, que establece los requisitos que deben observarse en el diseño, construcción y operación de celdas de un confinamiento controlado para residuos peligrosos.

La NOM-058-ECOL-1993, que establece los requisitos para la operación de un confinamiento controlado de residuos peligrosos.

La Secretaría de Comunicaciones y Transportes (SCT) emitió el día 7 de abril de 1993 en el DOF el Reglamento para el Transporte Terrestre de Materiales y Residuos Peligrosos. Además publicó las normas oficiales mexicanas que regulan aspectos técnicos del transporte de residuos peligrosos.

En la política de gestión de residuos desarrollada por el gobierno federal, han sido elementos decisivos los Artículos 38 y 39 del Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente en materia de Residuos Peligrosos, en los que se prohíbe la disposición final de los bifenilos policlorados o de residuos que los contengan, en confinamientos controlados o en cualquier otro sitio, y sólo podrán destruirse de acuerdo con las normas técnicas ecológicas correspondientes y únicamente por el método químico catalítico para residuos con bajas concentraciones e incineración para residuos con cualquier otra concentración (INE, 1995; LGEEPA)

CAPITULO : ANTECEDENTES

Basándose en la Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente a través de su Reglamento en materia de Residuos Peligrosos se ha emitido la Norma Técnica Ecológica NTE-CRP-001/88, que establece los criterios para la determinación de residuos peligrosos y el listado de los mismos. (DOF, jun 1988)

La Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología (ahora Secretaría de Medio Ambiente Recursos Naturales y Pesca, SEMARNAP), a través de la Gaceta Ecológica Vol. 11 No. 11 (1990), emitió el formato de manifestación para empresas generadoras eventuales de residuos de bifenilos policlorados, provenientes de equipos eléctricos. (SEDUE, 1990)

En resumen, según la disposición legal actual en vigencia hace responsable directa de la limpieza a los propietarios de los fluidos que contengan BPC en uso o desechados bajo las siguientes fases:

- Determinación de la existencia y cantidad de BPC en el establecimiento.
 - Reportar las evidencias de la existencia de BPC a SEDUE (ahora SEMARNAP).
 - Evaluación del peligro potencial de su almacenamiento por medio de la aplicación de estudios de factores de riesgo.
 - Elaboración de programas de riesgos de minimización.
 - Elaboración y aplicación de programas que eliminen poco a poco los BPC, considerando la vida útil restante del equipo y la planeación financiera necesaria. (Mendoza, 1994)
-
-

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

2.2 QUIMICA DE LOS BPC

La estructura de la molécula del bifenilo puede incorporar un número de cloros que va desde 1 hasta 10, por lo que su fórmula general es $C_{12}H_XCl_Y$, donde $X = 0-9$ y $Y=10-X$. Existen 209 posibilidades de emplazamientos diferentes, con 209 isómeros, pero sólo cerca de 130 de ellos están presentes en los productos comerciales o mezclas de tales compuestos.

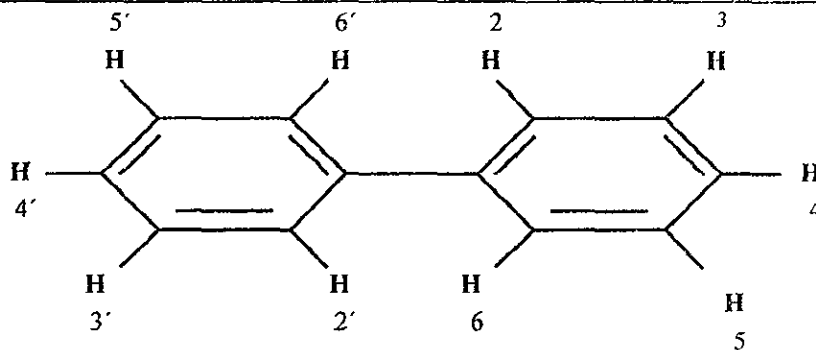


Fig. 3.1 Estructura Molecular de los BPC's.

2.2.1 Síntesis

Todas las mezclas comerciales fueron sintetizadas por cloración directa de bifenilos con cloro gas en presencia de cloruro férrico y/o yodo como catalizadores, el grado promedio de cloración fue controlado por las condiciones de reacción para producir las propiedades físicas y químicas deseadas. (Dobson, 1993)

Los métodos usados para la preparación de clorobifenilos individuales incluye:

- 1) Fenilación o arilación de compuestos aromáticos.
- 2) Reacciones de condensación
- 3) Cloración de Bifenilos

Los bifenilos policlorados se obtuvieron, por medio de reacciones de arilación entre un gran número de compuestos aromáticos como peróxidos de aroilos, ácidos carboxílicos, sales de diazonio, nitrosoaminas, ariltriazenos, fenilhidrazinas, y otros. El mecanismo de reacción entre los compuestos aromáticos seleccionados y el sustrato, benceno, generalmente envuelve radicales libres fomentados por los compuestos aromáticos o los radicales libres precursores usados en la reacción. Fig. 2.2.

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

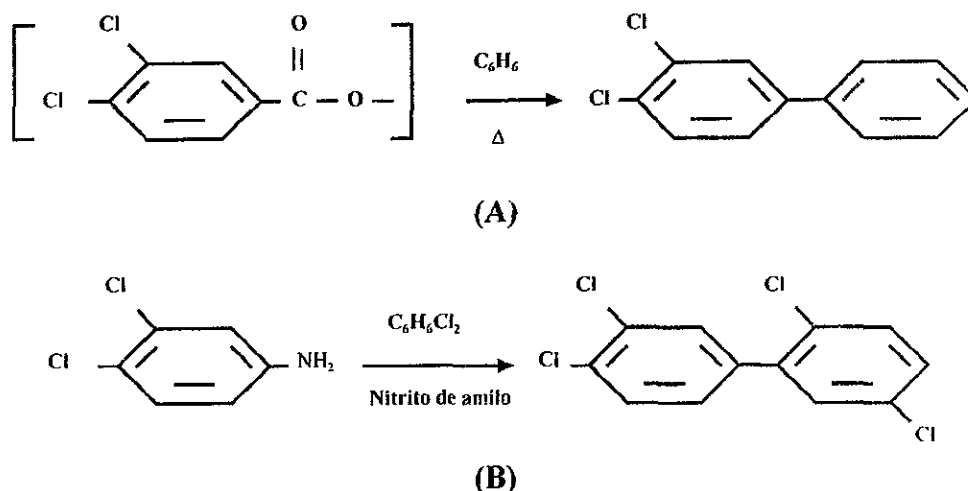


Fig. 2.2 (A) Arilación del peróxido de 3,3',4,4'-tetraclorobenzoilo a 3,4-diclorobifenilo.

(B) Arilación de 3,4-dicloroanilina a 2,3',4',5-tetraclorobifenilo.

Fuente: Dobson, 1993.

Las reacciones de condensación envuelven un número de haluros aromáticos, entre ellos fenilsulfonatos, peróxidos de arilo y anhídridos ácidos, clorobenzenos, y otros compuestos aromáticos, que han sido descritos por Hutzinger et al. La condensación de 2 haluros aromáticos en presencia de cobre finamente dividido es probablemente el procedimiento más usado para la preparación de bifenilos simétricos. Fig. 2.3.

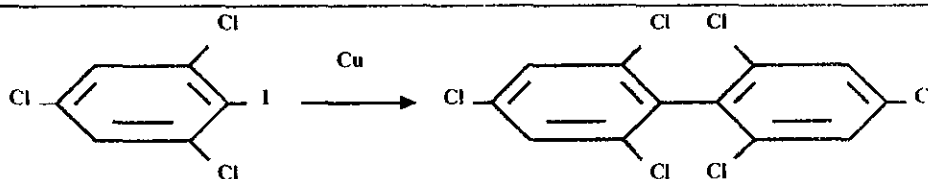


Fig. 2.3 (A) Condensación de 2,4,6-tricloriodobenceno a 2,2',4,4',6,6'-hexaclorobifenilo.

Fuente: Dobson, 1993.

En el procedimiento para la obtención de bifenilos policlorados por medio de cloración de bifenilos, el cobre es mezclado con el haluro y calentado por muchas horas. Por medio de esta reacción, cuando se usan dos diferentes haluros, se obtienen mezclas de clorobifenilos simétricos y asimétricos. fig. 2.4.

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

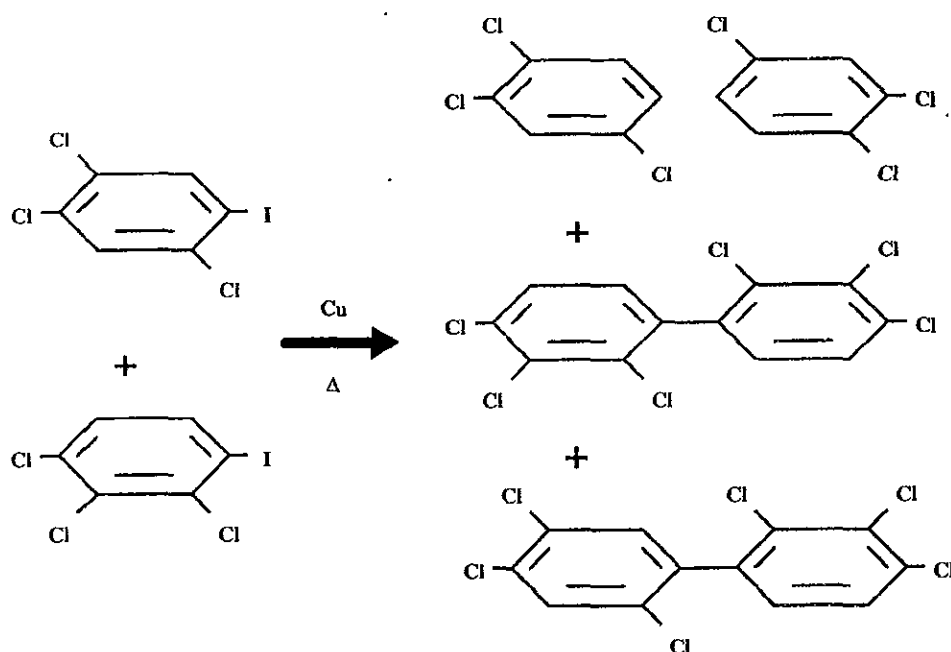


Fig. 2.4 (B) Condensación de tricloriodobencenos a hexaclorobifenilos.
Fuente: Dobson, 1993.

La cloración del bifenilo puede ocurrir por sustitución o adición del Cl por el H para formar hexaclorociclohexil bencenos ($C_{12}H_{10}Cl_6$): Los productos formados por la adición de Cl son, térmicamente inestables y descompuestos para producir clorobifenilos durante el proceso de cloración. La cloración directa produce mezclas de clorobifenilos, dependiendo de la relación de cloro a bifenilo, el catalizador usado, y la temperatura del experimento.

Los BPC pueden ser formados a partir de clorobencenos por reacciones fotoquímicas (Choudhry, 1979). Fig. 2.5.

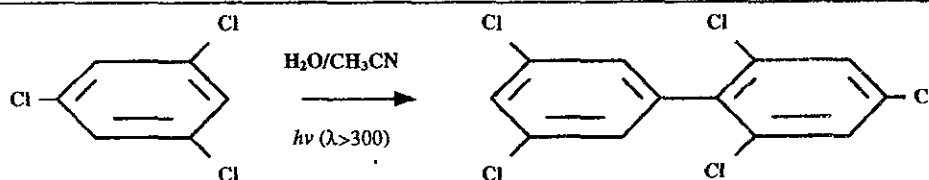


Fig. 2.5 Obtención de BPC por reacciones fotoquímicas.
Fuente: Choudhry, 1979

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

2.2.2 Nomenclatura

Nombre Químico: Bifenilos Policlorados (BPC),
Policloro bifenilos o bifenilos clorados.

Número de Registro CAS: 1336-36-3

Número de registro RTECS: TQ 1350000

Para simplificar la nomenclatura de los BPC, Ballschmiter y Zell (1980) propusieron una numeración sistemática que ha sido aceptada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) en la cual, a cada isómero se le ha asignado un número del 1 a 209 Tabla 2.2. (Dobson, 1993; Ballschmiter, 1980)

Se denomina congéneres al conjunto de los 209 isómeros de BPC; reciben el término de homólogos cuando los BPC son subdivididos por el grado de cloración. (Erickson, 1986)

Los BPC de un homólogo dado con diferentes posiciones de sustitución del cloro son llamados isómeros tabla 2.2. (Erickson, 1986)

Tabla 2.2 Numeración sistemática de los isómeros de los BPC introducida por Ballschmiter y Zell (1980) aceptada por la IUPAC.

No.	Sustitución	No.	Sustitución	No.	Sustitución	No.	Sustitución		
1	2	43	2,2',3,5	85	2,2',3,4,4'	127	3,3',3,5,5'	169	3,3',4,4',5,5'
Heptacloro-bifenilos									
2	3	44	2,2',3,5'	86	2,2',3,4,5	128	2,2',3,3',4,4'	170	2,2',3,3',4,4',5
3	4	45	2,2',3,6	87	2,2',3,4,5'	129	2,2',3,3',4,4'	171	2,2',3,3',4,4',6
Dicloro-bifenilos									
4	2,2'	46	2,2',3,6'	88	2,2',3,4,6	130	2,2',3,3',4,5'	172	2,2',3,3',4,5,5'
5	2,3	47	2,2',4,4'	89	2,2',3,4,6'	131	2,2',3,3',4,6	173	2,2',3,3',4,5,6
6	2,3'	48	2,2',4,5	90	2,2',3,4',5	132	2,2',3,3',4,6'	174	2,2',3,3',4,5,6'
7	2,4	49	2,2',4,5'	91	2,2',3,4',6	133	2,2',3,3',5,5'	175	2,2',3,3',4,5',6
8	2,4'	50	2,2',4,6	92	2,2',3,5,5'	134	2,2',3,3',5,6	176	2,2',3,3',4,6,6'
9	2,5	51	2,2',4,6'	93	2,2',3,5,6	135	2,2',3,3',5,6'	177	2,2',3,3',4',5,6
10	2,6	52	2,2',5,5'	94	2,2',3,5,6'	136	2,2',3,3',6,6'	178	2,2',3,3',5,5',6
11	3,3'	53	2,2',5,6'	95	2,2',3,5',6	137	2,2',3,4,4',5	179	2,2',3,3',5,6,6'
12	3,4	54	2,2',6,6'	96	2,2',3,6,6'	138	2,2',3,4,4',5'	180	2,2',3,4,4',5,5'
13	3,4'	55	2,3,3',4	97	2,2',3',4,6	139	2,2',3,4,4',6	181	2,2',3,4,4',5,6
14	3,5	56	2,3,3',4'	98	2,2',3',4,6'	140	2,2',3,4,4',6'	182	2,2',3,4,4',5,6'
15	4,4'	57	2,3,3',5	99	2,2',4,4',5	141	2,2',3,4,5,5'	183	2,2',3,4,4',5',6
Tricloro-bifenilos									
16	2,2',3	58	2,3,3',5'	100	2,2',4,4',6	142	2,2',3,4,5,6	184	2,2',3,4,4',6,6'
17	2,2',4	59	2,3,3',6	101	2,2',4,5,5'	143	2,2',3,4,5,6'	185	2,2',3,4,5,5',6
18	2,2',5	60	2,3,4,4'	102	2,2',4,5,6'	144	2,2',3,4,5',6	186	2,2',3,4,5,6,6'
19	2,2',6	61	2,3,4,5	103	2,2',4,5',6	145	2,2',3,4,6,6'	187	2,2',3,4',5,5',6
20	2,3,3'	62	2,3,4,6	104	2,2',4,6,6'	146	2,2',3,4',5,5'	188	2,2',3,4',5,6,6'
21	2,3,4	63	2,3,4',5	105	2,3,3',4,4'	147	2,2',3,4',5,6	189	2,3,3',4,4',5,5'
22	2,3,4'	64	2,3,4',6	106	2,3,3',4,5	148	2,2',3,4',5,6'	190	2,3,3',4,4',5,6
23	2,3,5	65	2,3,5,6	107	2,3,3',4',5	149	2,2',3,4',5',6	191	2,3,3',4,4',5,6
24	2,3,6	66	2,3',4',4'	108	2,3,3',4,5'	150	2,2',3,4',6,6'	192	2,3,3',4,5,5',6

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

continuación.

25	2,3',4	67	2,3',4,5	109	2,3,3',4,6	151	2,2',3,5,5',6	193	2,3,3',4',5,5',6
									Octacloro-bifenilos
26	2,3',5	68	2,3',4,5'	110	2,3,3',4',6	152	2,2',3,5,5',6	194	2,2',3,3',4,4',5,5'
27	2,3',6	69	2,3',4,6	111	2,3,3',5,5'	153	2,2',4,4',5,5'	195	2,2',3,3',4,4',5,6
28	2,4,4'	70	2,3',4',5	112	2,3,3',5,6	154	2,2',4,4',5,6'	196	2,2',3,3',4,4',5',6
29	2,4,5	71	2,3',4',6	113	2,3,3',5',6	155	2,2',4,4',6,6'	197	2,2',3,3',4,4',6,6'
30	2,4,6	72	2,3',5,5'	114	2,3,4,4',5	156	2,3,3',4,4',5	198	2,2',3,3',4,5,5',6
31	2,4',5	73	2,3',5',6	115	2,3,4,4',6	157	2,3,3',4,4',5'	199	2,2',3,3',4,5,6,6'
32	2,4',6	74	2,4,4',5	116	2,3,4,5,6	158	2,3,3',4,4',6	200	2,2',3,3',4,5',6,6'
33	2',3,4	75	2,4,4',6	117	2,3,4',5,6	159	2,3,3',4,5,5'	201	2,2',3,3',4',5,5',6
34	2',3,5	76	2',3,4,5	118	2,3',4,4',5	160	2,3,3',4,5,6	202	2,2',3,3',5,5',6,6'
35	3,3',4	77	3,3',4,4'	119	2,3',4,4',6	161	2,3,3',4,5',6	203	2,2',3,4,4',5,5',6
36	3,3',5	78	3,3',4,5	120	2,3',4,5,5'	162	2,3,3',4',5,5'	204	2,2',3,4,4',5,6,6'
37	3,4,4'	79	3,3',4,5'	121	2,3',4,5',6	163	2,3,3',4',5,6	205	2,3,3',4,4',5,5',6
									Nonacloro-bifenilos
38	3,4,5	80	3,3',5,5'	122	2,3,3',4,5	164	2,3,3',4',5,6	206	2,2',3,3',4,4',5,5',6
39	3,4',5	81	3,4,4',5	123	2',3,4,4',5	165	2,3,3',5,5',6	207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'
	Tetracloro-bifenilos		Pentacloro-bifenilos						
40	2,2',3,3'	82	2,2',3,3',4	124	2',3,4,4',5	166	2,3,4,4',5,6	208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'
									Decacloro-bifenilos
41	2,2',3,4	83	2,2',3,3',5	125	2',3,4,5,5'	167	2,3',4,4',5,5'	209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'
42	2,2',3,4'	84	2,2',3,3',6	126	3,3',4,4',5	168	2,3',4,4',5',6		

Los números 28, 52, 101, 138, 153 y 180 son los más utilizados como representativos en la cuantificación de mezclas comerciales de BPC.

Fuente: Kimbrough, 1989.

Tabla 2.3 Nomenclatura, número de isómeros, peso molecular y contenido de cloro en BPC.

Fórmula estructural	Nombre (cloro-bifenilo)	Número de isómeros	Nomenclatura sistemática (BPC)	Peso molecular	% Cl	Número de isómeros encontrados en mezclas comerciales
C ₁₂ H ₉ Cl	mono		1-3		18.79	
C ₁₂ H ₈ Cl ₂	di		4-15		31.77	12
C ₁₂ H ₇ Cl ₃	tri		16-39		41.30	23
C ₁₂ H ₆ Cl ₄	tetra		40-81		48.56	41
C ₁₂ H ₅ Cl ₅	penta		82-127		54.30	39
C ₁₂ H ₄ Cl ₆	hexa		128-169		58.93	31
C ₁₂ H ₃ Cl ₇	Hepta		170-193		62.77	18
C ₁₂ H ₂ Cl ₈	Octa		194-205		65.77	11
C ₁₂ HCl ₉	Nona		206-208		68.73	1
C ₁₂ Cl ₁₀	Deca		209		71.10	1

Fuente: Kimbrough, 1989.

2.2.3 Propiedades Físicas y Químicas

Las propiedades fisicoquímicas, eléctricas, toxicológicas, y ecotoxicológicas, así como la resistencia al fuego están estrechamente relacionadas con el contenido de cloro en el anillo. (Cordero, 1995)

Los isómeros de BPC individuales puros son incoloros, los mono y dicloro bifenilos son cristalinos. El punto de fusión de los isómeros puros varía entre 18 °C y 149 °C, forman

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

vapores más pesados que el aire, pero en contacto con él no forman mezclas explosivas, cuando se queman en presencia de aire producen hollín y cloruro de hidrógeno. (Alford, 1986)

Los productos comerciales que son mezclas de BPC, son de color débilmente amarillentos o amarillo obscuro no cristalizan aún a bajas temperaturas, pero se encuentran en las resinas en estado sólido. Tienen una elevada viscosidad, las mezclas de tri, penta y hexacloro bifenilos pueden ser líquidas o viscosas de acuerdo al contenido de cloro en un rango de -22°C a 18°C (Ullmann). El incremento del contenido de cloro en la molécula provoca un incremento de la densidad entre 1,3 y 1,6 g/cm³, la viscosidad y el punto de inflamación hasta llegar hacerlo no determinable y disminuyendo también la constante dieléctrica. (Erickson, 1986)

Los BPC tienen una conductividad eléctrica baja, alta conductividad térmica, y muy alta resistencia a saltos térmicos. Son químicamente estables bajo condiciones normales, muy resistentes a un amplio rango de oxidantes químicos; aún en presencia de oxígeno atmosférico y algunos metales a temperaturas superiores a los 170 °C permanecen sin cambios, pero en condiciones extremas pueden ser hidrolizados a oxibifenilos, por ejemplo con soluciones de hidróxido de sodio con rangos de temperatura de 300°C a 400°C y presiones altas formándose durante este proceso DFPC. (Ullmanns, Dobson, 1993)

Las principales propiedades eléctricas de todos los aroclors son: el volumen de resistividad (8 cm a 100°C, 500 V) cercano a los 5×10^{11} , la fuerza dieléctrica sobre los 35 KV y el factor de potencia (a 100°C, 1000Hz) de menos de 0.1%. (Kibrough, 1989)

Son fotodegradables totalmente bajo condiciones de laboratorio, la principal reacción que se produce es la decloración en solventes polares, preferentemente en las posiciones *meta*; otra importante reacción, es la metoxilación del anillo en metanol. (Hutzing, 1974)

Los BPC son solubles en grasas y aceites y en la mayoría de los solventes orgánicos, particularmente cuando se calientan, son insolubles en glicerol y glicoles (Kimbrough, 1989), la solubilidad en agua es muy baja (50 µg/l), la solubilidad se incrementa exponencialmente con un rango de temperatura que va de 0.4 a 80°C. (Doucette, 1986; Dickhut, 1986)

La hidrofobicidad y la solubilidad acuosa de los BPC muestra una relación lineal entre el logaritmo del coeficiente de la actividad acuosa o el Area Total de la Superficie (ATS) y el Volumen Molecular Total (VMT). (Oppenhuizen, 1988)

Cuando los BPC son introducidos en agua se rompen o distorcionan las fuertes fuerzas de atracción entre las moléculas, en contraste a las moléculas iónicas o polares las cuales forman fuertes uniones con las moléculas de agua. En términos fisicoquímicos en la solución con BPC, hay una pérdida de entropía, además que la energía de unión guía al cambio desfavorable de energía libre en la solución. Estas propiedades llevan al hecho que los BPC reaccionen con compuestos hidrofóbicos y se adhieran a sistemas vivos como lípidos y secuencias de polipéptidos hidrofóbicos. (Hutzing, 1974)

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

El punto de ebullición está un rango de 350 °C a 480 °C. La presión de vapor a temperatura ambiente es baja; se calcula a partir del producto de solubilidad (mol/m^3). La constante de la Ley de Henry ($\text{atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$), generalmente disminuye con la masa molecular relativa y se incrementa conforme aumenta el grado de compuestos sustituidos en posición *orto*. (Dunnivan, 1988; Hawker, 1989). En otros estudios, se dice que, para los isómeros de BPC, la constante de la Ley de Henry es independiente de la masa molecular y se incrementa al incrementarse la temperatura a 25°C. (WHO/EURO, 1987)

Se ha encontrado que el porcentaje de pérdidas por evaporación es de 1.5 % para los isómeros menos clorados, y menor de 0.1% para los más clorados (en un período de exposición arriba de 6 horas a 100°C). (Kimburgh, 1989)

El punto de ignición mayor es de 180°C para los de bajo contenido de cloro; las pérdidas por evaporación son despreciables, son insensibles a la acción de la luz y son poco higroscópicos. (WHO/EURO, 1987)

A continuación se presenta (Tabla 2.4) algunas propiedades físicas y químicas de 6 mezclas de aroclors. (Alford-Stevens, 1986)

Tabla 2.4 Características de mezclas de aroclor.

Aroclor	Densidad (a 20°C)	Punto de ebullición (°C)	Densidad (a 20°C)	Punto de ebullición (°C)	Densidad (a 20°C)	Punto de ebullición (°C)	Densidad (a 20°C)	Punto de ebullición (°C)	Constante de Henry		Solubilidad en agua 25°C (µg/l)
									20°C	100°C	
1221	1.18	30-31	1.618	141-150	176	1	275-320	1,740			
1232	1.26	31-32	1.621	152-154	238	-35	270-325	874	5.7	4.6	
1016	1.37		1.623	170	ntb		323-356				
1242	1.38	34-35	1.628	176-180	ntb	-19	325-366	338	5.8	4.9	240
1248	1.44	36-36	1.631	193-196	ntb	-7	340-375	152	5.6	4.6	52
1254	1.54	44-58	1.640	ntb ^a	ntb	10	365-390	53	5.0	4.3	12
1260	1.62	72-78	1.648	ntb	ntb	31	385-420	13	4.3	3.7	3
1262	1.64	86-100	1.651	ntb	ntb	35-38	390-425	9			
1268	1.81			ntb	ntb		435-450		2.5		
1270	1.95			ntb	ntb		450-460				

^a ntb = sin ebullición

Fuente: Kimbrough, 1989.

La masa molecular relativa de los BPC depende del grado de sustitución de cloro, por lo cual el peso molecular del bifenilo monoclorado es de 188 g/mol mientras que el del bifenilo completamente clorado es de 494 g/mol. (U.S. EPA, 1980)

2.2.3.1 Propiedades eléctricas

Las propiedades eléctricas de los BPC no han sido bien estudiadas ya que como son moléculas muy estables es difícil determinar su potencial de oxidación/reducción. Sin embargo muchos de los métodos de destrucción comercial, algunas vías metabólicas y otras rutas de degradación, ocurren vía radicales libres, de aquí que sus propiedades eléctricas sean

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

importantes. Un estudio limitado dió los potenciales de los estándares y rutas de transferencia electrónica de 4 congéneres.

Connors et al. (1984) reportaron el potencial estándar y la relación de transferencia de electrones para 4-clorobifenilo, 4,4'-diclorobifenilo, 2,2',5,5'-tetraclorobifenilo y el 3,3',4,4'-tetraclorobifenilo, los datos se reportan en la tabla 2.5.

Tabla 2.5 Potenciales estándar y relación de transferencia de electrones del par ArX/ArX^-

Compuesto	Potencial E ⁰ (V)	Potencial E ⁰ (V)	RSD (%)
4-CB	-2.367 ± 0.004	6.34 ± 0.37	18
4,4'-DCB	-2.253 ± 0.0002	5.70 ± 0.12	15
2,2',5,5'-BPC	-2.034 ± 0.005	5.71 ± 0.21	15
3,3',4,4'-BPC	-1.991 ± 0.006	6.11 ± 0.15	9

a. Desviación estándar relativa de la regresión.

Fuente: Thomas F. Connors, 1984.

2.2.3.2 Coeficiente de bipartición octanol agua

En años recientes se ha incrementado el interés en el uso de parámetros hidrofóbicos para estudiar el destino de las sustancias tóxicas en los ambientes marinos, como una habilidad de los compuestos orgánicos a bioconcentrarse, se cree que depende del comportamiento de las moléculas entre la fase líquida y acuosa. (Stanley, 1982)

La hidrofobicidad es el parámetro más importante dentro de la bioacumulación y biotransporte, pero este puede ser determinado en términos del coeficiente de bipartición octanol/agua. La hidrofobicidad puede ser expresada como un incremento en la energía libre (ΔG) la cual es relacionada al logaritmo del coeficiente de actividad en solución acuosa (γ_w). (Bruggeman, 1982)

La medición de las solubilidades de las sustancias en agua es importante para predecir la distribución de contaminantes en medios acuáticos, adsorción y movilidad en suelos y sedimentos. (Howard, 1981; Doucette, 1988)

Yalkowsky y col. (1976) realizaron una interesante correlación del coeficiente de bipartición con la estructura química, usando el área superficial como un parámetro a correlacionar. (Yalkowsky, 1976)

La solubilidad en agua es un parámetro fundamental para establecer el alcance y velocidad de disolución de hidrocarburos policíclicos aromáticos y su persistencia en el medio acuático. (Willie, 1978; Mackay, 1980)

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

El coeficiente de partición octanol/agua (K_{ow}) es una propiedad fisicoquímica que ayuda en la caracterización de la lipofilicidad o hidrofobicidad de compuestos orgánicos.

El valor del log K_{ow} es un parámetro importante en los estudios de las características ambientales para predecir fenómenos físicos y biológicos tales como adsorción en suelos y bioconcentración en pescado. En adición, el K_{ow} ha sido correlacionado con la toxicidad acuática, biomagnificación en carne y solubilidades acuosas.

La determinación del K_{ow} es recomendada por la OECD en la evaluación del Programa de Sustancias Químicas Peligrosas. (Darryl, 1988)

Un gran número de técnicas han sido usadas para medir K_{ow} el primero fue el método de "agitación en vaso" en el cual la concentración del compuesto son medidas en octanol y agua agitándolos juntos hasta que se obtiene el equilibrio. Pero este tipo de mediciones tiene deficiencias por las pérdidas que se pudieran tener durante la agitación por la volatilización del soluto, formación de coloides, absorción del soluto o pérdidas en las paredes del vaso. (Darryl, 1988)

Una técnica aprobada por la ASTM como método de análisis del coeficiente de bipartición octanol agua, es la desarrollada por De Voe et al. (1981), quienes diseñaron una técnica por medio de un generador de columna para minimizar errores que pudieran presentarse durante la determinación. Este generador de columna, consiste en un soporte cubierto con una fase sólida o líquida estacionaria. Cuando el agua es bombeada a través de la columna una solución acuosa es generada la cual está en equilibrio con la fase estacionaria, ellos usaron este método para medir el log K_{ow} de n-propilbenceno. (De Voe, 1981)

La solubilidades acuosas de algunos isómeros individuales BPC y mezclas comerciales se listan en la tabla 2.6.

Tabla 2.6 Solubilidades acuosas de algunos isómeros individuales BPC y mezclas comerciales.

COMPUESTO	Solubilidad (mg/L)	K_{ow}	Log K_{ow}	K_{ow}	Log K_{ow}	
Bifenilo	7,500	3.88	2,512	(3.40)	7,540	3.88
Monoclorobifenilos						
2-	5,900	3.77	2,951	(3.47)	14,790	(4.17)
3-	3,500	3.54	4,168	(3.62)	21,877	(4.34)
4-	1,190	3.08	7,943	(3.90)	79,400	4.90
Diclorobifenilos						
2,4-	1,400	3.15	7,244	(3.86)	41,686	(4.62)
2,2'-	1,500	3.18	6,918	(3.84)	39,810	(4.60)
2,4'-	1,260	3.18	8,000	(3.90)	45,708	(4.66)
4,4'-	80	1.90	42,658	(4.63)	346,736	(5.54)
Triclorobifenilos						
2,4,4'-	85	1.93	40,738	(4.61)	323,593	(5.51)
2',3,4-	78	1.89	43,652	(4.64)	346,736	(5.54)
Tetraclorobifenilos						
2,2',5,5'-	36	1.56	47,000	4.67	602,559	(5.78)
2,2',3,3'-	34	1.53	72,443	(4.86)	645,654	(5.81)
2,2',3,5'-	170	2.23	26,915	(4.43)	194,984	(5.29)

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

Continuación...

2.2'.4.4'-	66	1.82	47,863	(4.68)	158,400	(5.20)
2.3'.4.4'-	58	1.76	52,480	(4.72)	436,555	(5.64)
2.3'.4.5'-	41	1.61	64,565	(4.81)	562,341	(5.75)
3.3'.4.4'-	180	2.26	25,633	(4.41)	186,208	(5.27)
Pentaclorobifenilos						
2.2'.3.4.5'-	22	1.34	95,324	(4.98)	870,693	(5.94)
2.2'.4.5.5'-	31	1.49	76,948	(4.89)	691,830	(5.84)
Hexaclorobifenilo						
2.4.5.2'.4'.5'-	0.95	-0.02	1,200,000	6.08	5,248,000	6.72
Aroclors						
1221	3,500	3.54	4,123	(3.62)	12,300	4.09
1232	1,450	3.16	7,092	(3.85)	41,686	(4.62)
Fluido usado de capacitores						
	697	8.8	10,775	10	70,794	(4.85)
1016	332	2.52	17,684	(4.25)	202,000	5.31
1242	288	2.46	12,400	4.09	196,500	5.29
1248	54	1.73	54,626	(4.74)	562,000	5.75
1254	42	1.62	63,914	(4.81)	1,288,000	6.11
1260	2.7	0.43	349,462	(5.54)	4,073,800	(6.61)

Fuente: Waid, 1986.

El proceso de partición de los BPC que tiene particular interés con los problemas ambientales observados incluye: el coeficiente de partición de octanol/agua y la solubilidad acuosa. El coeficiente de partición de octanol/agua es la medida de su hidrofobicidad, y es utilizado para predecir la extensión de su bioconcentración en los organismos. (Dobson, 1993)

Las tablas 2.7 y 2.8 sintetizan las principales rangos de propiedades fisicoquímicas para los congéneres y las mezclas comerciales de BPC; los datos para los congéneres sencillos fueron calculados y/o copiados de las siguientes referencias: vapor de presión (Foreman y Bidleman, 1985); solubilidad en agua (Brodsky y Ballschmiter, 1988); coeficiente de partición octanol/agua (Duccette, 1988); espectro de absorción UV/Vis (Hutzinger, 1974).

Tabla 2.7 Rangos de las propiedades fisicoquímicas de BPC.

Cl/molécul				
1	188.04	188.7	$1.3 \times 10^3 - 7 \times 10^3$	4.6-4.7
2	222.00	223.1	$6 \times 10^2 - 7.9 \times 10^2$	5.2-5.3
3	255.96	257.6	$1 \times 10^2 - 6.4 \times 10^2$	5.7-6.1
4	289.92	292.0	$2 \times 10^2 - 1.7 \times 10^2$	5.9-6.7
5	323.88	326.4	4.5-12	6.4-7.5
6	357.84	360.9	0.4-0.9	6.4-7.6
7	391.81	395.3	0.5	7.0-7.7
8	425.77	429.8	0.2-0.3	7.0-7.6
9	459.73	464.2	0.1	7.7-7.9
10	493.69	498.7	0.02	8.4

^a Basado en Cl³⁵ (34.969) y Cl³⁷ (12.000)

^b Promedio de peso molecular basado en la abundancia natural de cloro, carbón e hidrógeno.

Fuente: Kimbrough, 1989.

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

Tabla 2.8 Propiedades fisicoquímicas por mezcla de aroclor^a

Aroclor	Solubilidad (mg/l)	Coeficiente de reparto octanol-agua	Constante de Henry (atm ⁻¹ cm ³ mol ⁻¹)	Volatilidad (atm)	Presión de vapor (torr)	Rango de ebullición (760 torr)
1016	0.42	4.0×10^{-4}	1.33	2.9×10^{-4}	1.6215-1.6235 ^d	325-356
1221	0.59 ^c	6.7×10^{-3}	1.15	3.5×10^{-3}	1.617-1.618 ^e	257-320
1232	0.45	4.1×10^{-3}	1.24	---	---	290-325
1242	0.24	4.1×10^{-3}	1.35	5.2×10^{-4}	1.627-1.629 ^e	325-366
1248	0.054	4.9×10^{-4}	1.41	2.8×10^{-3}	---	340-375
1254	0.021	7.7×10^{-5}	1.50	2.0×10^{-3}	1.6375-1.6415 ^d	365-390
1260	0.0027	4.0×10^{-5}	1.58	4.6×10^{-3}	---	385-420

^a IARC.(1978); WHO/EURO (1987); ATSDR (1989)

^b La constante de Henry estimada es un promedio de las mezclas completas.

^c a 24 °C; ^d a 25 °C; ^e a 20 °C

2.2.4 Estereoquímica

De los 209 isómeros de BPC, sólo cerca de 130 están presentes en los productos comerciales o mezclas de tales compuestos (Safe,1990), y 78 de ellos pueden existir como isómeros rotacionales que son enantiómeros el uno del otro. Existen además 19 BPC de los cuales 9 son componentes de formulaciones comerciales muy estables a temperatura ambiente.(Kaiser,1974)

Los anillos fenílicos de una molécula de BPC, no están necesariamente en el mismo plano, es decir, la molécula tiene cierta libertad de rotación en uno de los planos fenílicos con respecto al otro; los cloros en la posición *orto* (2,2',6,6') restringen la libertad rotacional y en consecuencia obstaculizan la coplanaridad de los anillos. Estudios por cristalográficos de Rayos X demostraron que todos los BPC "no-orto" sustituidos prefieren la conformación "no coplanar", asimismo se ha visto que la proporción de moléculas de un isómero de configuración coplanar, decrece a medida que aumenta el grado de sustitución en *orto*. Frecuentemente en la literatura biológica, los BPC "no-orto" son citados como planares (o coplanares) y todos los *orto* como "no planares" (o no coplanares); esta terminología aunque pueda resultar equívoca en determinados casos, es utilizada ya que resulta conveniente al referirse a los BPC más tóxicos. (Safe, 1987; Dobson, 1993)

Tabla 2.9 Bifenilos policlorados planares, mono y di-orto

Grado de sustitución	Bifenilos planares		Bifenilos no planares
	Mono-orto	Di-orto	
Tricloro	3,3',4,4'		
Tetracloro	3,4,4',5		
Pentacloro	3,3',4,4',5		
Hexacloro			
Heptacloro			
Octocloro	3,3',4,4',5,5'		2,2',3,3',4,4'

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

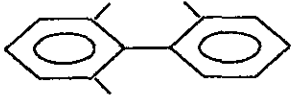

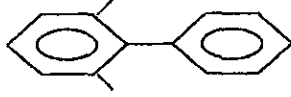
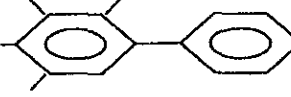
Continuación...

		2,2',3,4,4',5
		2,2',3,4,4',5'
		2,2',4,4',5,5'
		2,3,3',4,4',6
		2,3,4,4',5,6
		2,3',4,4',5',6
		2,2',3,3',4,4',5
		2,2',3,4,4',5,5'
		2,3,3',4,4',5',6
		2,3,3',4,4',5',6
		2,2',3,3',4,4',5,5'
		2,3,3',4,4',5,5',6

Fuente: Waid, 1986

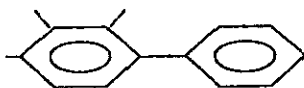
La correlación entre el factor de bioacumulación y el $\log P_{ow}$ indica que con el incremento del $\log P_{ow}$ se incrementa la lipofilicidad de las moléculas de los BPC; sin embargo hay algunas excepciones que indican, que la retención de los BPC en la grasa abdominal de las ratas esta influenciada por factores estéricos y de lipofilicidad, Tulp y Hutzinger concluyeron que hay una configuración estérica y tamaño molecular óptima, para procesos en la membrana, de esa manera se afecta la bioacumulación. (Tulp, 1978)

Tabla 2.10 Coeficientes Revisados para diferentes modelos de sustitución usados para calcular los coeficientes de los efectos estéricos (CES).

DESCRIPCION	ESTRUCTURA	COEFICIENTE
Tres cloros en las posiciones 2,2', 6,6'		0.80
Cuatro cloros en las posiciones 2,2',6,6'		0.6
Dos cloros en las posiciones 2,6 o 2',6'		0.85
Cuatro cloros adyacentes		0.80 (1 anillo) 0.60 (2 anillos)

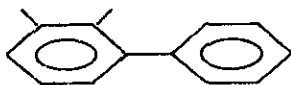
CAPITULO 2: ANTECEDENTES

Tres cloros adyacentes



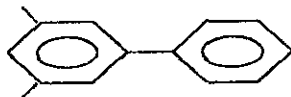
0.95 (1 anillo)
0.60 (2 anillos)

Cloros en las posiciones 3 ó 5 si son adyacentes a cloro en las posiciones 2 ó 6.



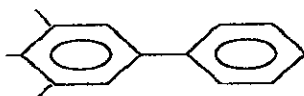
0.95 (1 por molécula)
0.90 (2 por molécula)
0.85 (3 por molécula)
0.80 (4 por molécula)

Cloros en posiciones 3 ó 5 no adyacentes a cloro



0.02 deducido del CES por cada cloro en esta configuración.

Sin cloros en las posiciones 2,2',6,6'



CES es independiente del esquema de sustitución

Fuente: Waid, 1986

La estereoquímica de las moléculas de los BPC afecta la fuerza de adsorción de estos compuestos sobre la superficie. Huckins et al. han demostrado que las moléculas de los BPC pueden ser separadas por cromatografía sobre carbón. La mayoría de las moléculas planares son absorbidas más fuertemente comparándolas con aquellas con forma más irregular, particularmente con dos anillos fuera del plano, son más débilmente absorbidas. Los sustituyentes cloro en las posiciones orto dan este efecto, mientras que los cloros en posiciones adyacentes causan distorsión en los anillos aromáticos, ver tabla 2.10. (Huckins, 1978)

2.2.5 Mezclas Comerciales

Los productos más importantes son las mezclas cuyos principales componentes son los tri, penta y hexacloro bifenilo (los números 28,52,101,138,153 y 180 de la IUPAC son los que se encuentran en mayor proporción en las principales mezclas de BPC). (Beck, 1987; Dobson, 1993)

En los nombres comerciales los últimos dos dígitos de la clave numérica usados con el nombre comercial indican el porcentaje de cloro en cada mezcla, por ejemplo: el nombre de aroclor esta seguido por cuatro dígitos, en los cuales los dos primeros (12) indican el tipo de compuesto de bifenilo y los otros dos el porcentaje promedio de cloro; por lo tanto, el Aroclor 1242 contiene el 42 % por peso de Cl, correspondiendo a un promedio de cerca de tres átomos de cloro por molécula de bifenilo.

Los BPC se clasifican en cuatro grupos, en función del porcentaje de cloro: con 21 %, 42%, 54%, y con 60 % de contenido en cloro, aunque existe también el de 68% (Cordero, 1995).

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

1242 contiene el 42 % por peso de Cl, correspondiendo a un promedio de cerca de tres átomos de cloro por molécula de bifenilo.

Los BPC se clasifican en cuatro grupos, en función del porcentaje de cloro: con 21 %, 42%, 54%, y con 60 % de contenido en cloro, aunque existe también el de 68% (Cordero, 1995). Una excepción a esta generalización es el Aroclor 1016, que es un producto de destilación del Aroclor 1242 conteniendo solo 1 % de componentes con 5 o más átomos de cloro. (Burse, 1974)

En otros productos comerciales, los códigos indican el número aproximado de cloro en los componentes; por ejemplo el Clophen A60, Phenclor DP6 y Kaneclor 600 son bifenilos con un promedio de 6 átomos de cloro por molécula (equivalente al 59% de cloro en peso). (Dobson, 1993)

En el Delor, se han designados con tres dígitos, los dos primeros indican el tipo de molécula y el tercero es el número promedio de átomos de cloro en la molécula, siendo los Delor 103 y 106 los producidos en mayor cantidad. (Alfor, 1985)

En la tabla 2.11, se presenta la comparación del porcentaje en peso y número de cloro en la molécula de una serie de productos comerciales de BPC. (Kimbrough, 1989)

Las tablas 2.12 y 2.13, presentan las proporciones de BPC con 1 a 9 cloros sustituidos en el aroclor. (expresado de acuerdo al porcentaje de cloro por peso) y la composición de los patrones de sustitución (expresado en % mol). (Dobson, 1993)

Tabla 2.11 Comparación de varias series de mezclas de BPC comerciales.

Aroclor	Clophen	Phenclor	Kaneclor	Delor	Promedio de Cloros por Molécula	% en peso de Cloro Aprox.		
1221					1.25	21		
1232			2000	200	2	32-33		
			1500		2.5	38		
1242	A30	DP 3	3000	300	42	2	3	40-42
1248	A40	DP 4		400		3	4	48
1254	A50	DP 5		500	54	4,5	5	52-54
1260	A60	DP 6		600	64 ^a		6-6.3	60
1262							6.8	62
					70 ^a		7.7	65
1268							8.7	68
1270							9.5	70
					DK		10	71

^a Los dos dígitos indican el % en peso de Cloro.

Fuente: Kimbrough, 1989.

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

Tabla 2.12 Composición promedio y porcentaje en peso de Cloro en diferentes tipos de aroclor.

Aroclor	% Cl	10	50	35	4	1						Nº CAS
1221	21	10	50	35	4	1						11104-28-2
1232	32-33		26	29	24	15						11141-16-5
1016	38		2	19	57	22						12674-11-2
1242	40-42		1	13	45	31	10					53469-21-9
1248	48			1	2	49	27	2				12672-29-6
1254	52-54				1	15	53	26	4			11097-69-1
1260	60						12	42	38	7	1	11096-82-5
1262												37324-23-5
1268												11000-14-4

Fuente: Kimbrough. 1989.

Tabla 2.13 Porcentajes aproximados de Cloro (peso/vol.) y diferentes grados de Cloración de varios aroclors

Número de Átomos de Cloro en la Molécula	Porcentaje en peso de Cloro	1221	1232	1016	1242	1248	1254	1260
0	0	10	-	-				
1	18.8	50	26	2	3			
2	31.8	35	29	19	13	2		
3	41.3	4	24	57	28	18		
4	48.6	1	15	22	30	40	11	
5	54.4				22	36	49	12
6	59.0				4	4	34	38
7	62.8						6	41
8	66.0							8
9	68.8							1

Fuente: WHO EURO, 1987.

Las mezclas comerciales de BPC son complejas y contienen números y cantidades variables de congéneres, además impurezas de otros compuestos clorados con propiedades similares a los BPC, tales como los dibenzofuranos policlorados (DFPC), dibenzo dioxinas policloradas (DDPC) y compuestos bromo clorados; cada grupo de estos compuestos puede contener mezclas complejas de compuestos individuales capaces de interferir en la determinación analítica de los BPC. (Nose, 1972)

En las mezclas comerciales de BPC las impurezas son < 0.01% aunque se han reportado en algunos casos que se pueden presentar niveles de impurezas arriba de 1%. La presencia de dibenzofuranos policlorados (DFPC) ha sido documentado en niveles de $\mu\text{g/g}$ (Tabla 2.14) y puede contar por algunas de las propiedades toxicológicas atribuidas a las mezclas de BPC (NRC, 1979). Los DFPC y polímeros inducidos tales como los quaterfenilos policlorados (QPC), y otras impurezas pueden formarse durante el manejo; la presencia y niveles de impurezas pueden variar enormemente de lote a lote.

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

Tabla 2.14. Niveles ($\mu\text{g/g}$) de DFPC en BPC comerciales

Mezcla					Hepta-	Total
Aroclor 1248 (1969)	-	0.5	1.2	0.3	-	2.0
Aroclor 1242	-	0.07	0.03	0.003	-	0.15
Aroclor 1242	-	2.3	2.2	N.D. ^a	-	4.5
Aroclor 1243	0.1	0.25	0.7	0.81	-	1.9
Aroclor 1254 (1969)	-	0.1	0.2	1.4	-	1.7
Aroclor 1254 (1970)	-	0.2	0.4	0.9	-	1.5
Aroclor 1254	-	0.02	0.2	0.4-0.6	-	0.8
Aroclor 1254 (KK 602)	-	0.05	0.1	0.02	-	0.2
Aroclor 1254	-	0.1	3.6	1.9	-	5.6
Aroclor 1260	0.06	0.3	1.0	1.10	1.35	3.8
Aroclor 1260 (1969)	-	0.1	0.4	0.5	-	1.0
Aroclor 1260	-	0.8	0.9	0.5	-	2.2
Aroclor 1260 (AK 3)	-	0.2	0.3	0.3	-	0.8
Aroclor 1016 (972)	-	N.D.	N.D.	N.D.	-	-
Clorofen A60	-	1.4	5.0	2.2	-	8.4
Clorofen T64	0.1	0.3	1.73	2.45	0.82	5.4
Fenoclor DP-6	-	0.7	10.0	2.9	-	13.6
Prodelec 3010	0.41	1.08 ^b	0.35	0.07	-	2.0
Kenoclor 400	-	-	-	-	-	ca. 20.0
Mitsubishi (usado)	2.13	4.00	3.30	0.53	-	10.0

a = No detectado

b = Mayoría del isómero 2,3,7,8-tetra-CDF.

Fuente: Vuceta. 1983

2.2.6 Riesgos a la Salud

2.2.6.1 Propiedades tóxicas

Algunos de los efectos específicos que han sido comprobados son, la afección a la productividad del fitoplancton; además de provocar efectos dañinos en invertebrados de agua dulce, se ha demostrado que los BPC dañan el sistema reproductivo de las aves y mamíferos; también son tóxicos para los peces aun a niveles muy bajos con efectos fisiológicos subletales. tales como anomalías en el desarrollo del sistema óseo y órganos reproductivos. (Vojinovic. 1992)

Los BPC pueden intervenir con el metabolismo Hem demostrado por el incremento en el contenido de porfirina. (Angel, 1970)

Estudios llevados a cabo en animales han demostrado efectos altamente peligrosos como el efecto lipofílico, al administrarse 6 Cloro Bifenilo (6-CB) en la dieta de ratas durante un período de dos semanas; se encontraron altas concentraciones en los tejidos de la piel, músculos, hígado, cerebro, provocando la movilización lipídica. Posteriormente en un período

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

de restricción calórica la concentración del 6-CB decrece en el tejido adiposo de estos animales. (Jondorf, 1983)

Tabla 2.15 Propiedades físicas y tóxicas de varios aroclors*

Nº Aroclor ^a	Color	Índice de refracción	Densidad (20°C)	OC (ED) en ratas (mg/kg)	MJD en piel de conejo (mg/kg)
1221	Aceite ligero color claro.	1.182-1.192	275-320	3,980	>2.000
1232		1.270-1.280	290-325	4,470	>1.260
1242		1.381-1.392	325-366	8,650	>794
1248		1.405-1.415	340-375	11,000	>794
1254	Aceite viscoso, ligeramente amarillo.	1.495-1505	365-390	11,900	>1.260
1260	Resina blanda viscosa, ligeramente amarilla.	1555-1566	385-420	10,000 ^a	>1.260 ^a
1262	Resina viscosa, ligeramente amarilla.	1572-1.583	395-425	11,300 ^a	>1.260 ^a
1268	Polvo de color blanco a blanquecino.	1.804-1.811	435-450	10,900 ^a	>2.510 ^b

a = Administrado al 50% de la solución en aceite pesado.

b = Solución al 10% en aceite de grano

Fuente: Waid, 1987

Un análisis de datos de BPC guían a la conclusión que son persistentes y acumulables. Los BPC no son particularmente tóxicos a exposiciones cortas pero los resultados aun están sujetos a interpretación, en la Tabla 2.16 se presentan algunos datos.

Tabla 2.16. Síntesis de efectos tóxicos crónicos de BPC.

Alimentación crónica	
Especies acuáticas	Efectos en la formación de huevos de vertebrados e invertebrados en niveles de 2-5 µg/l. Toxicidad evidente en el embrión a 50 µg/l.
Especies terrestres	Ratones - Cambios en el hígado a exposiciones de productos con alta cloración, 300-500 µg/g. Ratas - Cambios en el hígado, efectos mínimos en la reproducción. 100- 500 µg/g. Monos - Síntomas Yusho, ciclos de reproducción alterados, gastritis y ulceración, 2.5-5 µg/g. Pollos - Deformidades morfológicas, disminución en la reproducción, edema subcutáneo, 20-50 µg/g. Mink - Vínculos entre la dosis, el crecimiento y reproducción 10 µg/g. Pelicanos - Cambios hepatocelulares, 100 µg/g. Perros - Disminución en el crecimiento, algunos cambios en el hígado, 100 µg. Wildfowl - Cambios en la reproducción, varía con las especies. 50-200 µg/g.
Teratogenicidad	Se han visto efectos en algunas especies de aves, 50-200 µg/g
Mutagenicidad	Anormalidades cromosomales - Resultados negativos Mutaciones letales dominantes - resultados negativos Estudio Ames-1221, 4-clorobifenilo significativamente mutagénico
Oncogenicidad	Compuestos altamente clorados produjeron tumores en ratas y ratones, la relación con BPC no es siempre clara.

Fuente : Ericksonl, 1986.

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

En 1968 ocurrió un accidente en Yusho, Japón, en el cual más de 1600 gentes resultaron afectadas debido a la ingestión de aceite comestible contaminado con BPC y otros compuestos químicos. Los síntomas clínicos son los siguientes: (*Waid,1987*)

1. Señales dérmicas: Erupciones de acné en la cara, espalda y genitales, pigmentación oscura en la cara, uñas y gingitiva, edemas sobre la cara y especialmente en los párpados, hiperqueratosis del tórax y genitales e hiperhidrosis.
2. Síntomas oculares: Pigmentación oscura de la conjuntiva, inflamación de las glándulas exócrinas.
3. Síntomas Respiratorios: Bronquitis crónica con tos persistente y flemas.
4. Síntomas neurológicos: Dolor de cabeza, adormecimiento de las extremidades y visión borrosa.
5. Otros síntomas: Ciclos menstruales irregulares, fatiga general y anorexia.

En 1979, otro envenenamiento similar al de Yusho, ocurrió en la parte central de Taiwán, afectando 1700 gentes, todas las muestras examinadas se encontraban contaminadas por BPC, QPC, y DFPC, la composición de los 3 se encontró constante en todas las muestras. Después de 6 meses a un año del envenenamiento, todos los pacientes examinados tenían altos niveles de BPC en la sangre, con rangos de 39 a 73 ppb en promedio, equivalente en 20 a 36 veces más alto que el grupo de control Japonés (20 ppb). (*Waid,1987*)

2.2.6.2 Teratogenicidad

Carlson y Duby (1973) en experimentos con pollos, encontraron que 5 ppm del Aroclor 1242 inyectado un día cero causó varias malformaciones incluyendo el desarrollo de un solo ojo, hidrocefalo, cierre incompleto del abdomen y temblor nervioso. (*Waid,1886*)

En estudios con congéneres individuales en ratas, ratones y macacos de la India, se demostró un nivel de efecto no observado. En los macacos de la India con dosis de 0.07 mg/kg de peso corporal resultaron efectos tóxicos maternos (3,4,3',4'- tetraclorobifenilos). (*WHO,1993*)

2.2.6.3 Mutagenicidad

Mezclas de BPC no causaron mutaciones o daños cromosómicos en una variedad de sistemas estudiados. Altas concentraciones de mezclas de BPC pueden causar daños primarios en DNA, como demostró la ruptura de filamento del DNA en ensayos de elución alcalina. (*WHO,1993*)

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

2.2.6.4 Cancerogenicidad

Frecuentemente se menciona que los BPC son causantes de cáncer; sin embargo, aunque el eslabón real entre el cáncer humano y los BPC es débil, reportes iniciales sugieren una relación debido al incremento significativo en los niveles de proteínas oncogénicas y ciertas aberraciones cromosomales en linfocitos periféricos sanguíneos en trabajadores expuestos a BPC. En un estudio realizado en Estados Unidos por el Instituto Nacional para la Seguridad y Salud Ocupacional (National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH), con trabajadores de una fábrica de condensadores con historial de exposición a los BPC, no se encontraron incrementos en la incidencia de cáncer. (Lang, 1992)

Se realizaron dos largos estudios sobre la consecuencia de la mortandad, en un grupo de trabajadores que estuvo expuesto a los Aroclor 1254, 1242 y 1016, resultando un incremento de muertes por cáncer en el hígado y vejiga, en otros fue observado en neoplasmas y tracto gastrointestinal. Ningún estudio, proporciona evidentes conclusiones para la asociación entre exposición de BPC y el incremento de muerte por cáncer. (WHO, 1993)

2.2.7 Métodos de Tratamiento

Los BPC son compuestos muy estables y no se degradan fácilmente; sin embargo, bajo ciertas condiciones, pueden ser destruidos por medios termoquímicos y procesos bioquímicos. Intencionalmente puede ocurrir por incineración pero no metabólicamente, porque por su alta estabilidad termodinámica todos los mecanismos de degradación son difíciles.

Los tratamientos físicos son procesos que por medio de un cambio en la concentración y/o en la fase transforman a los BPC en un compuesto más fácil de tratar en un procesamiento posterior o para su disposición final; sin embargo, no es posible que los métodos físicos presentados compitan favorablemente con los métodos químicos de eliminación a pesar de ser más económicos.

Existen tres procesos naturales de degradación de BPC dispersos en el ambiente: la combustión, la fotólisis que necesita de grandes períodos de exposición a una intensa luz y la biodegradación. (Forrest, 1987)

Los tratamientos fisicoquímicos que se pueden utilizar con los BPC son muy diversos; sin embargo presentan ciertas limitaciones que hacen que su uso comercial sea limitado, como la aplicación a bajas concentraciones, procesamiento secuencial y altos costos. En los tratamientos químicos gran parte de esta tecnología está patentada; por lo que la información referente a la composición de los reactivos utilizados está restringida.

La destrucción de los BPC generalmente se limita a la incineración, aunque algunos procesos de degradación química son permitidos en los Estados Unidos y otros países (ej. de cloración con sodio metálico). La destrucción de BPC es de interés particular ya que la determinación de las eficiencias de destrucción requieren de análisis de la alimentación, gases y otros

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

efluentes. Se han usado muchos procesos no térmicos de destrucción de BPC para investigación o desarrollo, las técnicas químicas incluyen adsorción, deoloración, deshidrocloración catalítica, microagitación plásmica, ozonación, fotólisis, oxidación con aire, reacción con naftaluro de sodio, reacción con sodio, sales de sodio en una amina como solvente. Los procesos biológicos incluyen lodo activado, filtros percoladores y métodos específicos por bacterias.

2.2.7.1 Métodos químicos

2.2.7.1.1 Reacciones organometálicas

Un tipo de sistema de deoloración química de los BPC, involucra reacciones organometálicas, basadas en la transferencia de electrones de un metal álcali como el sodio u otro agente organometálico a la molécula de BPC. Los parámetros que afectan la reacción son la humedad y cantidad de aire.

La mayoría de los métodos químicos usados, utilizan un reactivo de sodio para eliminar el cloro de la molécula de BPC; de estos métodos el más factible es el que utiliza radicales aniónicos para la deoloración de la molécula. Estos sistemas son utilizados para la degradación de BPC en ríos y aceites de transformadores eléctricos contaminados y se obtiene buena eficiencia a bajas concentraciones. (*Alford-Stevens, 1986*)

En 1978 se desarrolló una técnica para la degradación de BPC, ésta involucra la preparación de naftenato de sodio en un disolvente etéreo como el tetrahidrofurano (THF) que protege al naftenato de sodio del contacto con el oxígeno y el agua. El extracto seco de BPC es eliminado del mezclado parcial de los mismos con naftenato en una dispersión de sodio en aceite a temperatura constante; para obtener el control efectivo de la reacción se requiere de un buen agitador y un reactor enchaquetado para mantener la temperatura alta.

Los productos de la reacción son el NaCl y un polímero de alto peso molecular de estructura conocida conteniendo cloro; la eficiencia de esta técnica en la degradación de BPC, depende de que estén libres de humedad y concentrados, para evitar la reacción violenta entre el agua y el sodio. (*Alford-Stevens, 1986*)

La compañía Goodyear Tire, desarrolló el primer proceso de este tipo a gran escala, usando naftenatos de sodio; el proceso es aplicado a fluidos de transferencia de calor que contiene aproximadamente 120 ppm de BPC.

La Universidad de Waterloo en coordinación con la Asociación Canadiense de Electricidad en trabajos de investigación ha usado naftenato de sodio para el tratamiento de BPC en aceites de transformador, los productos de la reacción son cloro, bifenilos y polibifenilos con una eficiencia de alrededor del 99.5 % la cual es mejorada si se recupera el naftenato con un rendimiento del 60 al 75 %. El inconveniente es que la reacción genera un compuesto inhibidor que afecta el proceso. (*Alford-Satevens, 1986*)

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

La compañía Acurex Waste Technologies (AWT) utiliza un proceso similar con sodio pero no en forma de naftenatos. El proceso descontamina aceites que son filtrados y retomados a los clientes para su rehuso eléctrico o disposición como combustibles de alto poder calórico. con este método de una concentración inicial de 1000 ppm se logra reducir la muestra hasta 2 ppm de BPC sin la generación de subproductos peligrosos como los DFPC y DDPC: sin embargo el alcance es incierto.

La Compañía Sun Ohio ha desarrollado un proceso conocido como BPCX. El proceso es de tipo continuo y permite el rehuso del aceite sin tener que desmontar el transformador. El fluido tratado contiene menos de 2 ppm de BPC, los productos de la reacción, los reactivos no consumidos y los filtros utilizados se colectan, solidifican y disponen en vertederos controlados. El equipo está montado en un remolque de 40 pies con un trailer auxiliar; El aceite se bombea desde el transformador o tanque de almacenamiento hacia una mezcladora donde se adiciona el reactivo, la mezcla fluye a un reactor y luego hacia un sistema de recuperación donde se filtra y desgasifica, antes de regresarlo al transformador o al tanque de almacenamiento ya limpio, las temperaturas de reacción permanecen por debajo del punto de inflamación del aceite y a presiones apenas suficientes para pasar el aceite a través de los filtros. En el proceso se adiciona constantemente un reactivo para inhibir la oxidación. El inconveniente de utilizar este proceso radica en el alto potencial de explosividad del sodio metálico y por lo tanto las necesidades de alta seguridad en su manejo. (*Alford-Stevens, 1986*)

La Compañía General Electric, ha desarrollado un sistema de remoción de BPC en aceites de transformadores eléctricos agregando hidróxido de potasio (KOH) y polietilenglicol (PEG) para reaccionar con los BPC por 2 horas; la reacción se lleva a cabo a temperaturas moderadas (el Aroclor 1260 reacciona a 60 °C, y el Aroclor 1242 a 100 °C) la presencia o ausencia de oxígeno no afecta la reacción. Sin embargo, para mantener la estabilidad oxidativa del aceite se recomienda llevar a cabo la reacción en una atmósfera inerte de nitrógeno o argón, la remoción de los BPC es casi completa. La reacción es muy tolerante al aire y humedad, y se llevan a cabo utilizando KOH al 85 %; el PEG se usa tal como se recibe del distribuidor, el sistema tiene la ventaja de contener agentes organometálicos que no son sensibles a la humedad y aire. (*General, 1988*)

El Centro de Investigación Franklin, utiliza un proceso conocido como NaPEG. Este usa polietilenglicolatos de sodio para una deshalogenación efectiva de los compuestos organohalogenados, incluyendo los BPC, cloruro de sodio y una variedad de productos solubles en agua, biodegradables y compuestos aromáticos oxigenados. El aceite contaminado se filtra para eliminar el agua y los sólidos libres, después se lleva al reactor donde se agita y se calienta; se agrega NaPEG a 80°C, la mezcla se calienta a 120°C y se mantiene hasta que la muestra registre un mínimo de 2 ppm de BPC; se deja enfriar y se separa por gravedad, la fase de aceite se bombea a un tanque separador para llevar a cabo una separación adicional. El residuo, que contiene principalmente el reactivo utilizado, se lleva a un reactor para su oxidación después del análisis en que se verifica que no existan BPC ni otros compuestos tóxicos, el reactivo se procesa para su reutilización o bien se diluye y se desecha. El aceite limpio se filtra para retirar las trazas del reactivo, se analiza y se reutiliza como fluido dieléctrico de transformador. El color rosa del aceite, indica que probablemente existan

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

compuestos quinoidales, producidos en la reacción con el inhibidor de oxidación, otros productos son NaCl y polihidroxibifenilos. (*Forrest, 1987*)

La **compañía Niagara Mohawk Power (NMP)** desarrolló un método que involucra una mezcla de KOH, PEG y dimetil sulfóxido; se mezcla BPC directamente con los reactivos hidroxi/glicol agregando dimetil sulfóxido para incrementar el tiempo de reacción, los BPC se decloran hasta una concentración de 2 ppm. Las condiciones de operación son 150°C en un tiempo menor a 2 horas, se utilizó 1.6 millones de btu/h en seis radiadores en serie con aire de enfriamiento, para una mezcla de 2200 gal, el proceso de la decloración no es peligroso y permite el rehuso del aceite del transformador y es más económica que la decloración con sodio metálico y la incineración.

Existen otros métodos principalmente para la remoción de compuestos tóxicos como los DDPc, compuestos aromáticos clorados y BPC.

Entre otros figuran, el desarrollado por **La Secretaría de Marina, USA**, tiene un proceso de dos pasos para la destoxificación química de BPC convirtiéndolos en sustancias biodegradables inocuas sin generar subproductos tóxicos u otros contaminantes; el proceso comprende: (*Secretary, 1989*)

- a) La reducción de los BPC a una temperatura de 25°C a 80°C con un ligero agente reductor selectivo de NaBH_4 , KBH_4 , LiBH_4 , $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Sr}(\text{BH}_4)_2$, que puede utilizarse con seguridad en agua o sistemas de agua-alcohol que produce un bifenilo sin cloros.
- b) En el segundo paso, se lleva a cabo la oxidación del bifenilo en agua o solución agua-alcohol a un rango de temperatura de 25°C-80°C, utilizando un agente oxidante selectivo de persulfato de sodio o potasio, perborato de sodio o potasio y cualquier permanganato de álcali o metal alcalinotérreo el cual (produce bióxido manganoso), se genera un ácido dicarboxílico biodegradable.

El Instituto de Investigación de Potencia Eléctrica utiliza un método para la remoción de BPC de aparatos eléctricos por extracción de solventes, el equipo tiene una zona de extracción-destilación múltiple con una sección de eliminación y alimentación de los aceites contaminados con BPC donde se lleva a cabo la separación con solventes selectivos para BPC; la separación se produce por extracción y destilación hasta producir un residuo que contiene entre 20 y 80 % del solvente, estos se separan y el BPC se vuelve a reciclar en el sistema, minimizando así, la pérdida de aceite y obteniendo un residuo de BPC concentrado para su disposición. (*Electric, 1988*)

2.2.7.1.2 Ozonación

El **Colegio Militar y la Universidad de California**, desarrollaron un proceso para la destrucción de BPC por medio de oxidación con ozono. Para esto utilizan un exceso de ozono de 6-8 veces la cantidad necesaria con lo que se obtiene una destrucción de 90 a 95% de BPC.

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

Este método presenta inconveniente por la generación de DDPC y DFPC, además de tener un costo elevado por lo que no es competitivo con la incineración. (*Alford-Stevens, 1986*)

2.2.7.1.3 Electroquímicos

Se ha utilizado también con gran éxito la reducción de BPC por métodos electroquímicos por la **Corporación de Sistemas Genoambientales**. El método conocido como "Potencial de Electrólisis Controlado", se lleva a cabo usando una solución no acuosa y un electrodo de Hg. la reacción produce radicales aniónicos tales como: el antraceno, 9,10-difenil antraceno y etanonitrilo en solución de dimetilformamida (DMF); los radicales aniónicos estabilizados reaccionan con las moléculas de BPC produciendo cloro en grandes cantidades, un reactivo organometálico y bifenilo como producto final. (*Alford-Stevens, 1986*)

2.2.7.1.4 Hidrólisis y alcoholisis

Un cloro o una molécula de clorobifenilo no es desplazada fácilmente en una reacción por sustitución nucleofílica. La mayoría de los BPC son estables a la hidrólisis bajo ciertas condiciones moderadas. Las posiciones del 4 y 4,4'- decaclorobifenilo son las más susceptibles al desplazamiento de cloro por iones hidróxido y alcóxido. El decaclorobifenilo puede ser hidrolizado a octacloro-4,4'-bifenilol por calentamiento con un álcali acuoso en un autoclave (*Smith, 1984*). A reflujo con 2% de hidróxido de potasio en etanol, ha sido usado para remover plaguicidas que interfieren con el análisis de BPC y para extraer BPC de productos de papel. Bajo estas condiciones el decaclorobifenilo es convertido rápidamente a dietoxioctaclorobifenilo. En contraste al decaclorobifenilo, el 2,5-diclorobifenilo debe ser calentado con metóxido de sodio para producir 2-cloro-5-bifenilol. Este proceso no es muy factible para que se lleve a cabo metabólicamente en el ambiente, ya que se requieren condiciones vigorosas. (*Waid, 1986*)

2.2.7.2 Métodos Físicos

2.2.7.2.1 Incineración

La incineración es un tratamiento y método de disposición relativamente caro, por la dificultad para someter los BPC a una combustión eficaz; debido al estado en que se reciban, el contenido de ceniza anticipado y otros factores. (*Freestone, 1988*)

Los esfuerzos por parte de la EPA están dirigidos hacia la aprobación de incineradores y verificación de los quemadores en las calderas de alta eficiencia en la industria, ya que el éxito del programa de control de BPC está en la disponibilidad de instalaciones adecuadas para los residuos.

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

Estos incineradores operan con muy buenas características de combustión y se ha demostrado que logran altas eficiencias de destrucción de los BPC sin la emisión de subproductos tóxicos.

Los investigadores de la EPA, han establecido que para la completa destrucción de los BPC de mezclas comerciales e isómeros puros, las temperaturas deben de aproximarse a los 1,200 °C con un tiempo de residencia de por lo menos 2 segundos y un exceso de oxígeno durante la combustión.

Los incineradores industriales tipo Horno Rotatorio cubren las especificaciones de la USA EPA en un 99.999 % de destrucción de los BPC, pero pudieran producirse DDPC o DFPC lo cual debe verificarse en los gases de salida. Estos incineradores requieren de una cámara secundaria de material cerámico resistente al ácido clorhídrico, con el diseño adecuado para cumplir con el tiempo de residencia requerido y con un dispositivo apropiado para captar el HCl de los gases de salida. (*Chang, 1988*)

2.2.7.2.2 Condensadores BPC

La incineración de BPC en condensadores, requiere de una instalación mucho más compleja que para la simple incineración de fluido BPC. El condensador estándar de BPC, es de 24 x 12 x 6 pulgadas cada caja, la cual contiene serpentines de aislamiento de papel envueltos alrededor de marcos con núcleo de madera, el cual es completamente sumergido en 2-3 galones de fluido BPC, (la caja, el papel, la madera y los BPC) deberán ser completamente incinerados en un incinerador Kiln y de ahí pasar a una cámara de combustión retardada; el quemador retardado consume el 99.999 % de los BPC y se dispone de las cenizas en un vertedero controlado aprobado por la EPA.

Los líquidos y gases son incinerados en la cámara secundaria de combustión junto con los gases del incinerador Kiln; los gases calientes que salen de la cámara de combustión secundaria pasan a una torre de lavado donde se retiran las partículas y los gases ácidos que son neutralizados usando sosa cáustica y una solución espesa de cal.

Los fluidos de desperdicio con concentraciones de BPC arriba de 25,000 ppm de acuerdo a la EPA, no deben quemarse en la cámara de combustión secundaria.

La Corporación Ambiental Internacional tiene una instalación aprobada por la EPA que primero fragmenta los condensadores y luego utiliza un proceso de extracción por solvente para separar los fluidos BPC de los materiales sólidos. Estos sólidos son reciclados para uso industrial y los líquidos BPC son almacenados en un tanque en espera de su incineración o su descomposición química en otra instalación. (*Freestone, 1988; Análisis*)

Los hornos para hacer cemento también son adecuados para la destrucción de los BPC, **La Compañía de Cemento St. Lawrence**, realiza esta operación, en la cual se lleva a cabo la reacción del óxido de calcio del cemento con el cloro de los BPC produce cloruro de calcio. Con estos hornos operando a temperaturas de 1,500 °C el producto del cemento no contiene

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

contaminación por BPC, el único inconveniente es la existencia de fugas por imperfecciones del sello mecánico.

Otro incinerador desarrollado por el **Consejo del Aire de California**, el **Departamento de California de Servicios de Salud** y la **Agencia de Protección Ambiental**, es el de lecho fluidizado para la eliminación de residuos peligrosos, este sistema consiste básicamente en una cámara de combustión primaria y secundaria en el cual el lecho del combustor principal se conduce hasta la parte superior donde es colectado por un ciclón y continuamente regresado hacia el fondo de la cámara de combustión mientras que el lecho de sólidos se mantiene estacionado, este modo de operación ofrece la posibilidad de tener un mayor rango de mezclado permitiendo la uniformidad de la temperatura en comparación a la cámara de combustión convencional; se introduce aire a las cámaras de combustión por medio de un ventilador, y los gases de salida de la cámara, son enfriados por un intercambiador de calor.

Este incinerador opera a bajas temperaturas para prevenir la formación de escorias en el lecho, con una concentración baja de NO_x; la completa oxidación del combustible se mejora con la mezcla de los sólidos del lecho con exceso de oxígeno y un tiempo de residencia adecuado para la recirculación de sólidos. La presencia de un reactivo en el lecho de sólidos permite la captura de halógenos y compuestos de azufre los cuales son removidos en un rango de 88 a 90 % y una alta eficiencia de destrucción de residuos peligrosos. (Vander, 1992)

El transporte de sustancias con BPC ofrece una gran desventaja en tiempos, costos y riesgos de accidente hacia el lugar donde se queman, para eliminar esta desventaja la **Compañía Pyromagnetics**, opera un incinerador de alta temperatura montado en un camión aprobado por la EPA, para fluidos con no más de 50 % de BPC (Freestone, 1988). Asimismo la **Rollins**, **Ensco** y la **CWMI** Brindan servicio de transporte e incineración de BPC a sus clientes.

2.2.7.2.3 Proceso de gasificación

La **Universidad de Columbia** bajo la supervisión de la U.S. EPA desarrolló el proceso "Toxiplex" para la destrucción de compuestos orgánicos tóxicos con alta refracción como el askarel. Este proceso es una adaptación del proceso de hulla simple de gasificación de biomazas; el contaminante es suministrado directamente dentro de una cámara de combustión parcial con gasificación por medio de oxígeno y vapor con control de temperatura a 3,000°F: regulando el oxígeno de acuerdo a la proporción de vapor, de manera que el balance de la combustión exotérmica parcial del carbón entre en reacción endotérmica con la del agua gaseosa. Los productos de la combustión son NO, metano ácido clorhídrico y CO₂ que entran en el lecho incandescente de carbón para completar su destrucción, el tiempo de residencia en la cámara de combustión parcial es de 50-1,000 milisegundos, mientras que el tiempo de contacto con el carbón incandescente es de 1 ó 2 segundos a 3,000-2,500°F dependiendo del gasto másico. La temperatura de flama y el subsecuente contacto con el carbón incandescente proporcionan una eficiencia del 97% o mayor de BPC. Sus principales ventajas son: evita la contaminación a la atmósfera, no produce tóxicos, polvos o cenizas, evita la contaminación

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

del agua por filtraciones y su desventaja es que no acepta gran variedad de tóxicos además de su alto costo. (Waid,1986)

2.2.7.2.4Fotólisis

Los BPC son fotodegradados fácilmente, la luz ultravioleta puede activar el anillo para que se lleven a cabo reacciones de tipo nucleofílico y vía radicales.(Crosby,1973)

La fotoreactividad de un bifenilo clorado (BC) depende del número y posiciones de cloro en la molécula. Cuando los BC son fotolizados en solventes orgánicos, las moléculas que contienen más cloro son dechloradas más rápidamente que aquellos congéneres menos clorados. Al examinar los fotoproductos de isómeros de BPC se demostró que la facilidad de dechloración es orto>meta>para. (Ruzo,1974)

Los procesos fotoquímicos para la destrucción de BPC, DDPC y DFPC se inician con una fuente de luz ultravioleta que causa un rompimiento homolítico en el enlace de carbón-cloro. El proceso de descomposición necesita una fuente permanente de hidrógeno, en presencia de metanol o hexano como donadores de hidrógeno. Mediante este tratamiento, se observa que el rompimiento es en la posición "orto" del anillo. Su principal desventaja es la formación de DDPC y DFPC. (Alford-Stevens,1986)

Para eliminar el problema de formación de disolventes clorados existe un proceso patentado que utiliza gas hidrógeno y una longitud de onda corta de radiaciones ultravioleta, este sistema ha sido probado en unidades de campo para la descontaminación de aceites de transformador. Durante la reacción se producen bifenilos que la inhiben por lo que deben ser retirados continuamente por destilación, pero el proceso es efectivo para BPC en aguas contaminadas con un máximo de 350 ppm. Su principal desventaja es que puede formar productos clorados más tóxicos. (Mendoza,1994)

La **Corporación Investigadora de desechos** ha desarrollado el proceso "Ultrox" que involucra luz ultravioleta y ozono como catalizador en la oxidación de compuestos organoclorados en aguas industriales y lodos de ríos contaminados con BPC; en este proceso el agente oxidante es el ozono, este método también se puede llevar a cabo utilizando H₂O₂ obteniéndose resultados similares. Durante estos procesos las uniones carbón-halógeno se rompen antes que el resto de las estructuras sean oxidadas, y los átomos de halógeno aparecen en solución como iones libres; los efectos son mayores a bajas concentraciones (1ppm). Su desventaja es la producción de compuestos clorados más tóxicos. (Waid,1986)

2.2.7.2.5Irradiación

El uso de electrodos acelerados por medio del generador Vander Graff dechlora los BPC, el principal punto de interés es el efecto de la irradiación de electrones de alta energía sobre las trazas tóxicas de contaminantes persistentes en lodos y aguas residuales con transformación de

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

BPC a hidroxilatos. Su principal desventaja es que sólo trabaja a muy bajas concentraciones. (Mendoza, 1994)

La **Universidad Simon Fraser** ha realizado investigación sobre la dechloración de BPC utilizando partículas Beta (2 MeV) de Sr^{90} como fuente de radioactividad y varios isómeros de BPC en aceites de transformador, se encontró que la destrucción más eficiente se lleva a cabo en soluciones libres de oxígeno y conteniendo un donador de hidrógeno alcalino para desarrollar la reacción en cadena. Su desventaja es el alto costo y el personal altamente calificado para la operación. (Mendoza, 1994)

La radiólisis con rayos Gamma y Beta de bencenos halogenados es muy similar a los mecanismos de dechloración por reactivos organometálicos, esta reacción deja a las moléculas de BPC en estado de radicales libres altamente reactivos, debido a la ausencia de un cloro, ya que la irradiación libera un electrón del solvente y reacciona con los átomos de cloro del BPC, los BPC eliminan el cloro de su anillo y se estabilizan por subsecuentes reacciones en cadena hasta que eventualmente alcanza una configuración estable, como son la de bifenilo o un polímero hidroxilado. (Cordero, 1995)

2.2.7.2.6 Confinamientos

Los tanques con BPC y material contaminado con el mismo, se depositan en vertederos controlados y son supervisados por la EPA o el organismo legislativo correspondiente. Los depósitos en vertederos de residuos contaminados con BPC están restringidos a casos muy concretos y bajo determinadas condiciones y para concentraciones menores de 500 ppm de BPC. Este procedimiento sólo está autorizado en los Estados Unidos y algunos países con legislación al respecto; sin embargo, en algunos casos se han planteado problemas de lixiviados y descomposición del BPC a temperatura ambiente. (CFD, 1990)

2.2.7.2.7 Sustitución de fluidos dieléctricos.

Existen también los métodos de sustitución de fluidos para la descontaminación de las unidades que contienen askarel, los fluidos para transformador utilizados como un sustituto del fluido askarel entran en 2 categorías: (1) El grupo de "menos inflamables" siliconas y los hidrocarburos parafínicos; y (2) los tetracloroetilenos no inflamables; mientras que las siliconas y parafinas son utilizables por varios fabricantes los tetracloroetilenos han sido desarrollados recientemente.

Los fluidos basados en hidrocarburos parafínicos biodegradables, no bioacumulables y no tóxicos, cubren los requisitos del Código Eléctrico Nacional (National Electrical Code, NEC), brindan los lineamientos de la industria para cumplir las medidas de protección requeridas.

El fluido de silicona para transformador es un líquido claro como el agua, no grasoso, no cambia químicamente, es inerte y virtualmente inodoro; es estable térmicamente, los reportes

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

de la industria indican que no son tóxicos y son repelentes al agua; sin embargo, en condiciones de calentamiento y enfriamiento tienden a formar geles que bloquean la circulación y pueden llegar a ser peligrosos.

2.2.7.3 Degradación biológica

Estudios de biodegradación de BPC en suelos, sedimentos, lagos y ríos han mostrado que tanto microorganismos aerobios como anaerobios metabolizan y descomponen los BPC. La degradación aerobia afecta especialmente los BPC con menor contenido de cloros, y la degradación anaerobia ocurre en sedimentos contaminados con BPC.

Los tratamientos de biodegradación con microorganismos aerobios degradan el anillo de bifenilo oxidando y abriendo el anillo por medio de enzimas mono o dioxigenasas. El oxígeno molecular es esencial para que éstas enzimas funcionen cuando se incorporan a los productos de reacción. Estos tipos de bacterias son capaces de degradar sólo BPC de bajo nivel de cloración (mono y tetra clorados). (Evans, 1970)

Varios géneros de bacterias degradadoras de BPC se han aislado de estuarios y ambientes marinos, entre las que se encuentran: *Pseudomonas*, *Vibrios*, *Aeromonas*, *Microoccus*, *Acinetobacter*, *Bacillus* y *Streptomyces*. (Sayler, 1978)

Existen reportes de bacterias nativas de algunos suelos que son capaces de utilizar bifenilos y BPC como única fuente de carbono, Lunt y Evans (Lunt, 1970) han descrito un grupo de bacterias Gram negativas capaces de oxidar el bifenilo a ácido fenil pirúvico. Los trabajos de Gibson (Gibson, 1973) proporcionaron evidencias más claras de como se realiza el ataque inicial oxidativo en la posiciones 2,3 de la molécula del bifenilo, En 1973 se demostró la degradación del mono- y diclorobifenilo a ácidos clorobenzóicos utilizando dos especies de *Achromobacter* (Ahmed, 1973), más tarde, se demostró la conversión del los BPC a ácidos clorobenzóicos con otros cultivos puros. (Furukawa, 1976, Ballsmiter, 1977)

Furukawa describió la interacción entre los BPC y las bacterias marcado con C¹⁴ el 2,5,2'-triclorobifenilo demostrando que las especies *Alcaligenes spp.* y *Acinetobacter spp.* absorben y metabolizan gradualmente gran cantidad dentro de la superficie celular. (Furukawa, 1978)

Se han aislado también, 20 especies de bacterias degradadoras de BPC pertenecientes a los géneros: *Acetobacter*, *Acinetobacter*, *Alcaligenes*, *Klebsiella* y *Pseudomonas*. (Fritz, 1978)

Los mono- y diclorobifenilos son degradados rápidamente por cultivos bacterianos de *Nocardia spp.* y *Pseudomonas spp.* sin necesidad de adaptación previa con la adición de bifenilos al cultivo. Por el contrario los tri- y tetraclorobifenilos fueron degradados más lentamente y para ello se requirió un período de adaptación de los microorganismos al BPC. (Baxter, 1975)

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

La degradación del mono y diclorobifenilo por especies de Achromobacter producen ácido p-clorobenzóico (Ahmed,1973). La degradación del 4-clorobifenilo por una bacteria Gram negativa en presencia de nitrato produce varios compuestos, el 2- y 4-hidroxi-4'-clorobifenilo y el 2- y 4-hidroximononitro-4'-clorobifenilo.(Sylvestre,1982)

Es común encontrar bacterias adaptadas a la degradación de BPC en sitios contaminados por derrames, por lo que se ha podido aislar de estuarios varias especies de Aeromonas spp., Pseudomona spp., Micrococcus spp., Acinetobacter spp., Vibrio/Aeromonas spp., Bacillus spp., y Streptomyces spp. mientras que en ambientes marinos y sedimentos sólo se han podido aislar dos especies de bacterias degradadoras de BPC correspondientes a los géneros Pseudomonas y Vibrio. (Sayler,1978)

En un cultivo de Pseudomona aeruginosa crecidas en condiciones especiales a base de sales en un período de 90 a 130 días, se observó la degradación de la mayor parte de los Aroclors 1242 a concentraciones de 150 y 800 mg/l. (Hamdy,1983)

De un total de 85 especies de bacterias aisladas de estuarios, se identificaron 26 especies que fueron inhibidas por la aplicación de 0.5 mg/ml. de los Aroclor 1016 o 1242 (Bourquin,1975); dentro de estos géneros identificados como sensibles a los BPC se incluyen las Flavobacterium, Bacillus, Corynebacterium, Pseudomonas, Achromobacter, Micrococcus y Serratia de las cuales un gran porcentaje de estas cadenas son Gram positivas; y resalta el hecho de que las especies inhibidas son heterótrofas.

En otros estudios realizados con varios cultivos aislados de un lago de Ontario, se encontró la degradación del Aroclor 1242 con generación de hidrocarburos alifáticos y aromáticos como metabolitos sin evidencias de cloro (kaiser,1974). Los tetraclorobifenilos también fueron degradados por mezclas de cultivos Alcaligenes odorans, Alcaligenes denitrificans y una bacteria Gram positiva no identificada. (Clark,1979)

En el tratamiento con microorganismos anaerobios el anillo queda intacto, el cloro se remueve, generándose especies monocloradas; esta biodegradación reductiva convierte los BPC altamente clorados en especies menos cloradas; por ejemplo, los BPC sustituidos en posiciones *orto* son convertidos principalmente a isómeros mono y diclorados, los cuales son menos tóxicos y más fácilmente biodegradables por microorganismos aerobios. También se ha reportado la dechloración de BPC en las posiciones *meta* y *para*, en muestras de aguas de estuarios y sedimentos marinos.(Ye,1992; Van,1991)

Los isómeros de BPC altamente clorados, que son los que los microorganismos anaerobios atacan preferentemente, incluyen a todos aquellos farmacológicamente activos y persistentes en animales superiores. Mientras que los menos clorados están en el grupo de los menos atacados, pero degradados más fácilmente por organismos aerobios.(Brown,1987)

Se ha demostrado que bajo condiciones anaerobias, el metabolismo de estos compuestos orgánicos depende de la disponibilidad de los aceptores de electrones inorgánicos como

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

cloruros y nitritos, además de la adición de benceno u otros compuestos orgánicos como única fuente de energía. (Evans, 1970)

2.2.7.3.1 Degradación aerobia

La biodegradación aerobia esta generalmente limitada a los isómeros menos clorados con dos átomos de carbono adyacentes no substituidos y es generalmente menos efectiva conforme se incrementa el numero de cloros en la molécula. (Holmes, 1967)

Se han realizado trabajos de investigación sobre degradación de BPC en reactores convencionales con sistemas de cultivos de microorganismos utilizando gran variedad de bacterias y hongos aerobios y anaerobios tales como: Escherichia coli recombinante, Achromobacter spp., Pseudomona aeruginosa, Pseudomona putida, Pseudomona spp (grupo acidovorans) Pseudomona paucimobilis, Pseudomona pseudoalcaligenes, Pseudomona testosteroni, Acinetobacter spp., Corynebacterium sp., Alcaligenes euthropus, Alcaligenes spp., Alcaligenes fecalis, Arthrobacter spp., Penicillium chrysosporium y Aspergillus flabus que degradan diferentes concentraciones de BPC con rendimientos aceptables.

Furukawa y colaboradores (1978), estudiaron el efecto en la biodegradación por el número de cloros substituidos en la molécula de BPC (Tabla 2.17), utilizando 33 isómeros y cepas puras de Alcaligenes spp. y Acinetobacter spp. ambas especies metabolizaron una gran porción de los componentes de BPC.

De la interrelación entre la estructura química y biodegradación de los BPC Furukawa (1978), realizó las siguientes conclusiones:

- La tasa de degradación decrece marcadamente conforme se incrementan las sustituciones de cloro en la molécula.
- Los BPC que contienen 2 átomos de cloros en la posiciones *orto* de un anillo (por ejemplo 2,6-) y en cada anillo (2,2'-) muestran una fuerte resistencia a la degradación demostrado por estudios con los isómeros 2,6-, 2,2'-, 2,3,6-, 2,5,2'-, 2,3,5,6- y 2,6,2',6'-; sin embargo el 2,4,6 triclorobifenilo es la excepción, este compuesto es rápidamente metabolizado por una ruta alterna utilizando Acinetobacter spp. mientras que Alcaligenes spp. los metaboliza lentamente por la vía de conversión del ácido 2,4,6-triclorobenzóico.
- Los BPC que contienen todos los átomos de cloro en un solo anillo son generalmente degradados más rápidamente que aquellos que contiene el mismo número de cloros pero en ambos anillos.
- Los BPC que contienen dos átomos de cloro en la posiciones 2,3- de un anillo como los isómeros 2,3,2',3'-, 2,3,2',5'-, y el 2,4,5,2',3'- son mucho más susceptibles al ataque microbiano comparados con otros tetra- y pentaclorobifenilos; los miembros de esta serie,

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

son metabolizados a través de un patrón alternativo con acumulación de compuestos aún no identificados.

- La molécula se rompe preferencialmente en el anillo monoclorado o menos clorado del bifenilo.

Por medio de tratamientos aerobios muchos de los componentes de los aroclors más altamente clorados sólo se hidroxilan sin llegar a ser degradados posteriormente; pero, ciertos isómeros altamente clorados no presentes en el Aroclor 1260 pueden estimular la dechloración, lo cual indica que la mayoría de los BPC pueden ser potencialmente biodegradables con sistemas secuenciales de tratamientos anaerobio-aerobio. (Quense, 1990)

Tabla 2.17. Efectos de los patrones de sustitución de cloros en la biodegradabilidad de varios isómeros de BPC^a

Grupos de isómeros	Cloros	µmol/h	
		Alcaligenes spp.	Acinetobacter sp. P6
A	2-	>50	>50
	3-	>50	>50
	4-	>50	>50
B	2,3-	>50	46.4
	2,4-	>50	>50
	2,5-	>50	>50
	2,6-	0	4.1
	3,4-	>50	>50
	3,5-	>50	>50
C	2,2'-	6.3	14.0
	2,4'-	48.2	49.1
	3,3'-	—	18.5
	4,4'-	16.2	25.2
D	2,3,4-	35.1	32.0
	2,3,6-	0	0
	2,4,5-	46.0	32.4
	2,4,6-	3.1	46.0
E	2,5,2'-	1.6	5.1
	2,5,3'-	42.1	41.3
	2,5,4'-	21.8	30.4
	2,4,4'-	41.3	40.2
	3,4,2'-	15.6	38.6
F	2,3,4,5-	25.8	19.1
	2,3,5,6-	0	0
G	2,3,2',3'-	8.7	7.3
	2,4,2',4'-	0	0
	2,4,3',4'-	0	0
	2,5,2',5'-	0	3.5
	2,6,2',6'-	0	0
	3,4,3',4'-	0	0
H	2,4,5,2',5'-	0.6	0

a - Suspensión en 10 ml. de solución amortiguadora de fosfato (pH 7.5) de una disolución de 500 ml. de cada compuesto en etanol (10mM). La tasa de degradación fue calculada después de 1 hr. de incubación en los mono-, di y triclorobifenilos y de 2 hrs. para los tetra-, y pentabifenilos.

b.- El número de células fue de 2×10^9 células/ml. en *Alcaligenes spp.* Y 4.4×10^8 células/ml. en *Acinetobacter spp.* P6. Fuente: Furukawa, 1978.

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

2.2.7.3.2 Degradación anaerobia

La degradación anaerobia surgió de la biodegradación natural de los BPC en sedimentos de ríos; esta biodegradación realiza la decloración de los BPC reduciendo el contenido de los átomos de cloro principalmente en las posiciones *meta* y *para* del anillo bifenílico dejando intacto el anillo y con menos cloro. Los resultados obtenidos de las investigaciones en laboratorio han permitido conocer los patrones de degradación anaerobia de los diferentes compuestos organoclorados; sin embargo, la predicción de tales patrones de degradación en sistemas de ambientes naturales no es tan fácil ya que las condiciones fisicoquímicas y microbiológicas del sitio difieren grandemente. (Evans, 1970)

A partir de estudios realizados en sedimentos se han tenido evidencias de que los BPC son degradados por microorganismos en sedimentos y en condiciones anaerobias (Wong, 1975; Tucker, 1975; Baxter, 1975; Carey, 1978; Clark, 1979; Liu, 1980)

Debido a su hidrofobicidad, los compuestos orgánicos halogenados tales como los bifenilos policlorados (BPC) tienden a transferirse y acumularse en ambientes anaerobios donde los procesos de reducción por ejemplo rompimiento del enlace carbón-halógeno puede ser un importante proceso de transformación biológica. (Alder, 1993)

En los sedimentos reducidos anaerobicamente, con frecuencia existe una deficiencia de aceptores de electrones (O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-}) de aquí que los sedimentos contaminados con BPC pueden ser la fuente de aislamiento de cepas capaces de degradar los contaminantes ya que estos microorganismos se encuentran adaptados y son capaces de utilizar el BPC como aceptor de electrones. (Nies, 1990)

En el mecanismo de degradación, los anillos de benceno tienen una basicidad tan grande que el ataque por un protón produce cargas positivas en el anillo para las subsecuentes adiciones de grupos hidroxilo. Frecuentemente, se requiere reacciones de deshidroxilación o deshalogenación para utilizar la energía de estos procesos. (Evans, 1970)

Debido a que la estabilización por resonancia del anillo aromático es muy grande (163 kJ/mol) se requieren condiciones específicas para que ocurra el rompimiento del anillo, además de un potencial reductor extremadamente bajo; el sistema de encadenamiento caracterizado por una extensa movilización de los electrones π debe ser convertido a una movilización en la cual una pequeña parte de la energía permanezca; de acuerdo con esto, sólo bajo ciertas condiciones se pueden agregar algunos sustituyentes cloro e hidrógeno al anillo.

Debido a que en la degradación anaerobia se remueven los cloros que limitan la degradación aerobia los productos generados en esta pueden ser de utilidad potencial para la mineralización de los BPC en una secuencia de procesos anaerobio-aerobio (Quense, 1980). La remoción de los cloros proporciona una mezcla de BPC menos tóxica y más fácil de degradar aeróbicamente. (Quense, 1990)

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

En la dechloración del Aroclor 1242 bajo condiciones anaerobias con microorganismos tratados con etanol y calentamiento utilizando sedimentos del río Hudson, se notó un decremento de los isómeros altamente clorados y una correspondiente acumulación de los isómeros menos clorados. Los cultivos utilizados demostraron tener una preferencia por la dechloración en las posiciones *meta* en comparación con los patrones de dechloración en *para* (Ye, 1992). Asimismo, se ha demostrado la dechloración en las posiciones *meta* y *para* de los isómeros más altamente clorados, a concentraciones de 700 ppm del Aroclor 1242 removiéndose el 53 % del cloro total de la molécula durante un período de 16 semanas notándose la acumulación de los isómeros mono y dicloro sustituidos en las posiciones *orto* los cuales son menos tóxicos y más fácilmente biodegradables por microorganismos aerobios. (Quense, 1989)

La remoción de los átomos de cloro en las posiciones *meta* y *para* o en las posiciones *orto* y *meta* reduce la concentración molar de los BPC, la toxicidad en los mamíferos y los hace más fácil de degradar por microorganismos aerobios (Quense, 1989 y 1990; Van Dort, 1991; Fava, 1993)

Los isómeros sustituidos en las posiciones *meta* y *para* de cada anillo son los BPC más tóxicos (similar al de las dioxinas), y con no más de un sustituyente *orto* por ejemplo los isómeros 3,3',4,4'-, 2,3,3',4,4'- ó 2,3',4,4'5- clorobifenilos; la remoción anaerobia de los cloros en *meta* y *para* elimina su toxicidad. (Quense, 1989)

La reducción anaerobia es un proceso lento aun en laboratorio y en las condiciones optimas se llevan a cabo en semanas, meses e incluso años. (Alder, 1993)

2.2.7.3.3 Reactores biológicos.

Reactores UASB

Con la optimización del diseño de los reactores anaerobios UASB que emplean carbón activado granular como medio de soporte se ha demostrado que son efectivos en la remoción de sustancias tóxicas, absorbidas por el carbón activado protegiendo a su vez la biopelícula.

Reactores de biomembrana

Investigaciones recientes han demostrado que los compuestos clorados se pueden tratar eficientemente por procesos de biopelícula adheridas a membranas, y se ha comprobado que los compuestos volátiles aromáticos muestran altas eficiencias de remoción en este reactor biológico. Estos reactores se consideran como sistemas donde se llevan a cabo simultáneamente reacciones de óxido-reducción bajo la acción de microorganismos. En este sistema, todas las células se encuentran virtualmente inmovilizadas en la biopelícula, la cual se encuentra adherida sobre una membrana y debido a la gran área superficial se alcanzan altas concentraciones de microorganismos biológicamente activos con lo que se consigue un alto período de residencia celular dentro del reactor. (Hernández, 1998)

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

2.3 METODOS DE ANALISIS Y CARACTERIZACION DE BPC

2.3.1 Cromatografía de Gases

En el análisis de BPC se han empleado comúnmente 3 detectores de cromatografía de gases (CG), el llamado captura de electrones (EC), detector en conductividad electrolítica (HECD) y detección de ionización en flama (FID). Los dos primeros son sensibles al cloro y son usados principalmente para trabajar con trazas, el FID ha sido usado para muestras con altas concentraciones de BPC. (*Natusch, 1973*)

El método de cromatografía de gases (CG) es el más utilizado por su alto grado de selección, en un complejo de mezclas empleando columnas capilares de sílice con varias fases estacionarias; sus ventajas sobre otras técnicas son, detectores altamente sensibles, alta eficiencia de separación y la posibilidad de acoplarla a otros métodos de identificación de compuestos como la espectroscopía de masas (EM) con buenos resultados de análisis. (*Lang, 1992; Dobson, 1993*)

El Detector de Captura de Electrones (ECD) es el sistema de detección más utilizado en la cromatografía de gases para BPC, debido a su gran sensibilidad, por otro lado es extremadamente vulnerable a las impurezas y sobrecarga. La respuesta del ECD es variable y varía de un detector a otro; depende además, de ciertas condiciones particulares tales como las variaciones de temperatura, calidad del gas que pasa a través de él, velocidad y flujo del gas y la limpieza del detector. (*Lang, 1992*)

El principio básico del funcionamiento del ECD, se inicia cuando los componentes electronegativos de la muestra absorben o capturan electrones al pasar a través del detector produciendo una disminución proporcional en el registro de la corriente eléctrica, la cual se ha registrado con un determinando tiempo de retención en el cromatograma que es específico para un determinado componente de la muestra. La identificación de los tiempos de retención de un compuesto específico, se determina por comparación con los tiempos de retención del análisis de estándares, en las mismas condiciones en que se analiza la muestra.

A pesar de su selectividad, muchos compuestos no halogenados como las sustancias con grasas, ésteres de ftalato y sulfuro elemental, entre otros, pueden interferir en la detección por lo cual es necesario realizar el proceso de purificación del extracto previo al análisis cromatográfico. (*Morselli, 1989*)

En el Apéndice A se muestran perfiles de respuesta característicos de mezclas estándares de bifenilos policlorados. (*Waid, 1986*)

2.3.2 Espectroscopía de Masas

Es un método usado para la determinación del peso molecular y de la composición elemental. El método se basa en el bombardeo del compuesto con un haz móvil de electrones a energía

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

alta (por lo general 70 electrón-volts) para ionizar la molécula por el desprendimiento de un electrón, este fragmento es llamado ion molecular, tiene tanta energía que se descompone en varias porciones para producir iones más pequeños que son los componentes de la molécula original y se registra la relación masa-carga (m/e) de cada fragmento iónico.

El espectro de masas registra la proporción de moléculas ionizadas con una cierta relación (m/e). El número de partículas con un valor específico de m/e es proporcional a la altura de la señal. Debido a que la gran mayoría de las moléculas ionizadas que se registran son de una sola carga, un espectro de masas es una gráfica de las masas en función del número de iones que tiene dicha masa. (*Neckers, 1980*)

Las propiedades físicas de los BPC son importantes para un mejor entendimiento de sus propiedades analíticas así como de sus propiedades fisiológicas y ambientales. Las interacciones de varias propiedades físicas y su relevancia para aplicaciones específicas puede ser extremadamente compleja y no bien definida.

La espectroscopía de masas es muy útil cuando las muestras contienen grandes cantidades de compuestos organoclorados y la detección de BPC dentro de ellos se puede llevar a cabo de dos formas:

- La ionización de impacto electrónico
- La ionización química con detección de ion negativo

Los mecanismos de respuesta de ambos son en algunos aspectos similares a los del ECD; sin embargo, la mayor desventaja de esta técnica es su mínima detección, del orden de dos o tres veces superior al del ECD. Para mejorar esta detección, se realiza un monitoreo selectivo de iones, seleccionados de acuerdo al rango de masas de interés.

Para la identificación de los iones, se selecciona cada grupo de isómeros y se monitorean las masas de estos iones; en la tabla 2.18 se presenta un programa de masas para los BPC de acuerdo a cada grupo de isómeros. (*Lang, 1992*)

En el Apéndice A se muestran perfiles de respuesta característicos de mezclas estándares de bifenilos policlorados. (*Waid, 1986*)

2.3.3 Espectroscopía Infrarroja

La espectroscopía infrarroja de transformadas de Fourier (FT-IR) es otra técnica de detección disponible para CG que proporciona como la espectroscopía de masas, otro tipo de información de los datos (espectro infrarrojo) intrínsecos a un compuesto particular, incluso de cada isómero de BPC lo cual facilita la resolución en la ambigüedad de identificación de isómeros con la ayuda de estándares externos. Los resultados obtenidos de varios estudios indican que cada uno de los isómeros de los BPC tiene un espectro infrarrojo propio. La desventaja de esta técnica, es su alto límite de detección (1 a 10 mg). (*Lang, 1992*)

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

Tabla 2.18 Programa de detección de masas

BPC	Rango de masas monitoreado	Íones para la Identificación	Íones para la Cuantificación
Monocloro -	186 - 190	188, 190	188, 190
Dicloro -	220 - 226	222, 224, 226	222, 224
Tricloro -	254 - 260	256, 258, 260	258
Tetracloro -	288 - 294	290, 292, 294	292, 294
Pentacloro -	322 - 328	324, 326, 328	326, 328
Hexacloro -	356 - 364	358, 360, 362	360, 364
Heptacloro -	386 - 400	394, 396, 398	394, 398
Octacloro -	426 - 434	428, 430, 432	430, 432
Nonacloro -	460 - 468	462, 464, 466, 468	464, 468
Decacloro -	494 - 504	496, 498, 500, 502	498

Fuente: Lang, 1992

2.3.4 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear, proporciona información sobre el número y tipo de hidrógenos en una molécula. Un espectrómetro de RMN mide la absorción de energía en una molécula en la región de frecuencia de las ondas de radio. Esta técnica suele producir suficientes datos para completar la identificación estructural de moléculas aun las complejas. (Stanley, 1984)

La espectroscopía de RMN proporciona tres clases de información sobre la estructura de un compuesto orgánico, los tipos de protones equivalentes en el compuesto, el número relativo de protones que producen absorción y el número de hidrógenos en los átomos de carbono adyacentes. Aunque no siempre es posible identificar la estructura de un compuesto orgánico con su espectro de RMN, la información obtenida en combinación con datos de grupos funcionales producidos por espectroscopía infrarroja, el peso molecular y la fórmula molecular que se deducen por espectroscopía de masas, casi siempre es suficiente para determinar con precisión la estructura de un compuesto orgánico. (Neckers, 1980)

Este método es una importante herramienta para la caracterización de este tipo de compuestos. Hutzinger et al. (1974) en un extenso artículo con 22 referencias de protón RMN para los BPC; presentan datos sobre 17 congéneres sintéticos, la mayoría de componentes del Aroclor1254. Los espectros RMN de ^{13}C y ^1H de 10 congéneres simétricos de BPC fueron estudiados por Wilson y Anderson (1973). Las características por ^1H del espectro RMN fueron reportadas para todos los tetra-, penta-, hexa-, y heptaclorobifenilos y para todos los octa- y nonaclorobifenilos.

Se han desarrollado también otras técnicas de detección como el Detector de Descarga de Helio para determinar BPC en ciertas muestras; la respuesta de este detector esta dada por la detección específica de emisión de cloro, basado en el número de átomos de cloro presentes. Sin embargo, su detectabilidad mínima (10 a 35 pg) limitan su aplicación.

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

En el Apéndice A se muestran perfiles de respuesta característicos de mezclas estándares de bifenilos policlorados. (*Waid, 1986*)

2.3.5 Metodología

El procedimiento analítico consisten en los siguientes pasos:

1. Muestreo
2. Extracción
3. Purificación
4. Análisis
5. Cuantificación

Las diferentes matrices que pueden tener los BPC pueden ser:

- a) Matrices gaseosas.
- b) Agua y soluciones acuosas
- c) Matrices sólidas (suelo y sedimentos marinos y de estuarios)
- d) Matrices que contienen grasas (tejidos animales, sangre, leche, etc.)

2.3.5.1 Muestreo

Los BPC son inertes, no polares, compuestos orgánicos semivolátiles, por tanto no es difícil su recolección y almacenaje. Los aspectos del programa de muestreo deberán ser planeados y documentados en detalle y se deberá definir también el protocolo de los resultados y factores que intervienen durante el muestreo. El programa de muestreo debe incluir además las razones de elección del sitio de muestreo, el número y tipo de muestra, el período de toma de la muestra y el equipo de muestreo utilizado; el contenedor de almacenamiento no debe alterar en forma alguna, la composición cuantitativa y cualitativa de la muestra. En ciertos casos particulares, debido a que las muestras ambientales son típicamente heterogéneas es necesario realizar un buen número de muestreos (10 o más) para obtener una composición significativa de los datos corriendo además muestras de blanco para referencia. (*WHO/EURO, 1985, 1987 y 1988*)

2.3.5.1.1 Gases

Los instrumentos de muestreo para colectar y determinar BPC en el aire son básicamente de materiales sorbentes específicos como los filtros de fibra de vidrio, espumas de poliuretano, Chromosorb, sílica gel, Tenax CG, resinas XDA-2 y capas de florisil que eliminan partículas hasta de 0.3 μm ; se utilizan también redes de nylon de 200 μm cubiertas con aceite de silicona. Los BPC son extraídos con varios solventes orgánicos, como hexano, diclorometano, benceno, tolueno y acetona o mezclas de ellos. (*WHO/EURO, 1987; Dobson, 1993*)

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

2.3.5.1.2 Agua

El muestro de agua se realiza con dificultad por las bajas concentraciones de BPC existentes. Los BPC se extraen del agua haciendo pasar la muestra a través de un filtro con algún adsorbente sólido tales como undecano y monoesterato de Carbowax 400 soportado en Cromosorb W, o un soporte poroso de poliuretano, Tenax y resinas de Amberlita XAD-2, seguida por la elución de los BPC con algún solvente orgánico. (Pellizzari, 1987)

Las muestras de agua son también extraídas directamente con solventes orgánicos inmiscibles en agua, generalmente hexano o diclorometano.

2.3.5.1.3 Suelos y sedimentos

En algunos estudios, las muestras de BPC, extraídas de suelos y sedimentos, se homogeneizan y secan con sulfato de sodio anhidro, se lavan con hexano y posteriormente se secan durante un período de 5 días a temperatura ambiente; la extracción se realiza con una mezcla de solventes orgánicos como acetona y diclorometano, o con cloruro de metileno en un extractor Soxhlet; se utilizan también embudos de separación, (Nakano, 1990). Previo al análisis cromatográfico, se añade lana de cobre bañada con ácido nítrico al extracto de los sedimentos para remover el azufre elemental. También se utiliza hexano, acetona o acetato de etilo, aplicados individualmente o mezclados con alcohol isopropílico y diclorometano; las mezclas de diclorometano y acetato de etilo se aplican eficientemente para la extracción de BPC de suelo contaminados en zonas industriales. Se han utilizado también con eficacia, las técnicas de arrastre con vapor y la extracción supercrítica. (Dunnivan, 1988; Larsson, 1990)

2.3.5.1.4 Animales

El muestreo de tejidos animales se realiza también por extracción con solventes orgánicos como diclorometano, ciclohexano, acetato de etilo y benceno, después de la homogeneización y secado (con sulfato de sodio anhidro). Las matrices que contienen grasas como la sangre y la leche se extraen primeramente con hexano. Se aplican también otras mezclas de solventes como éter dietílico en pequeñas cantidades de benceno, benceno-acetona, hexano-acetona y tolueno-acetato de etilo. (Bush, 1983; Petrick, 1988)

2.3.5.2 Extracción

Actualmente se han descrito un gran número de procedimientos particulares con varias modificaciones, especialmente a los procedimientos de extracción y purificación. Existe además una gran cantidad de literatura especializada sobre el muestreo apropiado y los métodos de extracción.

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

2.3.5.2.1 Aceites

La técnica más común para la extracción de BPC de aceites orgánicos ha sido la dilución con hexano, esta ha sido usada en la preparación de aceites que contienen BPC para análisis por PGC/ECD o PGC/HECD (Sonchik,1984; Levine,1983), las muestras son diluidas 1:25 o 1:100, la dilución con hexano también se recomienda para análisis de fluidos de transformadores y aceites gastados por la EPA en EU. Los procedimientos especifican diluciones 1:100 o 1:1000 de aceite:hexano grado pesticida. Los procedimientos recomiendan determinar la concentración aproximada de la muestra por rayos-X, microcoulometría, medida de densidad o muestras por CG muy diluidas (1:10,000). Las muestras son analizadas por PGC/HECD, PGC/ECD o PGC/EIMS.

- a. **Aceites de Transformadores:** Los aceites de transformadores más comunes que pueden ser contaminados con BPC son minerales, los cuales contienen 20-30% de hidrocarburos aromáticos. Los más comunes son fluidos de polidimetilsiloxane, otros han sido retrolenados con hidrocarburos parafinicos, ésteres de alto punto de ebullición, tetracloroetileno, BPC que no son de Askareles y las muestras de aceites de transformadores viejos que contienen BPC arriba del 70%.
- b. **Fluidos de capacitores:** Los capacitores con Askareles contienen altos niveles de BPC tales como Aroclor 1016, los sustitutos que pueden estar contaminados con BPC incluyen ésteres de alquil ftalato, 1,1-fenilxililetano, isopropil bifenilos y éter monoclorobifenil butílico.
- c. **Fluidos hidráulicos:** Los fluidos hidráulicos pueden ser aceites base de petróleo, ésteres fosfatados y emulsiones de glicoles, estas matrices, en los EU están contaminadas generalmente con Aroclor 1242. (Sonchik,1984)
- d. **Aceites gastados:** Los aceites gastados pueden venir de muchas fuentes y tener varias composiciones incluyendo aceites de carreteras, casos de aceites para automóviles con manivela y aceite combustible reciclado.
- e. **Otros aceites:** Glicoles acuosos y fluidos de emulsiones hidráulicas que son inmícibles en hexano. En este caso se extrae los BPC de la matriz varias veces con hexano. (Sonchik,1984)

Gordon et al., describieron un método para extracción de aceites de transformadores con una mezcla de acetonitrilo/hexano (90:10), específicamente 1 ml de aceite de transformador se agita con 15 ml de mezcla acetonitrilo/hexano, centrifugado y la capa de aceite se descarta. El acetonitrilo se diluye entonces con 10 ml de agua y los BPC se extraen en 10 ml de hexano. El hexano se concentra a 1 ml y se limpia con un cartucho de sílica gel (Sep-Pak®) y se analiza por HRGC/ECD. Se recuperó por este método de 70 a 100% de Aroclors 1254 y 1260 pero sólo 40 a 75% para el Aroclor 1242 sobre un rango de concentración de 5 a 500 ppm, esto puede deberse según el autor a la volatilidad por la ligereza del Aroclor 1242, aunque puede considerarse, relaciones de división más bajos de congéneres de Aroclors.

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

2.3.5.3 Purificación

La limpieza se hace con el fin de remover otros compuestos que puedan tener interferencia con la determinación de los BPC. El alcance de la limpieza, depende de los requerimientos de los pasos de determinación. Con un detector altamente selectivo tal como espectroscopía de masas, puede ser por captura de electrones si la remoción de compuestos orgánicos clorados no es muy estricta, etc.

La eliminación de interferencias puede realizarse por medio de cambios químicos; para ello, se utilizan métodos como la cromatografía de adsorción sólido-líquido, la cromatografía de infiltración del gel y métodos químicos, etc. (Lang, 1992). Los absorbentes y eluyentes más utilizados para la purificación de la muestra en la cromatografía de sólidos-líquido son:

2.3.5.3.1 Columna cromatográfica

Esta técnica es la más común, un solvente eluye un extracto de muestra a través de una columna que contiene un adsorbente, la relación de extracción se ve afectada por las diferencias de polaridad y solubilidad de los BPC, así como la superficie activa del adsorbente etc. Los adsorbentes más comunes, incluyen florisil, sílica gel, alúmina y carbón. Los adsorbentes pueden ser activados por calentamiento (ej. 130°C) u otros tratamientos que puedan hacer a los sitios más activos; para la desactivación del adsorbente, generalmente se adiciona agua para hidratar los sitios activos.

Otra técnica de purificación utilizada es la *cromatografía de infiltración en gel* que es utilizada para remover la grasa de los extractos. Los geles más comúnmente utilizados en ella son: los Biobeads S-X3, el X-4, el X-12, el Sephadex LH y PLRP-S. (Shaw, 1984; Stalling, 1972)

Para el análisis de suelos o sedimentos, es necesario realizar la eliminación de azufre con reactivos TBA-sulfito (extraído con hexano, tetrabutil amonio y sulfato anhidro saturado con sulfito de sodio). Se han desarrollado y optimizado también, una serie de métodos y procedimientos de purificación para la leche por adsorción, en un sustrato polar antes de ser extraído en un aparato Soxhlet y utilizando también una columna polimérica (HPLC) para la purificación del extracto. (Seymour, 1986 y 1987)

La técnica de purificación *con cromatografía de adsorción sólido-líquido* es también eficiente con algunas modificaciones. La técnica de *Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC)* utilizando una fase estacionaria especial y hexano como fase móvil, es muy útil para la pre-separación de BPC de acuerdo a su estructura coplanar (la separación utilizando esta columna, es muy similar a la obtenida cuando se emplea carbón activado). La ventaja de esta técnica, es su mayor eficiencia en la separación de los picos con buena simetría, permitiendo así, una buena separación de los isómeros mono-orto coplanares, utilizando un solo disolvente en volúmenes pequeños (2 a 3 ml) en comparación con el carbón activado el cual requiere de cientos de mililitros. (Needham, 1981; Onuska, 1983)

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

Se ha utilizado también, la cromatografía de HPLC de fase estacionaria y una mezcla de diclorometano-pentano como fase móvil acoplado en línea con la cromatografía de gases-masas (CG/EM) utilizando monitores de iones selectivos que detectan sólo BPC aún en presencia de plaguicidas clorados (*Seymour, 1986*). Sin embargo, es necesario realizar otra modificación adicional cuando existen grasas o azufre en la matriz a analizar. (*Lang, 1992*)

2.3.5.3.2 Florisil

El florisil es un silicato sintético de magnesio. En el análisis de BPC, generalmente se usa el grado plaguicida de malla 60/100, el cual ha sido activado por el fabricante a 650°C. La EPA recomienda mantener el florisil a una temperatura de 130°C durante una noche, antes de empacar la columna, para asegurar una uniformidad en el empacado. La polaridad de los solventes afecta dramáticamente las características de muchos plaguicidas en una columna de florisil. (*Chen, 1981; Erickson, 1986*)

Las mezclas de solventes clásicos para eluir BPC y muchos plaguicidas organoclorados en florisil, son éter etílico/éter de petróleo (6:94) o éter etílico/hexano (6:94). Se ha encontrado que el hexano es un eluyente satisfactorio para BPC en la limpieza de tejido adiposo, leche, sangre, cerebro e invertebrados acuáticos. (*Erickson, 1986, 1988; Lang, 1992*)

El florisil también ha sido usado para dar una separación adicional a las muestras extraídas, después de haber limpiado las matrices por precipitación a bajas temperaturas, fraccionando con acetonitrilo, oxidación, digestión con ácido sulfúrico o cromatografía con alúmina. (*Erickson, 1986*)

2.3.5.3.3 Gel de sílice.

La sílica gel es un silicato ácido (H_2SiO_3) de forma granular, es utilizado como adsorbente de moléculas orgánicas en fase líquida o gaseosa; ha sido usado en la limpieza primaria o para separar BPC de compuestos orgánicos similares después de una limpieza previa, la sílica gel contaminada puede presentar problemas por interferencia de otros compuestos en el análisis. La desactivación con agua destilada es una práctica común para detener los BPC a través de la columna. (*Erickson, 1986*)

Los solventes usados pueden tener marcados efectos sobre los BPC (y otros compuestos orgánicos), por ejemplo, se ha visto que el contenido de hexano grado plaguicida puede afectar al Aroclor 1254, en un análisis realizado, el 18% de los BPC eluidos con 10 ml de hexano contenían 210 ppm de benceno, mientras que 56% de los BPC eluidos con hexano contenían 800 ppm de benceno, y conforme se incrementó la cantidad recuperada también aumentó el contenido de benceno. (*Erickson, 1986*)

La técnica con sílica gel ha sido aplicada a matrices que incluyen pescado, tejido adiposo, sangre, leche, comida, matrices biológicas, lodos, suelos, sedimentos, aire y gases apilados, agua, papel, aceite de transformadores, desechos y productos industriales.

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

en ocasiones, la sílica gel suele impregnarse con ácido sulfúrico concentrado e hidróxido de sodio utilizando en estos casos, hexano o pequeñas cantidades de benceno en hexano o ciclohexano como medios de extracción en muestras de agua, sedimentos, pigmentos, lana, madera, tejidos animales aceites sangre y suero después de un proceso de saponificación. (Fernández,1985; Serican,1990; Lang,1992)

2.3.5.3.4 Alúmina

La alúmina (Al_2O_3) es un adsorbente inorgánico con un área superficial típica de 100 a 400 m^2/g , la cual es activada por calentamiento para remover agua (se ha reportado de 120 a 800°C); la actividad del material varía en diferentes grados dependiendo del contenido de agua. (Erickson,1986)

La alúmina ha sido usada en columnas cromatográficas para limpiar una gran variedad de matrices en las que se incluyen pescado, tejido adiposo de animales, sangre, huevos, leche, matrices biológicas, sedimentos, suelos, aire, agua y aceite, etc. (Schechter,1989; Erickson,1986,1984; Lang,1992)

Algunas veces es necesario utilizar dos sorbentes en combinación para purificar un extracto; generalmente se aplica un mezcla de sílica y alúmina para purificar extractos de aire, agua, sedimentos, aceites vegetales y tejidos animales (Sistovaris,1990). La mezclas de florasil-sílica gel se utilizan para extractos de sedimentos y tejidos animales.(Sodergren,1986) Para la purificación de extractos de peces, se utilizan combinaciones de alúmina- florasil además de combinaciones de alúmina-sílica gel.(Erickson,1986; seymour,1970; Shane,1989.)

2.3.5.3.5 Carbón

El carbón a sido usado para decolorar mezclas de reacción y limpieza de otras soluciones orgánicas, las propiedades químicas de las cadenas del grafito no sólo hacen al carbón un adsorbente fuerte sino también selectivo; así el carbón puede ser usado para limpieza de muestras y separación de BPC y otros compuestos orgánicos de acuerdo a sus propiedades. (Erickson,1986; Hong,1990; Olafsson,1987)

Las técnicas con columna de carbón muestran excelente selectividad pero pequeña capacidad, se utilizan generalmente en una limpieza secundaria, después que las interferencias mayores han sido removidas por otra técnica. (Erickson,1986; Hong,1990; Olafsson,1987)

Se ha visto que el carbón muestra, alta selectividad para aquellos BPC que presentan conformación planar, estos BPC no contienen compuestos clorados en posición *orto*.

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

conforme se incrementa los sustituyentes en orto disminuye la retención, esta selectividad es aprovechada para la separación de BPC. (*Erickson, 1986; Hong, 1990; Olafsson, 1987*)

2.3.5.3.6 Degradación química

Las reacciones químicas específicas pueden ser usadas para destruir la matriz o interferencias si estas son conocidas, esta técnica puede ser usada con precaución para asegurar que los BPC no sean destruidos junto con los compuestos interferentes. (*Erickson, 1986*)

a) *Acidos*

La limpieza con ácido sulfúrico, generalmente se lleva a cabo con una agitación de la muestra extraída por un corto tiempo. El ácido sulfúrico oxida los interferentes potenciales para cromatografía de gases y macromoléculas orgánicas. Algunas veces se usa agua después del tratamiento con ácido sulfúrico para remover el ácido residual y algún material polar el cual no reaccionó con el ácido.

Esta técnica se probó con los monoclorobifenilos, los cuales son más susceptibles al ácido, se obtuvo una recuperación de 105 a 107% para el 2- y 4-clorobifenilo en 5 ml de hexano después de agitar por 1 min con 5 ml de ácido sulfúrico concentrado. Adicional a la purificación se utilizó una columna cromatográfica con florisil. Por otro lado se tuvieron pérdidas de mono- en el triclorobifenilo cuando se calentó con ácido sulfúrico por cerca de 15 min a 40-50°C para disolver la matriz de una muestra de pigmento. (*Erickson, 1986*)

El tratamiento con ácido sulfúrico se usa frecuentemente para limpieza de aceites de transformadores y otras muestras para análisis de BPC, se ha recomendado como el mejor en la limpieza de los Askareles y aceite mineral, mientras que la limpieza en columnas cromatográficas se recomienda para aceites gastados, fluidos hidráulicos y fluidos de capacitores. (*Erickson, 1986*)

b) *Bases*

El tratamiento de las muestras con bases fuertes puede degradar selectivamente muchas interferencias sin afectar los BPC. La reacción más común es la saponificación de grasas a sus correspondientes gliceroles y carboxilatos, estos productos son solubles en agua y pueden extraerse los BPC con hexano.

A continuación se presenta una tabla de procedimientos (tabla 2.19) para la limpieza de matrices específicas recomendada por Sonchik et al. (1984).

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

Tabla 2.19 Procedimientos recomendados para la preparación de muestras para análisis de CG/ECD

TIPO DE ACEITE	PROCEDIMIENTO
Aceite gastado	Columna cromatográfica de florisil.
Fluido hidráulico (excluyendo glicoles)	Columna cromatográfica de alúmina.
Fluidos hidráulicos glicoles acuosos	Extracción con hexano.
Fluidos de capacitores (excluyendo fluidos de BPC)	Columna cromatográfica de alúmina.
Fluidos de BPC	Dilución; lavado con ácido sulfúrico.
Aceite de transformador	Lavado con ácido sulfúrico.

Fuente: Erickson, 1986

Es difícil precisar las ventajas de un determinado método o técnica de purificación; sin embargo esto puede hacerse aplicando la técnica más adecuada al caso particular de acuerdo a las características específicas de la matriz en estudio. La cromatografía de adsorción sólido-líquido es muy eficiente y puede modificarse de acuerdo al caso específico; sin embargo, un problema muy serio puede ser la reproducibilidad de los resultados por lo cual, es necesario estandarizar el método y se debe además, tener el mayor cuidado en la elección de la capacidad del adsorbente respecto a la cantidad de la muestra ya que, mientras mayor es la carga de lípidos en la columna, menores son los volúmenes de los compuestos a separar. (Erickson, 1986)

Por otra parte, los mismos adsorbentes manufacturados por diferentes productores, o aún de la misma compañía pero de diferentes lotes de producción, pueden presentar propiedades diferentes, lo cual se traduce en problemas en la reproducción de los resultados. (Lang, 1992)

2.3.5.4 Análisis

La tabla 2.20 lista los procedimientos analíticos útiles para BPC, la mayoría son contaminantes orgánicos o procedimientos para hidrocarburos clorados. Estos procedimientos incluyen los desarrollados por la EPA (halocarburos), EPA (B100), EPA (5,A,[1]), etc. Se contemplan una variedad de matrices como agua, agua residual, suelo, sedimentos, lodos, aire, emisiones por combustión e incineración, Askareles de capacitores, fluidos de transformadores, aceites gastados, mezclas de bencenos clorados, pigmentos, comida, leche, sangre y tejido adiposo.

Las técnicas de purificación se presentan en términos de materiales y reactivos requeridos para análisis. Algunos procedimientos se comentan sobre la base de los criterios requeridos para hacer determinaciones cualitativas de BPC presentes en muestras extraídas. Las técnicas de cuantificación para cada uno de los análisis esquematizados se presentan en el trayecto, con los límites de detección (LD). Los pasos de control de calidad (QC) presentados, incluyen análisis de blancos, réplicas, muestras, muestras conocidas y criterios para corrección, precisión y desarrollo instrumental. Muchos de estos métodos han sido aprobados por algún

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

organismo patrocinador al respecto. Otros han sido propuestos pero nunca endosados por una organización.

Los procedimientos de la ANSI para el aislamiento y la determinación de BPC en aire, agua, suelo, sedimentos y materiales biológicos, se basan en técnicas que fueron usadas por Monsanto, mediante una columna empacada para cromatografía de gases con detección por captura de electrones (PGC/ECD) es el método designado para la cuantificación de BPC como Aroclors en los procedimientos ANSI. Los BPC son cuantificados contra un Aroclor estándar usando los picos más grandes, o un pico secundario si los picos más grandes tienen interferencia. Si el perfil de BPC es alterado con respecto al estándar, todos los picos mayores se suman. La espectroscopía de masas es recomendada para la confirmación. Las técnicas de limpieza son requeridas solamente si hay interferencia para la determinación de PGC/ECD. La calidad del control de medición en los procedimientos ANSI enfatizan el número de platos teóricos y el factor extra para la columna empacada de cromatografía de gases. La LD para el procedimiento es 2 ppb en aire, basado en un límite instrumental de 0.5 ng. Los procedimientos de la ASTM para agua son similares.

Los procedimientos de la ASTM para aislar aceites utilizan dilución de solventes y limpieza antes de la determinación de PGC/ECD. Los procedimientos suponen que la composición de los BPC presentes en los aceites de transformadores o capacitores cerrados son semejantes a los Aroclors estándar. Esto denota que la sensibilidad del ECD es reducida por aceite mineral y es necesaria una cantidad de aceite equivalente en el estándar y muestra para minimizar los efectos de la interferencia del aceite sobre los resultados cuantitativos.

Los procedimientos de la EPA para derrames de BPC e incineradores, forman parte de un manual para disposición de BPC, como fuente primaria de métodos para incineración. Aunque este reporte intermedio es malo defectuoso e incompleto, ha sido usado ampliamente como documento guía por los administradores regionales de la EPA para el estudio de incineradores.

El gas se muestrea usando el método de la técnica 5 de la EPA desarrollado por Haile y Baladi (1977). Los BPC son extraídos de los materiales absorbentes en un extractor Soxhlet usando pentano y metanol. El análisis GC/EM se toma de un procedimiento tentativo para BPC en agua (Dudenbostel, 1978). Las muestras pueden ser introducidas sobre columnas empacadas con 3% Dexil 300, OV-1, OV-1 u OV-101 y detectarse usando impacto electrónico o ionización química por espectroscopía de masas.

El "Método tentativo para estudiar los BPC en materiales derramados" es secar la muestra de aire, prepararla y entonces extraer una submuestra de 100g en un extractor Soxhlet con hexano-acetona (1:1). El procedimiento entonces, complementa un método para efluentes industriales no referido, el cual primero especifica una ventana PGC/ECD. Se especifican varias técnicas de limpieza. Una porción de acetonitrilo es usada para remover grasas y

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

aceites. Una columna de florisil limpia fracciones de algunos plaguicidas usando como eluyentes 6%, 15% y 50% de éter etílico/éter de petróleo. Dos microcolumnas de sílica gel se presentan como alternativa, una de las cuales esta provista de remoción con mercurio.

2.3.5.5 Determinación

Para escoger la técnica de determinación se deben tomar los siguientes criterios:

1. Concentración anticipada de BPC (limite de detección requerida)
2. Número anticipado, nivel y tipo de interferencias.
3. Resolución necesaria (congéneres específicos o BPC totales)
4. Poder cualitativo de discriminación.
5. Exactitud cuantitativa y precisión.
6. Disponibilidad de instrumentación.
7. Tiempo de análisis y costo.

Es muy frecuente que la precisión en la determinación de los niveles de BPC sea muy variable y dependiente de la matriz y otros factores tales como su baja solubilidad en agua, volatilidad y biodegradabilidad de isómeros individuales los cuales, cuando se encuentran presentes, pueden alterar la composición de la muestra. (*Dobson, 1993*)

Para la determinación de BPC se utiliza comúnmente la cromatografía de gases (CG), utilizando columnas capilares con detectores de captura de electrones (ECD) o acoplado a espectrómetro de masas (EM). Este método, se utiliza tanto en soluciones sencillas estándares, como para las mezclas más complejas; sin embargo, se requiere de procesos de depuración cuando existen mezclas complejas, y para ello, se utilizan técnicas especiales, tales como la separación preliminar por columnas cromatográficas. (*Ahking, 1970; Bellar, 1989; Diunker, 1988; Hambre, 1993*)

Las muestras que contienen plaguicidas organoclorados o grasas, se separan y remueven fácilmente de la matriz por cromatografía de HPLC de baja resolución utilizando absorbentes como la sílica, alúmina o florisil como fase estacionaria antes de realizar la determinación de los BPC por cromatografía de CG/EM. (*Dobson, 1993; Amour, 1970; Collins, 1972*)

Cuando se utilizan columnas capilares, se logra mayor resolución y separación de los componentes de las mezclas que cuando se utilizan las columnas empacadas; sin embargo, aunque una sola columna capilar no es capaz de separar los 209 isómeros de BPC, se puede alcanzar una separación completa empleando dos columnas capilares con diferentes fases estacionarias. Estos sistemas secuenciales permiten que las partes de la muestra que no se han resuelto en la primera columna, se transfieran a la otra columna donde se puede completar su separación.

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

Tabla 2.20 Procedimientos estándares de análisis para BPC

PROCEDIMIENTO	MUESTRA	SOLVENTE	REAGENTES	MÉTODOS	SENSIBILIDAD	UNIDAD	REQUISITOS	REFERENCIAS
D3534-80	agua	hexano/CH ₂ Cl ₂	(Florisil) (Sílica Gel)	PGC/ECD ^d	NO	Area total o Webb-McCall	0.1' µg/l	NO ASTM.1981a
608	agua	CH ₂ Cl ₂	(Florisil) (S remoción)	PGC/ECD	NO	Area	0.04-0.15 µg/l	SI EPA.1984e Longbottom y Lichtenberg.1982
625	agua	CH ₂ Cl ₂	ninguno	PGC/EIMS (CGC)	SI	Area	30-36' µg/l	SI EPA.1984f: Longbottom y Lichtenberg.1982
304h	agua	hexano/CH ₂ Cl ₂ (85/15)	Florisil/Sílica gel (CH ₃ CN) (S remoción)	PGC/ECD o HECD	SI	Areas sumadas o Webb-McCall	NS	SI EPA.1978
EPA(por productos)	agua	varios	Varías	HRGC/EIMS	SI	Picos individuales	NS	SI Erickson et al.,1982,1983 d; EPA.1984c ANSI.1974
ANSI	agua	hexano	(H ₂ SO ₄) (Saponificación) Alúmina	PGC/ECD	NO	Picos individuales o sumados	2 ppm	SI
Monsanto	agua	hexano	Alúmina	PGC/ECD	NO	Alturas de picos individuales o totales	2 ppb	NO Moen,1976
UK-DOE	agua	hexano	Sílica Gel	PGC/ECD	NO	NS	106 ng/l	NO UK-DOE.1979. Devenish y Haling-Bowen.1980
D3304-74	aire agua suelo sedimentos	DI hexano H ₂ O/CH ₃ CN	(H ₂ SO ₄) (Saponificación) (Alúmina)	PGC/ECD	NO	Area total	NS	SI ASTM.1981b
EPA(homólogo)	sólidos y líquidos	varios	Varios	HRGC/EIMS	SI	Picos individuales	NS	SI Erickson et al.1985c
EPA 625-5	lodos	CH ₂ Cl ₂	Florisil, Sílica Gel, o GPC	HRGC/EIMS o PGC/EIMS	SI	Area	NS	SI Haile y Lopez-Avila,1984
EPA(hidrocarburos halogenados)	Lodos	hexano/CH ₂ Cl ₂ acetona (83/15/2)	GPC S remoción	PGC/ECD	SI	Altura o área de picos	NS	SI Rodríguez et al.,1980
Contaminantes prioritarios	Lodos	CH ₂ Cl ₂ (Fracciones base/neutras y ácidas)	GPC	PGC/EIMS	SI	NS	NS	SI EPA,1979e
B100	Lodos	CH ₂ Cl ₂ (3 fracciones)	GPC Sílica Gel	HRGC/EIMS o PGC/EIMS	SI	NS	NS	SI Ballinger,1978
8080	Deshechos sólidos	CH ₂ Cl ₂	(Florisil)	PGC/ECD	NO	Area	1' µg/l	SI EPA.1982e
8250	Deshechos sólidos	CH ₂ Cl ₂	Ninguno	PGC/EIMS	NO	NS	1' µg/l	SI EPA.1982e
8270	Deshechos sólidos	CH ₂ Cl ₂	Ninguno	HRGC/EIMS	NO	NS	1' µg/l	SI EPA.1982e
EPA(derrames)	No especificados	hexano/acetona	(CH ₃ CN) (Florisil) (Sílica Gel) (Mercurio)	PGC/ECD	NO	Area total o Webb-McCall	NS	NO Bead y Schaum.1978
EPA	Suelos y sedimentos	acetona/ hexano	Florisil Sílica Gel (S remoción)	PGC/ECD	NO	Computadora	NS	SI EPA.1982d

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

Continuación..

Monsanto	Sedimentos	CH ₃ CN	Saponificación H ₂ SO ₄ Alúmina	PGC/ECD	NO	Altura de picos individuales o totales	2 ppb	NO	Moehn, 1976
ANSI	Sedimentos, suelo.	CH ₃ CN	Saponificación H ₂ SO ₄ Alúmina	PGC/ECD	NO	Picos simples o suma de picos	2 ppm	SI	ANSI 1974
EPA (por producto)	Aire colectado, Florisil o XAD-2	Hexano	(H ₂ SO ₄) (Florisil)	HRGC/EIMS	SI	Picos individuales	NS	SI	Erickson et al., Erickson, 1984 c
EPA (aire)	Aire colectado cerca de sitios con residuos peligrosos o PUF	hexano/éter	Alúmina	PGC/ECD	NO	Area total o altura de picos	10-50 ng/m ³	NO	Lewis, 1982
EPA (pilas)	Emisiones de incineradores y aire colectado sobre florisil	Hexano	(H ₂ SO ₄)	Percloración PGC/ECD	NO	Area	10 ng	NO	Hale y Baladi, 1977, Beard y Schaum, 1978
EPA	Fuentes de combustión colectadas sobre florisil	Pentano o CH ₂ Cl ₂	(Florisil/Silica gel)	PGC/MS	SI	Area/homologo	0.1 ng/ny.	NO	Levins et al. 1979
EPA (Incineradores)	Gas apilado	Pentano/metanol		PGC/MS	SI	Picos mdividuales	NS	SI	Beard y Schaum, 1978
ANSI	Aire (con tolueno)		(H ₂ SO ₄) (Saponificación) (Alúmina)	PGC/ECD	NO	Picos individuales	2 ppb	SI	ANSI, 1974
NIOSH(P&CAM 244)	Aire colectado o forisil	Hexano	Ninguno	PGC/ECD	NO	Altura de picos o área de la curva estándar o Webb-MacCall	0.01 mg/m ³	NO	NIOSH, 1977a
NIOSH(P&CAM 253)	Aire colectado o forisil	Hexano	Ninguno	PGC/ECD Percloración	NO	Altura de picos o área de la curva estándar	0.01 mg/m ³	NO	NIOSH, 1977b c
EPA (gas)	Muestras de gas natural con florisil	Hexano	H ₂ SO ₄	PGC/ECD		Area total, altura de picos o Webb-MacCall (Percloración)	0.1-2 g/m ³	NO	Harris et al. 1981
EPA [5.A.(3)]	Sangre	Hexano	(Florisil)	PGC/ECD	NO	NS	NS	NO	Watts, 1980
EPA [5.A.(1)]	Adiposo	Pet. Eter/CH ₃ CN	Florisil	PGC/ECD	NO	NS	NS	SI	Watts, 1980
EPA (9.D)	Adiposo	Pet. Eter/CH ₃ CN	Saponificación Florisil	TLC	NO	Semicuantitativa	10 ppm	NO	Watts, 1980
EPA (9.B)	Leche	Acetona/hexano	CH ₃ CN Florisil Silica ácida	PGC/ECD	SI	Picos individuales	50 ppb	SI	Watts, 1980 Sherma 1981
AOAC (29)	Comida	CH ₃ CN/pet. Eter	Florisil MgO/diatomacea Saponificación	PGC/ECD	NO	Area total o picos individuales	NS ^a	NO	AOAC 1980a
Japón	Comida	Pet Eter/CH ₃ CN	Silica Gel Saponificación (Florisil)	PGC/ECD	SI	Suma de áreas percloración	NS	NO	Tanabe, 1976

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

Continuación..

PAM	Comida	Pet. Eter/CH ₃ CN	Silica ácida (Saponificación) (Oxidación) (Florisil)	PGC/ECD PGC/HECD NP-TLC (RP-TLC)	NO	Area	NS	NO	FDA.1977
AOAC (29)	papel y cartón	Saponificación	Florisil MgO/diatomacea Saponificación	PGC/ECD	NO	Area total o picos individuales	NS ^a	NO	AOAC 1980b
D1303-74	Askaretes de capacitores	Dj ^b	Ninguno	SCOT HRGC/FID	NO	Area total	2.8*10 ⁻³ mol/l	NO	ASTM 1980a
D4059-83	Aceite mineral	Dilución con hexano o isooctano	Florisil barro (H ₂ SO ₄) (Columna con florisil)	PGC/ECD (PGC/HECD)	SI	Picos individuales o Webb-MacCall	50 ppm	NO	ASTM.1983
EPA (aceites)	Fluidos de transformadores o aceites gastados	DI	(H ₂ SO ₄) (Florisil) (Alúmina) (Silica Gel) (GPC), (CH ₃ CN)	PGC/HECD /ECD o /EIMS (HRGC)	NO	Picos individuales	1 mg/kg	SI	EPA.1981 Bella y Lichtenberg.1981
EPA(por productos)	Productos o desechos	Varios	Varios	HRGC/EIMS	SI	10 isómeros	NS	SI	Erickson et al.1982.1983 d. Erickson.1984
DCMA	3 tipos de pigmentos	A Hexano/H ₂ SO ₄ B.CH ₂ Cl ₂	Ninguno Florisil	PGC/ECD	NO	Altura de picos totales/homólogos	1 ppb/homól.	SI	DCM.1982
DOW	Bencenos clorados	DI	Ninguno	PGC/EIMS	SI	Picos individuales	NS	SI	DOW.1981
EPA(grupos isómeros)	No especificados	No señalado	No señalado	HRGC/EIMS	SI		NS	SI	EPA.1984d

a No especifica detalles

b Inyección directa o diluida e inyectada

c Las técnicas en paréntesis se describen como opciones en el procedimiento

d También Cromatografía de Gases con columna empacada (packed column gas chromatography,PGC) con microcoulómetro o conductividad electrolítica.

CC Control de Calidad.

LD Limite de Detección.

Fuente: Erickson D. Erickson, 1986

La cuantificación empleando CG con columnas empacadas se realiza por la introducción de métodos de índice de retención de la muestra además de otros métodos no utilizados con frecuencia, tales como:

- El método de selección de comparación de picos; para ello, se eligen ciertos picos como representantes de la mezcla empleando estándares comerciales (arocloros) como referencias de comparación de las áreas o alturas de los picos seleccionados en el cromatograma.
- Método de comparación de la respuesta de todos los picos en la muestra con aquellos del estándar de referencia.
- El método Webb McCall consiste en cromatografiar la muestra, bajo las mismas condiciones que el estándar utilizando un detector de conductividad de Coulson, de captura de electrones

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

y espectrómetro de masas. De los resultados obtenidos se determina el porcentaje en peso de cada uno de los picos de la muestra y se compara con los resueltos en las tablas de los aroclors 1221, 1232, 1242, 1248, 1254 y 1260, preparadas por Webb y McCall; para la cuantificación de las muestras, se emplean los factores de respuesta de los estándares calculados para otros detectores de captura de electrones. Este método proporciona mejores resultados que el método anterior pero es necesario utilizar las mismas condiciones cromatográficas y los mismos estándares empleados por Webb y McCall (*Lang, 1992*); ahora bien, el factor de respuesta relativo (FRR) de los diferentes isómeros depende del número de átomos de cloro y su posición en la molécula y para su fácil manejo, han sido minimizados agrupando a los congéneres en 31 grupos de acuerdo al FRR de los estándares comerciales. sin embargo, cuando la identificación de algunos picos no puede ser determinada con exactitud, éstas se resuelven por la aplicación de otras técnicas como la resonancia magnética nuclear (RMN) y la espectroscopía de masas (EM) o infrarroja (IR). (*Dobson, 1993*)

- El método de percloración, es la conversión de todos los isómeros de los BPC en decaclorobifenilo mediante purificación utilizando un agente catalizador de cloración (pentacloruro de antimonio) y determinando el decaclorobifenilo así formado. El método representa una cuantificación real desde el punto de vista cromatográfico ya que los compuestos determinados y los estándares se definen como compuestos individuales. La desventaja de este método, es que proporciona poca información de la composición de los isómeros en la muestra y su aplicación, puede verse afectada por cambios en las condiciones de la reacción tales como la temperatura; además de la introducción de otros compuestos que pueden convertirse en decaclorobifenilos e inducir a errores de lectura.
- El método de dechloración involucra la conversión de todos los isómeros de los BPC a bifenilo. El agente reductor puede ser hidrógeno en presencia de paladio como catalizador o una solución de hidruro de aluminio y litio (LiAlH_4) en éter dietílico. La determinación se realiza con cromatografía de gases y detector de ionización de flama (FID); se sugiere también el uso de HPLC con detección UV para determinar tanto el decacloro como el bifenilo ya que los bifenilos polibromados pueden interferir en la determinación. (*Kok, 1981*)

El segundo sistema de cuantificación más utilizado es la espectroscopía de masas (EM) con detector múltiple de iones (DMI). El límite de detección utilizando espectroscopía de masas de alta resolución es de 0.01-1 pg para cada uno de los isómeros inyectados. No obstante, los niveles de detección en las muestras dependen del tamaño de la muestra y de la matriz que lo contenga, por ejemplo, en una muestra de aire ambiental, el nivel de detección es de 0.05 pg/m^3 por isómero. En general se considera que no existe interferencia de otras sustancias en niveles cercanos a 0.01 mg/kg. En aguas de río y aire los límites de detección de BPC pueden ser de 1 ng/l y 0.3 ng/m^3 respectivamente. (*Dobson, 1993; Rappe, 1985; WHO/EURO, 1987*)

Se emplea también el método de Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución con detectores UV (HPLC-UV) para determinar y cuantificar mezclas comerciales de BPC; y para ello, se utilizan columnas empacadas de 5 μm de *LiCrosorb Si 60* como fase estacionaria y *n*-hexano como fase móvil, en el análisis de bifenilos decaclorados (después de la percloración de los BPC) o bifenilos (después de la dechloración). Su gran desventaja es el alto límite de detección

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

(0.5 ng para el bifenilo); sin embargo, se utiliza muy eficazmente para la purificación y separación de los extractos antes del análisis de CG. (Lang, 1992)

Existen técnicas que combinan los métodos de espectroscopía de masas y la espectroscopía infrarroja, para analizar cuantitativa y cualitativamente, mezclas de BPC e incluso los isómeros posicionales; la clave principal de este aparato es el dispositivo especial para temperatura de 77°K del efluente CG. Esta técnica produce espectros infrarrojos semejantes a la fase espectro de condensación de temperatura ambiente normal, en comparación a la fase de espectro de gas producida por la cromatografía de gases convencional; la porción CG-EM del instrumento, tiene capacidad cuantitativa superior con límites de detección de sub-picogramo utilizando iones de monitoreo selectivo, la técnica ha demostrado ser efectiva con límites de detección muy bajos. hasta de 500 pg. para el 3,3',4,5-tetraclorobifenilo. (Durell, 1990)

Los métodos de Cromatografía Líquida de Alta Presión (HPLC) y la Espectroscopía Infrarroja aunque son aplicables bajo ciertos límites, son útiles para la separación de compuestos en la mezcla. (Hasan, 1990; Huckins, 1988; Jakus, 1991; Voyksner, 1986; Winfield, 1989)

La cuantificación de isómeros individuales puede realizarse también, utilizando la cromatografía de gases y líquidos con columnas capilares de vidrio, GLC con detectores de ionización de flama de hidrógeno HFID y ECD (Abro, 1981; Duinker, 1983). Aunque para ello, en ocasiones, es necesario utilizar referencias de las características cualitativas y cuantitativas de los estándares de BPC reportados en la literatura existente que son necesarias para la calibración de los procesos analíticos, como la determinación de los tiempos de retención y los factores de respuesta comparados con espectros de análisis cromatográficos y espectroscópicos previamente realizados. Además, cuando sea posible se deberá utilizar el marcaje de isótopos (C^{13} y Cl^{37}) dentro de la muestra para incrementar la precisión en el análisis dando validez al muestreo, al proceso de purificación de la muestra y la cuantificación.

El cromatógrafo de gases con impactador de electrones y espectroscopía de masas (CG/EIMS) es el método más utilizado para la identificación del ^{13}C marcado en los BPC y constituye la mejor técnica disponible de aplicación universal a productos y residuos comerciales. (Dobson, 1993)

Existen otros métodos de determinación de BPC tales como: El Radio Inmuno Ensayo (RIA) basado en la competencia entre un compuesto (que actúa como ligando) y un radio-ligando para la unión a sitios en el antisuero, el cual es una sustancia especialmente preparada con el propósito de emplear las respuestas del sistema inmunitario de los animales, especialmente en conejos. La preparación de la muestra incluye un proceso de extracción y purificación en el cual, el disolvente es evaporado hasta sequedad y el extracto es disuelto en dimetilsulfóxido al que se añaden cantidades conocidas de antisuero y radioligando y después de la incubación, los ligandos unidos o no, son separados, se determinan las cantidades de los radioligandos no unidos midiendo su reactividad y se calcula la cantidad de ligandos en la muestra. La afinidad de los BPC al antisuero es selectiva, pero no específica lo cual reduce la aplicación del método en la determinación de análisis de isómeros específicos, sin embargo, los resultados, expresados como

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

total de BPC son comparables a los obtenidos utilizando cromatografía de gases con columnas empacadas. (Lang,1992)

Además de los métodos descritos, existen algunos otros que se emplean en casos muy específicos, tales como la determinación cloro en aceites de transformadores utilizando la activación neutrónica y espectroscopía de rayos- γ . (Lang,1992)

Por otra parte, también se ha utilizado el método de conversión de cloros de la molécula de BPC en iones cloruro con sodio metálico y su determinación con espectrofotometría o mediante un electrodo selectivo para iones cloruro, todos estos métodos están limitados a concentraciones muy altas de BPC en la muestra y no proveen información cualitativa de las muestras; sin embargo, su principal ventaja es su simplicidad. (Lang,1992)

2.3.6 Mediciones en campo

Además de los métodos de laboratorio descritos anteriormente, se han desarrollado infinidad de pruebas de campo fácil es de utilizar por su simplicidad. Recientemente se han desarrollado técnicas e instrumentos de análisis para la rápida medición de niveles de BPC en el mismo sitio de muestreo (Cooper,1985), para agilizar las mediciones de concentración de los BPC originadas por fugas o derrames del aceite mineral de los transformadores que se realizaban tradicionalmente en laboratorios utilizando el análisis cromatográfico de gases/masas CG/EM.

Algunos de estos procesos son:

Espectrómetro Miran 980 para el análisis de BPC derramados en suelos con programas de acción regular y rutinarios.

Detector de Fluorescencia de Rayos X. El espectrómetro Horiba, llamado MESA 200 es un detector portátil de niveles de BPC, basado en la tecnología de fluorescencia de rayos-X que consiste en la determinación de los niveles de concentración de BPC en una muestra de aceite mineral; es un método indirecto, que en realidad mide el contenido total de cloro en el aceite, ya que la concentración de cloro en el fluido es proporcional a la concentración de BPC; el medidor del indicador de cloro, se puede calibrar para leer la concentración de BPC en términos de ppm.

Estuche Químico de Prueba de Campo. La Corporación Central de Servicios Analíticos, ha desarrollado una prueba de campo de análisis de BPC, el equipo utiliza un método químico para la determinación inmediata de la concentración de BPC en los aceites de los transformadores eléctricos; el procedimiento de 3 pasos tarda menos de 5 minutos por muestra, el nivel de concentración de BPC se indica en términos de niveles de riesgo establecido a través de una pantalla LED. El alcance de identificación de la concentración de BPC es de hasta menos de 50 ppm; en éste método, los anillos del bifenilo del BPC son completamente separados de los átomos de cloro y la mezcla resultante no-BPC se analiza por medios electrónicos. Ya que este método destruye los BPC en la muestra, la disposición de la muestra en reacción no presenta

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

riesgo para el ambiente. La exactitud del método en el campo, parece ser de 90 % con muestras y estándares de Askareles conocidos.

Analizador de Contaminación por derrames de BPC en Suelos. El equipo es un Miran 1-A básico acoplado a un Espectrómetro Infrarrojo 980 con adaptación de reflexión interna múltiple llamado también de reflexión total atenuada de las celdillas Miran 980. El principio de operación está basado en el hecho de que la energía infrarroja es total e internamente reflejada dentro de un material óptico de alto índice refractivo, que penetra una corta distancia dentro de la muestra de suelo; si la muestra absorbe energía de longitudes de onda específicas, la intensidad del rayo se disminuye y la absorbancia se expresa relacionándola con la concentración. El sistema tal como se desarrolló, se puede usar para la determinación de concentraciones de BPC en los suelos y en líquidos conteniendo sólidos suspendidos; este equipo elimina los problemas de error por dilución algunas veces encontrados en el método cromatográfico. (Forrest, 1987)

El Instituto de Investigación de Potencia Eléctrica ha desarrollado un conjunto de pruebas kit para determinar la presencia de iones cloro y BPC en muestras de aceites. El sistema consta de una fase líquida acuosa dentro de una cápsula que contiene una cantidad determinada de un metal alcalino; la cápsula esta contenida a su vez, dentro de otra que contiene una determinada cantidad de mercurio valorado, el cual reacciona con los iones cloro, y un indicador que reacciona con el ion mercurio; y de esta manera, las cantidades determinadas del metal álcali, el mercurio valorado y el indicador, proporcionan una detección visual de la presencia de los iones cloro y BPC a una baja concentración en la muestra de aceite. (EPR, 1988)

Existe también, un equipo para el análisis de BPC en campo por método de desorción térmica con cromatografía de gases y espectroscopía de masas, para la detección de BPC en sitios de disposición de residuos peligrosos; lográndose análisis semicuantitativos en 2.5 min por muestra y análisis cuantitativos completos en 20 min, incluyendo el tiempo de preparación de la muestra. (Robbat, 1992)

La EPA no dictamina el método por el cual hacer las determinaciones de la concentración de BPC en muestras ambientales, pero en 1985 promovió un método analítico (*Método 680*) para la determinación de BPC en agua, suelos y sedimentos por cromatografía de gases/masas así como también una segunda revisión de un método para el análisis de varios compuestos clorados en los productos comerciales y residuos peligrosos. Para el desarrollo de estos métodos, la EPA ha seguido en gran medida, los lineamientos influenciados por la intervención de la *Sociedad Americana para la Prueba de Materiales* (ASTM) del *Comité D-27* al desarrollar el método *ASTM D-4059*. Los métodos de la U.S. EPA y la ASTM son compatibles y dan resultados similares. (Kimbrough, 1989)

En el *Método ASTM D-4059*, la muestra de aceite se diluye con hexano y se limpia con florisil para retirar las interferencias, una fracción de 4 l de esta mezcla se inyecta al cromatógrafo utilizando un detector de captura de electrones. La identificación del tipo de Aroclor en la muestra es por comparación con los cromatogramas obtenidos con los estándares de los diferentes tipos de Aroclor y posteriormente, se calcula la concentración de los BPC en la muestra. (Forrest, 1987)

CAPITULO 3: NITRACION DE BPC

Los bifenilos policlorados por estar clasificados dentro de los compuestos aromáticos, obedecen las reacciones típicas de esta familia de compuestos. La base es el anillo bencénico sustituido por un radical arilo el cual fomenta la orientación *orto*, *para*.

Los átomos de cloro del bifenilo afectan la posición de todos los sustituyentes que se introduzcan de acuerdo a la naturaleza de ambos sustituyentes de dos maneras. (Morrison, 1987)

- a) Influyen en la reactividad del anillo aromático.
- b) Influyen en la orientación de la reacción.

Los átomos de cloro unidos al anillo aromático, por el hecho de tener electrones no enlazantes y ser más electronegativos que el carbono, tienden a formar dipolos de unión con lo cual le dan estabilidad a los anillos bencénicos del bifenilo. Al introducir el grupo nitro, éste ejerce un efecto de atracción de electrones lo que tiende a intensificar la carga positiva desestabilizando al carbocatión. (Morrison, 1987; Neckers, 1980)

La introducción de grupos NO_2 al anillo clorado le proporcionarán un carácter especial en el cual, los átomos de cloro de la molécula pueden ser más fácilmente desplazados por la presencia del grupo nitro adyacente. El mecanismo de esta influencia manifestado por resonancia en las posiciones *orto* y *para* sobre los átomos de cloro puede atribuirse a la atracción de electrones del anillo por el grupo nitro; esto explica la susceptibilidad de los átomos de halógeno para ser desplazados por iones negativos de tal forma que, en una mononitración de un bifenilo, los átomos de cloro en las posiciones *orto* y *para* con respecto al grupo nitro puede sustituirse nucleofilicamente con relativamente más facilidad por otros grupos. (Morrison, 1987; Stanley, 1984)

El efecto inductivo asociado con los átomos de cloro tiende a atraer los electrones, originando una disminución de electrones por todo el anillo, desestabilizando al carbocatión y favoreciendo el ataque del grupo NO_2 aceptor de electrones que reaccionará preferentemente en los centros de máxima densidad electrónica, en el caso de los BPC, tales centros están situados en las posiciones *orto* y *para* con respecto al cloro, esta orientación puede estar también asociado con los efectos de resonancia, este efecto en el clorobifenilo establece centros ricos en electrones en las posiciones *orto* y *para* lo que determina el curso de la sustitución; sin embargo por su poder de atracción de electrones tienen también un efecto desactivante del anillo.

Por estudios de mezclas de nitración de anillos bencénicos y otros compuestos se han establecido las reactividades cuantitativas de la nitración en diversas posiciones del anillo y

CAPITULO 3: NITRACION DE BPC

corregidas estadísticamente se conocen como "Factores Parciales de la Velocidad de Nitración", para un anillo clorado corresponden como se muestra en la fig. 3.1.

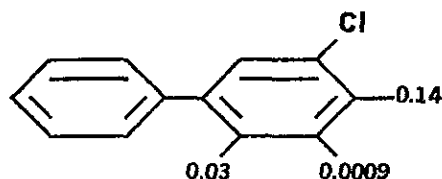


Fig. 4.1 Factores Parciales de la Velocidad de Nitración
Fuente: Chaudhary, 1977

Lo anterior confirma aún más la factibilidad de que la nitración se lleve a cabo preferentemente en las posiciones *orto*, para con relación a la posición del cloro.

El 2-nitro-3',4,4',5-tetraclorobifenilo fue obtenido con rendimiento del 92.5% por la nitración del 3,3',4,4'-tetraclorobifenilo en estudios realizados por Chaudhary (1977), con una mezcla de ácido nítrico y anhídrido acético.

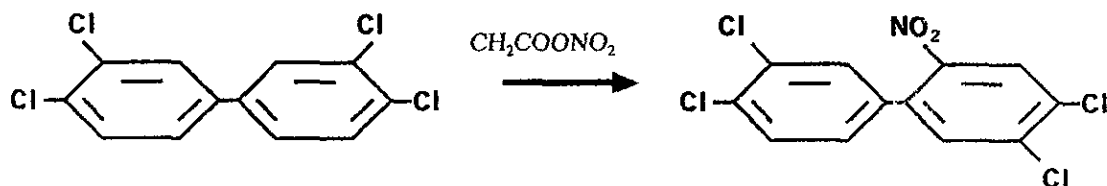


Fig. 4.2 Obtención del 2-nitro-3',4,4',5-tetraclorobifenilo a partir del 3,3',4,4'-tetraclorobifenilo
Fuente: Chaudhary, 1977

El 4' nitro -4 clorobifenilos y el 6' - nitro -4',2,3,4,5-pentaclorobifenilo han sido obtenidos al nitrar los bifenilos clorados correspondientes con mezclas de nitrato de amonio, anhídrido trifluor acético y nitrometano en estudios realizados por Donnelly et. al. (1987).

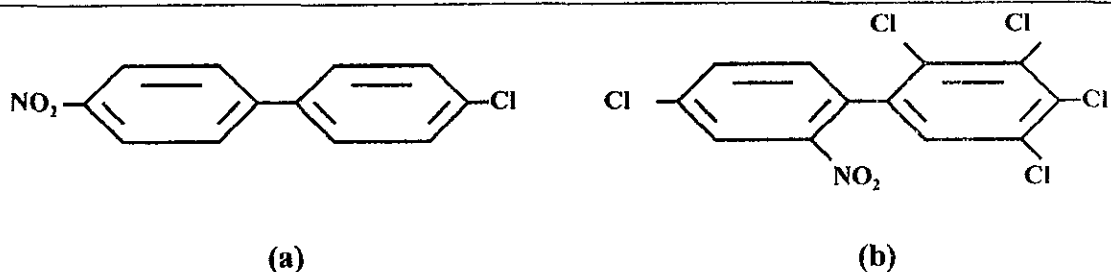


Fig. 4.3 a) 4' nitro,4 clorobifenilos y b) 6' - nitro-4',2,3,4,5-pentaclorobifenilo; obtenidos a partir de los bifenilos correspondientes.

Fuente: Donnelly, 1987

Por estereoquímica, en la molécula los anillos del bifenilo son coaxiales y ambos núcleos bencénicos pueden girar con relativa libertad alrededor del eje que une los átomos C-C, y basándonos en esta configuración de la molécula, puede anticiparse que esta rotación quedará estéricamente impedida por introducción de sustituyentes más voluminosos que el hidrógeno como lo es el grupo nitro combinado con los átomos de cloro en las posiciones *orto* del 6,6'-dinitro-2,2'-diclorobifenilo y como consecuencia de esto, ambos núcleos bencénicos no pueden estar situados en un plano como en el bifenilo sino que forman un ángulo entre sí. Estas conformaciones carecen de un centro quiral, pero tienen un eje quiral, de tal forma que estos derivados del bifenilo pueden ser resueltos analizándolos como enantiómeros.

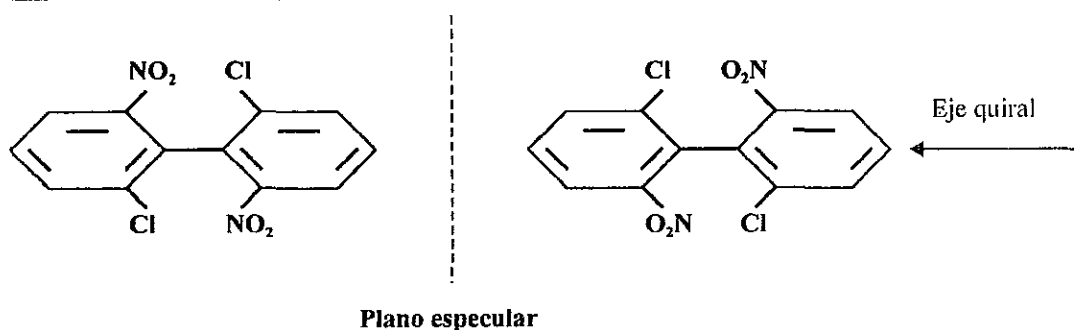


Fig 4.4 6,6'-dinitro 2,2'-diclorobifenilo

Fuente: Donnelly, 1987

CAPITULO 3: NITRACION DE BPC

3.1 FUNDAMENTOS QUÍMICOS

Los efectos de los sustituyentes sobre la reactividad de los bencenos sustituidos en el estado de transición para una reacción puede explicarse en términos del efecto inductivo y la polarización por resonancia que causan los sustituyentes sobre el anillo aromático, en particular sobre sus electrones π . (Carey, 1990)

La cristalografía con rayos X, realizada por Bagg en 1920 confirmó que el benceno es en realidad un compuesto formado por 6 carbonos con una distribución anular. Todos los átomos de carbono están en un solo plano, todas las longitudes de enlace carbono-carbono son iguales, la distancia carbono-carbono es 1.39 \AA , intermedio entre los de un enlace simple, las longitudes de enlace carbono-hidrógeno son 1.10 \AA , los ángulos de enlace son todos iguales (120°). (Neckers, 1984)

Este híbrido de resonancia se suele escribir como un hexágono con un círculo en el centro para indicar que los electrones π están deslocalizados (fig. 3.5) con respecto a la totalidad del anillo y que no se limitan al enlace entre dos átomos.

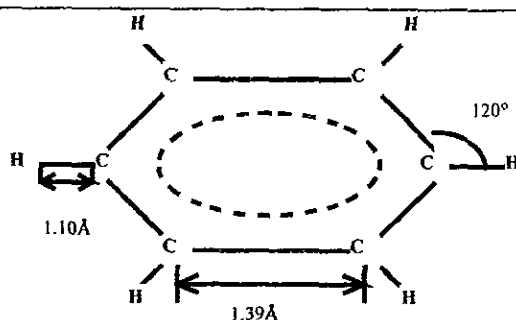


Fig 4.5 Estructura del benceno
Fuente: Neckers, 1984

La fórmula de Kekulé para el benceno se representaba con estructuras de ciclohexatrieno en equilibrio; sin embargo, la evidencia obtenida requiere que el benceno sea un híbrido de resonancia de dos estructuras de Kekulé contribuyentes (fig. 3.6). (Neckers, 1984)

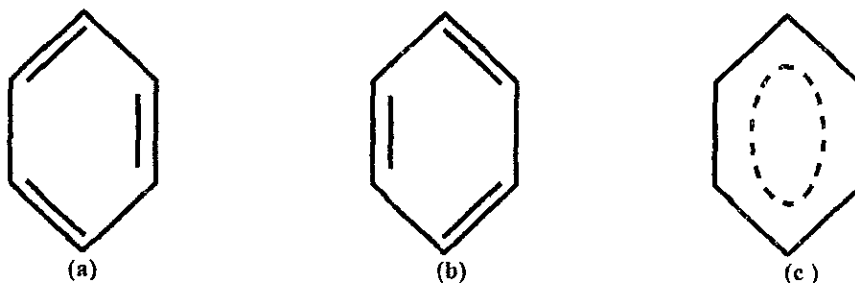


Fig. 4.6 a) Estructura de Kekulé, b) Estructura de Kekulé y c) Híbridos de resonancia
Fuente: Neckers, 1984

CAPITULO 3: NITRACION DE BPC

Lo anterior es también soportado por la "energía de resonancia" del benceno 36 kcal/mol, la cual se obtiene de la diferencia entre el calor de hidrogenación del benceno y el triple del calor de hidrogenación del modelo del ciclohexeno (de acuerdo a la estructura de Kekulé), ya que si el benceno estuviera constituido por enlaces π localizados debería ser el triple del correspondiente al compuesto de referencia, el ciclohexeno (85.5 kcal/mol); sin embargo, cuando se hidrogena el benceno y se forma ciclohexano, se detecta un desprendimiento energético de 49.8 kcal/mol. (Neckers, 1984)

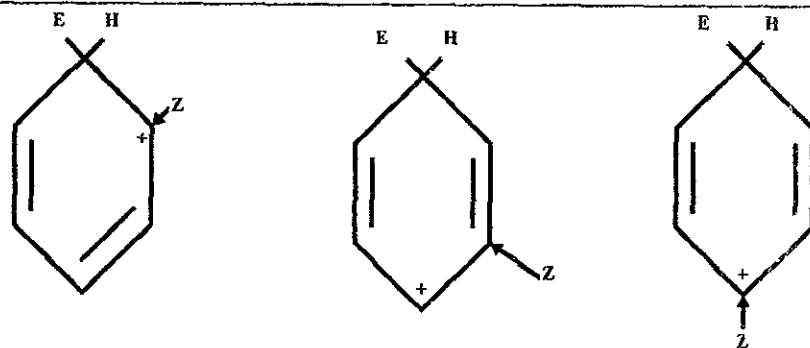
Todos los carbonos del benceno tienen hibridación sp^2 . Los ejes de los orbitales atómicos p que quedan en cada átomo de carbono son paralelos entre sí y perpendiculares al plano del hexágono del benceno. La superposición de estos orbitales atómicos p forman seis orbitales moleculares que abarcan la totalidad del anillo de seis miembros. (Neckers, 1984)

La planaridad del benceno es el resultado de una superposición máxima de los orbitales atómicos. La desviación con respecto a la planaridad disminuye el grado de superposición de los orbitales atómicos p y reduce la estabilidad de la molécula. (Neckers, 1984; Morrison, 1987)

De esta manera, la descripción moderna del benceno explica su inercia relativa a los reactivos químicos que se adicionan a los enlaces dobles carbono-carbono. La adición de un reactante al benceno disminuye la deslocalización electrónica y produce un compuesto con una energía de deslocalización mucho más baja. Por otra parte cuando la reacción es de sustitución y no de adición, el benceno retiene su deslocalización de los electrones π y su energía de resonancia. (Stanley, 1984; Neckers, 1984)

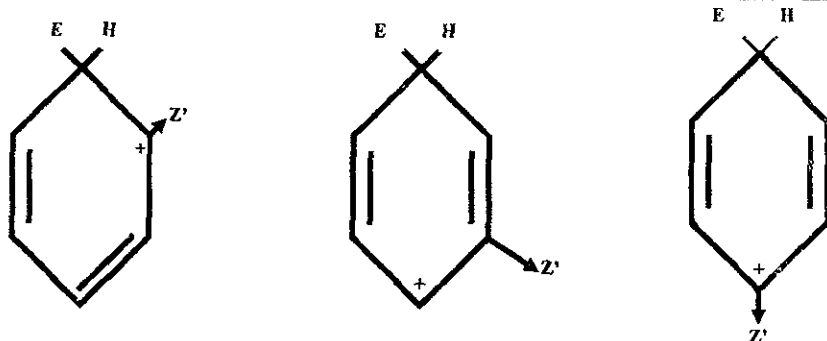
3.1.1 Efecto de los sustituyentes

La reacción de nitración de los BPC se puede ver afectada por los sustituyentes cloro en las posiciones de ataque (fig. 3.7 y 3.8, E=Electrófilo). La sustitución *orto*, para se verifica cuando el sustituyente puede estabilizar al ion carbonio intermediario. La sustitución *meta* ocurre cuando el sustituyente desestabiliza al ion intermediario. (Stanley, 1984; Morrison, 1987)



- a) Estabilización de la carga b) No hay estabilización de la carga c) Estabilización de la carga

Fig. 4.7 Sustituyentes que liberan electrones (Z)
Fuente: Stanley, 1984



- a) Desestabilización de la carga b) No hay desestabilización de la carga c) Desestabilización de la carga

Fig. 4.8 Sustituyentes que atraen electrones (Z')
Fuente: Stanley, 1984

La reactividad del anillo de benceno depende del tipo de sustituyente. Este hecho resulta evidente al observar lo moderado o severo de las condiciones de reacción que se necesitan para obtener el mismo resultado. (Stanley, 1984)

3.1.1.1 Efectos de campo

Un grupo sustituyente puede causar una polarización o cambio de densidad alrededor del anillo a través de los sistemas π tanto en reactivos como en productos. Esto afectará la posición de equilibrio, en el caso de la velocidad de reacción, los efectos relativos sobre los reactivos y el estado de transición determinará el efecto sobre la energía de activación. El

CAPITULO 3: NITRACION DE BPC

efecto de resonancia es un mecanismo para la polarización y redistribución de carga. (Carey, 1990)

Hay también un efecto que se origina con los dipolos de unión entre grupos de diferente electronegatividad. Los sustituyentes cloro del BPC ($Y=Cl$ en la fig. 3.9) tienen una electronegatividad más grande que un carbono aromático, y toman una carga neta positiva del átomo de carbono sustituido. El resultado de dipolos puede perturbar la situación electrónica en el sitio de reacción por dos caminos: a) la presencia de la separación de cargas tendrá influencia sobre la carga asociada en cualquier lugar de la molécula, y b) dependiendo de la orientación del dipolo y la carga desarrollada en el sitio de reacción, los sustituyentes pueden favorecer o no una reacción. (Carey, 1990)

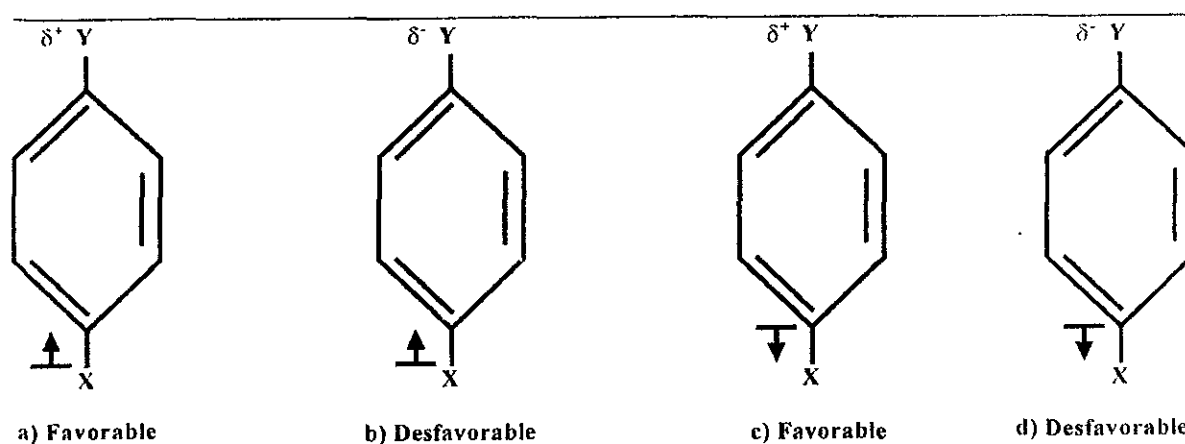


Fig. 4.9 Efectos de campo
Fuente: Carey, 1990

3.1.1.2 Efecto inductivo

Otro posible medio de interacción de un sustituyente y el sitio de reacción es llamado efecto inductivo (fig 3.10). El átomo de cloro electronegativo atrae la densidad electrónica del carbono al que está unido, creando un dipolo permanente. El dipolo carbono-cloro influye sobre el átomo de carbono vecino mediante un efecto inductivo electrón-atrayente, esto hace que los BPC sean más estables, los resultados experimentales muestran que los efectos de campo superan a los efectos inductivos como los medios primarios de transmisión de los efectos sobre los dipolos de unión. (Carey, 1990)

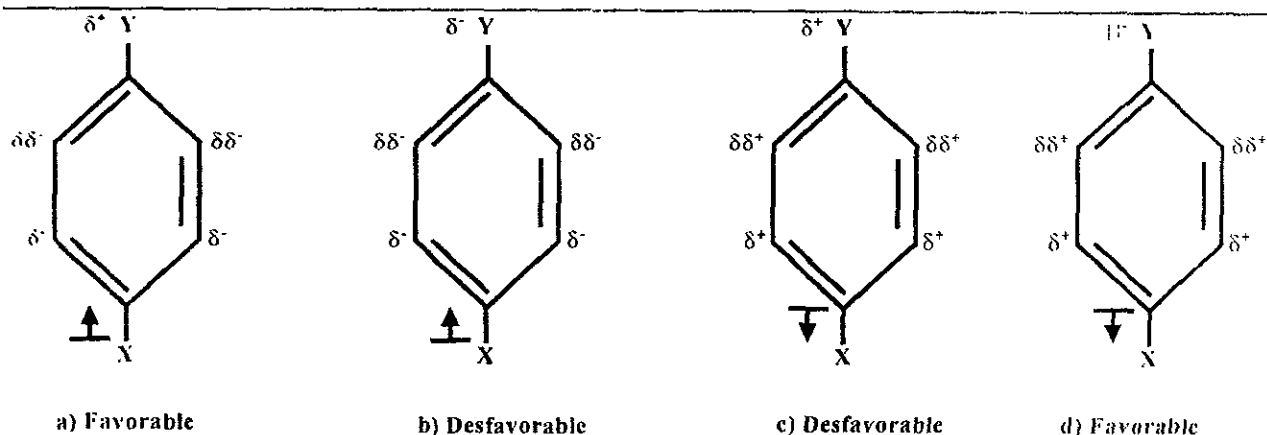


Fig. 4.10 Efectos Inductivos
Fuente. Carey, 1990

3.1.1.3 Acidez.

En los BPC, considerando el entorno de un anillo bencénico, los grupos cloro que incrementan la acidez tienen un efecto atrayente de electrones; el grupo bencílico que tiene un efecto donador de electrones que hace disminuir la acidez. Los efectos de los sustituyentes del benceno sobre la acidez y basicidad están relacionados con una combinación de efectos inductivos y de resonancia. (Morrison, 1987)

3.1.1.4 Efectos de los anillo bencénicos.

En este caso las estructuras resonantes describen el efecto estabilizador y exhiben un efecto resonante donador de electrones debido al sustituyente bencílico (fig.3.11). (Stanley, 1984)

Los efectos inductivos y de resonancia del benceno son de donación de electrones, este hecho favorecería la introducción del grupo nitró.

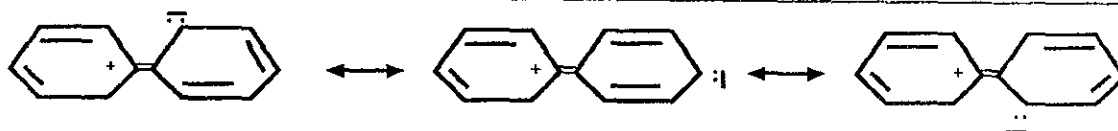


Fig. 4.11 Efectos de otro anillo bencénico sobre el benceno
Fuente Stanley, 1984; Morrison, 1987

CAPITULO 3: NITRACION DE BPC

3.1.1.5 Efectos del cloro sobre el anillo aromático.

En este caso los sustituyentes cloro (fig. 3.12) directamente unidos al anillo aromático tienen electrones no enlazantes; para ellos se pueden escribir las siguientes estructuras resonantes contribuyentes. (Stanley, 1984)

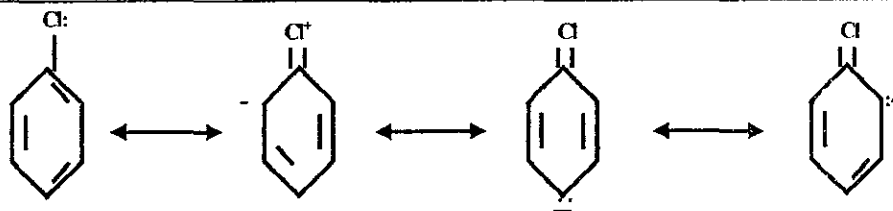


Fig. 4.12 Estructuras resonantes del cloro en el anillo.
Fuente: Advanced, 1990

Los efectos inductivos y de resonancia (fig. 3.13) de algunos grupos tienen lugar en la misma dirección; sin embargo, en otros grupos como el cloro muestran efectos opuestos en ambos casos. (Carey, 1990)

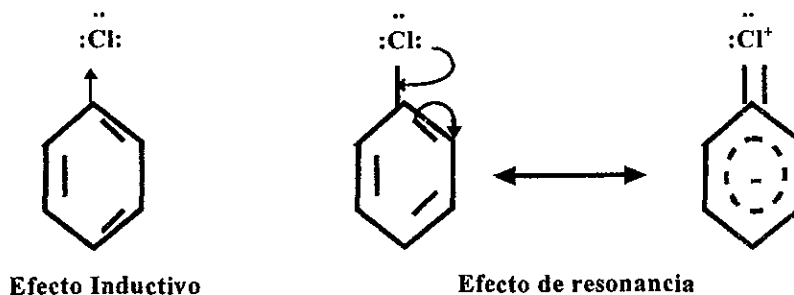


Fig. 4.13 Efectos inductivos y de resonancia del cloro en el anillo.
Fuente: Carey, 1990

El cloro presenta este tipo de características opuestas por ser un átomo más electronegativo que el carbono, además de tener pares de electrones no compartidos.

Otro factor importante que contribuye a la estabilización de la molécula es que el carbono que contiene el halógeno presenta hibridación de solapamiento de los orbitales sp^2 y el enlace al halógeno resulta más corto y fuerte y la molécula más estable. (Carey, 1990)

CAPITULO 3: NITRACION DE BPC

3.1.1.6 Efectos del grupo nitro

Frente a la sustitución electrofílica aromática, el efecto de resonancia atrae electrones del anillo y desactiva el núcleo aromático (fig. 3.14). El efecto de desactivación es más pronunciado en las posiciones *orto* y *para*. (Stanley,1984)

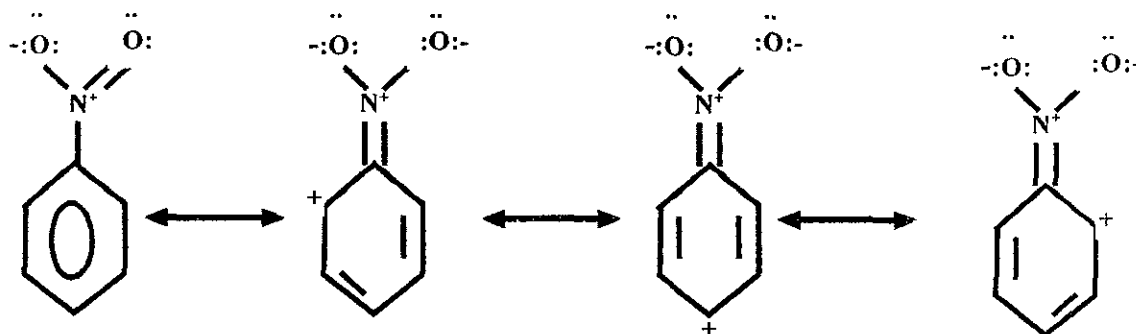


Fig. 4.14 Estructuras resonantes del grupo nitro.

Fuente: Stanley,1984

En este caso los efectos inductivos y de resonancia de los sustituyentes son de atracción electrónica y consecuentemente, su reactividad frente a la sustitución electrofílica es menor que la del benceno. El grupo nitro es atrayente de electrones y tiene una carga positiva formal sobre el átomo de nitrógeno. (Morrison,1987, Stanley,1984)

Los halobencenos presentan un caso interesante de orientación contra reactividad. Aunque estos compuestos son menos reactivos que el benceno, son orientadores *orto*, *para* (Morrison,1987). Los átomos de cloro en el BPC proporcionan una estructura resonante contribuyente más estable, por lo cual le dan una gran estabilidad al ion bencenonio.

El efecto de resonancia de los sustituyentes halógeno determina la orientación de la sustitución, en tanto que el efecto inductivo más fuerte causa la disminución de reactividad de los halobencenos con respecto al benceno. Este conflicto aún no se ha resuelto satisfactoriamente y puede deberse a una diferencia en las etapas limitantes de la velocidad y de formación del producto (en la etapa limitante de la velocidad puede ser la formación de un complejo π en tanto que en la de formación del producto es la adición electrofílica). (Morrison,1987; Neckers,1980)

El resultado de esta nitración desfavorable es una desestabilización de los intermedios que conducen a la sustitución *orto* o *para*. Consecuentemente, el camino de reacción para la sustitución *meta* se convierte en el relativamente más desfavorable. El grupo nitro orienta a *meta* en la sustitución electrofílica aromática. (Morrison,1987; Neckers,1980)

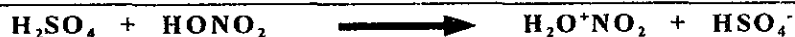
CAPITULO 3: NITRACION DE BPC

3.2 Mecanismo de la nitración de BPC.

La introducción de un grupo nitro en un anillo aromático es generalmente llevado a cabo vía sustitución electrofílica aromática usando ácido nítrico, sus sales, anhídridos mezclados, ésteres nitrados o sales de nitronio. La mayoría de estos métodos requiere subsecuente lavado en solución acuosa. (Carey, 1990)

El proceso de nitración directa se realiza con mezclas de ácidos nítrico y acético o anhídrido acético, este método es satisfactorio para preparar derivados mono y dinitrados. Otra manera es a través de una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico (mezcla sufonítrica) en este caso se establece un equilibrio en el que están presentes muchas especies, una de ellas, es el ion nitronio (NO_2^+); esta especie produce la mezcla de los ácidos a través de un proceso en el que el ácido sulfúrico actúa como ácido y el nítrico como base de Lewis. (Carey, 1990)

Los ácidos de Lewis son deficientes de electrones y capaces de aceptar un par de ellos. Así el ácido reacciona con los reactivos generando especies electrófilas que son las que atacan realmente al anillo. (Stanley, 1984)



La estructura del ion nitronio se ha establecido espectroscópicamente y es análoga a la del bióxido de carbono, compuesto isoelectrónico. La molécula es lineal y un potente reactivo electrofílico:



Ion nitronio

El H_2SO_4 tiene una función catalítica mediante la cual protona al ácido nítrico a ion nitroacido H_2NO_3^+ , el cual, pierde agua y genera al ion nitronio. La reacción de equilibrio es la siguiente. (Stanley, 1984)



CAPITULO 3: NITRACION DE BPC

Por efectos de inducción, los átomos de cloro tienden a atraer la densidad electrónica del anillo, esto ocasiona que la sustitución sea más difícil que en el anillo sin cloros, pero los centros relativamente aniónicos de las posiciones *orto* y *para* en las estructuras resonantes de los anillos clorados, ayudan a determinar que la nitración se lleve a cabo. (Morrison, 1987; Stanley, 1984; Neckers, 1980)

La congestión estérica por los cloros y en algunos casos las interacciones electrostáticas desfavorables tienden a disminuir la reactividad de la posición *orto* del anillo. (Morrison, 1987)

La teoría moderna de orientación electrónica en la sustitución electrofílica aromática, 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 que con el oxígeno.

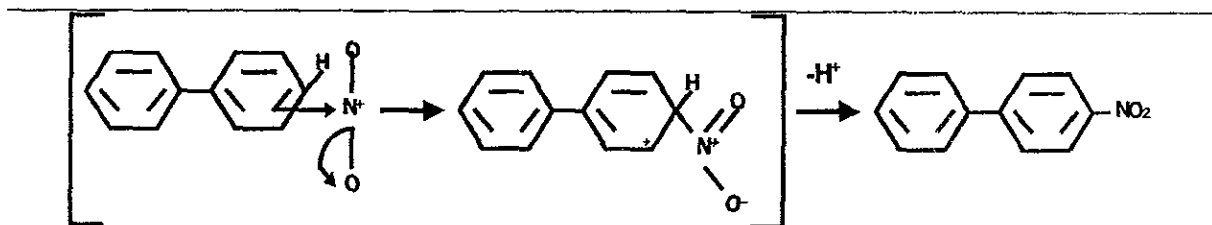


Fig. 4.16 Ataque del ión nitronio al anillo aromático.
Fuente: Carey, 1990

La reacción se inicia con la introducción del ion nitronio deficiente de electrones al anillo, el ion nitronio se une mediante un ataque electrofílico al núcleo aromático formando un complejo π , obteniéndose así el anillo nitrado. (Neckers, 1980; Stanley, 1984)

El carácter electrofílico del grupo nitro proporciona una indicación de que la polaridad desempeña un papel dominante en las sustituciones.

El ion nitronio se une a uno de los carbonos por medio de un enlace covalente generando el carbocatión llamado ion *becenonio*, las estructuras contribuyentes representan la deslocalización de la carga a través del anillo lo cual puede ser también representado como un híbrido de resonancia. (Neckers, 1980, Carey, 1990)

CAPITULO 3: NITRACION DE BPC

El mecanismo de la nitración comprende el ataque del ion nitronio (NO_2^+) sobre los electrones π del anillo bencénico y la formación del ion bencenonio. La pérdida posterior de un protón del carbono involucrado da lugar al anillo nitrado. (Stanley, 1984)

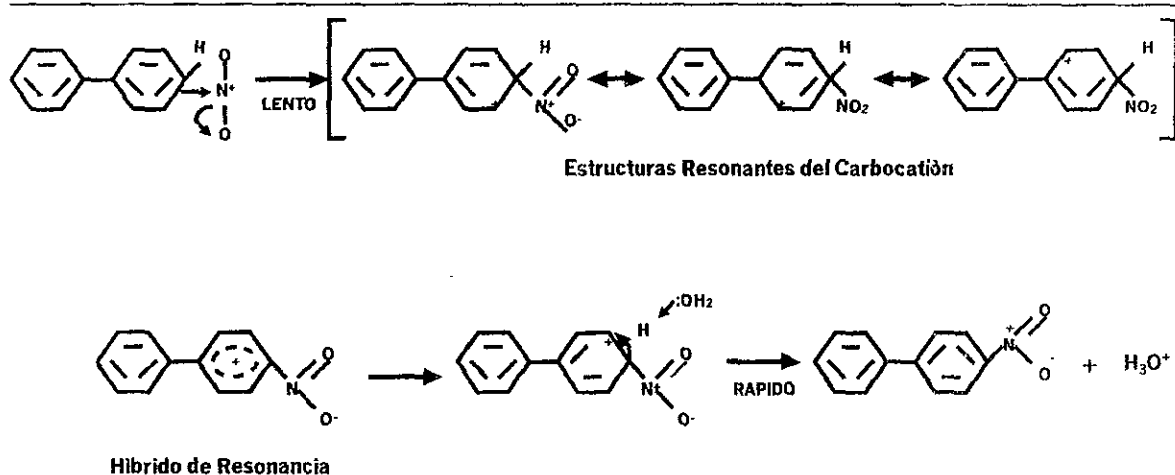


Fig. 4.18 Mecanismo de nitración del bifenilo.
Fuente: Carey, 1990; Stanley, 1984; Neckers, 1980)

La sustitución electrofílica del grupo nitro en los clorobifenilos, se desarrolla en dos pasos; el electrófilo se une a uno de los átomos de carbono del anillo mediante dos electrones π , y forma un enlace σ con un átomo de carbono del anillo. Este carbono adquiere una hibridación sp^3 ; y el anillo actúa entonces como un donador de electrones π (como un nucleófilo), hacia el grupo nitro electrófilo. Durante esta protonación del anillo bencénico, el catión pentadienílico intermedio pierde un protón y en esta reacción se regenera el complejo π aromático. El carbocatión resultante es un ion bencenonio, en el cual las especies resonantes tienen lugar en las posiciones *orto* y *para* respecto al átomo de cloro. (Morrison, 1987; Stanley, 1984)

La magnitud y dirección de desplazamiento de los centros eléctricos de los átomos de cloro y nitro dirigentes está dada por las medidas de sus momentos dipolares 1.56 y 3.97 respectivamente se debe tomar en cuenta entonces que el momento dipolar es la suma de ambos valores, lo cual indica que los sustituyentes colocados en posiciones opuestas del anillo cooperan en la producción de un desplazamiento electrónico en la misma dirección de la molécula. (Neckers, 1980; Stanley, 1984)

CAPITULO 4: METODOLOGIA

4.1 METODO DE EXTRACCION DE BPC

A continuación se presentan los procedimientos seguidos para la limpieza de los aceites gastados provenientes de los transformadores, esto se ha realizado adecuando los procesos estándares internacionales para el manejo de los BPC (Thomas A., 1982), a las condiciones de trabajo y materiales con que se pudo contar en el laboratorio, en la Fig 4.1 se muestra un diagrama general del proceso de extracción y análisis, en la fig. 4.2 se presenta el diagrama para la extracción de los BPC.

4.1.1 Lavado del aceite

- En un embudo de separación y en la campana, se agrega la muestra de aceite de BPC, posteriormente se adiciona el H_2SO_4 conc. y se agita, finalmente se le adiciona H_2O destilada con mucho cuidado ya que la reacción es muy violenta y se genera gran cantidad de gases. Se agita la mezcla hasta que ya no haya reacción
- Las cantidades de la mezcla son, 1:2.5:2.5, de BPC, H_2SO_4 , H_2O , respectivamente (se utilizó en este trabajo con muestras de 10 ml de aceite de transformadores en cada extracción).
- Se separa la fase acuosa, durante este proceso a veces se forma una fase turbia, se le puede agregar un poco de etanol para romper las fases o un poco más de ácido, y hexano para recuperar todo el BPC.
- Se repite el proceso anterior varias veces hasta que en la fase orgánica se observe una solución amarilla transparente.
- Se extrae la fase orgánica en un vaso de precipitado y, en caso de quedar trazas de la fase acuosa, se le agrega un poco de etanol y hexano. Se vierte la fase que contiene los BPC en otro vaso y para asegurarse de extraer todo de la solución anterior, se le agrega más hexano y se extrae con una micropipeta, teniendo cuidado de extraer solo la fase orgánica.
- Se evapora el hexano para recuperar los BPC.

4.1.2 Preparación del florisil.

- Se activa el florisil en la mufla a $90^\circ C$ durante 24 horas.
 - Una vez activado el florisil, se prepara una columna cromatográfica de la siguiente manera:
 - Primero empacar la columna con fibra de vidrio 1 cm.
-

CAPITULO 4: METODOLOGIA

- Agregar aproximadamente 20 cm de florisil tratando de que se forme homogéneamente en la columna, ya que de presentar huecos se tendría que desempacar y hacerlo nuevamente o de lo contrario se presentarían muchos errores.
- Se adiciona una última capa de 1 cm de Na_2SO_4 anhidro.
- Una vez preparada la columna se agrega hexano hasta cubrir toda la columna + 1 cm y entonces se comienza a agregar la muestra de BPC (extraídos de la primera parte) cuidando de mantener la columna con muestra o hexano mínimo $\frac{1}{2}$ cm arriba del sulfato ya que si se vacía se parte el florisil y se tendría que empacar nuevamente.
- Agregar aproximadamente 100 ml de hexano para asegurarse de que se extrae toda la muestra.
- Evaporar todo el hexano para concentrar la mezcla de BPC.

4.1.3 Lavado de la columna.

- La columna se lava con aprox. 100 ml de acetona y posteriormente con 100 ml de hexano, teniendo cuidado de tenerla siempre llena de estos líquidos.
- La muestra de BPC se le hace una cromatografía de masas para su debida identificación.
- Una vez lavada con hexano se puede continuar usándola para extraer BPC.
- Los desechos de todas estas operaciones deben confinarse adecuadamente.

4.2 ANALISIS DE LAS MUESTRAS DE BPC

Estos análisis se realizaron en equipos de alta precisión y bajo condiciones estándares internacionales específico para BPC (Método 8080A de la EPA).

4.2.1 Condiciones de los Equipos utilizados.

4.2.1.1 Análisis gases/masas

- Disolver en un volumen de hexano el PCB extraído de la muestra.
- Se inyecta la solución extraída al cromatógrafo de gases/masas para identificar si son BPC

Condiciones de operación del cromatógrafo de gases:

CAPITULO 4: METODOLOGIA

Gas Acarreador (He)	20 psi (o 16 psi.)
Temperatura de inyección	240-260 °C
Temperatura inicial	100 °C (se mantiene 2 min.)
Rapidez de calentamiento	10 °C/min.
Temperatura final	295 °C (se mantiene 5 min.)
Vol. Inyectado	1 µl

Condiciones de operación del espectrómetro de masas:

Gas acarreador (He)	30 cm/min.
Energía del electrón	70 ev
rango de masas	45-600 amu
Tiempo de scan	1 seg/scan.
Temperatura de inyección	250 °C-260 °C
Temp. línea de transferencia	250 °C-300 °C
Volumen inyectado	1-2 µl

4.2.1.2 Condiciones de equipo de resonancia magnética nuclear:

Equipo Varian Gemini 200

Temperatura	Temperatura ambiente aprox. 20°C
Disolventes	Polideuterados
Frecuencia	200 Mhz.

CAPITULO 4: METODOLOGIA

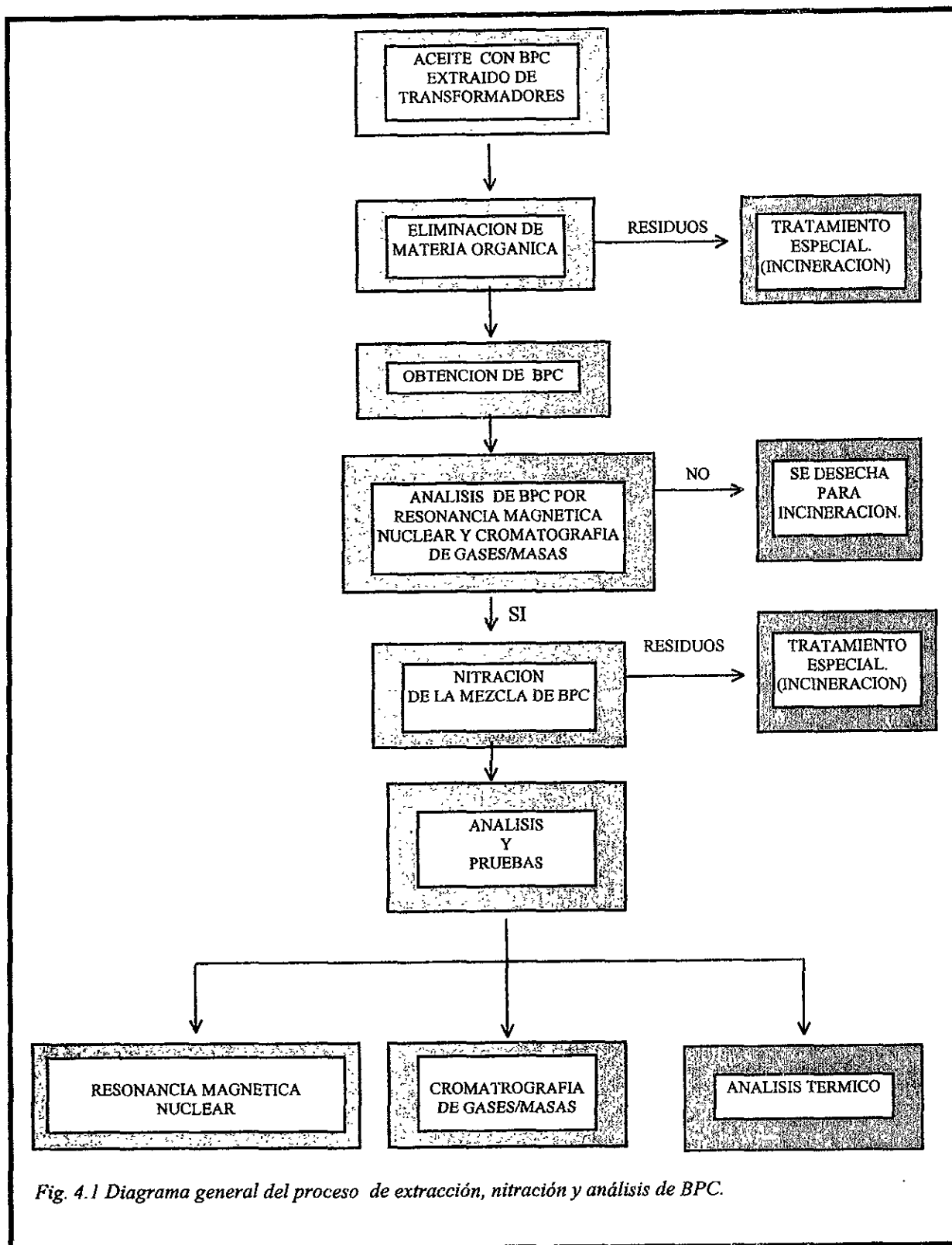


Fig. 4.1 Diagrama general del proceso de extracción, nitración y análisis de BPC.

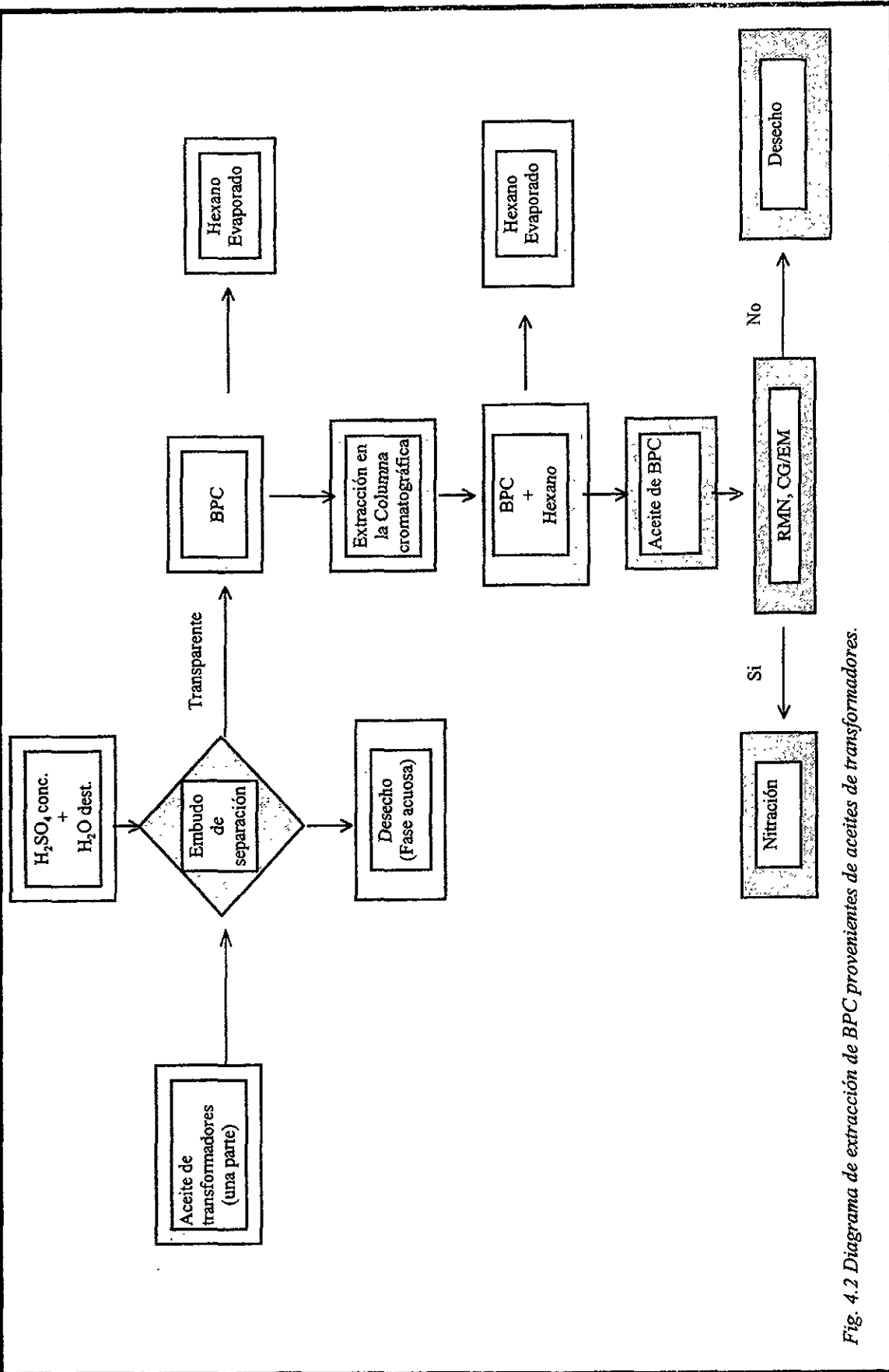


Fig. 4.2 Diagrama de extracción de BPC provenientes de aceites de transformadores.

CAPITULO 4: METODOLOGIA

4.3 NITRACION DE BPC

La nitración se realiza mediante sustitución electrofílica aromática con ácido nítrico fumante y anhídrido acético (Milan Franek, 1992), en la fig. 4.3 se muestra mediante un diagrama el proceso de nitración, las condiciones seguidas para tal efecto se listan a continuación:

1. Se mezclan 2.2 ml (0.02 mol) de anhídrido acético a 0 °C con ácido nítrico fumante (1.6 ml, 0.04 moles) enfriado a la misma temperatura (la temperatura de reacción de la mezcla aumenta considerablemente por lo que se debe tener mucho cuidado y hacerse en baño de hielo)
1. A esta mezcla se le añade 50 mg de BPC. Se mete en un baño maría a 50 °C por 30 min con agitación constante.
1. La mezcla obtenida se pone en un vaso con hielo (50 mg) la fracción sólida que se forma se separa y se continua haciendo varias lavadas con agua helada hasta tener el PCB nitrado como una solución transparente sin precipitados.
1. El producto ya limpio se extrae con hexano.
5. Se seca y se analiza.

Por ser compuestos derivados de BPC, los análisis a los compuestos nitrados se realizaron en condiciones similares a los BPC, en equipos de alta precisión y bajo condiciones estándares internacionales específico para BPC (Método 8080A de la EPA).

Condiciones del espectrómetro de masas para análisis BPC nitrados

Temp. inicial de columna y tiempo 70 °C por 2 min.
 Programa de temp. de la columna 70-270 °C a 8 °C/min.
 Mantener la temp. final de columna 270 °C por 20 min.

Condiciones operativas del cromatógrafo de gases para el análisis de los BPC nitrados:

Horno: Temperatura de inyección	35 °C
Isoterma inicial	1 min.
Incremento de Temperatura	3 °C /min hasta 300 °C
Isoterma final	5 min.

Para la separación cromatográfica de los PCB nitrados se emplea una columna capilar de 0.32 mm de 5 % fenil y 95 % metil silicona de 30 m y helio como gas acarreador a un flujo de 0.4 ml/min.

CAPITULO 4: METODOLOGIA

Para la identificación cromatográfica de los productos nitrados se calculan los pesos moleculares, considerando la posibilidad de hasta cuatro grupos nitro por molécula de BPC. según se muestra en las tabla 4.1.

Tabla 4.1 Pesos moleculares de los BPC nitrados.

Número de clobros	Peso molecular (g/mol)	Peso molecular con un grupo NO ₂ (g/mol)	Peso molecular con dos grupos NO ₂ (g/mol)	Peso molecular con tres grupos NO ₂ (g/mol)	Peso molecular con cuatro grupos NO ₂ (g/mol)
1	188	233	278	323	368
2	222	267	312	357	402
3	256	301	346	391	436
4	290	335	380	425	470
5	324	369	414	459	504
6	358	403	448	493	538
7	392	437	482	527	
8	426	471	516		
9	460	505			
10	494	539			

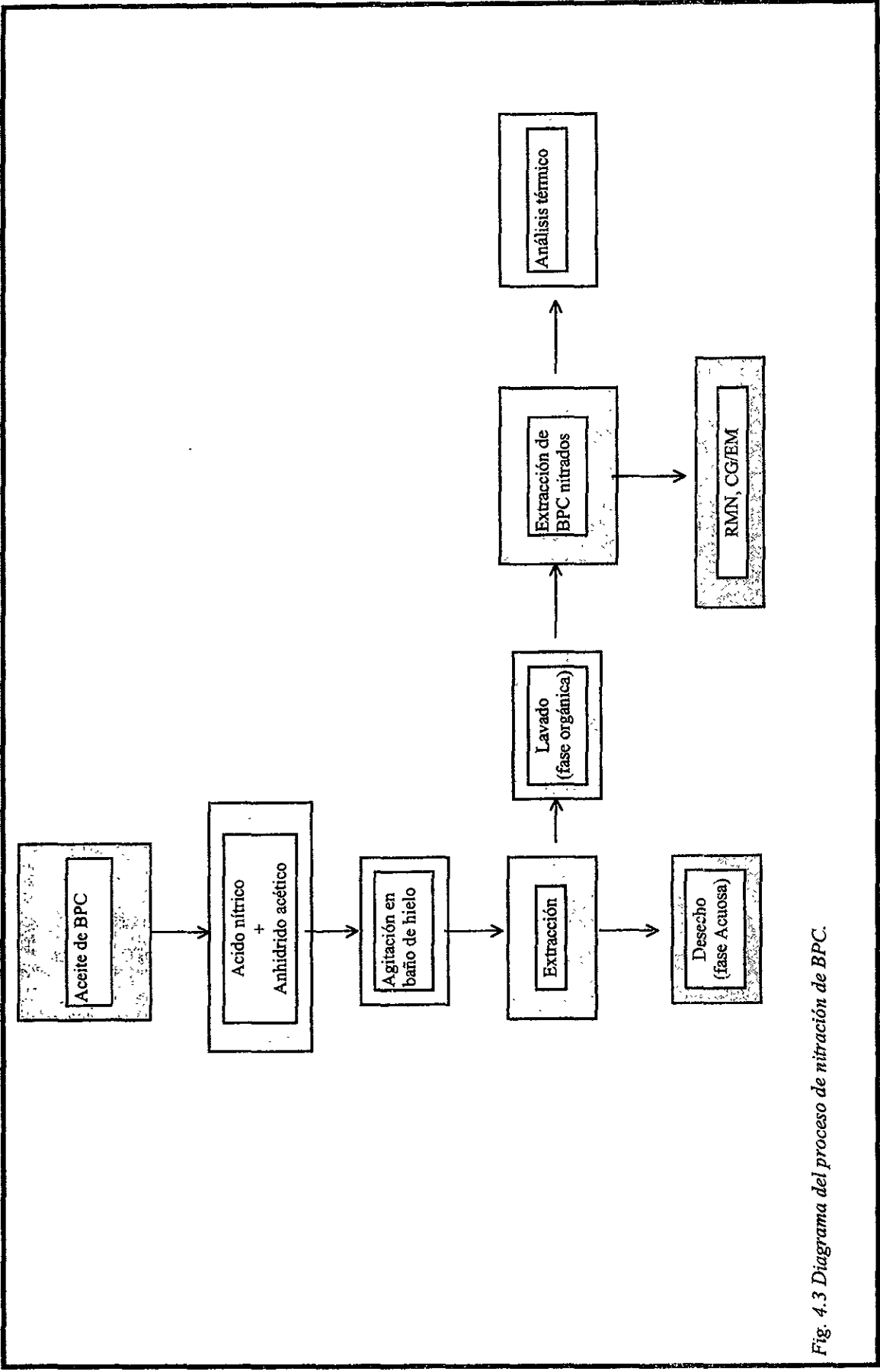


Fig. 4.3 Diagrama del proceso de nitración de BPC.

CAPITULO 4: METODOLOGIA

4.4 ANALISIS CALORIMETRICO DIFERENCIAL

El Analizador Calorimétrico Diferencial (Differential Scanning Calorimetry, DSC), es un equipo que mide los calores y temperaturas de transición.

Las características del equipo son:

Celda del DSC: L=30 cm; A= 13 cm; H=19 cm
Rango de temperatura: de -170°C hasta 725°C
Tamaño de muestra: 0.5 a 100 mg
Volumen de la muestra: 10 mm^3 en cazuelas herméticas
Tipo de cazuela para puestas: varias abiertas o selladas
Volumen de la celda 2 cm^3
Termopar de la muestra: Cromo-aluminio
Termopar de control: Platinel® II

Todas las muestras se analizaron en un rango de -150 a 300°C de la siguiente manera (fig.4.4):

1. En una cápsula de paladio se pesa aproximadamente 10 mg, para cada una de las muestras por analizar.
2. La cápsula se sella
3. Se introduce al equipo DSC.
4. Se baja la temperatura con nitrógeno líquido hasta -150°C
5. Una vez alcanzada la temperatura de -150°C , comienza el calentamiento ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) y registro de los cambios de calor y temperatura que sufra la muestra durante el proceso.

En la fig. 4.4 se muestra el diagrama de este proceso de análisis.

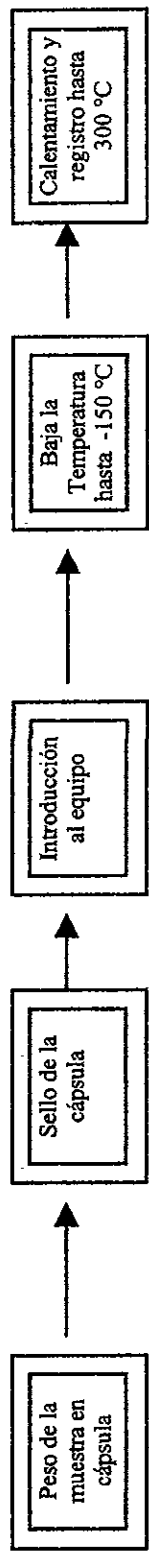


Fig. 4.4 Diagrama del proceso del análisis térmico.

CAPITULO 5: RESULTADOS

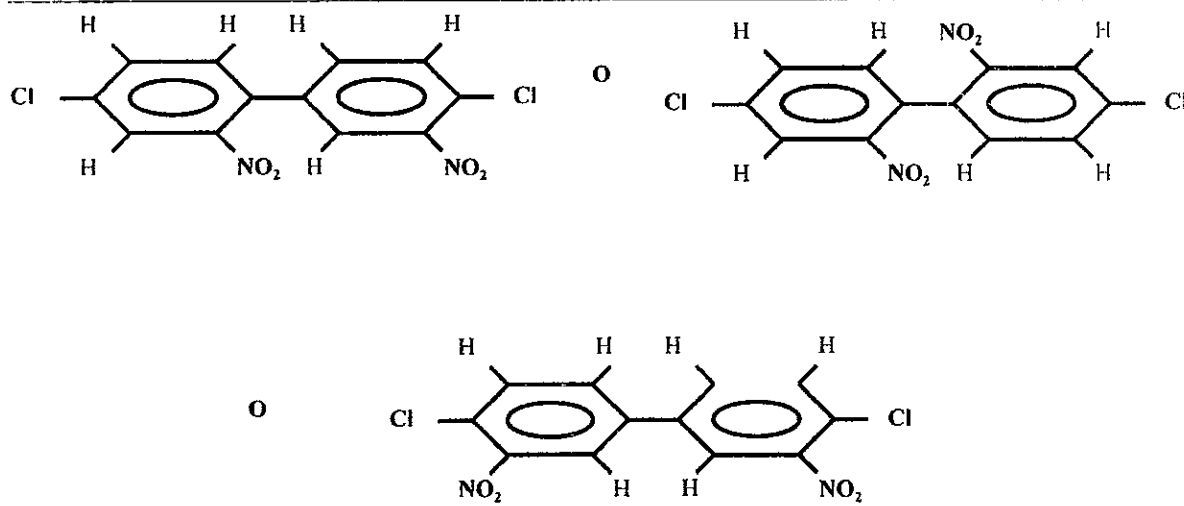
5.1 ANALISIS DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR Y CROMATOGRAFIA DE GASES/MASAS

5.1.1 Aroclor 1248 Nitrado

5.1.1.1 Resonancia magnética nuclear.

Se le realizaron pruebas por Resonancia Magnética Nuclear del ^1H y ^{13}C (Fig 5.1 y 5.2 respectivamente) por medio de la relación de áreas se ha podido determinar que la nitración si se llevó a cabo y se puede decir que:

a. El espectro del ^1H (fig. 5.1) nos muestra que la estructura promedio de los compuestos dinitrados obtenidos es del siguiente tipo (además de compuestos con mayor nivel de cloración):



Existen 3 vecinos H por átomo de cloro, y 1 vecino H por átomo de grupo nitro.

b. El espectro de ^{13}C (fig. 5.2) nos ayuda con la siguiente información: hay un carbono sustituido por cloro por cada carbono sustituido por un grupo nitro por lo que se confirma lo anterior

CAPITULO 5: RESULTADOS

5.1.1.2 Cromatografía de Gases/ Masas.

En la fig 5.3 se puede observar el espectro de gases para el Aroclor 1248 nitrado, y por medio del espectroscopia de masas en las fig. 5.4 a 5.7 se observan los tiempos en que aparecen los compuestos nitrados.

En la tabla 5.1 se muestra el análisis obtenido:

Tabla 5.1 Datos obtenidos por Cromatografía de Gases/Masas para el Aroclor 1248 nitrado.

Pico	Tiempo de Retención (min)	Area (%)	Altura (V)	Área (m.e)	No. de cloros	Grupos nitro
1	14.95	0.41	3.02	5.27	3	
2	15.68	0.74	6.55	4.42	4	1
3	16.73	1.00	7.58	5.17	4	1
4	17.59	5.13	10.13	19.81	4	2
5	19.30	10.15	17.71	22.41	4	2
6	20.58	19.10	19.49	38.31	4	2
7	21.96	63.03	32.64	75.50	5	2
8	23.16	0.43	2.89	5.86	5	2

CAPITULO 5: RESULTADOS

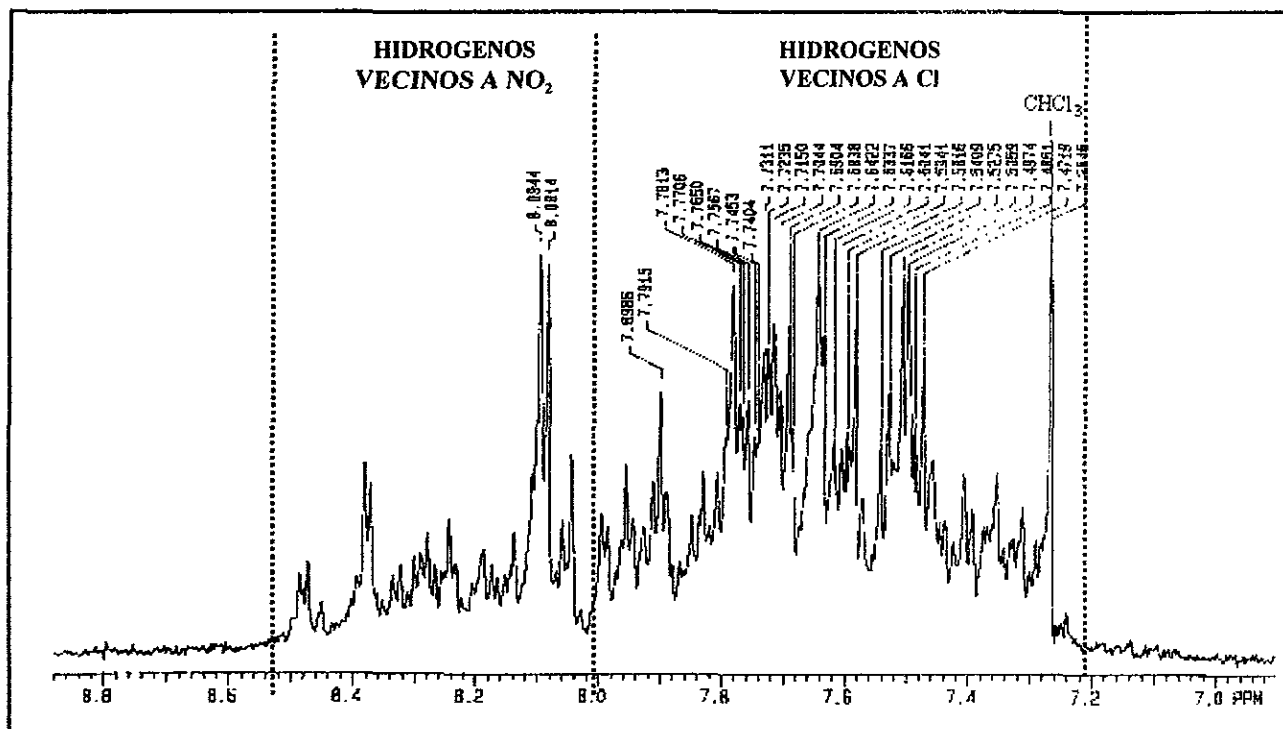
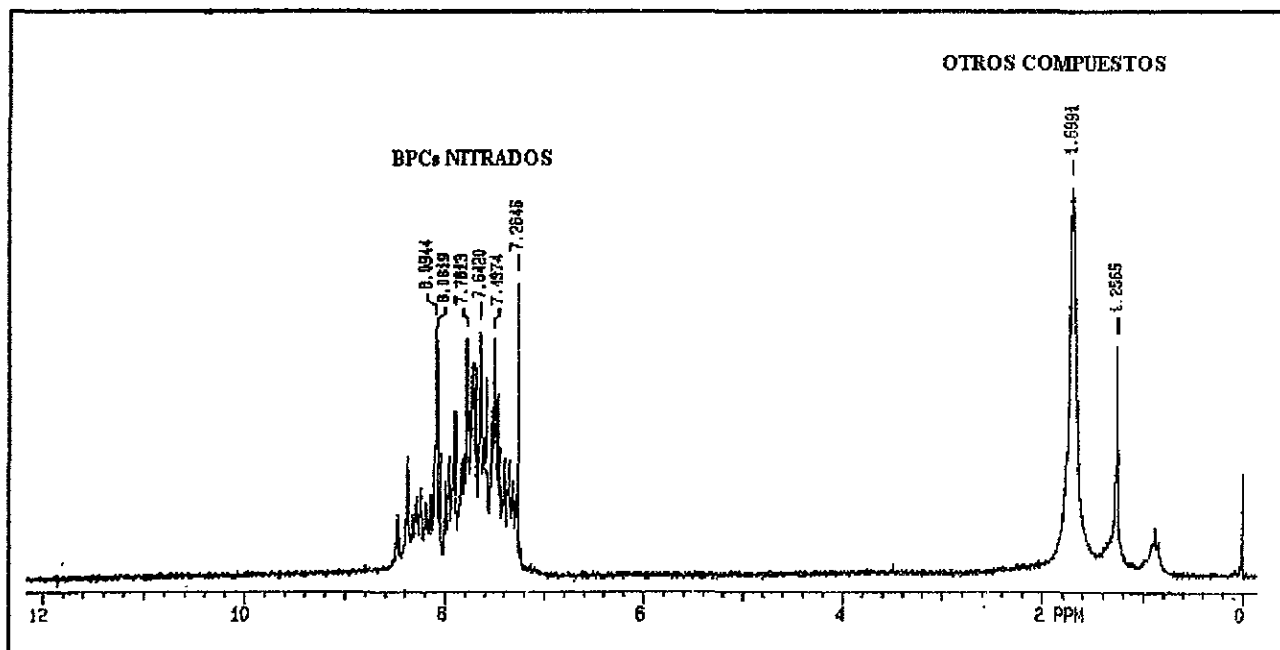


Fig 5.1 RMN por ^1H del Aroclor 1248 nitrado. La gráfica inferior corresponde a la ampliación de la zona correspondiente a ^1H aromáticos.

CAPITULO 5: RESULTADOS

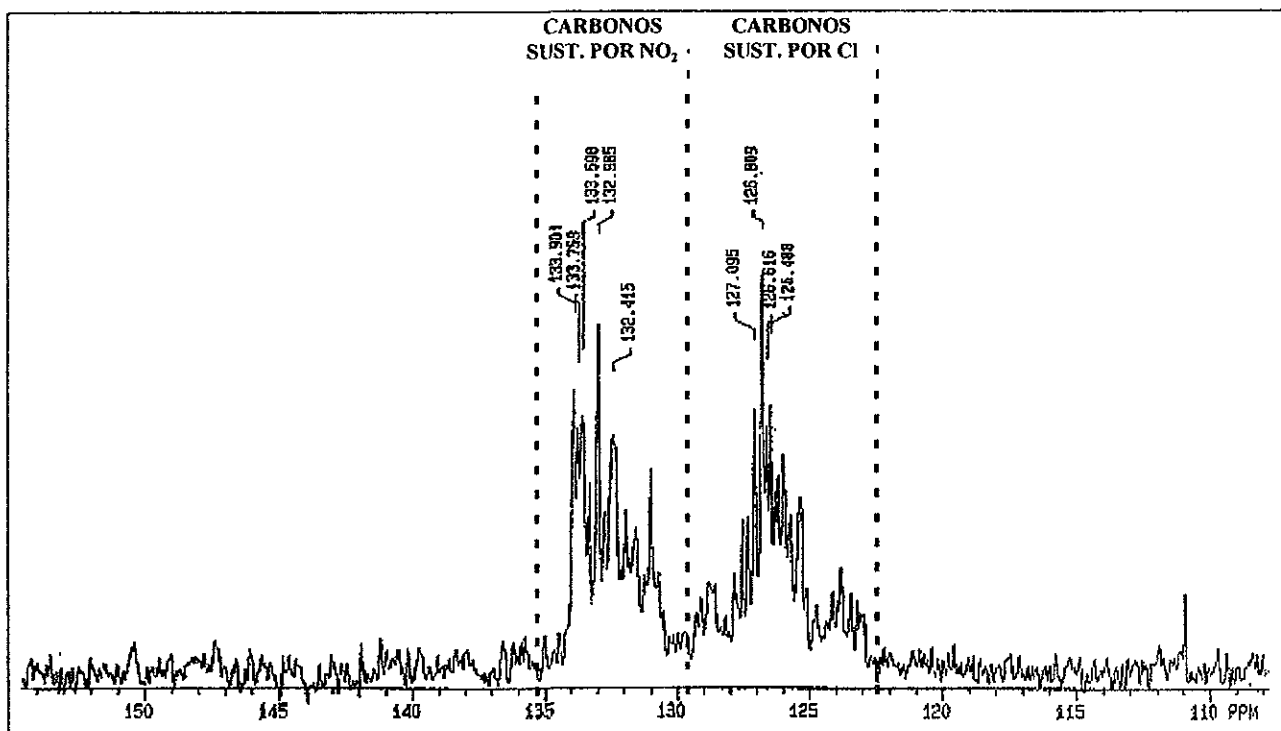
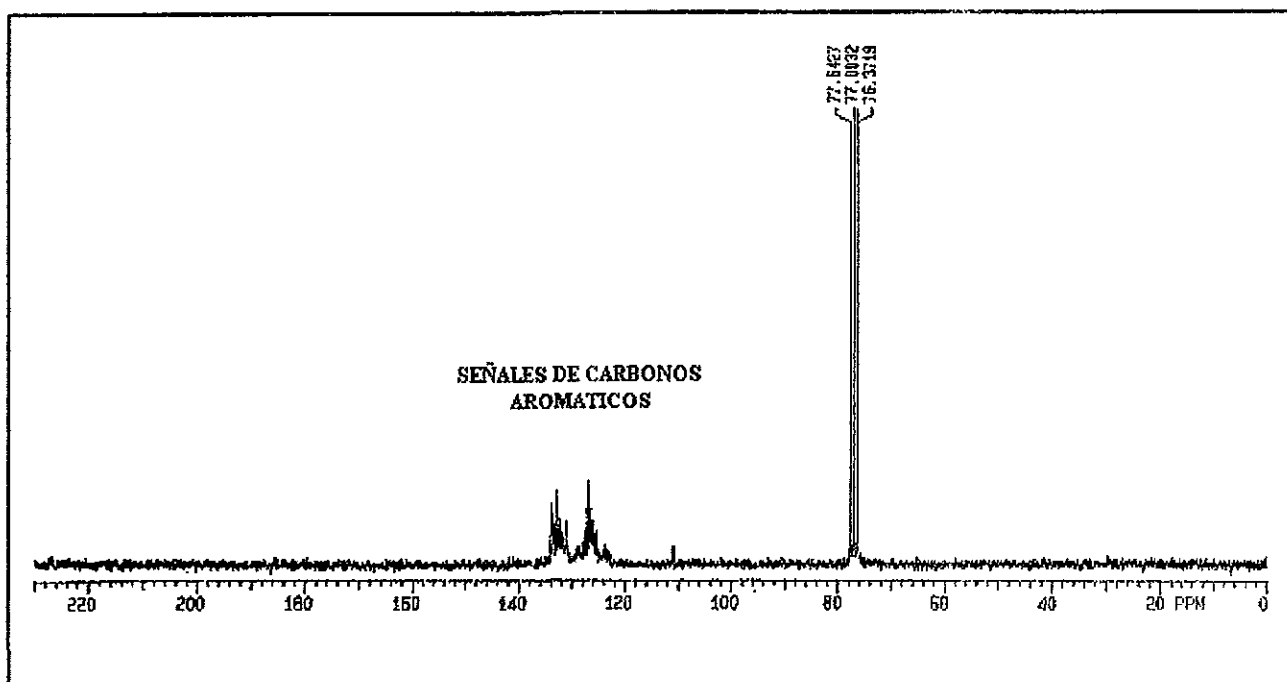


Fig 5.2 RMN por ^{13}C del Aroclor 1248 nitrado. La gráfica inferior corresponde a la ampliación de la zona correspondiente a ^{13}C aromáticos.

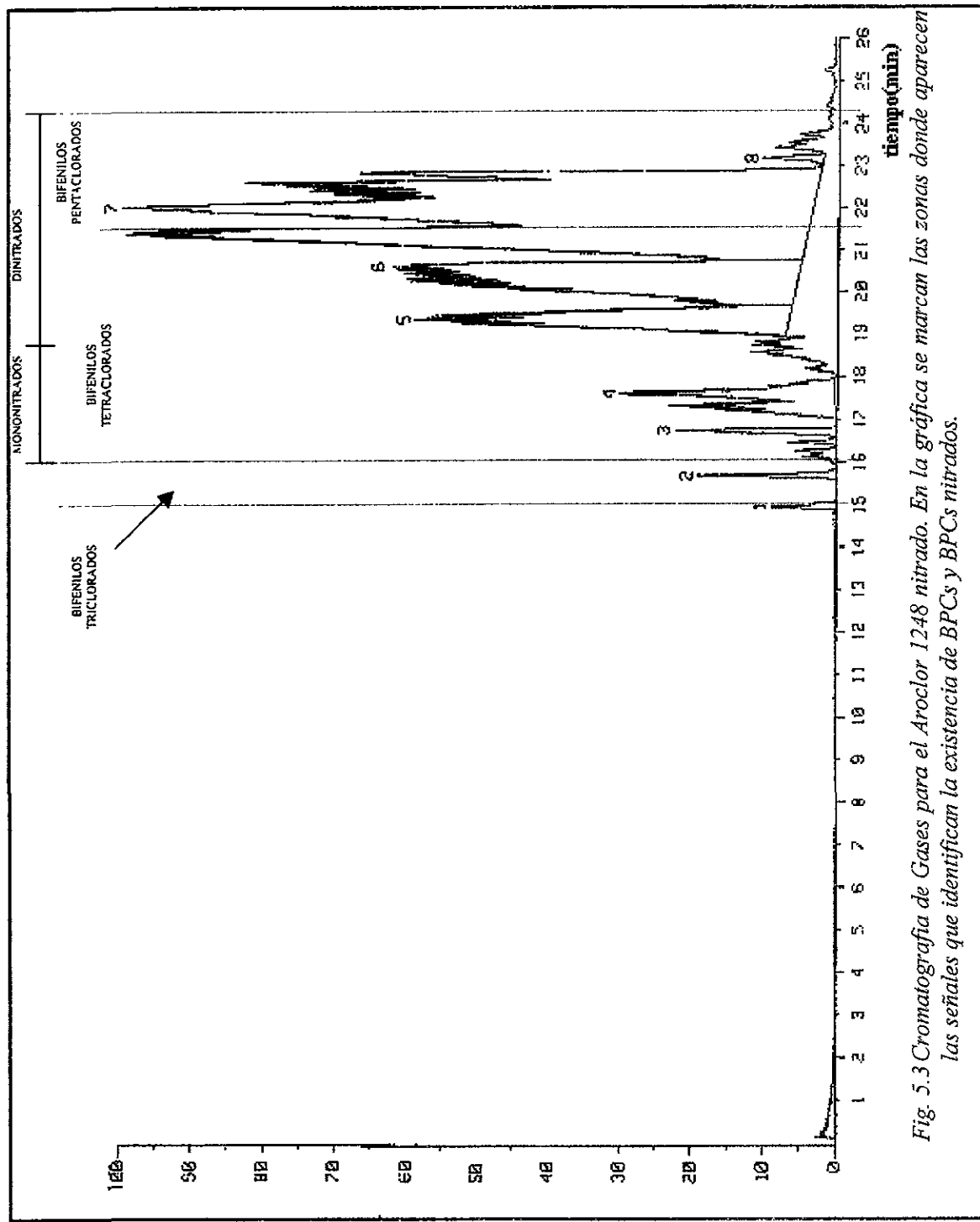


Fig. 5.3 Cromatografía de Gases para el Aroclor 1248 nitrado. En la gráfica se marcan las zonas donde aparecen las señales que identifican la existencia de BPCs y BPCs nitrados.

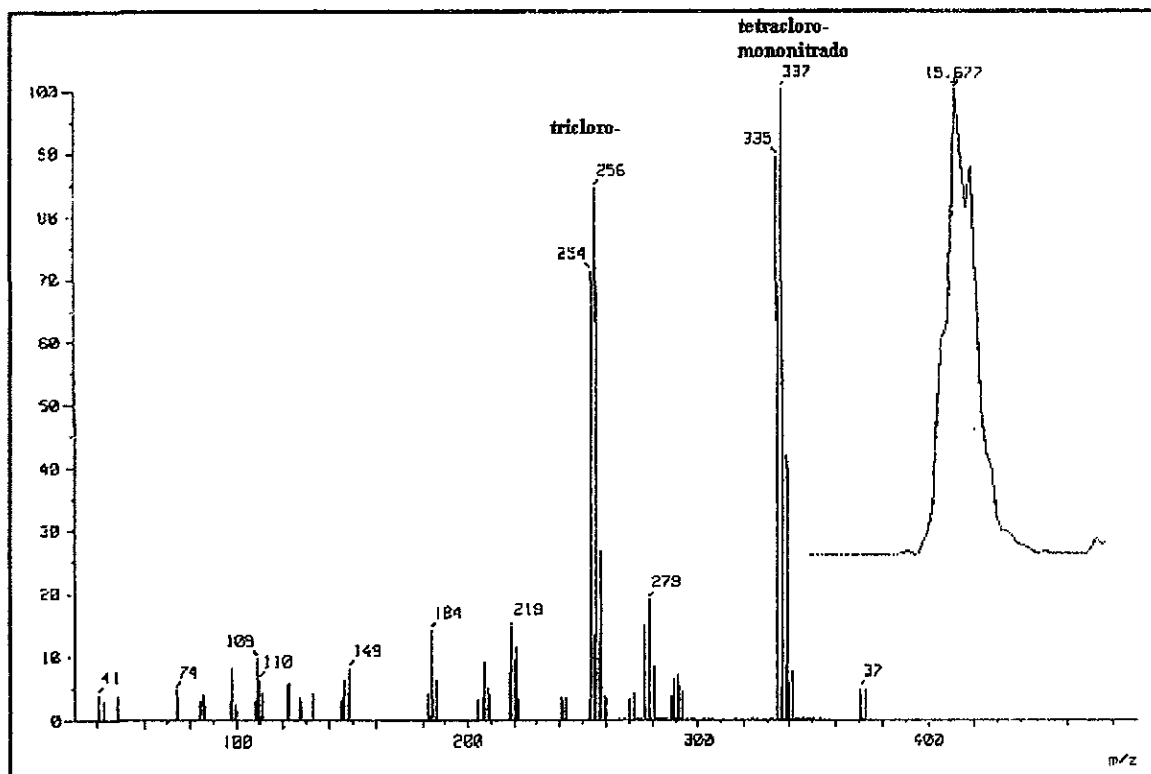
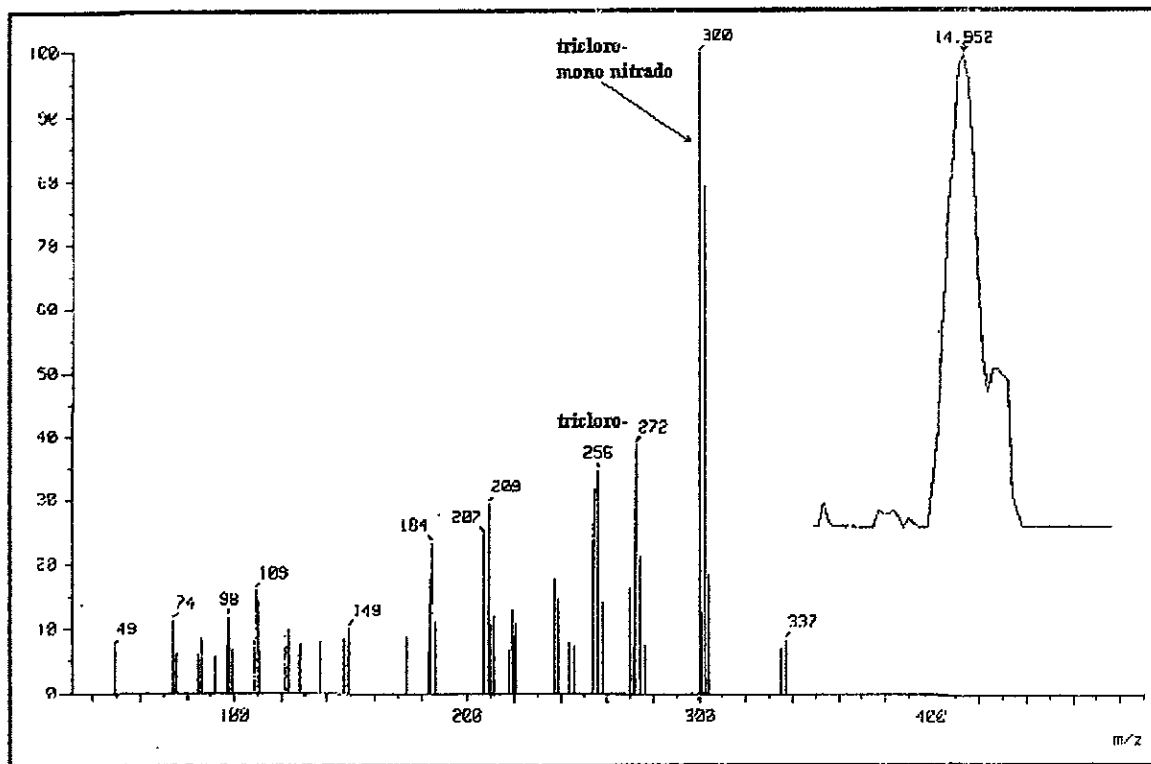


Fig. 5.4 Cromatografía de Gases/Masas para el aroclor 1248 nitrado. En la gráfica superior se observa que en el tiempo 14.95 min aparecen señales para los bifenilos triclorados y triclorados mononitrados. En la gráfica inferior aparecen en el tiempo 15.68 señales de los bifenilos triclorados y tetraclorados mononitrados.

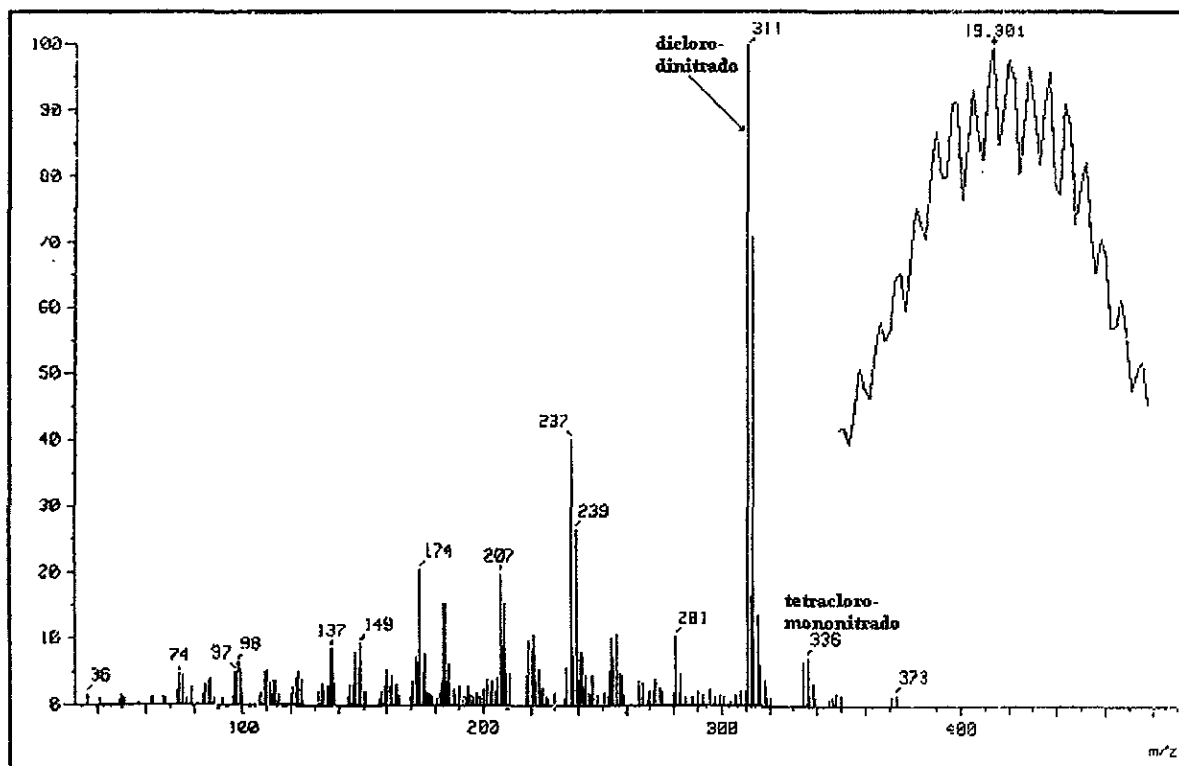
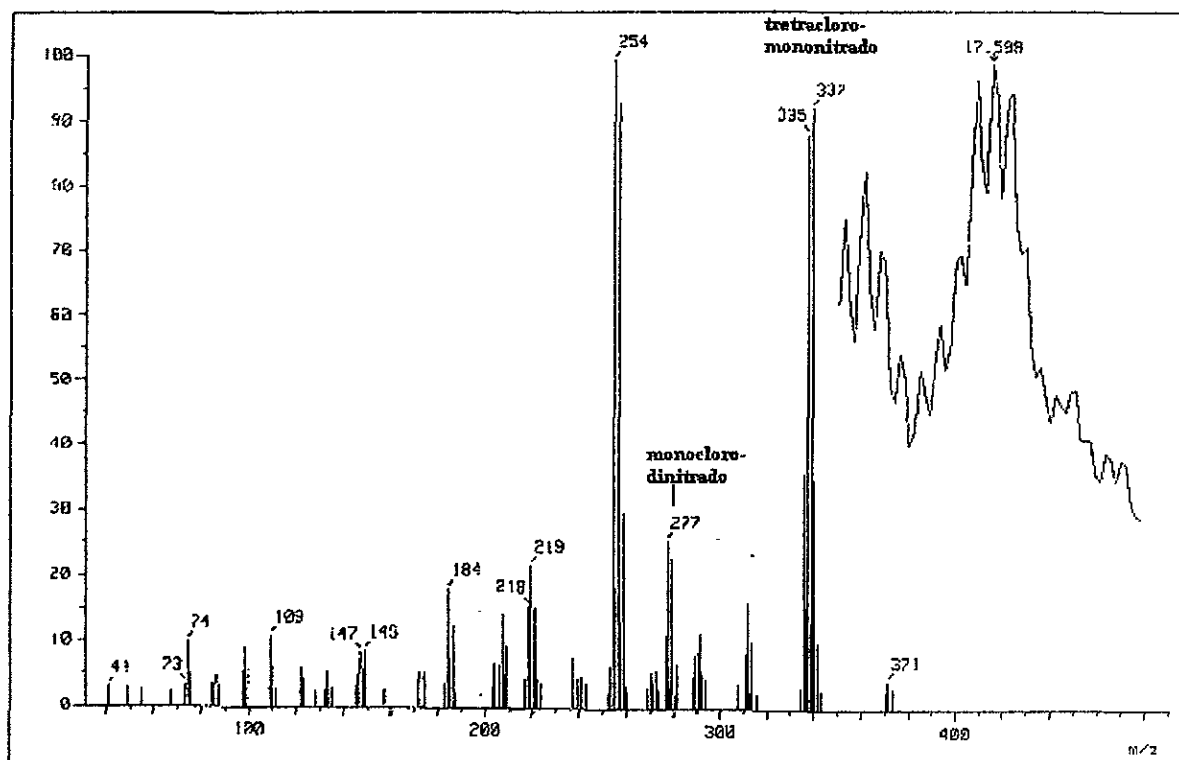


Fig. 5.5 Cromatografía de Gases/Masas para el aroclor 1248 nitrado. En la gráfica superior se observa que en el tiempo 17.6 min, aparecen señales para los bifenilos monoclorados dinitrados y tetraclorados mononitrados. En la gráfica inferior aparecen en el tiempo 19.9 señales de los bifenilos diclorados dinitrados y tetraclorados mononitrados.

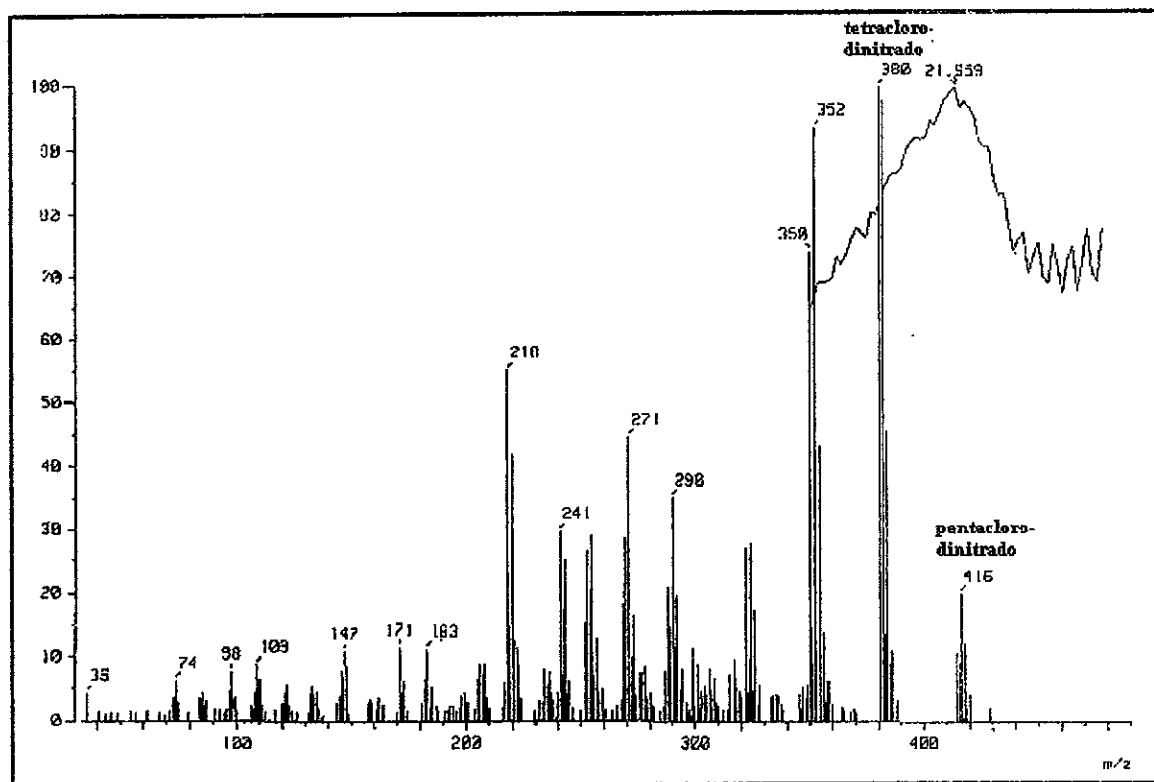
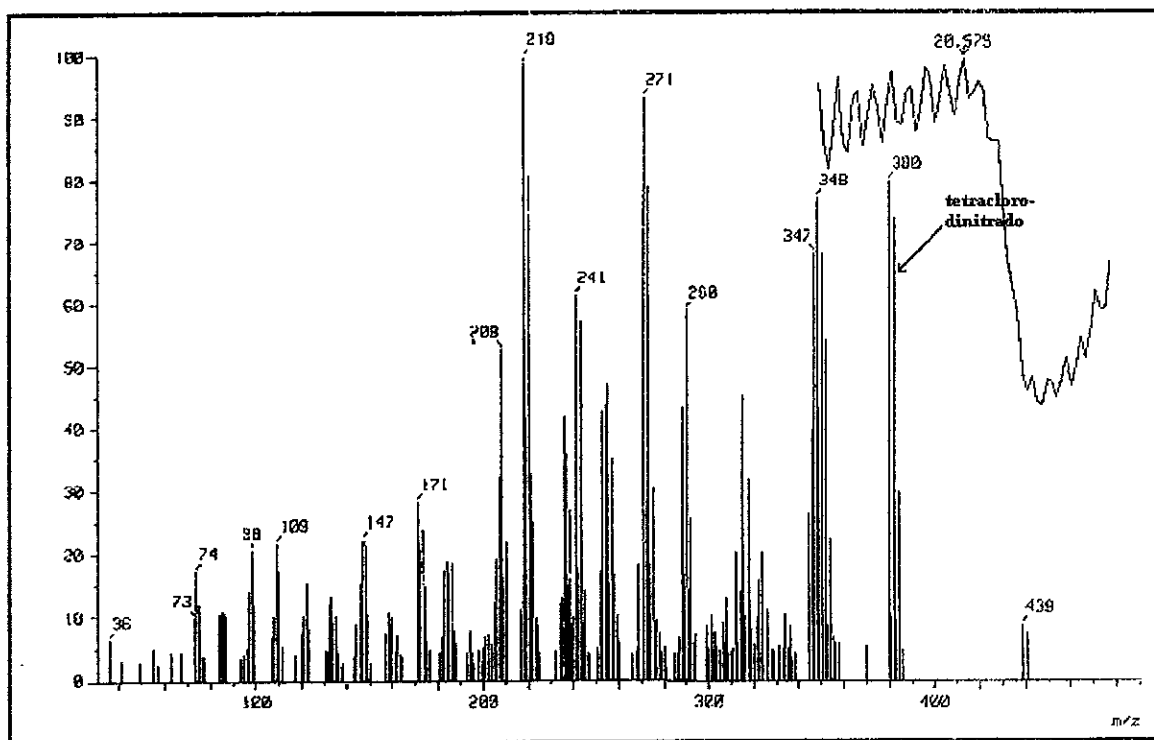


Fig.5.6 Cromatografía de Gases/Masas para el aroclor 1248 nitrado. En la gráfica superior se observa que en el tiempo 20.58 min, aparecen señales para los bifenilos tetrachlorados dinitrados. En la gráfica inferior aparecen en el tiempo 19.9 señales de los bifenilos tetrachlorados dinitrados y pentachlorados dinitrados.

CAPITULO 5: RESULTADOS

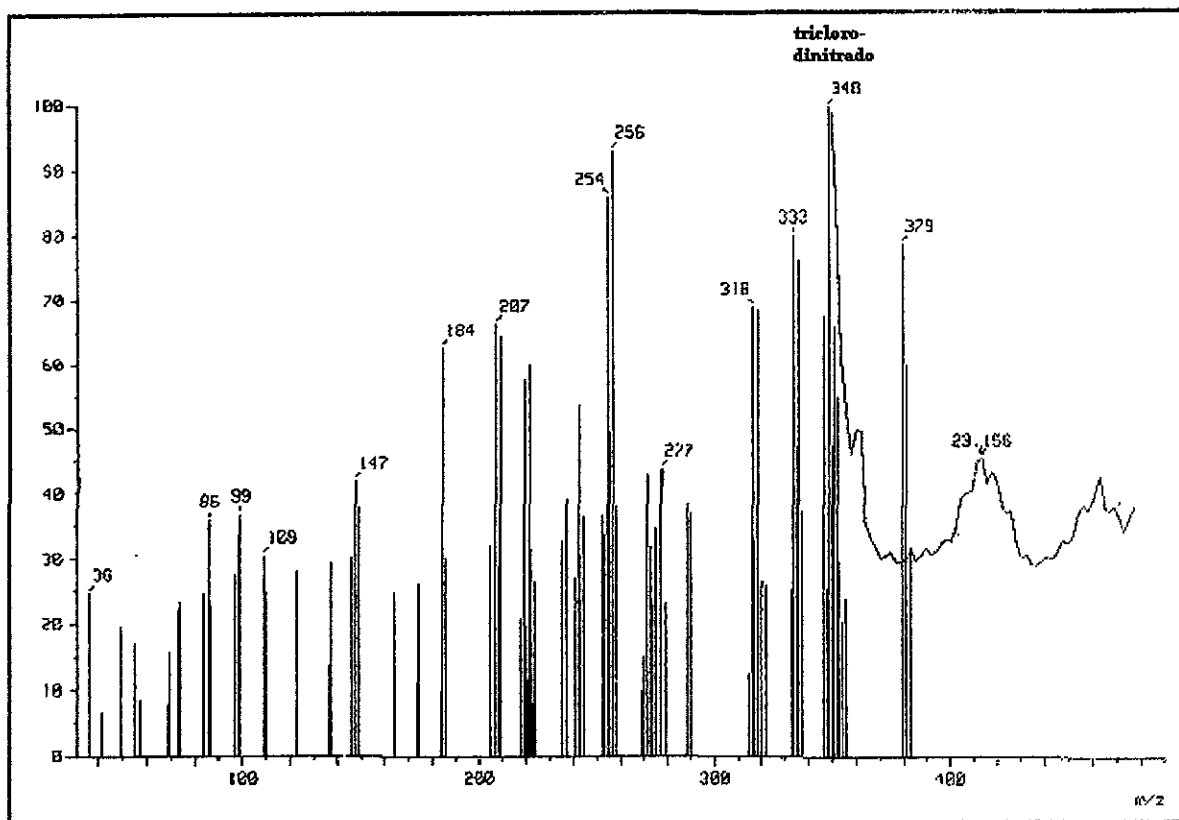


Fig.5.7 Cromatografía de Gases/Masas para el aroclor 1248 nitrado. En la gráfica se observa que en el tiempo 23.16 min, aparecen señales para los bifenilos triclorados dinitrados.

Por medio de los resultados de Cromatografía de Gases/Masas se observa que los compuestos mononitrados empiezan a aparecer desde el pico no. 2 del espectro de Gases (fig. 5.3) y puede decirse que existen 8 isómeros aproximadamente hasta el pico 4.

A partir del pico 4 empiezan a aparecer los compuestos dinitrados se consideran aproximadamente 10 isómeros hasta el pico 8. Asimismo se observan BPC que no se lograron nitrar.

CAPITULO 5: RESULTADOS

5.1.2 Bifenilos Policlorados (muestra M)

5.1.2.1 Resonancia magnética nuclear.

Por este método se ha podido determinar la existencia de bifenilos policlorados como se ve en la fig. 5.8 y 5.9 del ^1H y ^{13}C respectivamente, donde aparecen las señales características para este tipo de compuestos.

Comparando con los estándares de la bibliografía se puede deducir que estos aceites se asemejan a los del Aroclor 1260.

Otro punto importante es que aparecen en mayor cantidad compuestos que no son BPC, Tabla 5.2.

5.1.2.2 Cromatografía de Gases/ Masas.

En la fig 5.10 se puede observar el espectro de gases para el BPC de la muestra de aceite, y por medio de espectroscopía de masas en las fig. 5.11 a 5.12 se observan los tiempos en que aparecen los compuestos clorados.

En este caso podemos ver que los BPC son desde pentaclorados hasta octaclorados, esto confirma la semejanza al Aroclor 1260 ya que es el único que tiene hasta octaclorobifenilos.

En la tabla 5.2 se muestra el análisis obtenido:

Tabla 5.2 Datos obtenidos por Cromatografía de Gases/Masas para la muestra M de BPC.

Pico	T _R (min)	T _R (min)	T _R (min)	T _R (min)	Compuesto	Area (%)	% de Area de BPC
1	1.70	2.46	4.17	4.81	Benceno diclorado	61.0	
2	1.94	2.11	3.72	4.60	Benceno diclorado		
3	3.66	26.17	10.78	19.77	Benceno triclorado		
4	4.16	30.28	33.06	7.45	Benceno triclorado		
5	5.39	3.50	7.00	4.06	Benceno tetraclorado		
6	6.06	5.48	9.50	4.69	Benceno tetraclorado		
7	17.63	0.78	1.16	5.48	Bifenilo pentaclorado	6.5	17.7
8	20.19	2.38	2.72	7.13	Bifenilo hexaclorado	4.8	13.5
9	21.21	2.19	2.46	7.24	Bifenilo hexaclorado	14.6	41.1
10	22.40	2.87	2.84	8.24	Bifenilo heptaclorado		
11	23.06	1.72	2.00	7.01	Bifenilo heptaclorado		
12	23.27	0.77	1.16	5.40	Bifenilo heptaclorado		
13	24.10	1.90	2.10	7.36	Bifenilo heptaclorado		
14	24.33	0.83	1.17	5.77	Bifenilo heptaclorado		
15	25.37	6.37	5.12	10.12	Bifenilo heptaclorado	10.4	29.3
16	26.62	3.61	3.16	9.29	Bifenilo octaclorado		
17	26.91	1.33	1.80	6.03	Bifenilo octaclorado		
18	27.16	1.82	2.32	6.39	Bifenilo octaclorado		
19	28.41	0.88	1.15	6.19	Bifenilo octaclorado		
20	29.29	2.56	2.63	7.92	Bifenilo octaclorado		

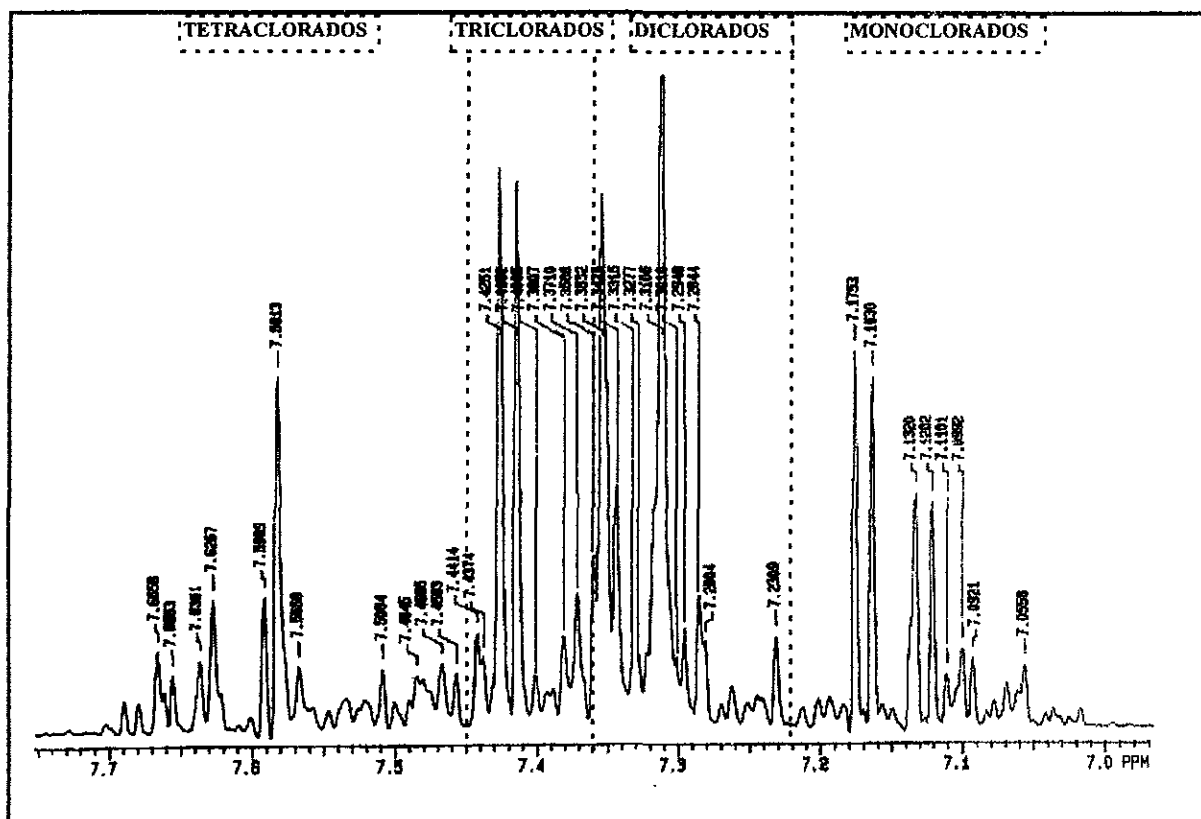
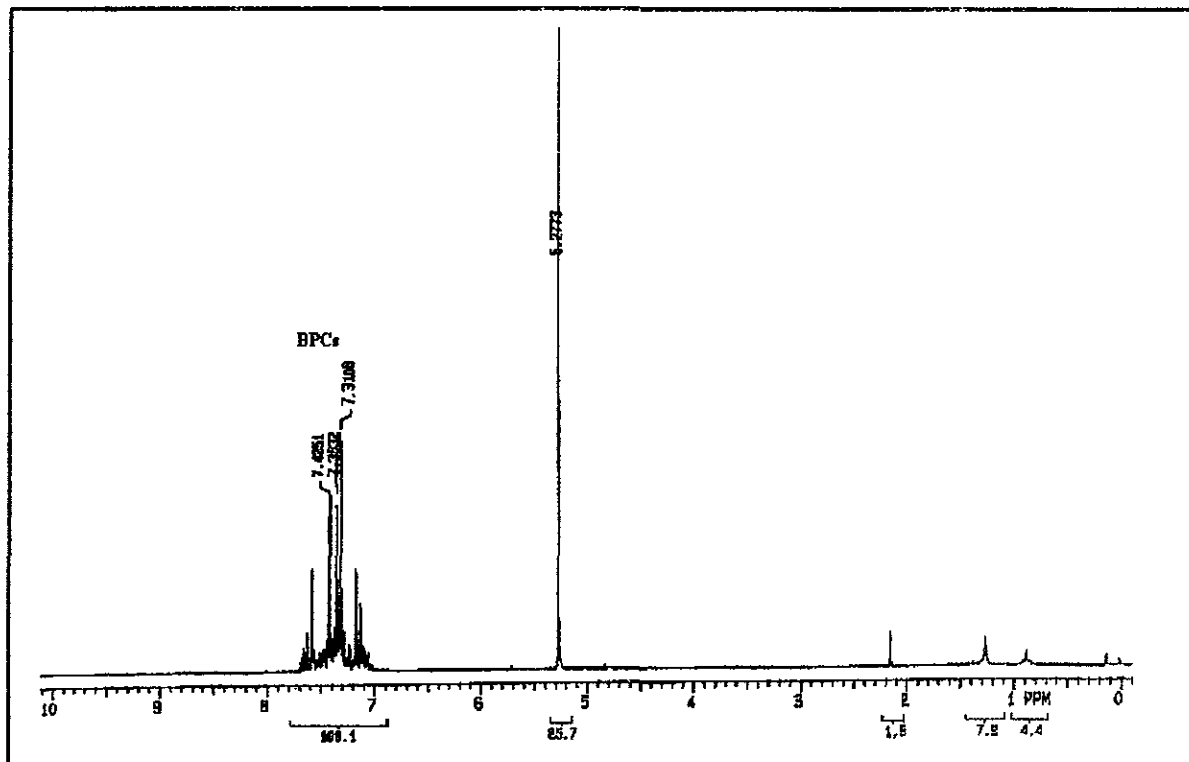


Fig 5.8 RMN por ^1H para la muestra M de BPC. La gráfica inferior corresponde a la ampliación de la zona correspondiente a ^1H aromáticos.

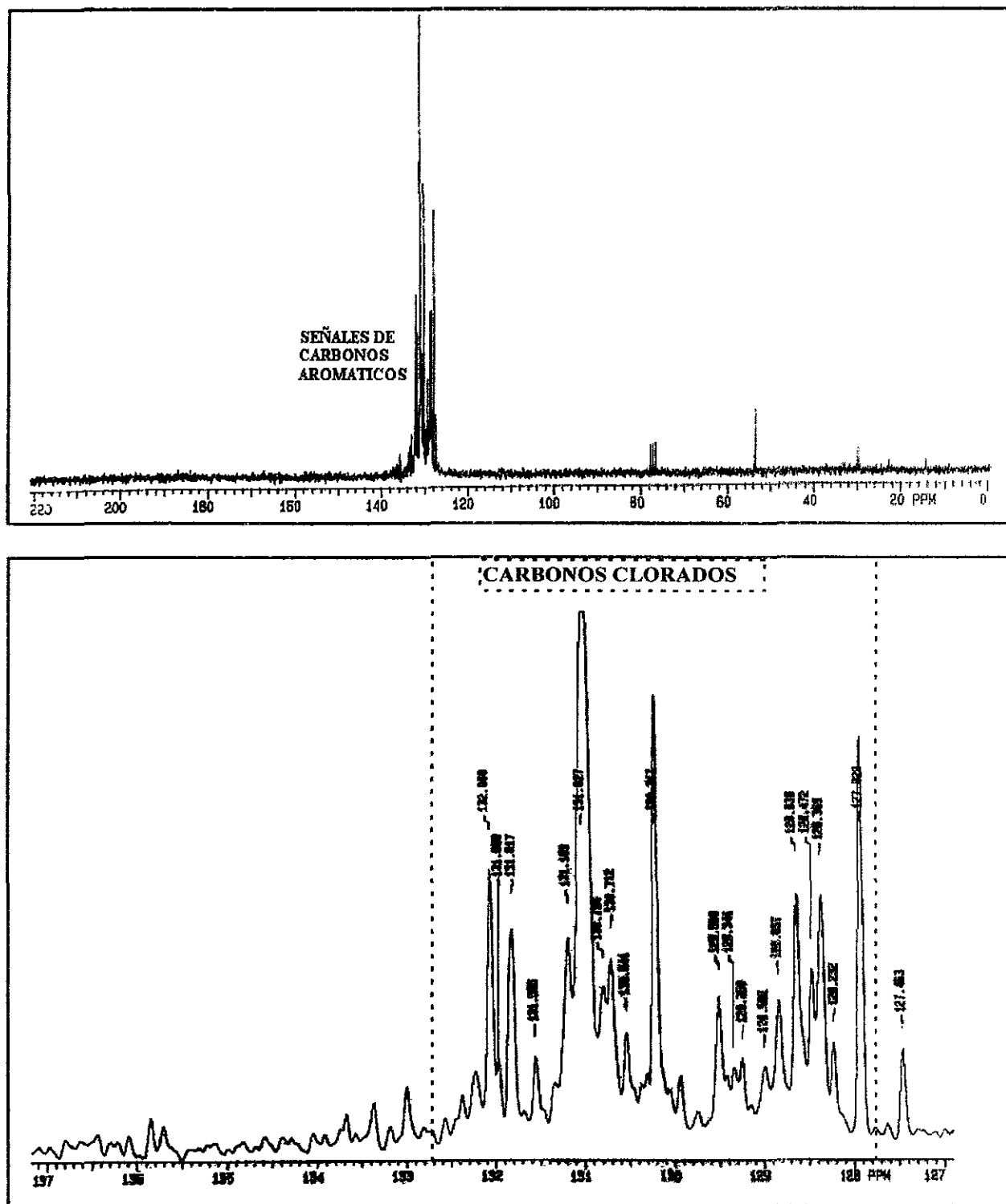
CAPITULO 5: RESULTADOS

Fig 5.9 RMN por ^{13}C para la muestra M de BPC. La gráfica inferior corresponde a la ampliación de la zona correspondiente a ^{13}C aromáticos.

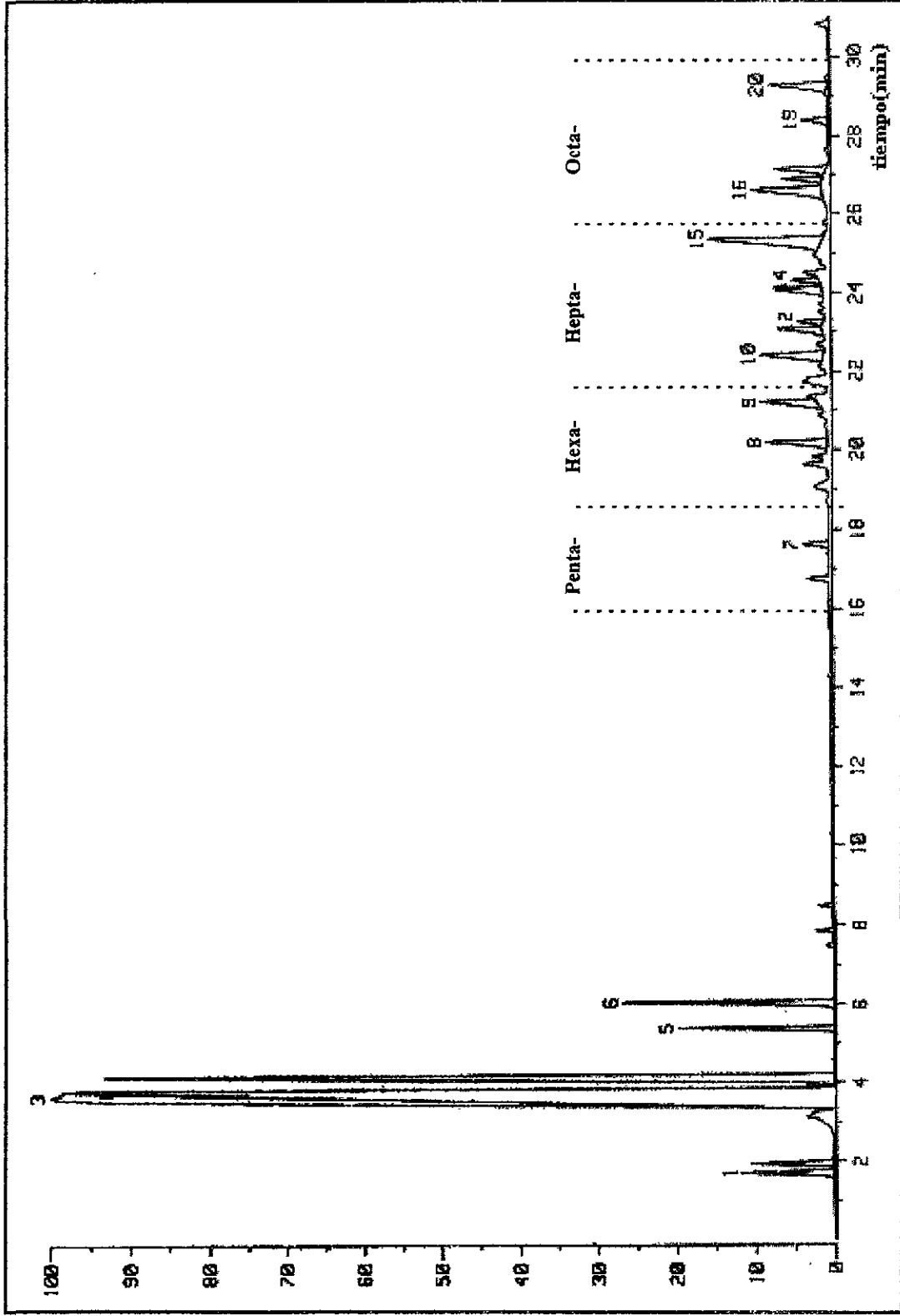


Fig 5.10 Cromatografía de Gases para la muestra M de BPC. En la gráfica se marcan las zonas donde aparecen las señales que identifican la existencia de BPC.

CAPITULO 5: RESULTADOS

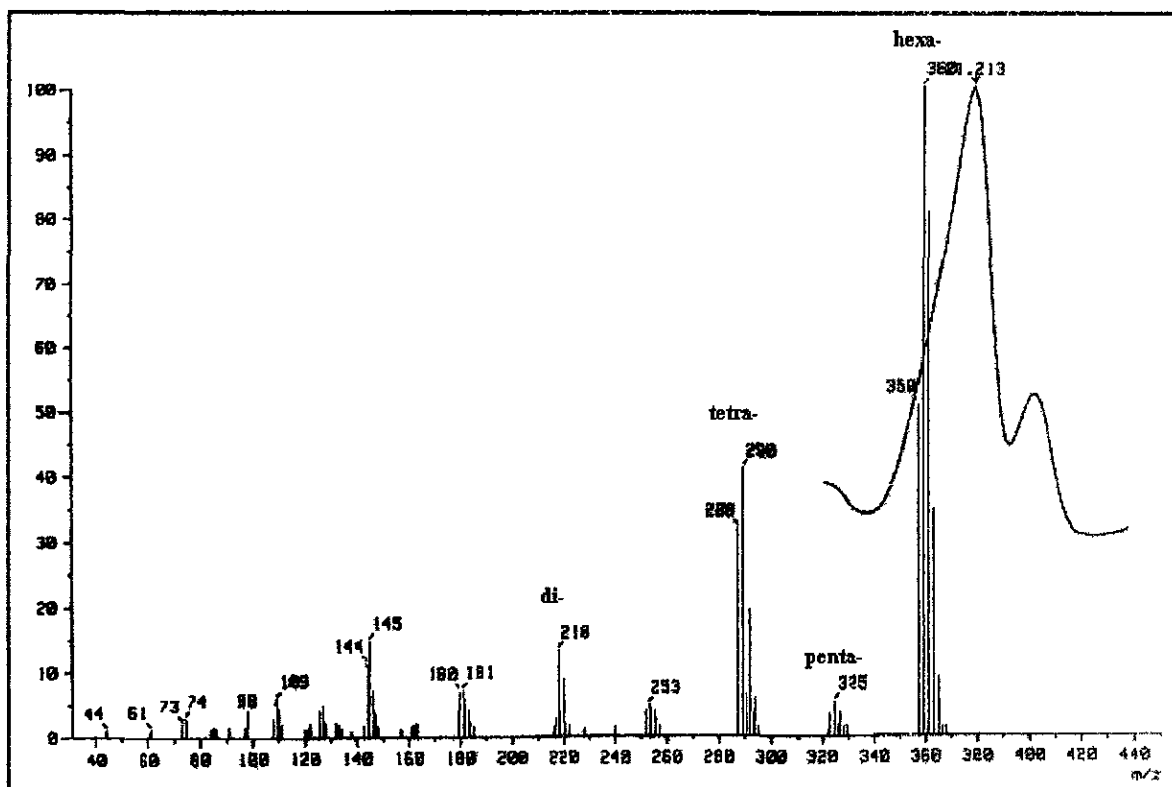
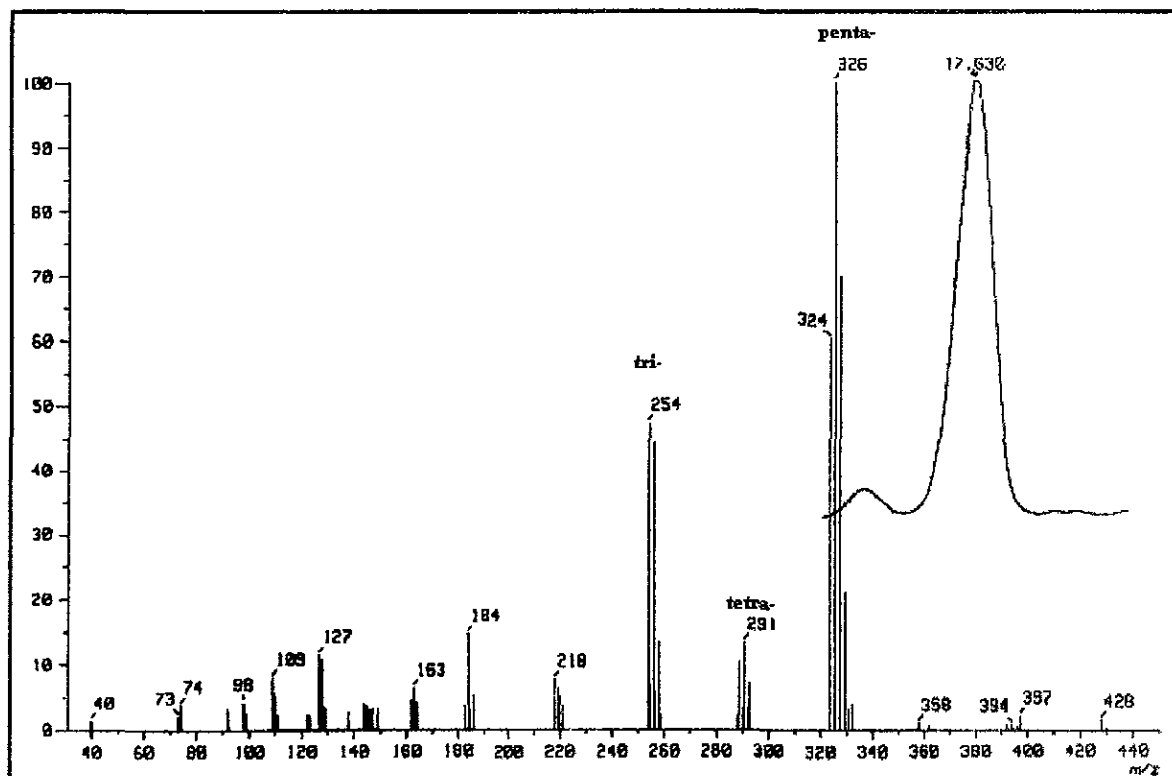


Fig 5.11 Cromatografía de Gases/Masas para la muestra M de BPC. En la gráfica superior se observa que en el tiempo 17.63 min, aparecen señales para los bifenilos tri- y pentaclorados. En la gráfica inferior aparecen en el tiempo 21.21 señales de los bifenilos di-, tetra-, penta- y hexaclorados.

CAPITULO 5: RESULTADOS

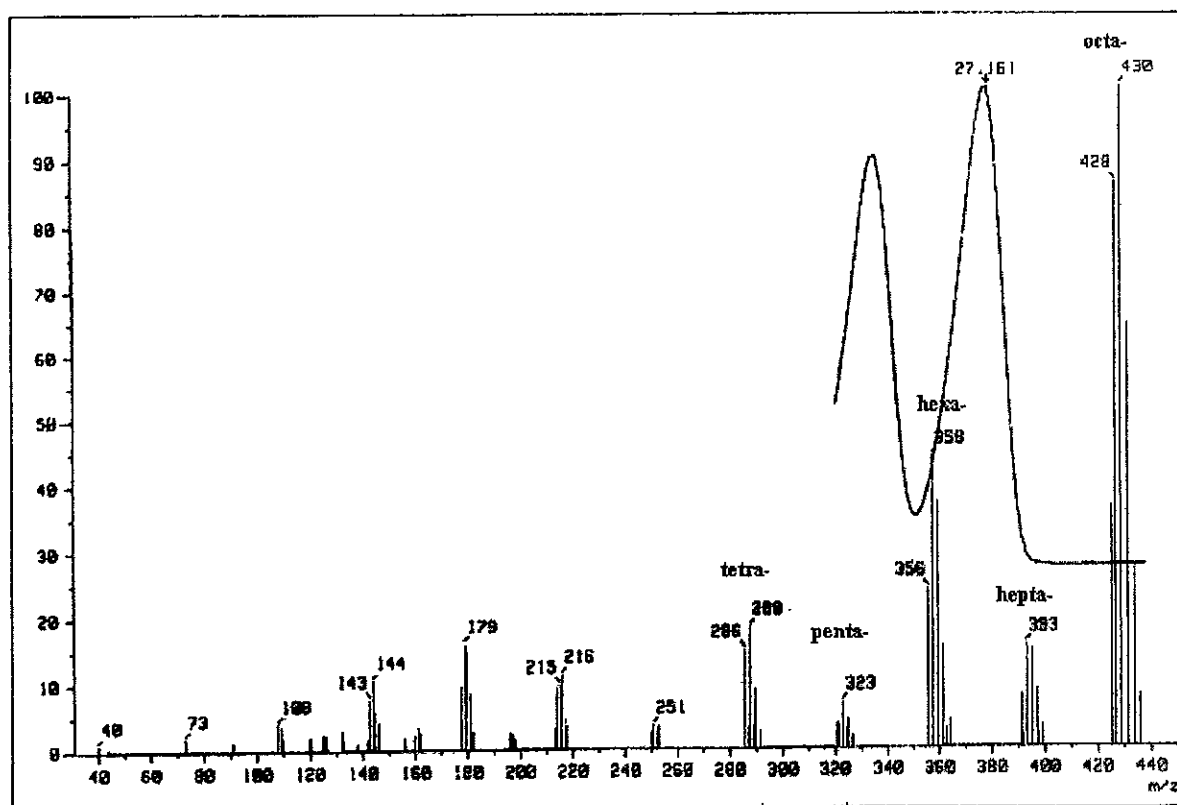
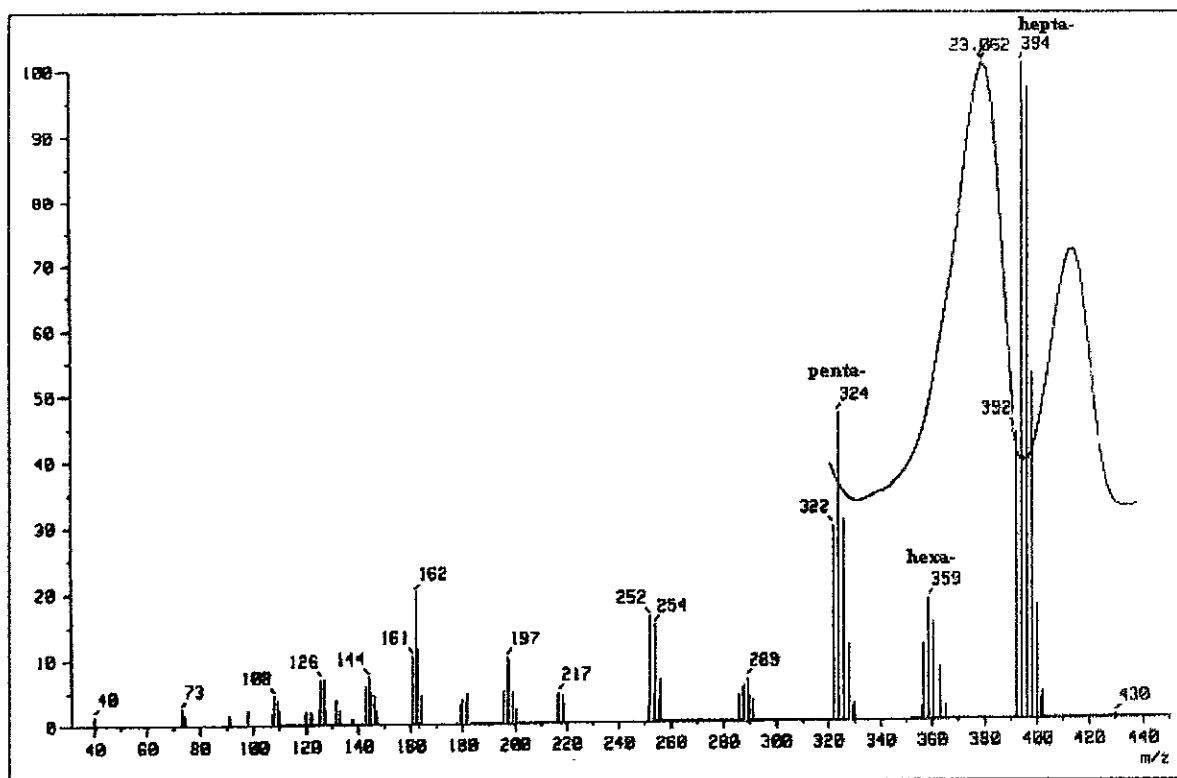


Fig 5.12 Cromatografía de Gases/Masas para la muestra M de BPC. En la gráfica superior se observa que en el tiempo 22.40 min, aparecen señales para los bifenilos penta-, hexa- y heptaclorados. En la gráfica inferior aparecen en el tiempo 27.16 señales de los bifenilos tetra-, penta-, hexa-, hepta- y octaclorados.

CAPITULO 5: RESULTADOS

5.1.3 Bifenilos Policlorados Nitrados (muestra M)

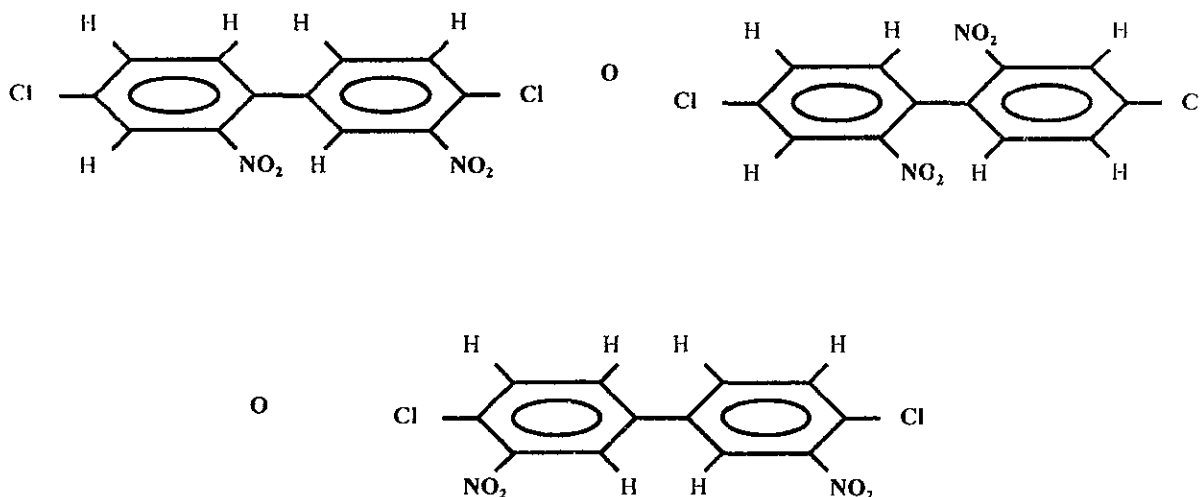
5.1.3.1 Resonancia magnética nuclear.

Por este método se ha podido determinar la existencia de bifenilos policlorados como se ve en las fig. 5.13 y 5.14 del ^1H y ^{13}C respectivamente, donde aparecen las señales características para los BPC pero comparándolos con las fig. 5.8 y 5.9 de la muestra madre podemos observar que existe diferencia entre las señales.

Por lo anterior podemos deducir que son compuestos nitrados.

A diferencia del aceite de la muestra M este tiene más concentración de BPC.

a) Por medio de la relación de áreas del ^1H (fig 5.13) se ha podido determinar que además de compuestos con mayor nivel de cloración, existen compuestos dinitrados que tienen en promedio la estructura siguiente:



Existen 3 vecinos H por átomo de cloro, y 1 vecino H por átomo de grupo nitro.

b) La relación de áreas del ^{13}C (fig 5.14) señalan la existencia de un átomo de carbono sustituido por un grupo nitro por cada átomo de carbono sustituido con cloro.

5.1.3.2 Espectroscopia de Gases/Masas.

Se muestra en las figs. 5.15 y 5.16 los espectros de gases/masas obtenidos para los BPC nitrados de la muestra M. En este caso se puede apreciar la casi desaparición o por lo menos señales no apreciables para BPC nitrados.

CAPITULO 5: RESULTADOS

La desaparición de las señales podría ser un indicador de que:

- Existe una nitración de los BPC casi del 100%.
- Los compuestos nitrados se descomponen a temperaturas más bajas.

En la tabla 5.5 se muestra el análisis obtenido:

Tabla 5.3 Datos obtenidos por Cromatografía de Gases/Masas para la muestra M de BPC nitrados.

Pico	Tiempo de Retención (min)	Área (%)	Altura (%)	Ancho (seg)	Compuesto
1	0.12	2.79	4.59	5.81	Triclorobenceno mono nitrado
2	10.56	86.12	75.22	10.93	Triclorobenceno mono nitrado
3	11.35	11.09	20.19	5.24	Triclorobenceno mono nitrado

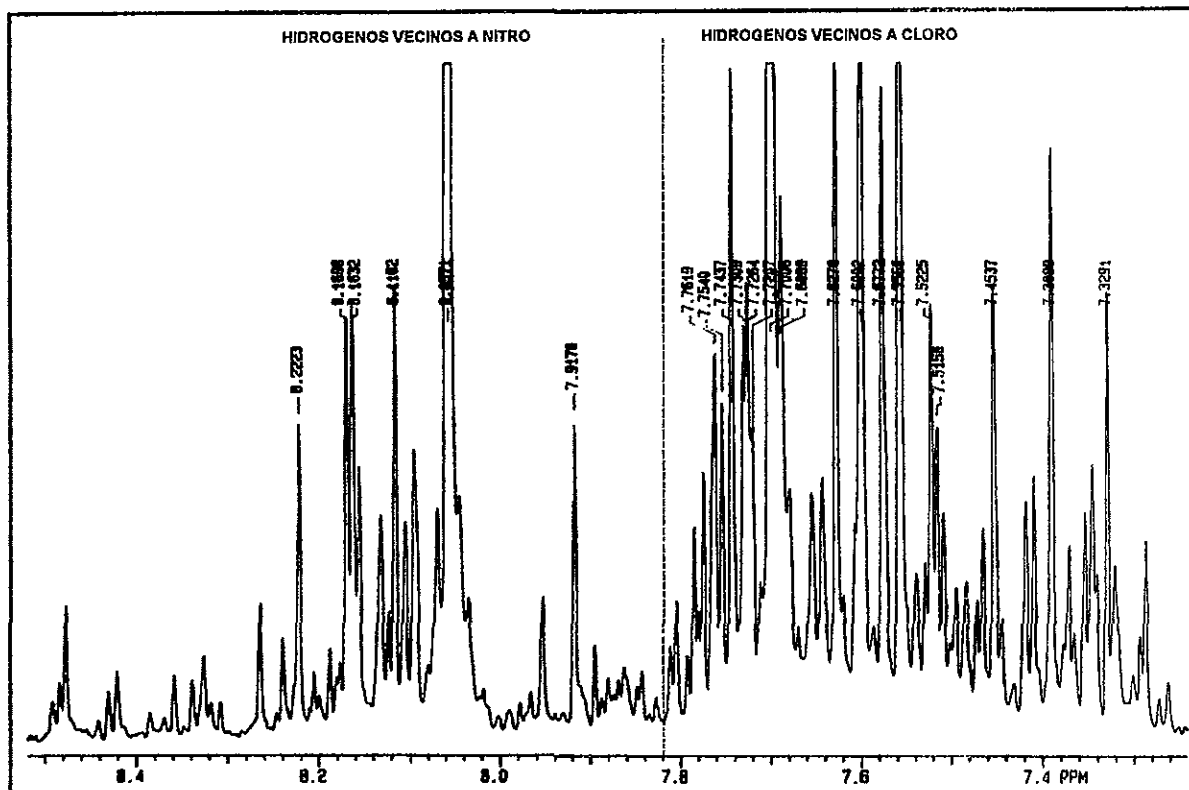
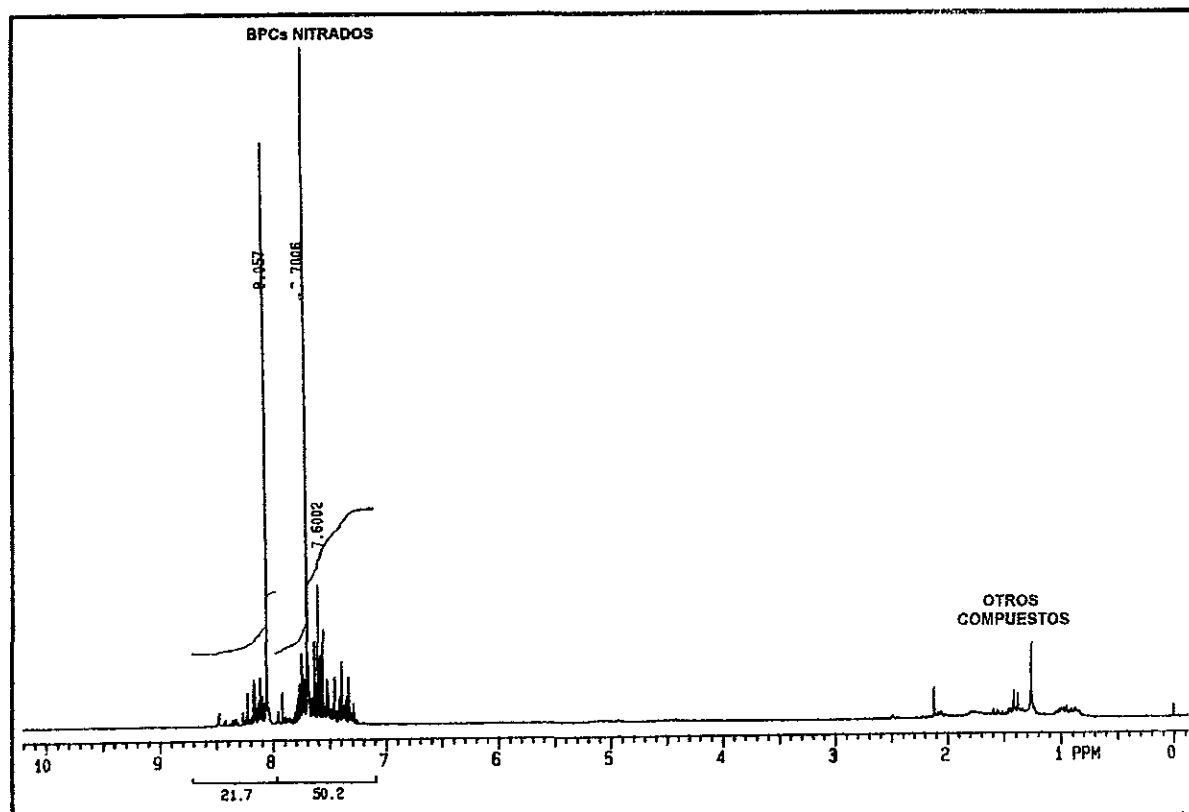


Fig 5.13 RMN por ^1H para la muestra M de BPC nitrados. La gráfica inferior corresponde a la ampliación de la zona correspondiente a ^1H aromáticos.

CAPITULO 5: RESULTADOS

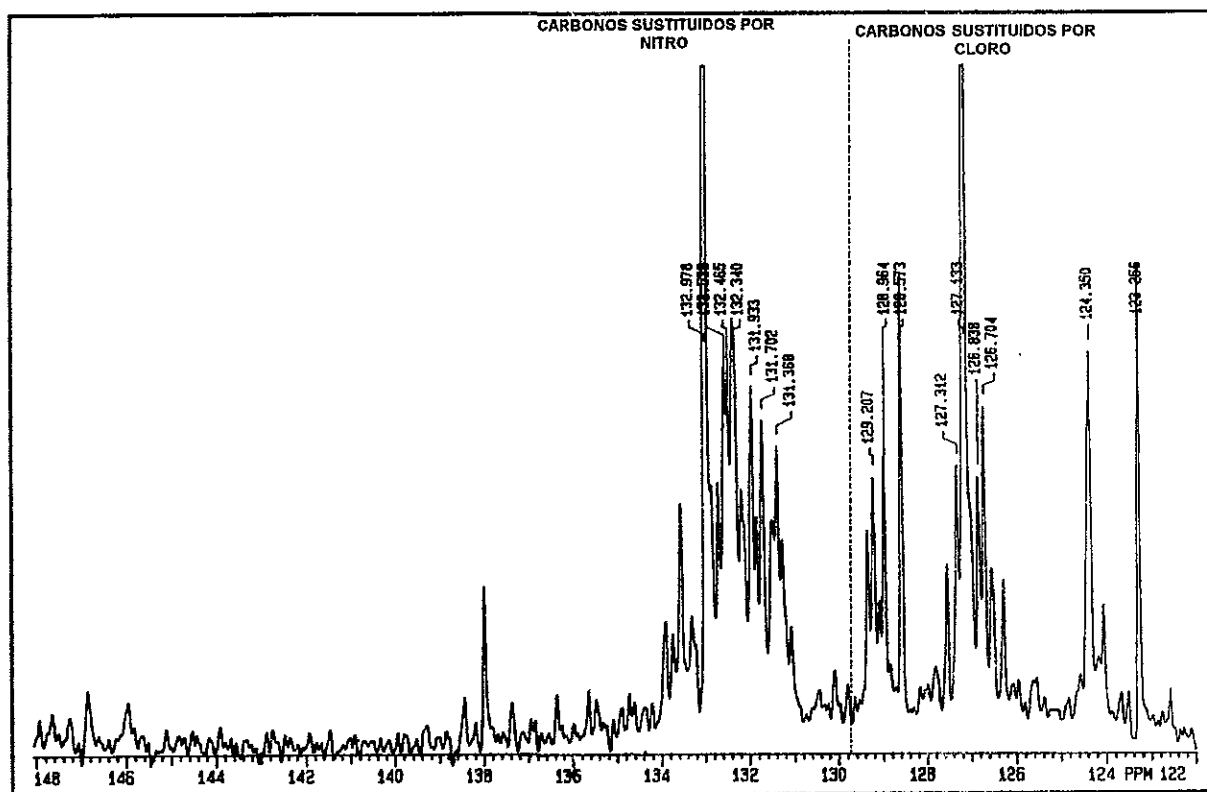
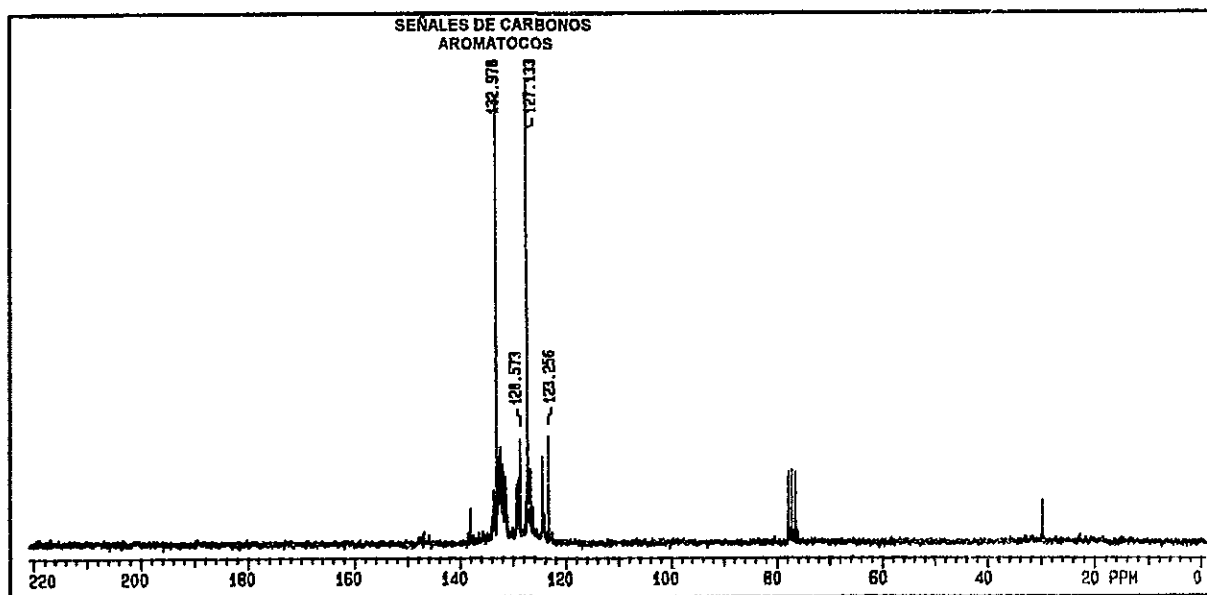


Fig 5.14 RMN por ^{13}C para la muestra M de BPC nitrados. La gráfica inferior corresponde a la ampliación de la zona correspondiente a ^{13}C aromáticos.

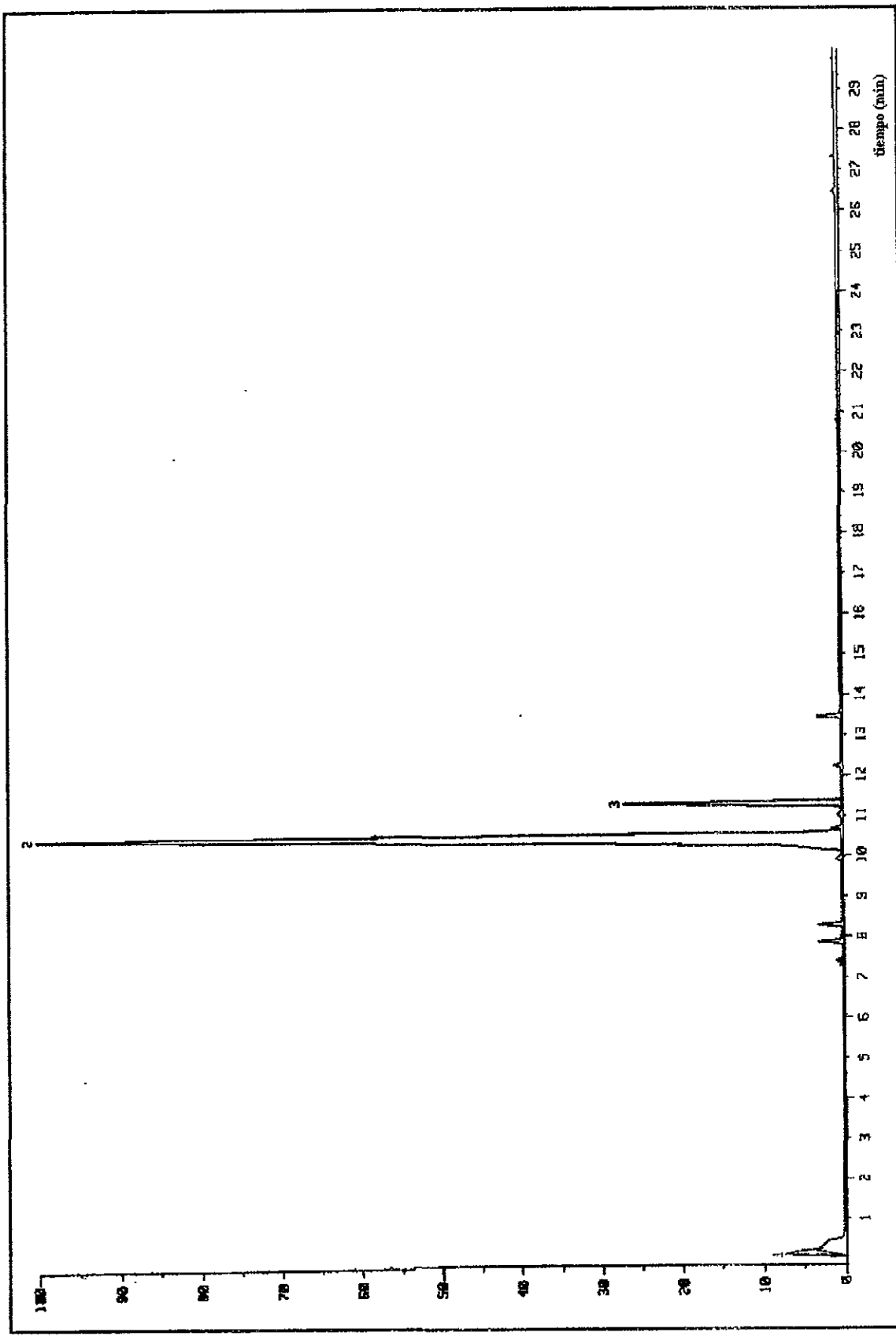


Fig 5.15 Cromatografía de Gases para la muestra M de BPC nitrados. En la gráfica se observa la desaparición de las señales de los bifenilos policlorados nitrados.

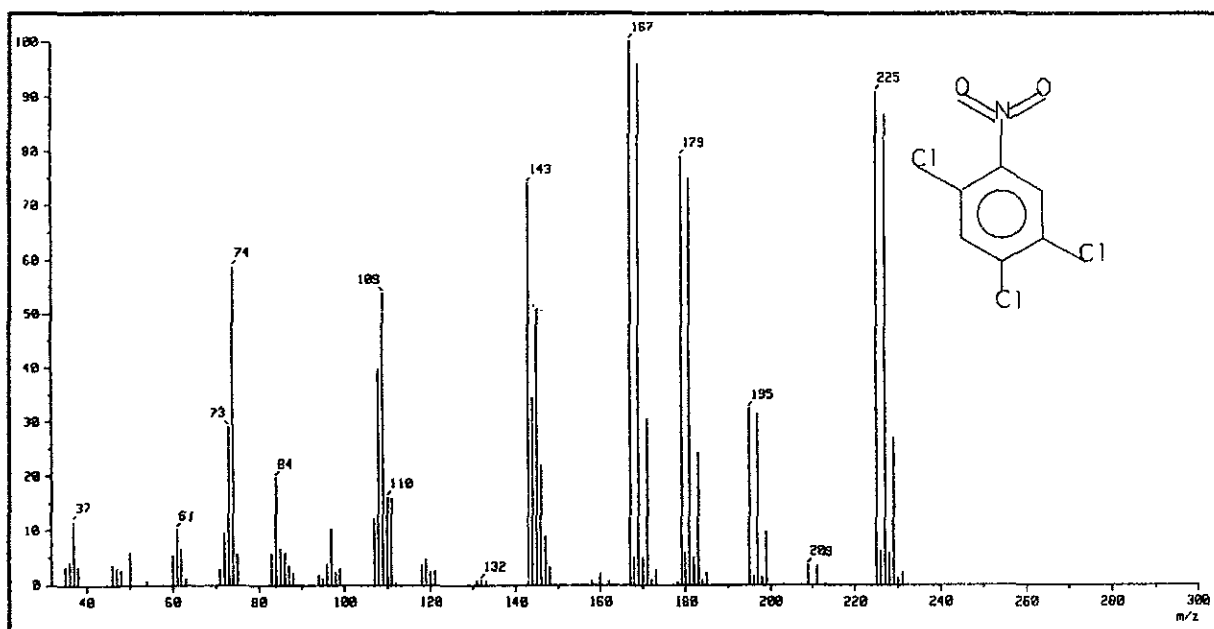
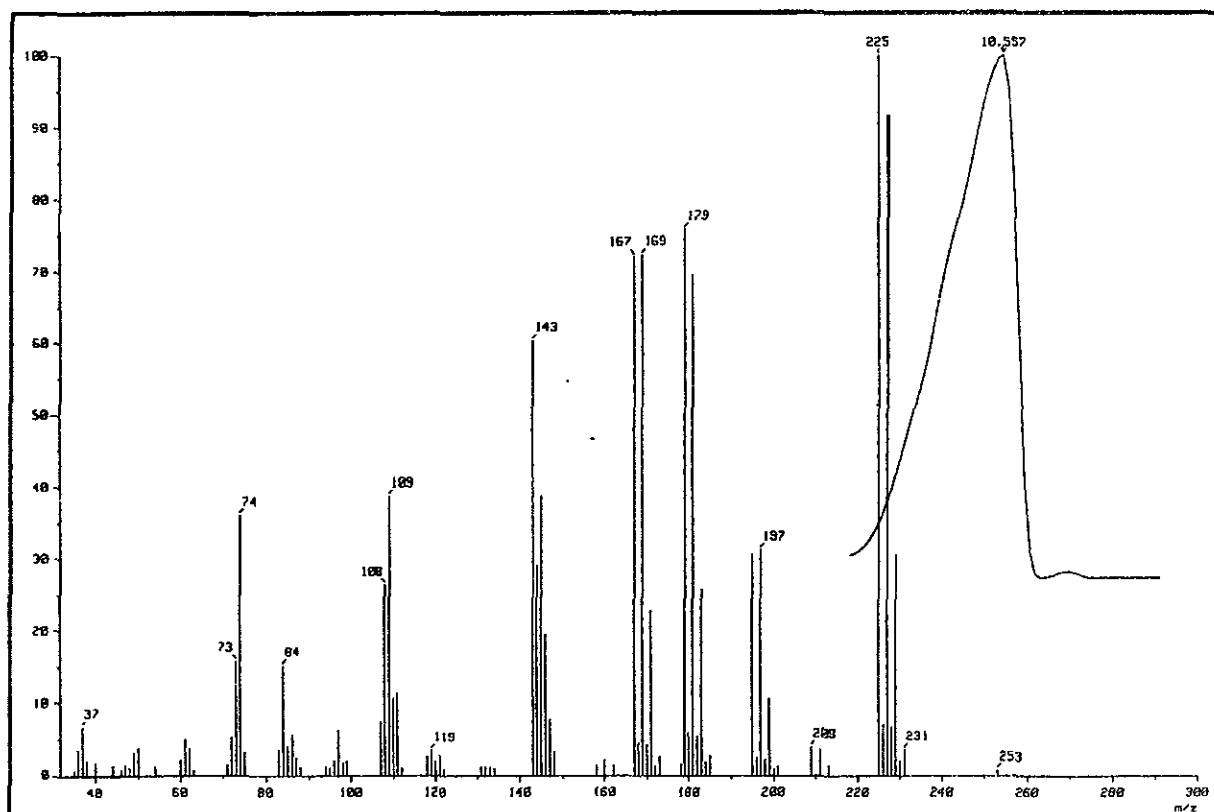


Fig 5.16 Cromatografía de Gases/Masas para la muestra M de BPC nitrados. En estas graficas se muestra que existen otros compuestos nitrados pero no se observan señales de la existencia de bifenilos policlorados nitrados.

CAPITULO 5: RESULTADOS

5.1.4 Bifenilos Policlorados (muestra E)

5.1.4.1 Resonancia Magnética Nuclear.

Por este método se ha podido determinar la existencia de bifenilos policlorados en la muestra analizada, como se ve en la fig. 5.17 y 5.18 del ^1H y ^{13}C respectivamente, donde aparecen las señales características para estos compuestos.

Comparando los espectros con los estándares de la bibliografía se puede deducir que estos aceites al igual que la muestra M se parece a los del Aroclor 1260.

A diferencia del aceite de la muestra M este tiene más concentración de BPC.

5.1.4.2 Cromatografía de Gases/Masas.

En la fig 5.19 se puede observar el espectro de gases para el BPC de la muestra de aceite, y por medio de espectroscopia de masas en las fig. 5.20 a 5.21 se observan los tiempos en que aparecen los compuestos clorados.

En este caso podemos ver que los BPC son desde pentaclorados hasta octaclorados, esto confirma la semejanza al Aroclor 1260 ya que es el único que tiene hasta octaclorobifenilos.

En la tabla 5.4 se muestra el análisis obtenido:

Tabla 5.4 Datos obtenidos por Cromatografía de Gases/Masas para la muestra E de BPC.

Pico	Tiempo de Retención (min)	Área (%)	Altura (%)	Ancho (min)	Área (%)	Compuesto	% de Área de BPC
1	3.85	23.12	21.11	9.71	35.5	Benceno triclorado	
2	4.26	12.38	16.34	6.72		Benceno triclorado	
3	17.31	1.56	2.23	6.19	3.5	Bifenilo pentaclorado	5.4
4	18.14	1.92	2.48	6.87		Bifenilo pentaclorado	
5	19.39	1.64	1.65	8.77	22.5	Bifenilo hexaclorado	34.8
6	19.95	3.78	2.47	13.55		Bifenilo hexaclorado	
7	20.54	7.00	6.19	10.03		Bifenilo hexaclorado	
8	21.49	10.05	7.61	11.68	31.1	Bifenilo heptaclorado	48.2
9	21.89	3.68	3.87	8.43		Bifenilo heptaclorado	
10	22.49	5.30	4.73	9.94		Bifenilo heptaclorado	
11	22.66	0.56	1.27	3.92		Bifenilo heptaclorado	
12	23.06	5.02	4.92	9.04		Bifenilo heptaclorado	
13	23.21	1.74	2.99	5.15		Bifenilo heptaclorado	
14	23.90	3.63	3.84	8.38		Bifenilo heptaclorado	
15	24.10	2.65	2.69	8.72		Bifenilo heptaclorado	
16	24.99	8.52	6.22	12.15	7.5	Bifenilo octaclorado	11.6
17	25.94	2.97	2.85	9.24		Bifenilo octaclorado	
18	26.20	1.44	2.37	5.40		Bifenilo octaclorado	
19	26.42	1.58	2.40	5.81		Bifenilo octaclorado	
20	28.16	1.48	1.76	7.46			

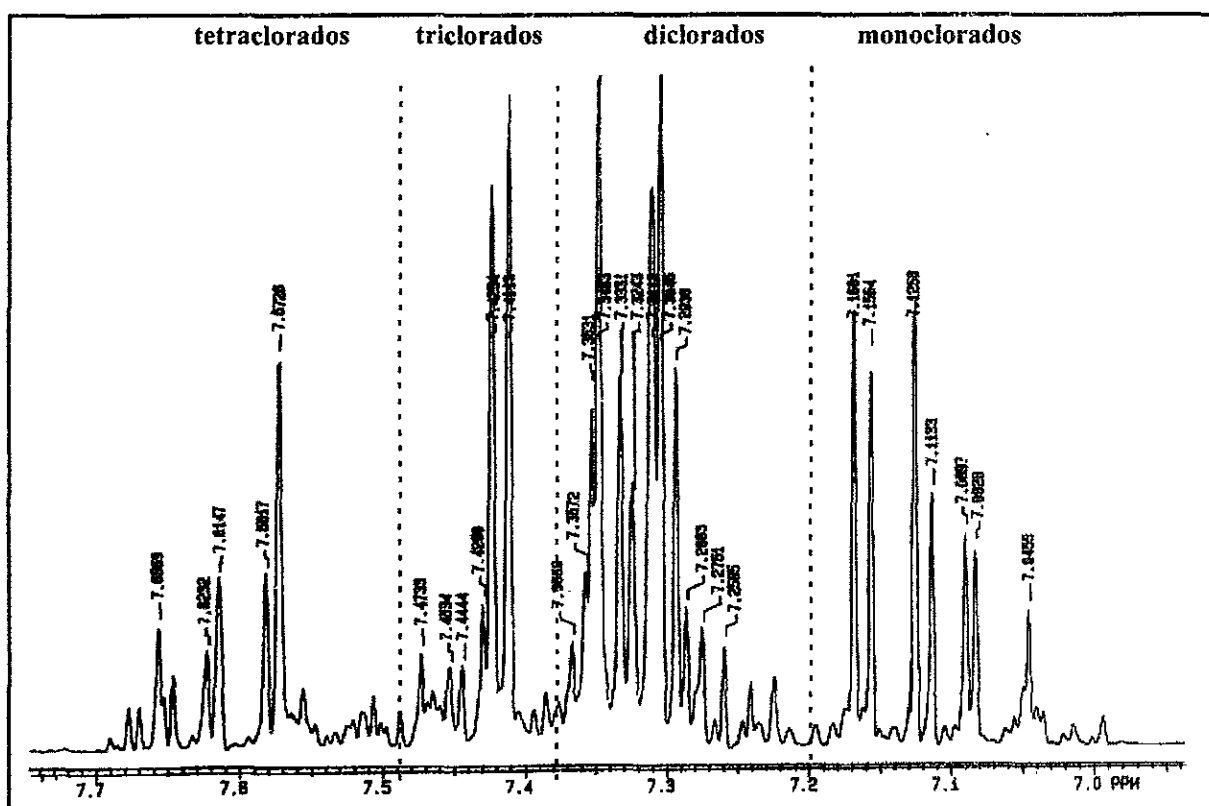
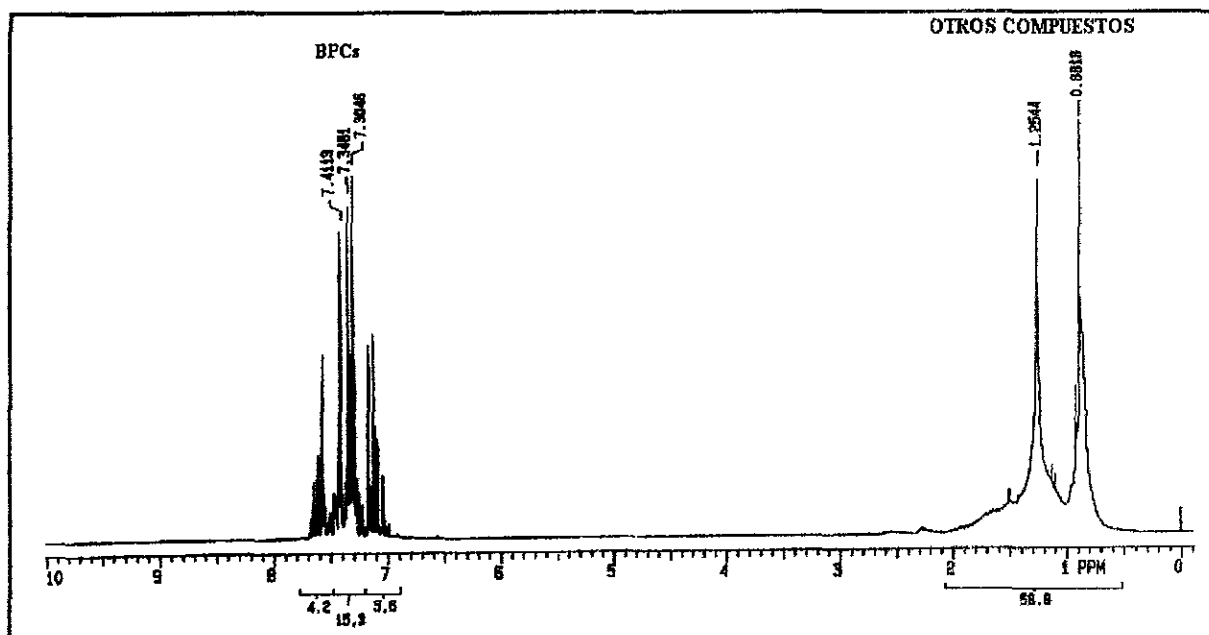


Fig 5.17 RMN por ^1H para la muestra E de BPC. La gráfica inferior corresponde a la ampliación de la zona correspondiente a ^1H aromáticos.

CAPITULO 5: RESULTADOS

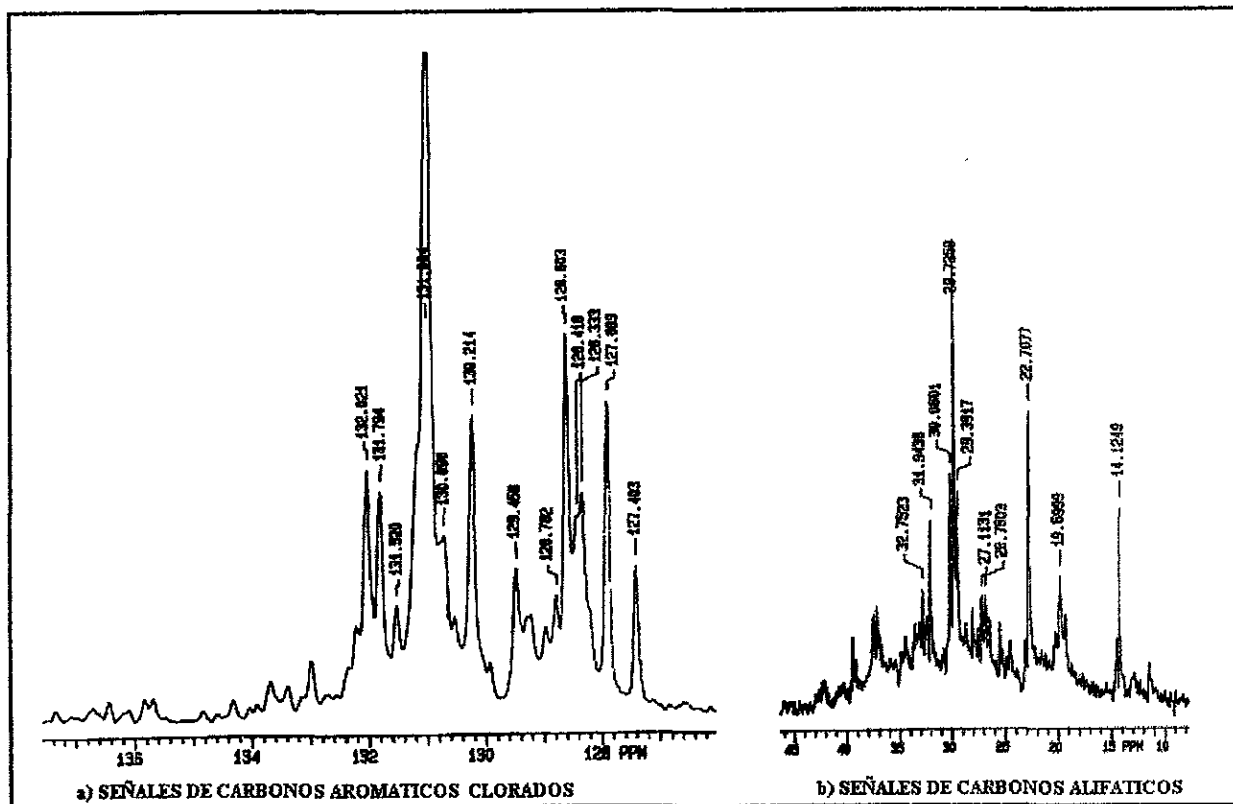
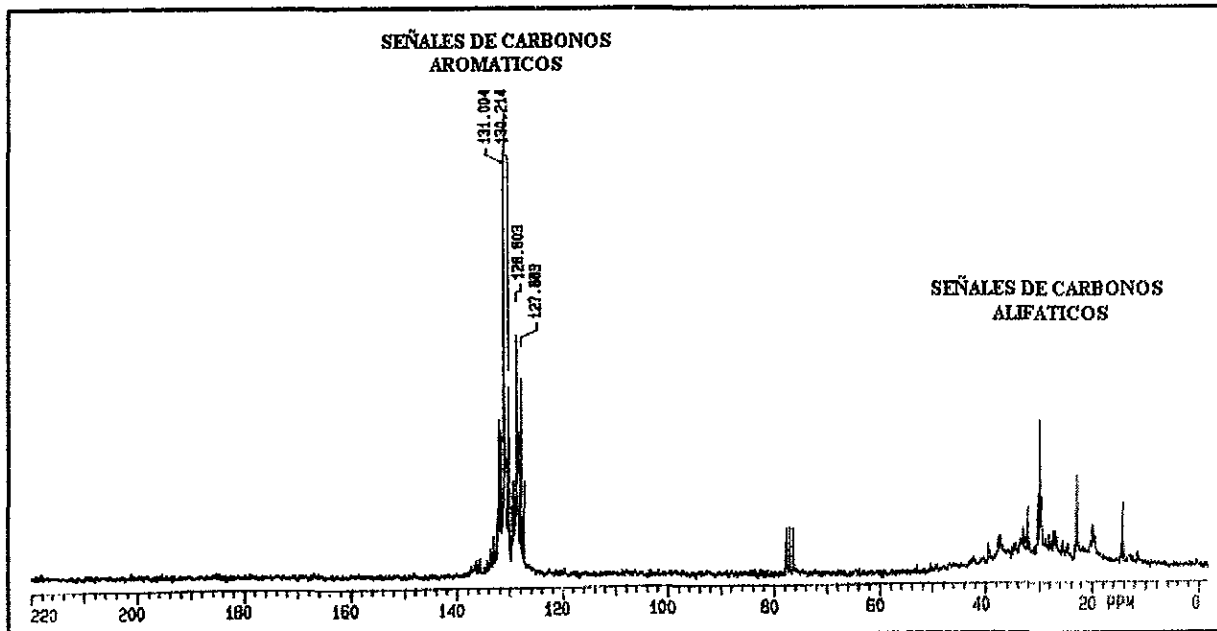


Fig 5.18 RMN por ^{13}C para la muestra E de BPC. La gráfica inferior corresponde a la ampliación de las zonas correspondientes a ^{13}C .

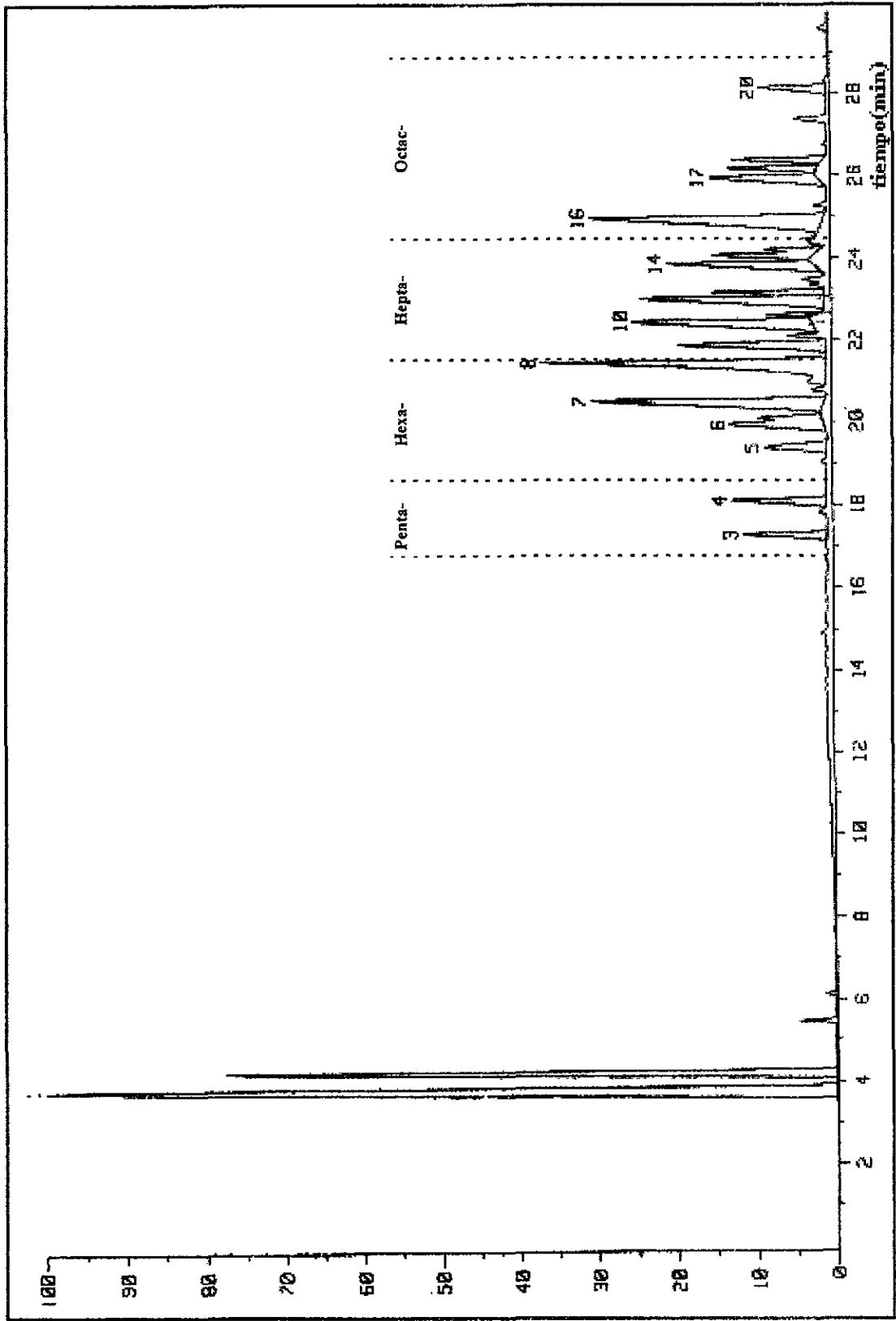


Fig 5.19 Cromatografía de Gases para la muestra E. de BPC. En la gráfica se marcan las zonas donde aparecen las señales que identifican la existencia de BPC.

CAPITULO 5: RESULTADOS

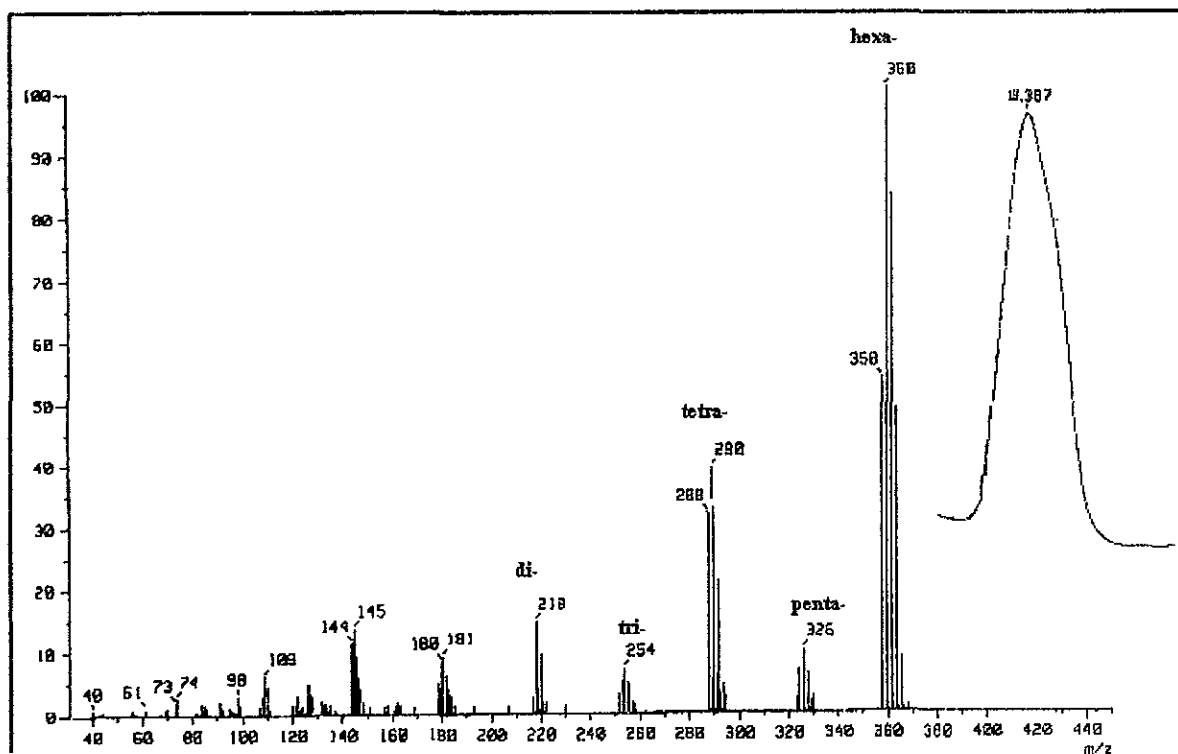
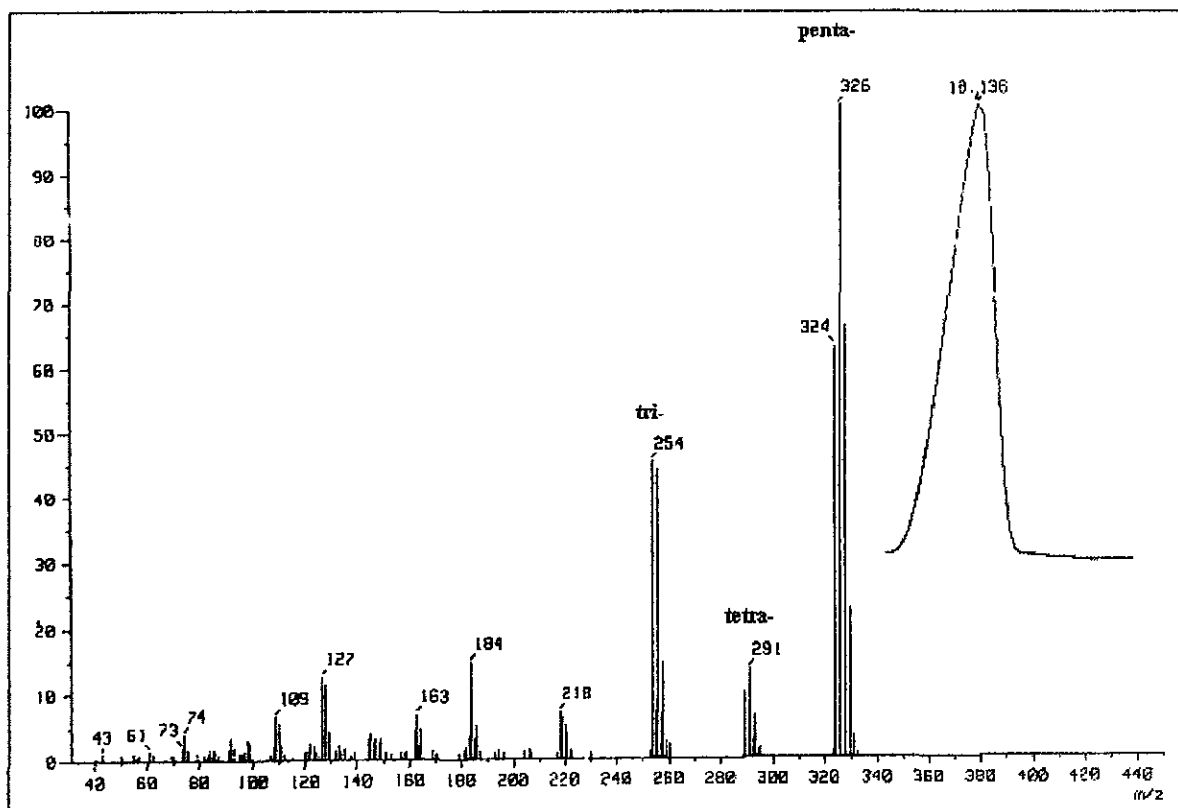


Fig 5.20 Cromatografía de Gases/Masas para la muestra E. En la gráfica superior se observa que en el tiempo 18.14 min, aparecen señales para los bifenilos tri-,tetra-, y pentaclorados. En la gráfica inferior aparecen en el tiempo 19.39 señales de los bifenilos di-,tri-, tetra-, penta- y hexaclorados.

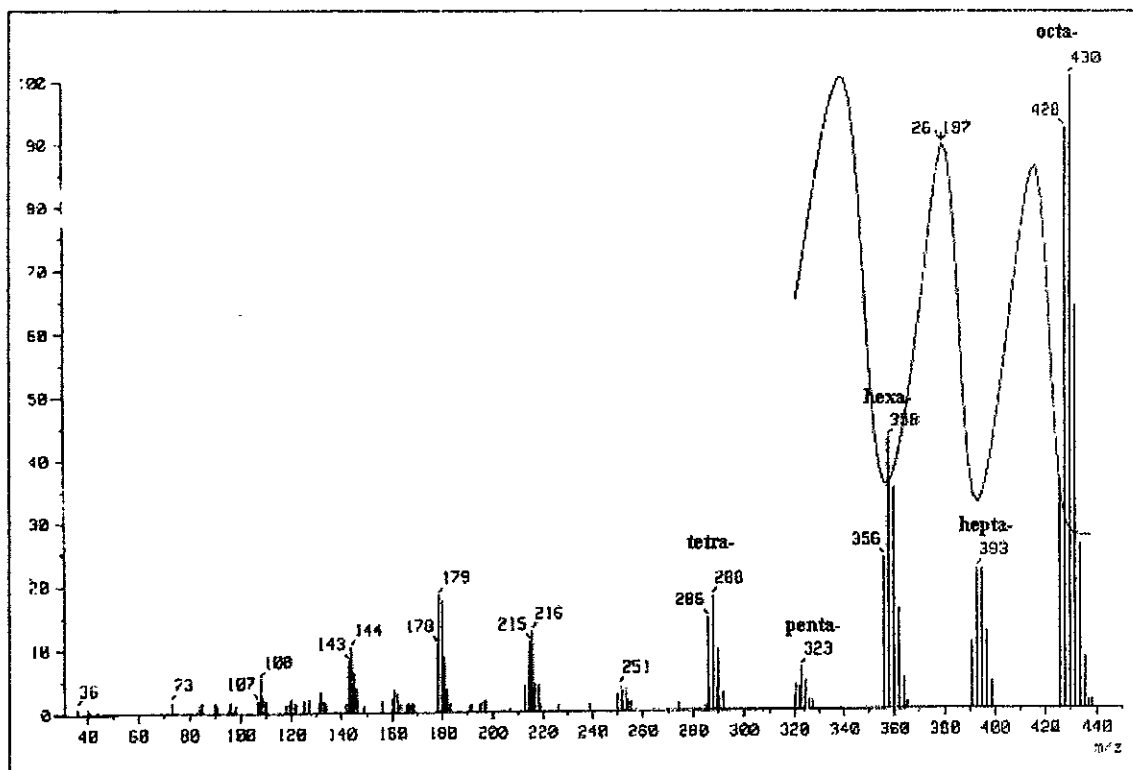
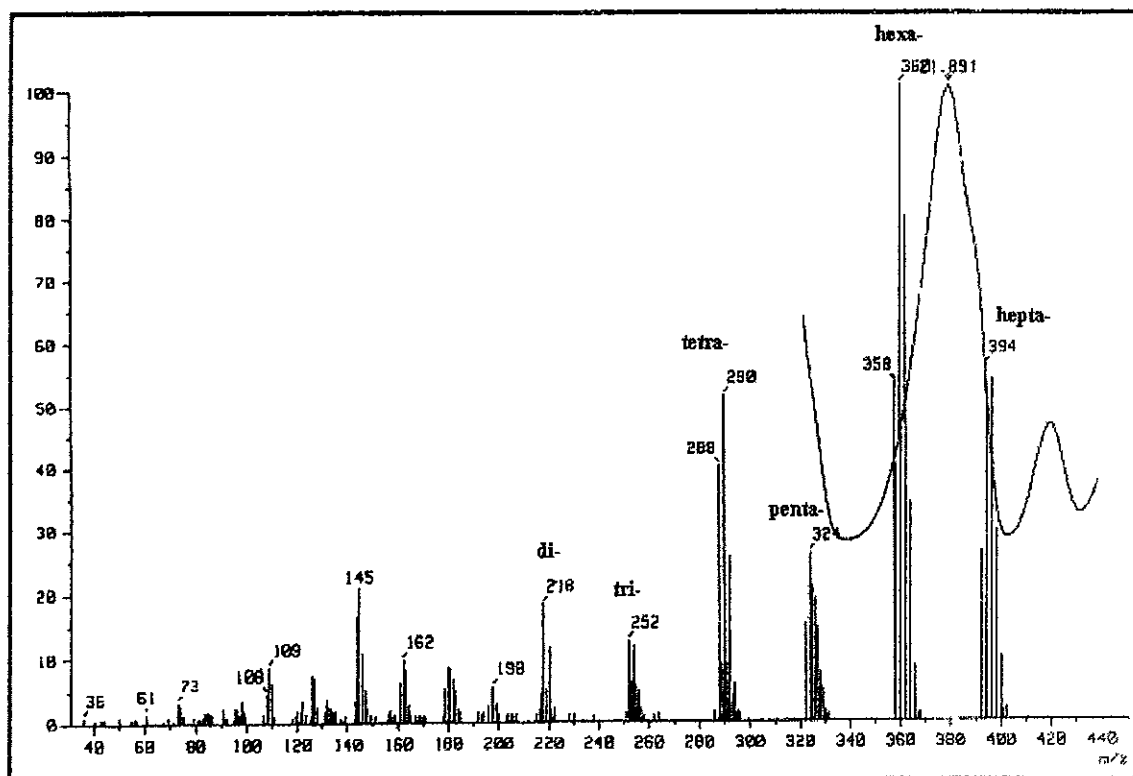


Fig 5.21 Cromatografía de Gases/Masas para la muestra E. En la gráfica superior se observa que en el tiempo 21.89 min, aparecen señales para los bifenilos di-, tri-, tetra-, penta-, hexa- y heptaclorados. En la gráfica inferior aparecen en el tiempo 26.20 señales de los bifenilos tetra-, penta-, hexa-, hepta y octaclorados.

CAPITULO 5: RESULTADOS

5.1.5 Bifenilo Policlorado Nitrado (muestra E)

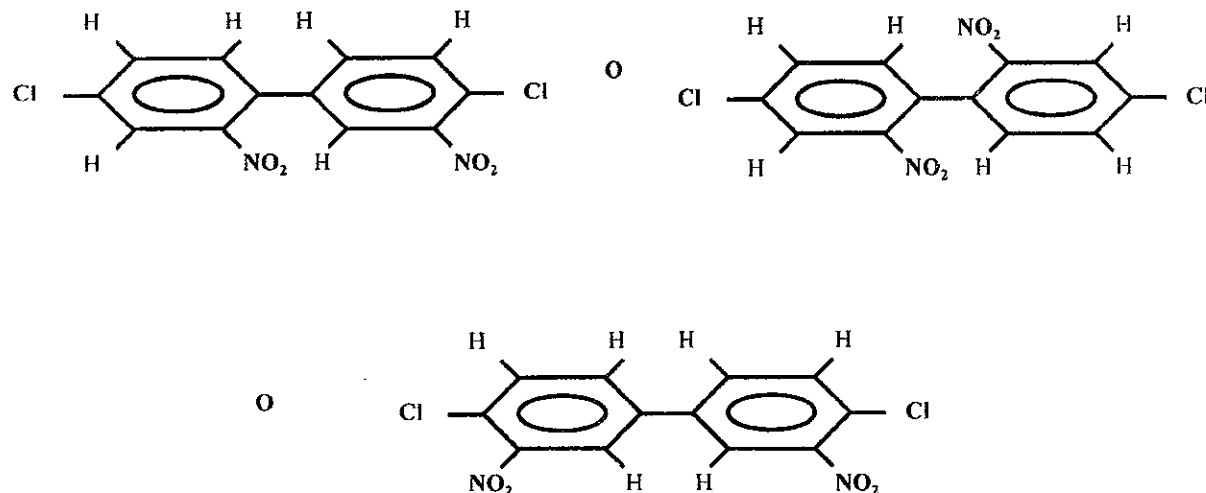
5.1.5.1 Resonancia magnética nuclear.

Por este método se ha podido determinar la existencia de bifenilos policlorados como se ve en la fig. 5.22 y 5.23 del ^1H y ^{13}C respectivamente, donde aparecen las señales características para los BPC pero comparándolos con las fig. 5.17 y 5.18 de la muestra madre podemos observar que existe diferencia entre las señales.

Por lo anterior podemos deducir que son compuestos nitrados.

A diferencia del aceite de La muestra M este tiene más concentración de BPC.

a) Por medio de la relación de áreas del ^1H (fig 5.22) se ha podido determinar que además de compuestos con mayor nivel de cloración, existen compuestos dinitrados que tienen en promedio la estructura siguiente:



Existen 3 vecinos H por átomo de cloro, y 1 vecino H por átomo de grupo nitro.

b) La relación de áreas del ^{13}C (fig 5.23 a) Señales de carbonos aromáticos) señalan principalmente la existencia de un átomo de carbono sustituido por un grupo nitro por cada átomo de carbono sustituido con cloro.

5.1.5.2 Espectroscopía de Gases/Masas.

En la fig 5.24 se puede observar el espectro de gases para el BPC de la muestra de aceite, y por medio del espectroscopía de masas en las fig. 5.25 a 5.26 se observan los tiempos en que aparecen los compuestos clorados.

En este caso se puede apreciar la casi total desaparición de las señales para BPC.

La desaparición de las señales podría ser un indicador de que:

- Existe una nitración de los BPC casi del 100%.
- Los compuestos nitrados se descomponen a temperaturas más bajas.

En la tabla 5.5 se muestra el análisis obtenido:

Tabla 5.5 Datos obtenidos por Cromatografía de Gases/Masas para la muestra E de BPC nitrados.

Pico	Área	Área	Área	Área	Compuesto
1	2.09	2.73	2.95	3.27	Alifáticos
2	2.37	0.46	0.63	2.61	Alifáticos
3	2.46	0.65	0.88	2.59	Alifáticos
4	3.41	55.26	54.31	3.59	Triclorobenceno
5	3.85	20.98	22.66	3.27	Triclorobenceno
6	5.39	2.66	2.77	3.39	Triclorobenceno
7	7.78	0.68	0.74	3.25	Triclorobenceno
8	8.18	9.20	8.27	3.93	Triclorobenceno
9	8.79	1.37	1.24	3.92	Triclorobenceno
10	9.02	4.22	4.08	3.65	Triclorobenceno
11	21.98	0.77	0.66	4.09	Bifenilo hexaclorado
12	25.47	1.01	0.82	4.37	Bifenilo heptaclorado

CAPITULO 5: RESULTADOS

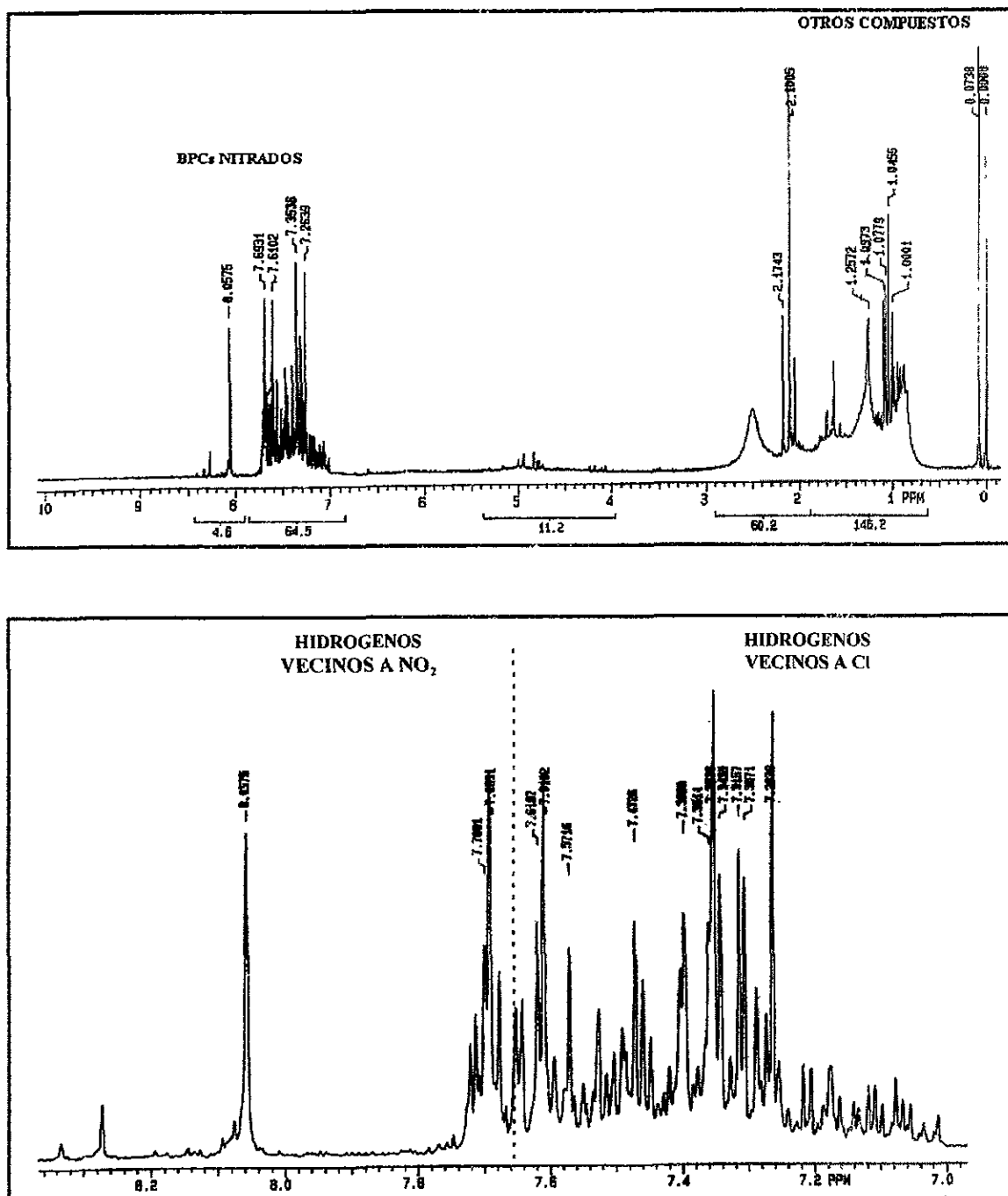


Fig 5.22 RMN por ^1H para la muestra E de BPC nitrados. La gráfica inferior corresponde a la ampliación de la zona correspondiente a ^1H aromáticos.

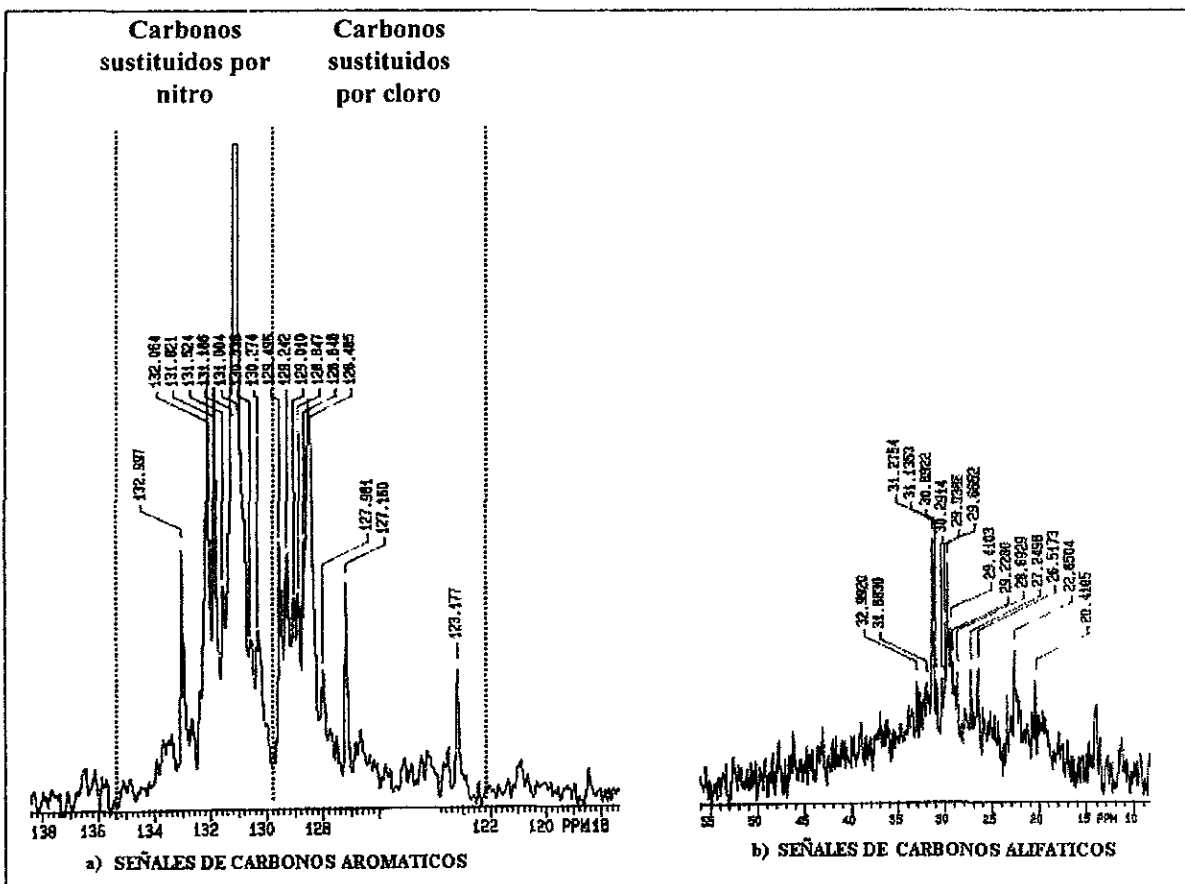
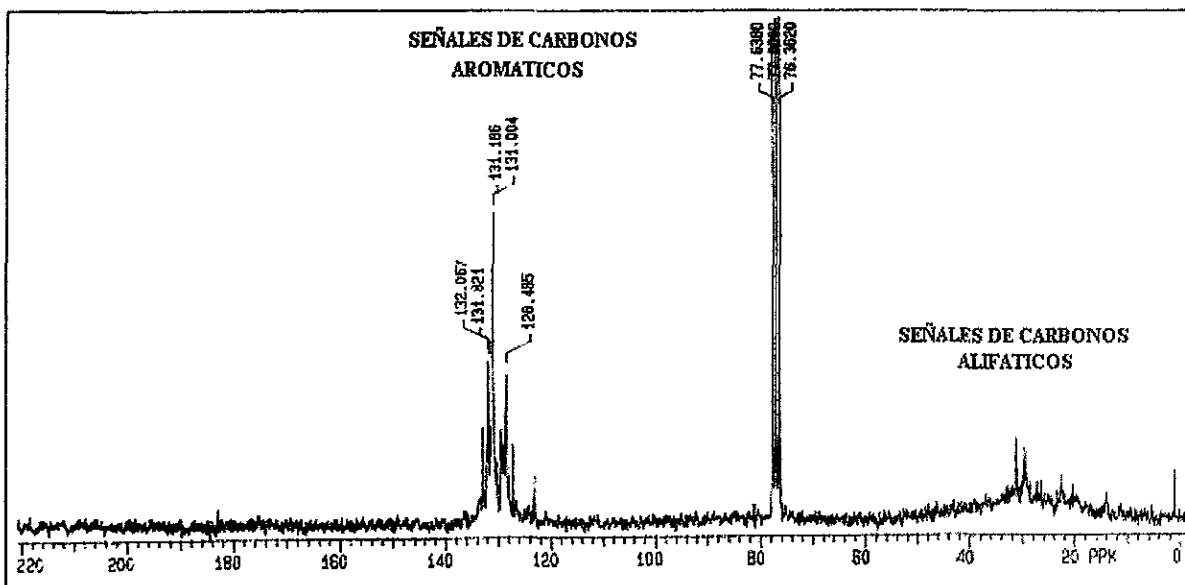


Fig 5.23 RMN por ^{13}C para la muestra E de BPC nitrados. La gráfica inferior corresponde a la ampliación de la zona correspondiente a ^{13}C .

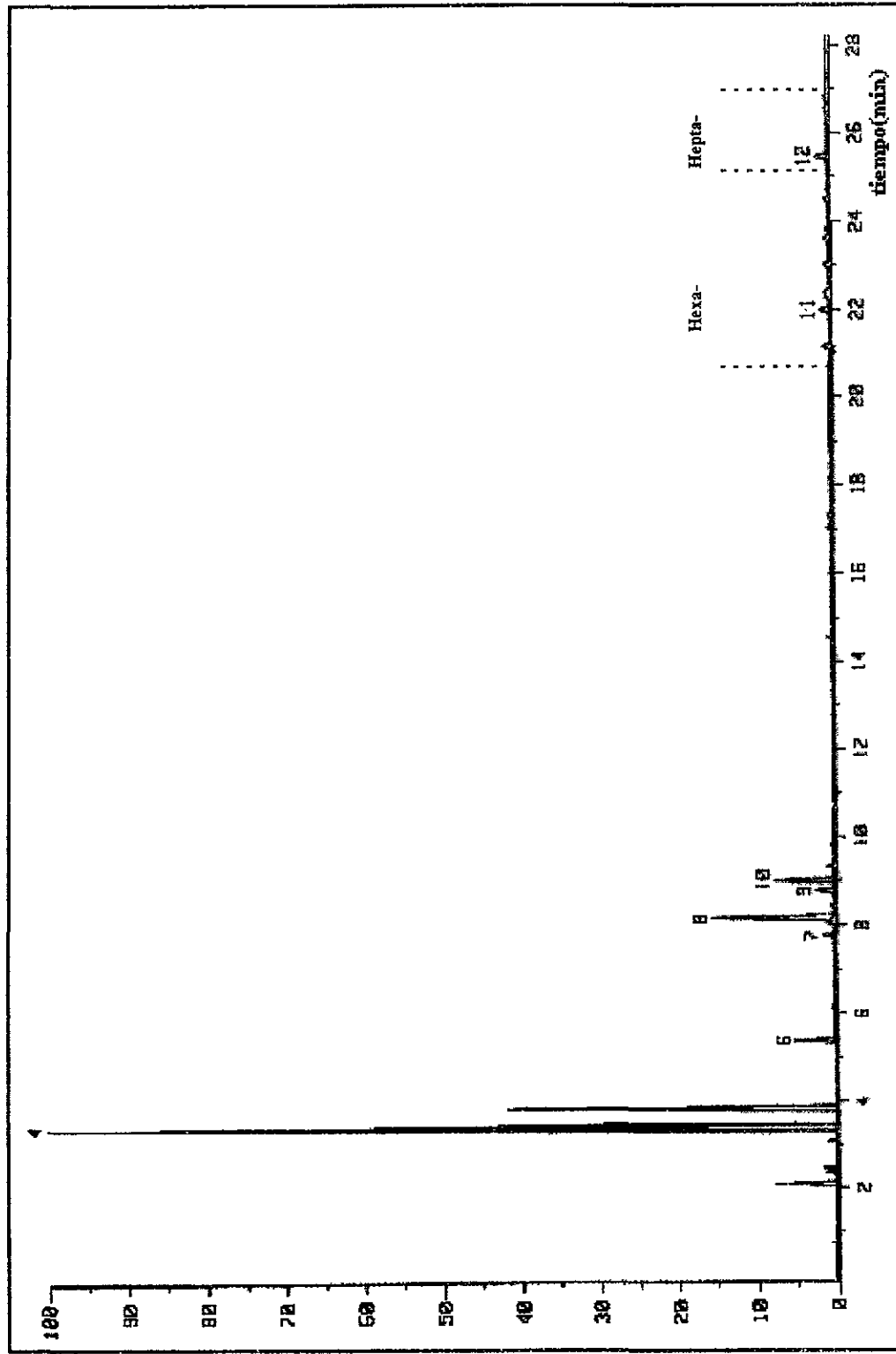


Fig 5.24 Cromatografía de Gases para la muestra M de BPC nitrados. En la gráfica se marcan las zonas donde aparecen las señales que identifican la existencia de BPC.

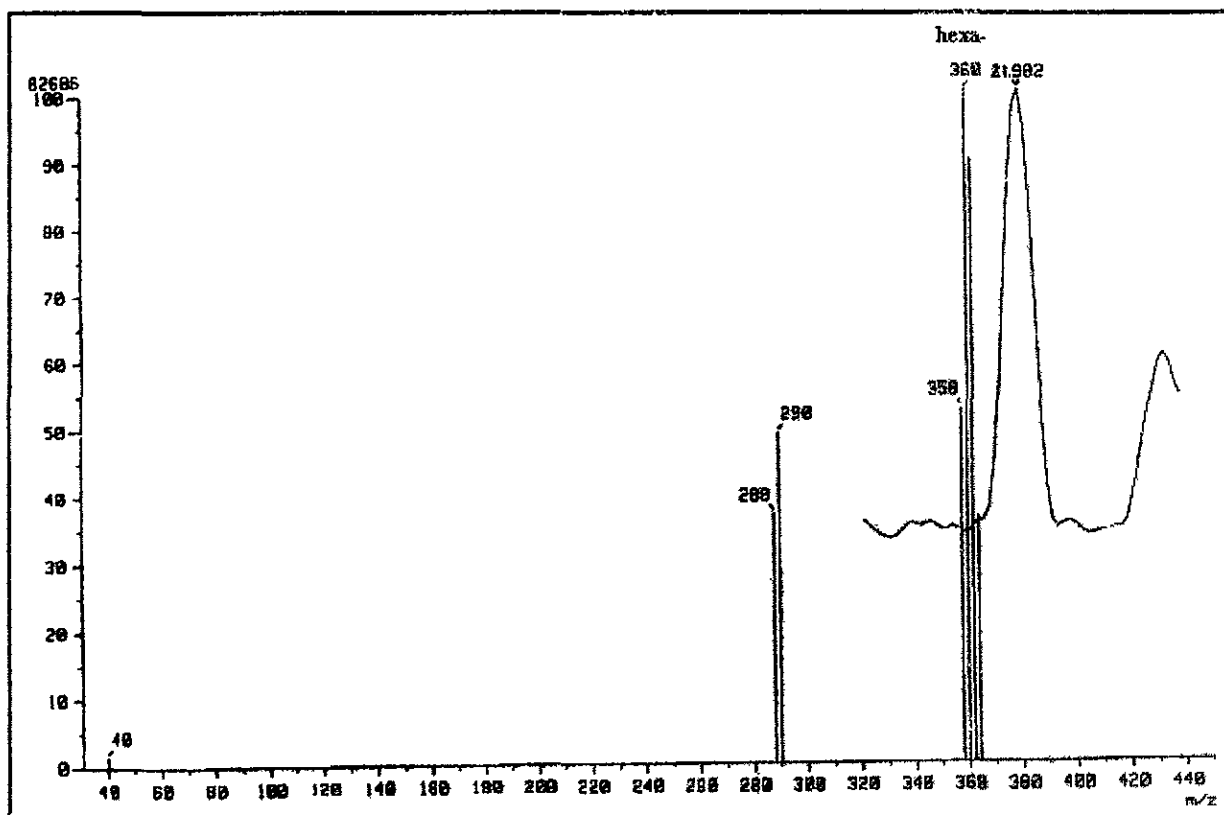
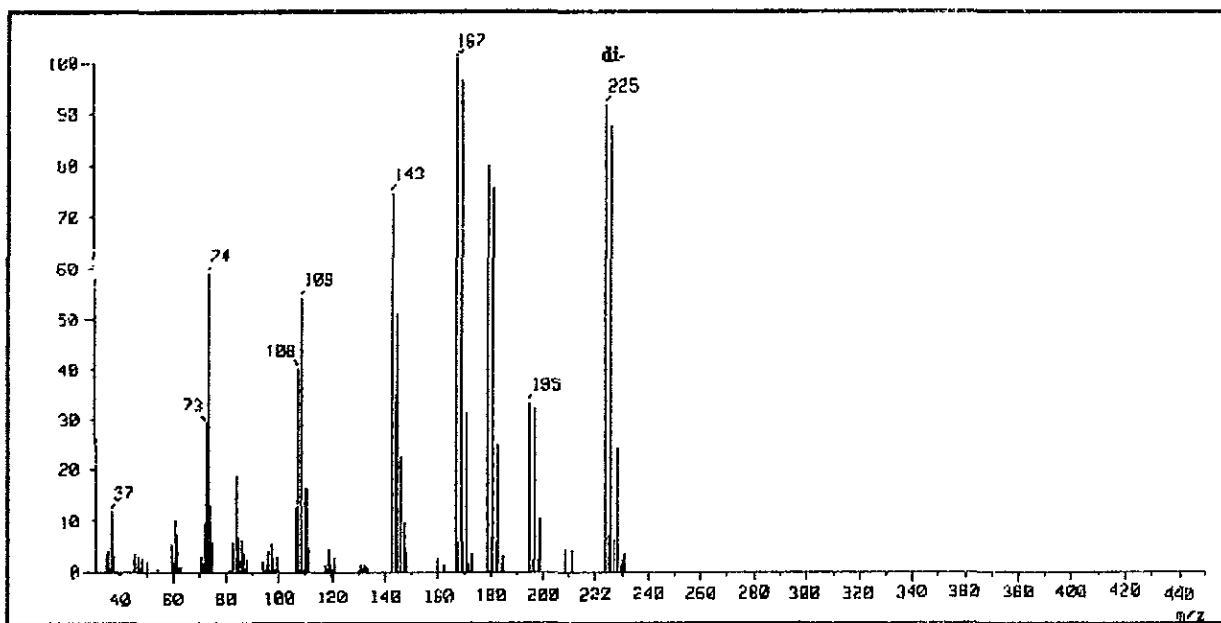


Fig 5.25 Cromatografía de Gases/Masas para la muestra E de BPC nitrados. En las figuras se muestran las señales de la existencia de bifenilos policlorados pero no aparecen señales de los bifenilos policlorados nitrados.

CAPITULO 5: RESULTADOS

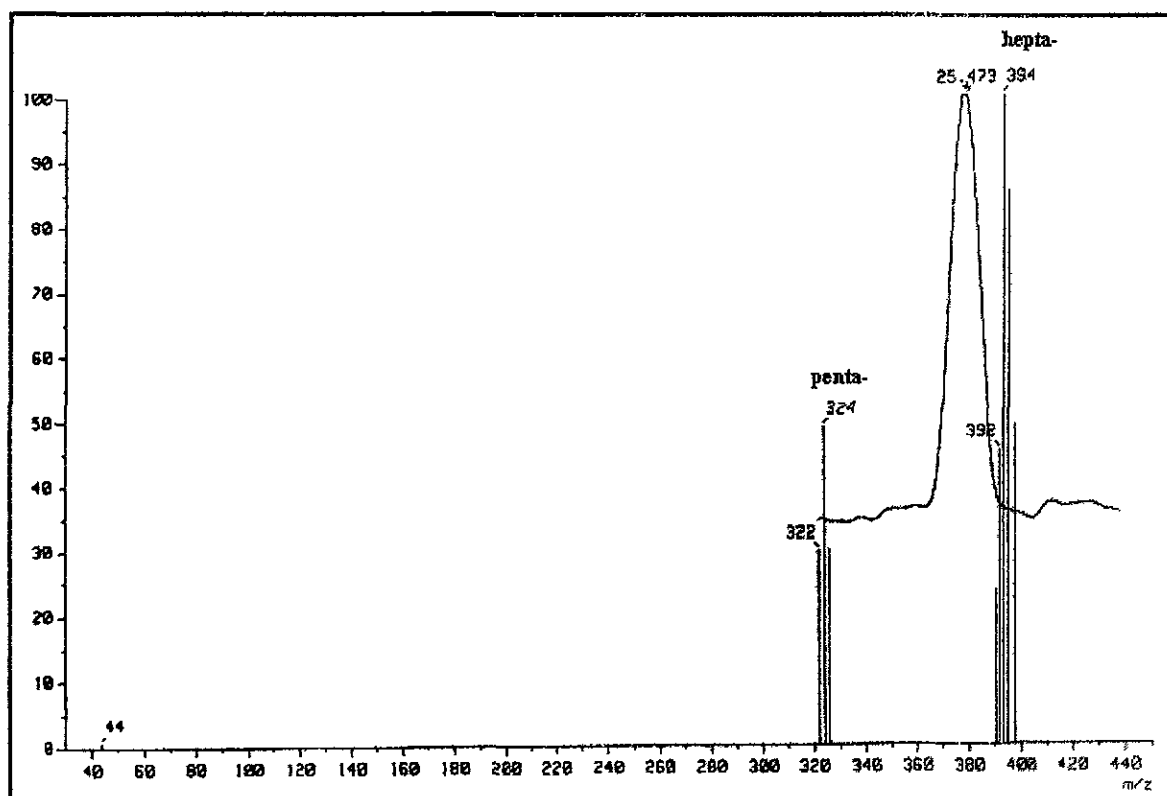
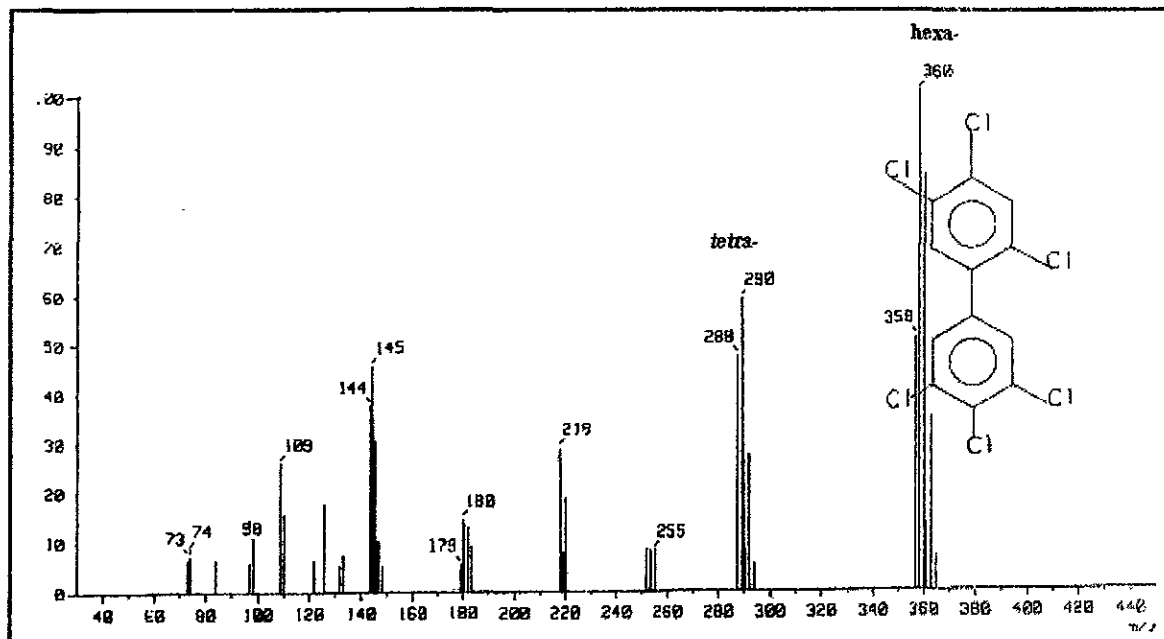


Fig 5.26 Cromatografía de Gases/Masas para la muestra E de BPC nitrados. En las figuras se muestran las señales de la existencia de bifenilos perono aparecen señales de los bifenilos policlorados nitrados.

5.2 ANÁLISIS TÉRMICO

5.2.1 Análisis en Picnómetro

Durante la realización de este análisis inicialmente se trabajo en un picnómetro, con la muestra M de BPC nitrados, para analizar su comportamiento ante los cambios de temperatura, encontrándose que en un rango de temperatura ambiente (T_a) y hasta 380 °C la mezcla de BPC nitrados presentaron los siguientes cambios.

Condiciones

$T_a = 20^\circ\text{C}$

V = Veloc. de calentamiento = 4

P = Presión Atmosférica = 0.77 atm en la Cd. de México.

Tabla 5.6 Cambios por temperatura de la muestra M de BPC nitrados.

TEMPERATURA (°C)	CAMBIO
150	Comenzó un pequeño burbujeo el cual no era constante, sino pequeñas burbujas a diferentes temperaturas y hasta los 200 °C aproximadamente.
200	Empieza un cambio apreciable en la coloración, se comienza a tornar rojizo.
250	La sustancia es casi negra pero aún se aprecia algo de líquido.
280	No se distingue líquido y está prácticamente carbonizada.

Los datos reportados en la tabla 5.6 son resultado de una elevación constante de temperatura.

Después se analizó realizando un cambio en la velocidad de calentamiento, encontrándose que a medida que se aumenta la velocidad de calentamiento el burbujeo empieza a temperaturas más bajas (aprox. 140 °C) y las burbujas son más grandes y constantes en cuanto a los cambios de coloración estos se llevan a cabo mas o menos a la misma temperatura. Esto indica una descomposición térmica.

CAPITULO 5: RESULTADOS

Cuando se realizó el mismo proceso a una velocidad de calentamiento más bajo no se observó ningún burbujeo y el cambio de color fue en el mismo rango de temperaturas que en los anteriores procedimientos.

5.2.2 Análisis por Calorimetría Diferencial

Los resultados de los análisis en este equipo (DSC) se resumen en la tabla 5.7.

Tabla 5.7. Cambios sufridos por las muestras analizadas.

Muestra	Rango de fusión	Temperatura de ebullición	Figura
BPC muestra M	-52.6 a -34 -34 a 40	> 200	5.27
BPC Nitrados muestra M	28 a 50	150 a 206 206 a 262	5.28
BPC muestra E	-51 a -30 -30 a 10	180 a 225	5.29
BPC Nitrados muestra E	34 a 56	125 a 195 195 a 230	5.30

- Para el caso del BPC de La muestra M se observa una zona de -52.6 hasta aproximadamente -34 °C y otra de -34 a 40 °C donde ocurren cambios, por los análisis de RMN y CG/EM sabemos que estos BPC son mezclas impuras, por lo que se puede pensar que una de estas dos zonas es el rango de fusión de los BPC y otra de las impurezas, los rangos continuos puede deberse a que las impurezas, según los resultados de CG/EM son de precursores de BPC.
- La temperatura de ebullición empieza arriba de los 200 °C.
- Los BPC nitrados de la muestra M presentan un rango en la temperatura de fusión de 28 a 50 °C.
- Los BPC nitrados de la muestra M a temperaturas altas presentan un rango de vaporización en 150 a 206 °C que puede ser el de las impurezas y otro de 206 a 262 °C, donde es factible que esta última zona sea de los BPC nitrados, posiblemente con descomposición casi total.
- Para el caso de los BPC de La muestra E sin nitrar se presentan también dos Zonas una de -51 a -30 °C de las impurezas y otra de -30 a 10 de los BPC.
- La temperatura de ebullición en este caso se presenta arriba de 225 °C.

-
- Para los BPC nitrados de la muestra E se presenta el rango de fusión en 34 a 56 °C
 - En la zona de altas temperaturas al igual que los de La muestra M presentan 2 zonas una de 125 a 195 que puede ser también la de las impurezas y otra de 195 a 230 que puede ser la de los BPC. También hay evidencia de descomposición (carbonización).
-
-

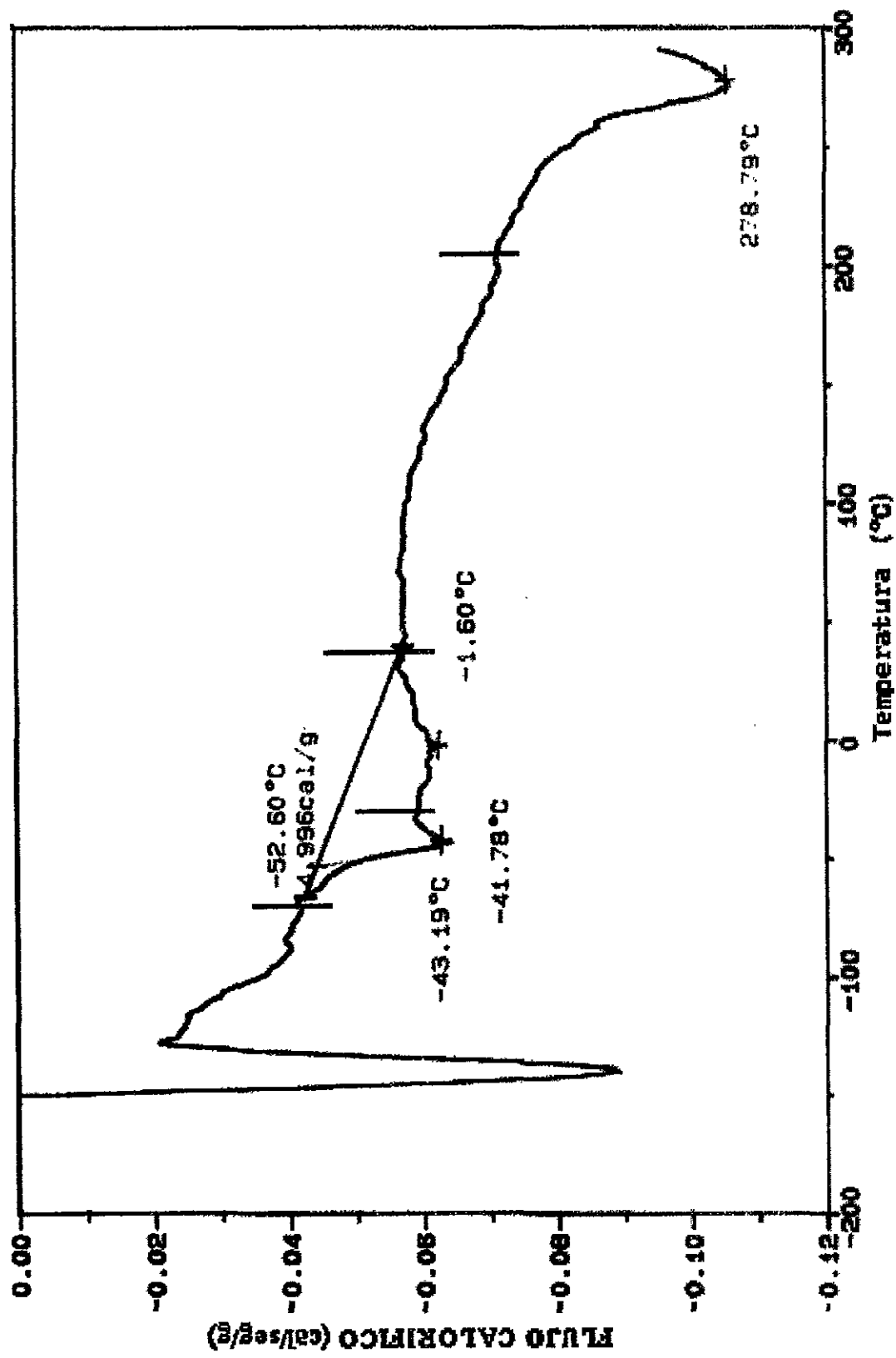


Fig. 5.27 Análisis Calorimétrico Diferencial de la muestra M de bifenilos policlorados, Atmósfera inerte de N₂, velocidad de calentamiento 10 °C/min.

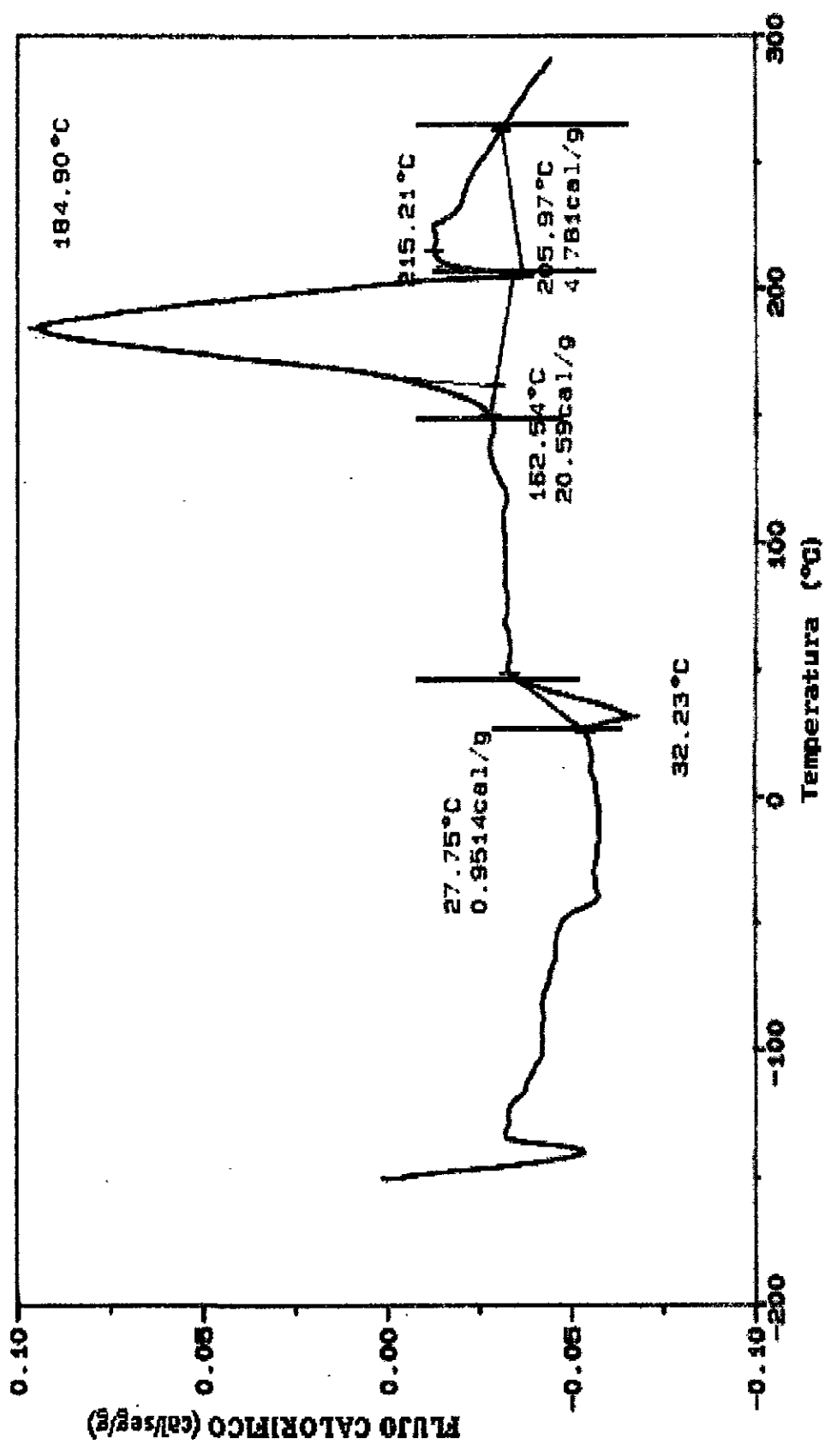


Fig. 5.28 Analisis Calorimétrico Diferencial de la muestra M de bifenilos policlorados nitrados, Atmósfera inerte de N₂, velocidad de calentamiento 10 °C/min.

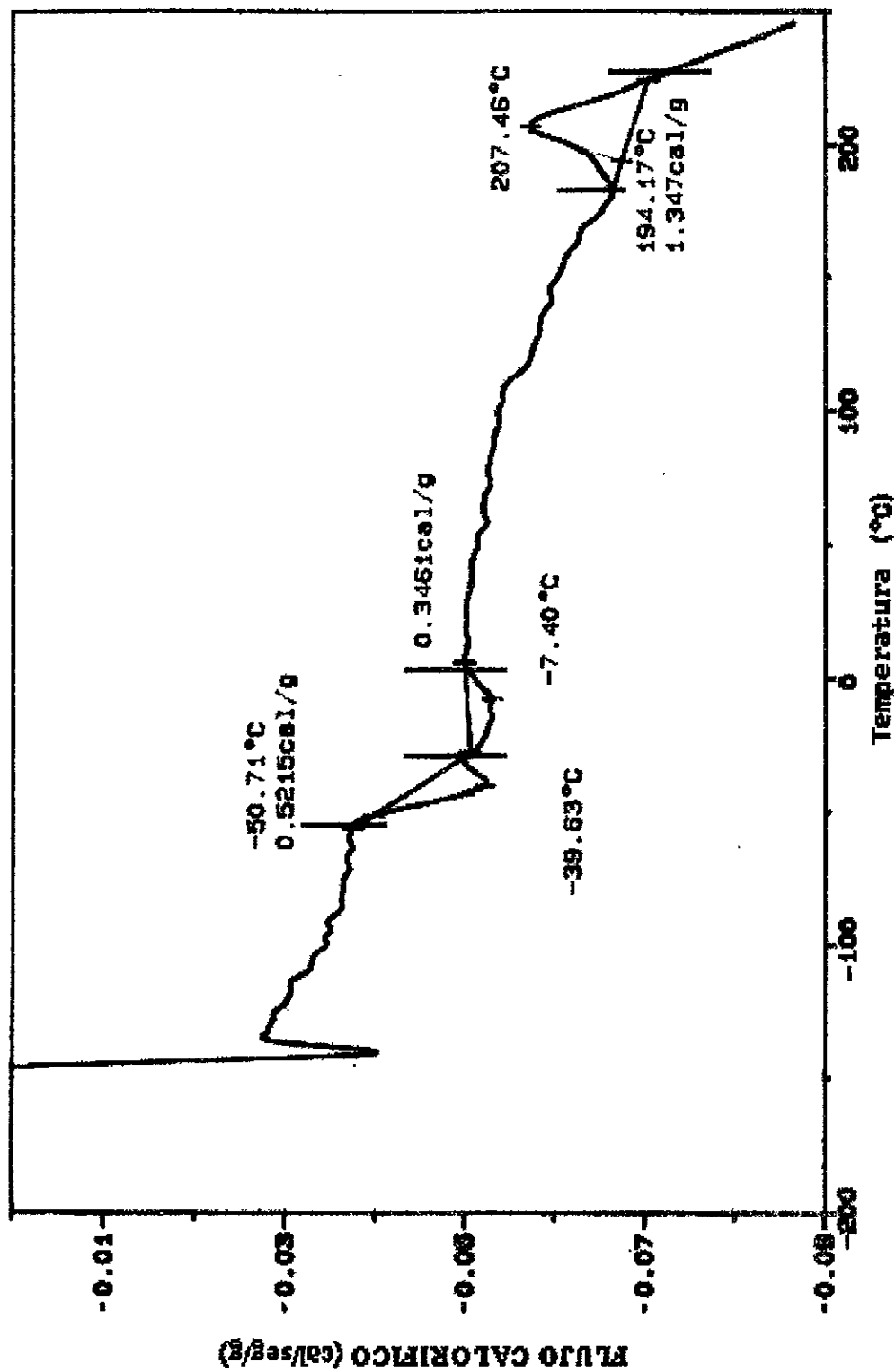


Fig. 5.29 Análisis Calorimétrico Diferencial de la muestra E de bifenilos policlorados, Atmósfera inerte de N_2 , velocidad de calentamiento $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

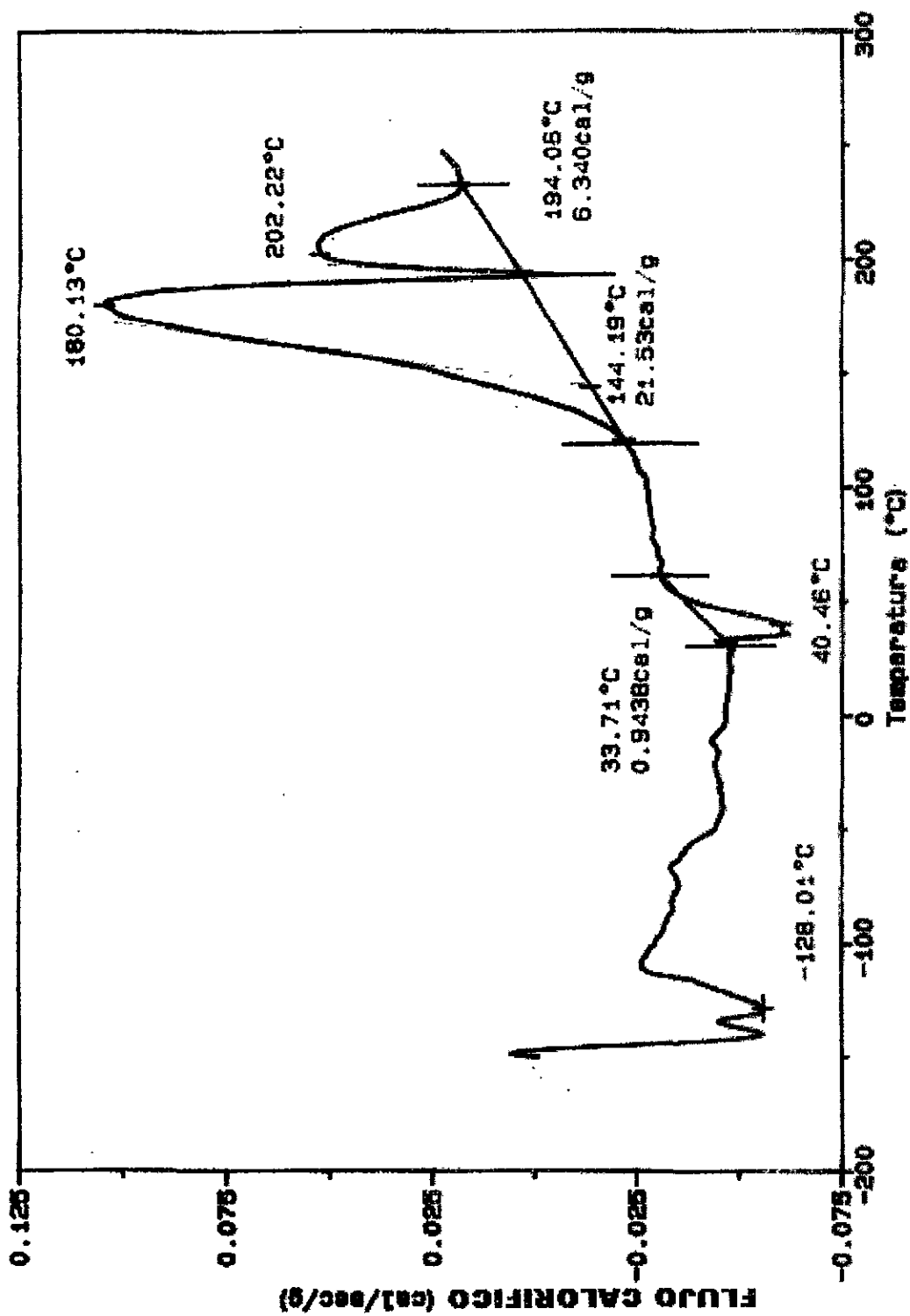


Fig. 5.30 Análisis Calorimétrico Diferencial de la muestra E de bifenilos policlorados nitrados, Atmósfera inerte de N_2 , velocidad de calentamiento $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

CAPITULO 6: CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos, se concluye respecto a los BPC que:

- Los métodos de limpieza de BPC provenientes de aceites de transformadores, son complicados, debido a que durante el tratamiento se generan demasiados contaminantes, tanto líquidos como gases, los cuales requieren de un tratamiento especial por ser residuos de BPC y en la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería, no se cuenta con este tipo de tratamientos dificultando la investigación en este campo.
- Se encontró que las muestras M y E (muestras provenientes de diferentes transformadores) son muy similares en cuanto a la mezcla de bifenilos policlorados, estos contienen penta-, hexa-, hepta- y octaclorobifenilos, con un mayor porcentaje de los heptaclorados.
- Las muestras analizadas pueden ser del estándar 1260, ya que es el único que presenta este tipo de mezclas, esto se confirma también por los antecedentes de la literatura, en los cuales se cita que, los askareles más comunes usados en transformadores contenían 60% del aroclor 1260/40 % triclorobenceno. Lo anterior también se comprueba comparando los resultados con los estándares reportados en la bibliografía.
- Los BPC de la muestra M contienen mayor porcentaje de impurezas que los bifenilos de la muestra E, puede decirse que los aceites de la muestra M eran BPC de muy mala calidad, con gran cantidad de hidrocarburos no clorados.
- Las impurezas son de precursores de bifenilos policlorados como bencenos di-, tri-, y tetraclorados.

Respecto a los BPC nitrados:

- El análisis de la nitración del estándar 1248 por CG/MS nos demuestra que la nitración si se lleva a cabo.
 - Bajo estas condiciones de nitración, los anillos de bifenilos con mayor grado de cloración en los que se logra la introducción hasta de dos grupos nitro, son los bifenilos pentaclorados.
 - La nitración de las muestras E y M se realiza casi al 100% como lo demuestra el hecho de que no aparecen señales en los análisis de CG/EM para estos compuestos, debido a que este análisis se realiza por calentamiento y estos compuestos se descomponen a temperaturas más bajas que las muestras originales. También se observa que en la zona donde aparecen las impurezas que aún contienen los BPC
-

CAPITULO 6: CONCLUSIONES

disminuye la cantidad y altura de los picos, por lo que se deduce que parte de estas impurezas se están nitrando de igual forma que los BPC.

- Los análisis por Resonancia Magnética para las muestras E y M confirman la existencia de bifenilos policlorados nitrados al comparar la diferencia existente entre las señales de estos con las de las muestras de bifenilos policlorados sin nitrar.
- Por medio de esta técnica se puede establecer también que existen bifenilos policlorados dinitrados, tanto para el estándar 1248 como para las muestras E y M.
- Por lo anterior se observa que por medio de la sustitución electrofílica aromática bajo estas condiciones, la nitración de los BPC resulta factible ya que aparentemente todos los compuestos de BPC de la mezcla contienen al menos un grupo nitro.
- Aunque es difícil determinar las posiciones donde se llevó a cabo la nitración debido a que se está trabajando con mezclas, por los resultados de RMN con ^{13}C se observa que se lleva preferentemente en la posición *para* con respecto al enlace bifenilo y *orto* con respecto a otros cloros ya existentes.
- Se necesita información adicional para clasificar con más exactitud estos compuestos.
- Es factible que los bifenilos policlorados nitrados sean más fáciles de destruir, debido a que el grupo nitro por ser electrofílico, desestabiliza la molécula del bifenilo clorado, ayudando en la pérdida de uno o más átomos de cloro.
- Por medio del análisis térmico en un rango de -150 a 300 °C se encontró para los BPC de la muestra E:
 - a) Rango de fusión aproximado para los BPC de la muestra no nitrada, -30 a 10 °C.
 - b) Rango de fusión aproximado para los BPC de la muestra nitrada, 34 a 56 °C
 - c) Temperatura de ebullición aproximada para los BPC de la muestra no nitrada, >225 °C
 - d) Temperatura de descomposición para los BPC de la muestra nitrada 195 a 230 °C

Para la muestra M se encontró algo similar:

- a) Rango de fusión aproximado para los BPC de la muestra no nitrada, -34 a 40 °C.
- b) Rango de fusión aproximado para los BPC de la muestra nitrada, 28 a 50 °C
- c) Temperatura de ebullición aproximada para los BPC de la muestra no nitrada, >200 °C
- d) Temperatura de descomposición para los BPC de la muestra nitrada 206 a 262 °C

Si se realiza un calentamiento controlado los BPC nitrados se descomponen sin pasar por una temperatura de ebullición.

CAPITULO 6: CONCLUSIONES

Lo anterior se verifica también por el comportamiento que presentan las gráficas hechas por DSC donde se observa la vaporización de los compuestos nitrados. Esta descomposición es a temperaturas más bajas que los compuestos que los originan (BPC).

- El grupo nitro desestabiliza la molécula del BPC, lo cual facilita el desprendimiento del cloro con el incremento de temperatura y por reacciones sencillas con NaOH o KOH.

Por todo lo anterior, se puede decir que, la mayoría de los procesos de destrucción químicos que hasta ahora se han realizado, emplean principalmente sodio o compuestos de sodio, y aunque en muchos casos resulta factible su utilización presentan las desventajas de altos costos, extremas condiciones de seguridad, determinadas concentraciones de manejo y bajas eficiencias de los procesos entre otros; los procesos biológicos aunque resultan más económicos, hasta ahora no han tenido éxito ya que además de degradar sólo ciertos tipos de BPC, se requiere de tiempos de exposición muy grandes, bajas concentraciones de BPC, etc.; los métodos físicos como la incineración, son hasta ahora los procesos más confiables para la destrucción de estos compuestos aromáticos.

En general, se considera que la transformación química ensayada en este proyecto con aceites que contienen BPC presenta buenas ventajas debido a que:

Se comprobó que la transformación química de los BPC vía sustitución electrofílica aromática, es un proceso factible y que esta transformación proporciona un camino *alterno para facilitar la hasta ahora difícil tarea de terminar con los BPC, por el peligro que representan ambientalmente.*

Esta transformación realizada a los BPC puede repercutir para su destrucción por medio de dos vías: 1) al presentar estos compuestos una temperatura de descomposición por debajo de los compuestos que los originan puede facilitar aún más la incineración y 2) puede también presentar mejores condiciones para su eliminación por métodos de degradación biológica, debido a la vía de acceso que representa para los microorganismos el grupo nitro dentro de la molécula del BPC.

- Ahmed, M. and Focht, D.D., 1983; *Degradation of polychlorinated biphenyls by two species of Achromobacter*, Can. J. Microbiol., 19:47.
- Alder, C.A., Haggblom, M.M., Oppenheimer, R.S. and Young, Y.L., 1993; *Reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls in anaerobic sediments*, Environ. Sci. Technol., 27(3):530-538.
- Alford, S.L.A.; Bellar, T.A.; Eichelberger, W.J. and Budde, L.W., 1986; *Accuracy and precision of determinations of chlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls with automated interpretation of mass spectrometric data*. Anal. Chem. 58(9):2022-2029.
- Alford-Stevens, A.L., Budde, W.L. and Bellar T.A., 1985; *Interlaboratory study on determination of polychlorinated biphenyls in environmentally contaminated sediments*, Anal. Chem., 57(2452-2457).
- Alford-Stevens, L.A., Bellar, T.A., Eichelberg, W.J. and Budde, L.W., 1986; *Accuracy and precision of determinations of chlorinated pesticides and polychlorinated biphenyl with automated interpretation of mass spectrometric data*, Anal. Chem., 58(9):2022-2029.
- Alford-Stevens, L.A., Bellar, T.A., Eichelberger, W.J. and Budde, L.W., 1986b; *Characterization of commercial aroclors by automated mass spectrometric determination of polychlorinated biphenyls by level of chlorination*, Anal. Chem., 58(9):2014-2022.
- Barker Robert; Organic Chemistry of Biological Compounds; Prentice-Hall, Inc., Engewood Cliffs New Jersey, 1971.
- Bourquin, A.W. and Cassidy, S., 1975; *Effect of polychlorinated biphenyl formulations on the growth of estuarine bacteria*; Appl. Microbiol., 29:125.
- Buggeman, J., Van Der Steen and O. Hutzinger; *Reversed-Phase thin-layer chromatography of polynuclear aromatic hydrocarbons and chlorinated biphenyls. Relationship with hydrophobicity as measured by aqueous solubility and octanol-water partition coefficient*; Journal of Chromatography, 238 (1982), 335-346.
- Carey Francis A. and Sundberg Richard J., Advanced Organic Chemistry 3erd. Ed., Part A: Structure and Mechanisms, Ed. Plenum Pres., N.Y., 1990.
- Connors, T.F., J.F. Rusling, and A. Owlia; *Determination of standard potentials and electron-transfer rates for halobiphenyls from electrocatalytic data*, Anal. Chem. 57: 170-174, 1985.
- Crosby, D.G., Moilanen, K. W., and Wong, A.S.; *Environmental generation and degradation of dibenzodioxins and dibenzofurans*, Environ. Health Perspect., 5, 259, 1973.
-

- Darryl W. Hawker and Des W. Connell; *Octanol-Water partition coefficients of polychlorinated biphenyl congeners*; Environ. Sci. Technol. 1988, 22, 382-387.
- De Voe Howard, Miller M. Michele et al.; *Generator columns and high pressure liquid chromatography for determining aqueous solubilities and octanol-water partition coefficients of hydrophobic substances*, Journal of Res. of Nat. Bur. Stand., Vol. 86, No. 4, July-August, 1981.
- Diario Oficial de la Federación, 6 de junio de 1988.
- Duinker, C.J., Schulz, E.D. and Patrick, G., 1988; *Multidimension a gas chromatography with electron capture detection for the determination of toxic congeners in polychlorinated biphenyl mixtures*, Anal. Chem., 60(5):478-482.
- EPA, Test Method; *The determination of polychlorinated biphenyls in transformer fluid and waste oils*.
- Erickson M. D.; Analytical Chemistry of BPCs, De. Butterworth Publishers, 1986.
- Hanzlik P. Robert., Inorgánic Aspects of Biological and Organic Chemistry, Academic Press, 1976.
- Hassett, J.J., Banwart, W. L., and Griffin, R.A.; Eds. Butterworths, Reading, Mass., 1983,161.
- Hernández Castillo Daniel, 1998, *Degradación de bifenilos policlorados por métodos químicos y microbiológicos en aceites dieléctricos industriales*. Departamento de Ciencias y técnicas del Agua y Medio ambiente, Universidad de Cantabria, España.
- Huckins, J. N., Stalling, D.L. and Petty, J. D.; J. Assoc. Off. Anal. Chem., 63, 750, 1980.
- Huckins, J. N., Stalling, D.L., and Smith, W. A.; J. Assoc. Off. Anal. Chem., 61, 32, 1978.
- Hutzinger, O., Safe, S. and Zitko, V., The Chemistry of BPCs, CRC Press, Cleveland, 1974, 7.
- Hutzinger, O, Safe, S. and Zitko, V; The Chemistry of BPCs, CRC Press, Cleveland, 1974.
- Hutzinger, O., Safe, S. and Zitko, V.; The Chemistry of BPCs, CRC Press, Cleveland, 1974.
- Instituto Nacional de Ecología-SEMARNAP, Dirección General de Residuos Materiales y Riesgos, Dirección de Asuntos Fronterizos y Promoción Industrial; *Bifenilos Policlorados* pp. 7-9, 1995.
-
-

J. Doucette et al.; *Estimation of octanol/water partition coefficients: Evaluation of six methods for highly hydrophobic aromatic hydrocarbons*; Chemosphere, Vol. 17, No. 2, pp. 345-359, 1988.

Kent B. Woodburn et al.; *Generator column determination of octanol/water partition coefficients for selected polychlorinated biphenyl congeners*; Environ. Sci Technol. 1989, 18, 457-459.

Lunt D. and Evans C., 1970., *The microbial metabolism of biphenyl*, Biochem. J., 118:54.

Mackay et al; *Relationships between aqueous solubility and octanol-water partition coefficients*, Chemosphere, Vol.9, pp. 701-711.

Mapfre Industrial, Sociedad Anónima de Seguros (España); *Características, Riesgos y Gestión de los PCBs*.

Mendoza V. P. 1994. *Estudio técnico de las tecnologías de eliminación de bifenilos policlorados (PCBs)*, Tesis. I.P.N.

Milan Fransk et al.; *Development of a microcolumn radioimmunoassay for screening of polychlorinated biphenyls in milk and in animal fats*; J. Agric. Food Chem., 1992, 40, 1559-1565.

Morrison, T. R. and Boyd, N. R.; Chemistry Organic, Fifth Edition; Ed. Allyn And Bacon, Inc. 1987.

Natusch, D.F. S. and Thrope, T.M., Anal. Chem.; 45, 1184A, 1973.

Neckers C.D. and Doyle P. M.; Química Orgánica, Ed. CECSA, 1980.

Purnell H.; *Measurements of the octanol/water partition coefficient by chromatographic methods*; Journal of Res. Nat. Bur. Stand., Vol. 87, No. 4, July-August 1982.

Quense, F. J., Boyd, A. S. and Tiedje, M.J., 1990; *Dechlorinated of four commercial polychlorinated biphenyls mixtures (aroclor) by anaerobic microorganisms from sediments*, Appl. Environ. Microbiol., 56(8):2360-2369.

Quense, F.J., Tiedje, M.J., Boyd, A.S. and Enke C., 1990, *Evaluation of the suitability of reductive dechlorination for the biorremediation of PCB-contaminated soil and sediments, In: soil decontamination using biological process*, Dechema, Frankfurt and Main Germany, 91-101.

Quense, F.J., Tiedje, M.J. and Boyd, A.S., 1989, *Reductive dechlorinated of polychlorinated biphenyls mixtures (aroclor) by anaerobic microorganisms from sediments*, Appl. Environ. Microbiol., 56(8):2360-2369.

Rappe, C., Marklund, S., Kjeller, L.O., Bergqvist, P.A. and Hansson, M., 1985, *Composition of PCDFs formed in PCB fires In: Symposium on chlorinated dioxins and dibenzofurans in the total environment II, Boston, Massachusetts, Butterworth Publishers, pp. 401-424.*

Robbat, A., Liu, T. and Abraham, M.B., 1992; *Evaluation of a thermal desorption gaschromatograph-mass spectrometer: on-site detection of polychlorinated biphenyls at a hazardous waste site, Analytical Chemistry, 64(4):358-364.*

Ruzo, L. O., Zabik, M.J., and Schuetz, R. D.; *J. Photochemistry of bioactive compounds: photoproducts and kinetics of polychlorinated biphenyls, Agric. Food. Chem., 22, 199, 1974.*

Sayler, G.S., Shon, M. and Colwell, R.R., 1977, *Growth of an estuarine Pseudomonas sp. on polychlorinated biphenyl, Microbiol. Ecol., 3:241.*

Sayler, G.S., Thomas, R. and Colwell, R.R., 1978; *Polychlorinated biphenyl (PCB) degrading bacteria and PCB in estuarine and marine environment, Estuarine Coastal Mar. Sci., 6:553.*

Schecter, A., Mes, J. And Davies, D., 1989; *Polychlorinated biphenyls (PCB), DDT, DDE and hexachlorobenzene (HCB) and PCDDF isomer levels in varios organs in autopsy tissue from North American Patients, Chemosphere, 18:811-818.*

Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología, 1990, Gaceta Ecológica, Vol. II. No. 2.

Secretary of Navy, U.S.A., 1989; *Chemical detoxification of polichlorinated biphenyls: two-step reduction to biphenyl, oxidation to biodegradable dicarboxylic acid, Official Gazette of the United States Patents and Trade Mark, Feb.14. 1099(2).873.*

Serican, J.L., Atlas, E.L., Wade, T.L. and Brooks, J.M., 1990; *NOAA's status trends mussel watch program: chlorinated pesticides and PCBs in oysters (Crassostrea virginica) and sediments from the Gulf of Mexico, Mar. Environ. Res., 29:161-203.*

Seymour, M.P., Ahlingen, B. and Jensen, S., 1970; *Reverse liquid-liquid partition in determination of polychlorinated biphenyls (PCB) and chlorinated pesticides in water, Anal. Chem., 42(13):1483-1486.*

Seymour, M.P., Duncan, I.W., Jefferies, T.M. and Notarianni, L.J., 1986a; *Clean-up and separation of chlorobiphenyl isomers after synthesis by Cadogan coupling using preparative high-performance liquid chromatography, J. Chromatogr., 368:174-179.*

Seymour, M.P., Jefferies, T.M. and Notarianni, L.J., 1986b, *Large-scale separation of lipids from organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls using a polymeric high-performance liquid chroamtographic column, Analyst, 111:1203-1205.*

Seymour, M.P., Jefferies, T.M. and Notarianni, L.J., 1986c, *Limitations in the use of nickel boride dechlorination for the analysis of polychlorinated biphenyls*, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 37:199-206.

Seymour, M.P., Jefferies, T.M., Floyd, A.J. and Notarianni, L.J., 1987, *Routine determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in human milk using capillary gas chromatography-mass spectrometry*, Analyst., 112:427-331.

Shaw, G.R. and Connell, D.W., 1984, *Physicochemical properties controlling polychlorinated biphenyl (PCB) concentration in aquatic organisms*, Environ. Sci. Technol., 18:18-23.

Sistovaris, N., Donges, U. and Dudel, B., 1990; *Determination of traces of polychlorinated biphenyls in pigments*, J. High. Resolut. Chromatogr. 13:547.

Smith, P.R. 1992; A Primer of Environmental Toxicology. Environmental Toxicology. Lea Febiger. Philadelphia.

Sodergren, A., 1990; *Monitoring of persistent lipophilic pollutants in waters and sediments by solvent filled dialysis membranes*, Ecotoxicol. Environ., 19:143.

Stalling, D.L., Tindle, R.C. and Johnson, J.L., 1972, *Clean-up of pesticides and polychlorobiphenyl residues in fish extracts by gel permeation chromatography.*, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 55:32.

Standard Test Method for Partition Coefficient (n-octanol/water); *Estimation by liquid chromatography*, ASTM, E 1147-87.

Sulfito, J.M., Horowitz, A., Shelton, D.R. and Tiedje, J.M., 1982; *Dehalogenation: a novel pathway for the anaerobic biodegradation of haloaromatic compounds*, Science., 218:1115.

Sylvestre, M., Masse, R., Massier, F., Fauteux, J., Bisailon, J.G. and Beaudet, R., 1982; *Bacterial nitration of 4-chlorobiphenyl*, Appl. Environ. Microbiol., 44:871.

Tanabe, S., 1988, Environ. Pollut., 50, 5.

Tatsukawa, R., 1976, *Production, use and properties of the PCB poisoning and pollution*, Kodansha/Academic Press, Tokio/New York, pp.148-152.

Thomas, A., Bellar and James, J. Lichtenberg, Test Method; *The Determination of polychlorinated biphenyls in transformer fluid and waste oils*, EPA 600/4-81-045 sept. 1982.

Thomas, F., Connors, James, F., Rusling and Azita Owlia; Anal. Chem. 1985, 57, 170-174.

Transformer Service Inc. 1990; *Dehalogenation of polychlorinated biphenyls and other related compounds.* Official Gazette of the United States Patent and Trade Mark Office. March 20. 1112(3):1738.

Tulp, M.T.M., Schmitz, R. and Hutzinger O., 1978; *The bacterial metabolism of 4,4'-dichlorobiphenyl and its suppression by alternative carbon sources,* Chemosphere, 7:103.

Tulp, M. T. M. and Hutzinger, O., Chemosphere, 10, 849, 1978.

Tunistra, L.G.M., Van Rhijn, J.A., Roos, A.H., Traag, W.A., Van Mazijk, R.J. and Kolkman P.J.W., 1990; *Determination of planar Chlorobiphenyls in Animal fat;* J. High Resolut. Chromatogr., 13:797.

Ullmann *Encyclopedia of Industrial Chemistry.* Vol.A6.

USA EPA, 1980; *Ambient wayer quality criteria for polychlorinated biphenyls.* Washintong D.C.Environmental Protection Agency, pp.211.(EPA 440/5-80-068).

Valero, H.M.A., 1989. *El Askarel. Technolab.* Comisión Federal de Electricidad. 40-46.

Van der Velde, G.E., Haan, W. and Liem, D.k. 1992, *Supercritical fluid extraction of polychlorinated biphenyls and pesticides from soil. Comparison with other extraction methods;* Journal of Chromatography. 626(1):135-143.

Van Dort, H. and Bedard, L.D., 1991; *Reductive orto and meta dechlorinated of polychlorinated biphenyl congener by Anaeribic microorganism,* Appl. Environ. Microbiol., 57(5):1576-1578.

Vodicnik, M.J. and Lech, J.J., 1980; *The transfer of 2,4,5,2',4',5 hexachlorobiphenyl to fetuses and nursing off spring. Deposition in pregnant and Lactating mice and accumulation in young;* Toxicol. Appl. Pharmacol. 54:293-300.

Vojinovic, M.M.; Marjanovic, P., Buzarov, D., Pavkov, S., Dimitrijević, L. and Miloradov, M., 1992; *Bioaccumulation of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in selected fish species as an indicator of the pollution of aquatic resources in vojvodina Yugoslavia;* Watter Science Technology, 26(9-11):2361-2364.

Voyksner, D.R., Bursey, T.J., Pack, W.T. and Porch, L.R., 1986; *Development of methane positive chemical ionization gas chromatography/ mass spectrometry procedures to determine polychlorinated biphenyls,* Anal. Chem., 58(3):621-626.

WHO/EURO, 1985; *Organohalogen compounds in human milk and related hazards.*, Report on a WHO consultation, Bilthoven, Copenhagen, World Health Organization, Regional Office for Europe (IPC/CEH 501/M05).

WHO/EURO, 1987, *PCBs, PCDDs and PCDFs: Prevention and control of accidental and environmental exposures*, Copenhagen, World Health Organization, Regional Office for Europe (*Environmental Health Series 23*).

WHO/EURO, 1988; *PCBs, PCDDs and PCDFs in breast milk: Assessment of risk*. Copenhagen, World Health Organization, Regional Office for Europe (*Environmental Health Series 29*).

Willie E., May et al.; *Determination of the Aqueous Solubility of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by Acoupled Column Liquid Chromatographyc Technique*; *Analytical Chemistry*; Vol. 50, No. 1, January 1978.

Willie E., May et al.; *Determination of the Solubility Behavior of Some Policyclic Aromatic Hydrocarbons in Water*; *Analytical Chemistry*; Vol. 50, No. 7, June 1978.

Winfield T.W., 1989, *Methods for the determination of organic compounds in drinking water. Method 505. Analysis of organohalide pesticides and commercial polychlorinated biphenyl (PCB) product in water by microextraction and gas chromatography*, Revision 2.0 Environmental monitoring system laboratory office of research and development U.S., Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio.

Wyss, P.A. and Muhlebach, S. 1982; *Pharmacokinetics of 2,2',4,4',5,5' hexachlorobiphenyl (6-CB) in rats with decreasing adipose tissue mass*. *Drug Metab. Disp.* 10:657-661.

Yalkowsky et al.; *Estimation of Aqueous Solubility and Melting Point of BPC Congeners*; *Chemosphere*, Vol. 21, No. 10-11, pp. 1221-1229, 1990.

Yalkowsky et al.; *Partition Coefficients and Surface Areas of Some Alkylbenzenes*; *Journal of Medicinal Chemistry*, 1976, Vol.19, No. 5.

Ye, D., Quense, F.J., Tiedje, M.J. and Boyd, A. S., 1992; *Anaerobic dechlorination of polychlorinated (Aroclor 1242) by pasteurized and ethanol treated microorganisms*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 58(4):1110-1114.

Zell M. And K. Ballschmiter, 1980, *Baseline studies of the global pollution II. global occurrence of hexachlorobenzene (HCB) and polychlorocophenes (Toxaphenes RTM) (PCC) in biological samples*, *Fresenius'z Anal. Chem.*, 300:387.

Ziegenfus S., 1987; *The potential use of surfactant an cosolvent soil washing as adjuvant for in-situ acuifer restoration*; *Master thesis*, Rice University, Houston, Texas, USA.

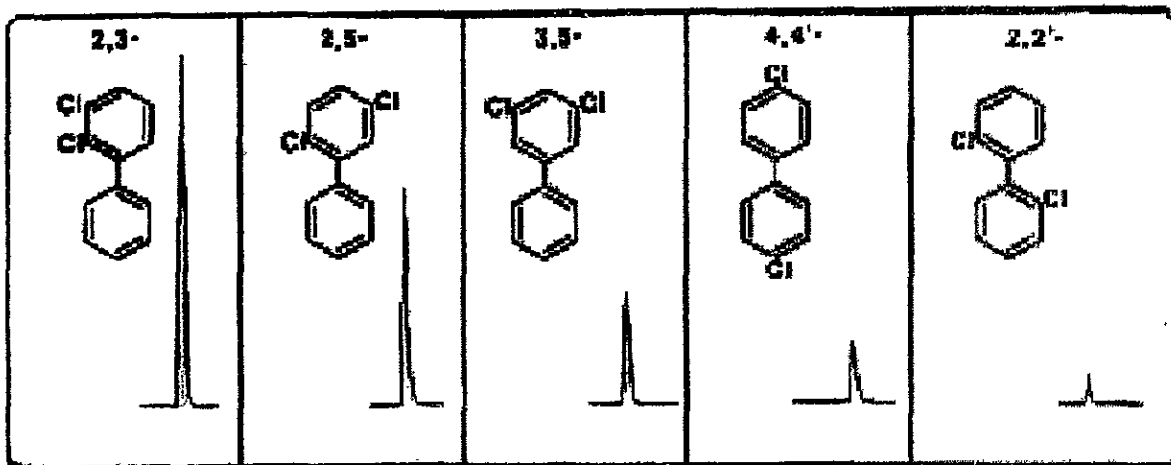


Fig. 1 Respuesta de EC para la inyección en una columna de 1 ng de BPCs seleccionados: 2%OV-101, 125 cm x 2 mm I.D, 180 °C, atenuación 16x.

Fuente: Waid, 1986.

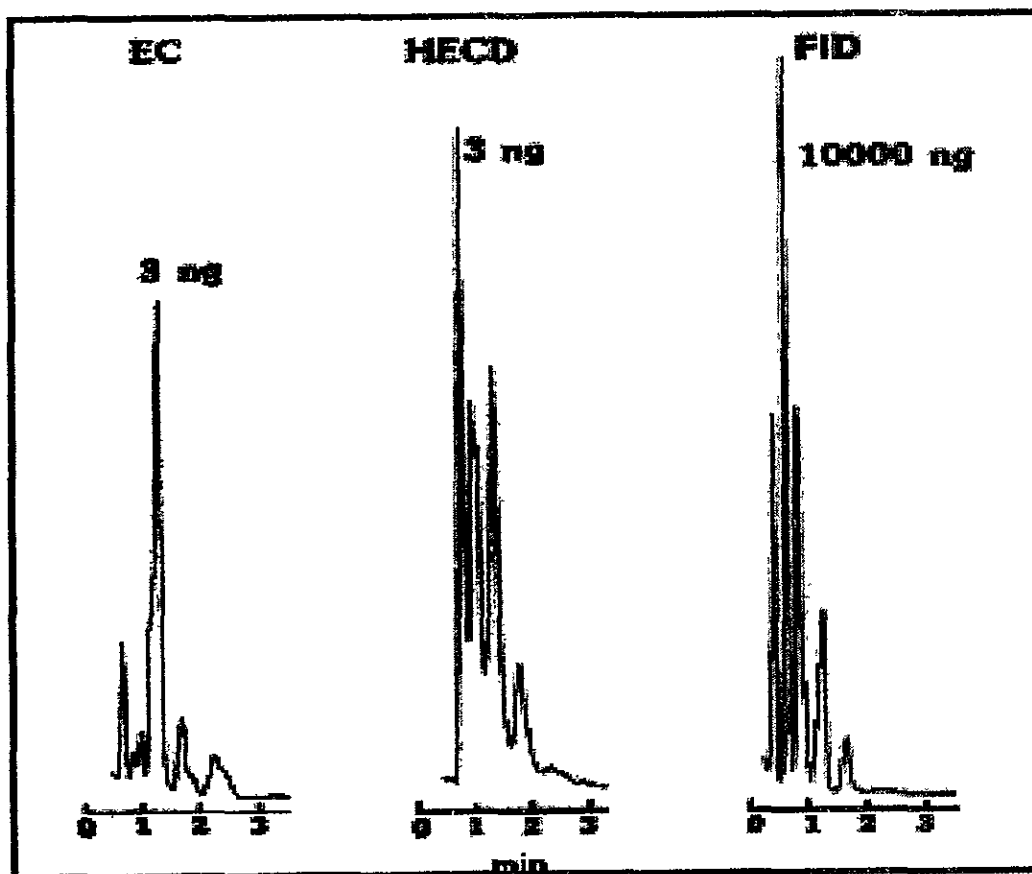


Fig. 2 Respuesta detectada en GC, perfiles para el Aroclor® 1221 junto con cantidades inyectadas en la columna.

Fuente: Waid, 1986

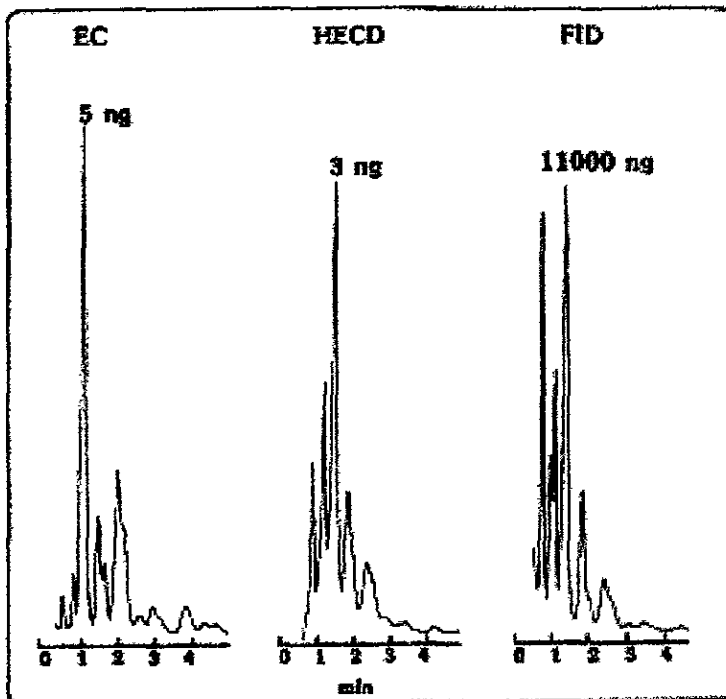


Fig. 3 Respuesta detectada en GC, perfiles para el Aroclor® 1232 junto con cantidades inyectadas en la columna.
Fuente: Waid, 1986

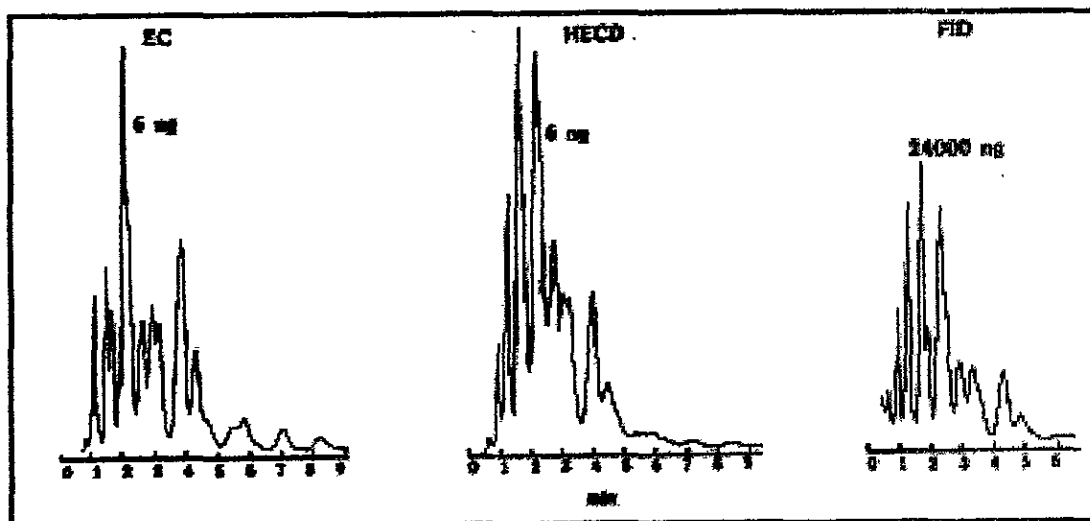


Fig. 4 Respuesta detectada en GC, perfiles para el Aroclor® 1242 junto con cantidades inyectadas en la columna.
Fuente: Waid, 1986

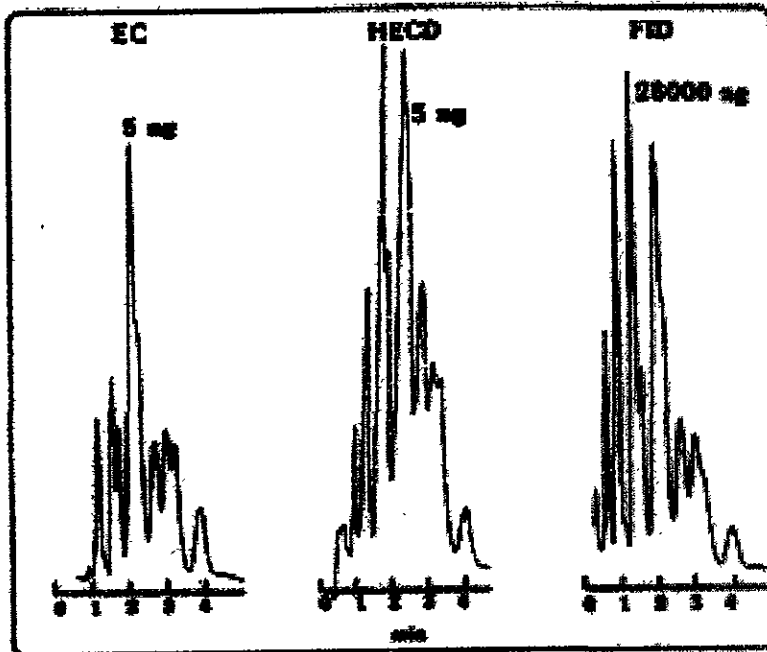


Fig. 5 Respuesta detectada en GC, perfiles para el Aroclor® 1016 junto con cantidades inyectadas en la columna.
Fuente: Waid,1986

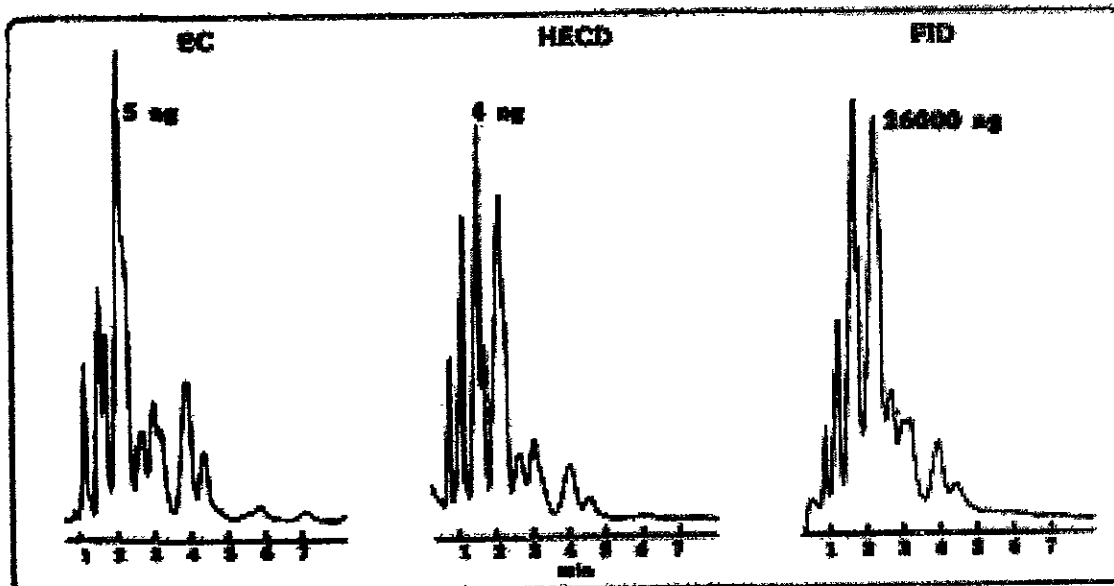


Fig. 6 Respuesta detectada en GC, perfiles para el Clophen® A-30 junto con cantidades inyectadas en la columna.
Fuente: Waid,1986

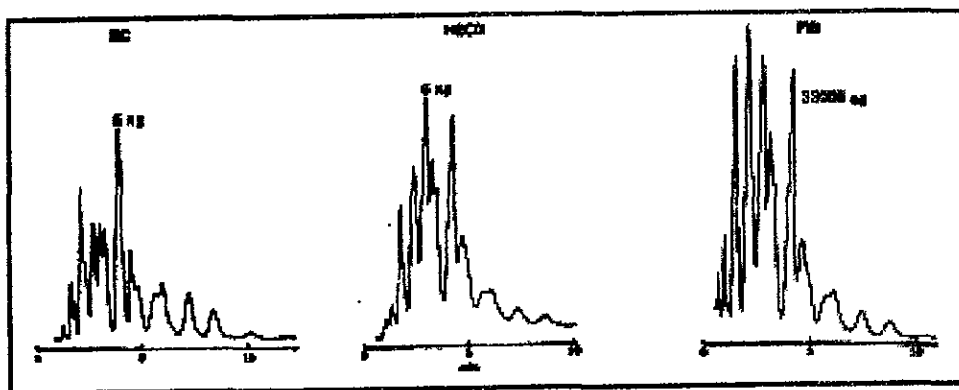


Fig. 7 Respuesta detectada en GC, perfiles para el Aroclor® 1248 junto con cantidades inyectadas en la columna.

Fuente: Waid,1986

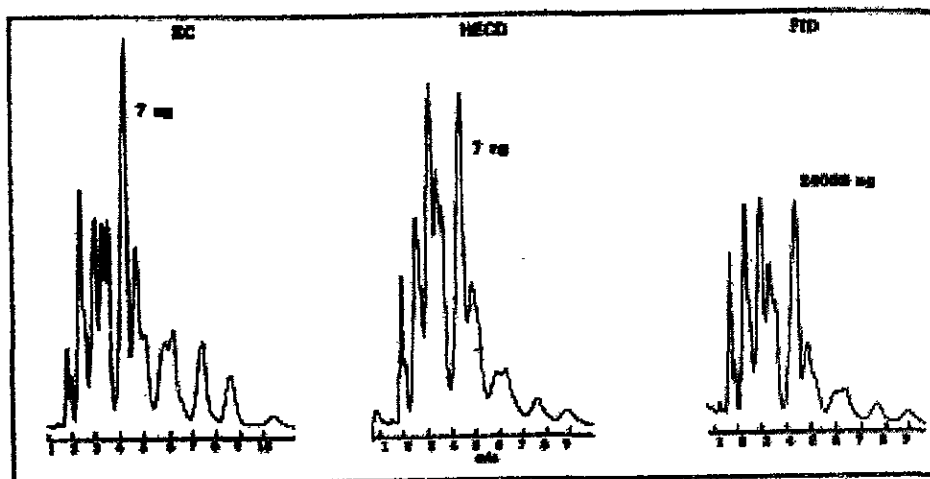


Fig. 8 Respuesta detectada en GC, perfiles para el Clophen® A-40 junto con cantidades inyectadas en la columna.

Fuente: Waid,1986

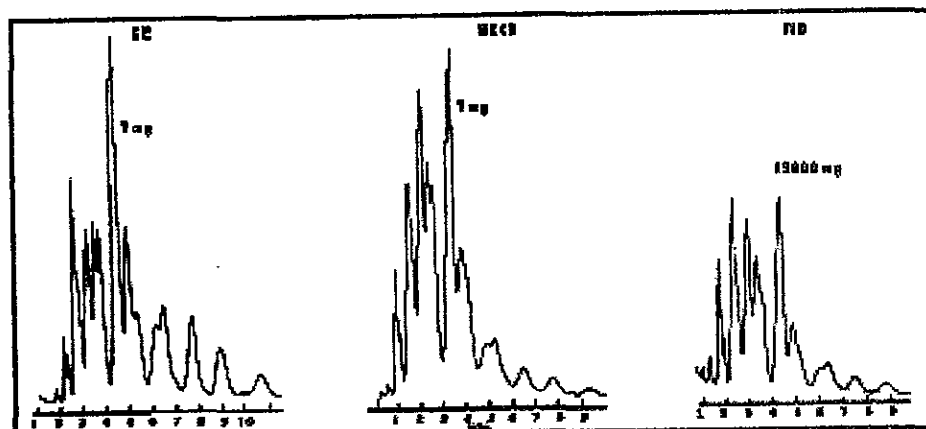


Fig. 9 Respuesta detectada en GC, perfiles para el Kanechlor® 400 junto con cantidades inyectadas en la columna.

Fuente: Waid,1986

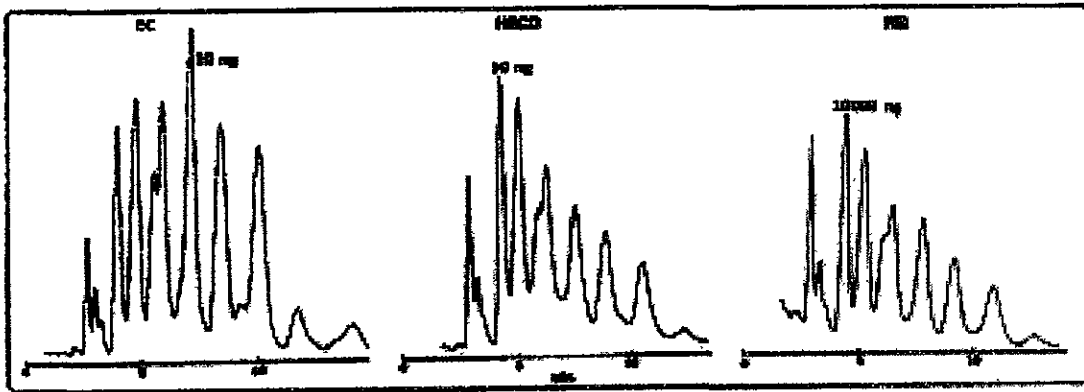


Fig. 10 Respuesta detectada en GC, perfiles para el Aroclor® 1254 junto con cantidades inyectadas en la columna.

Fuente: Waid,1986

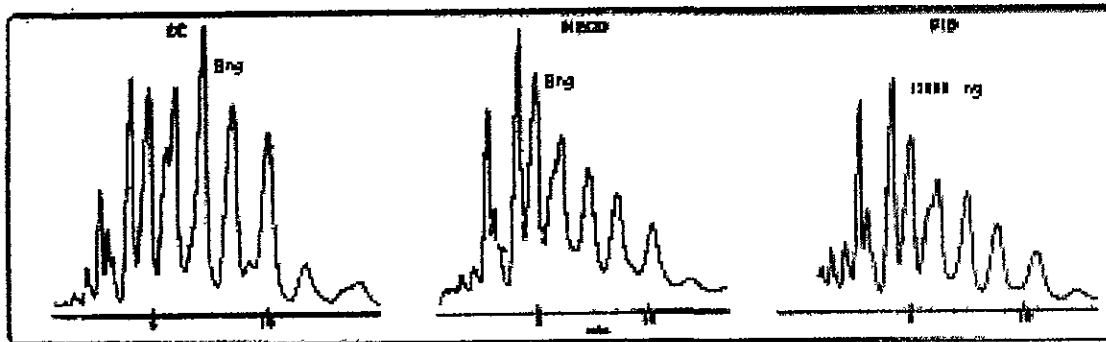


Fig. 11 Respuesta detectada en GC, perfiles para el Clophen® A-50 junto con cantidades inyectadas en la columna.

Fuente: Waid,1986

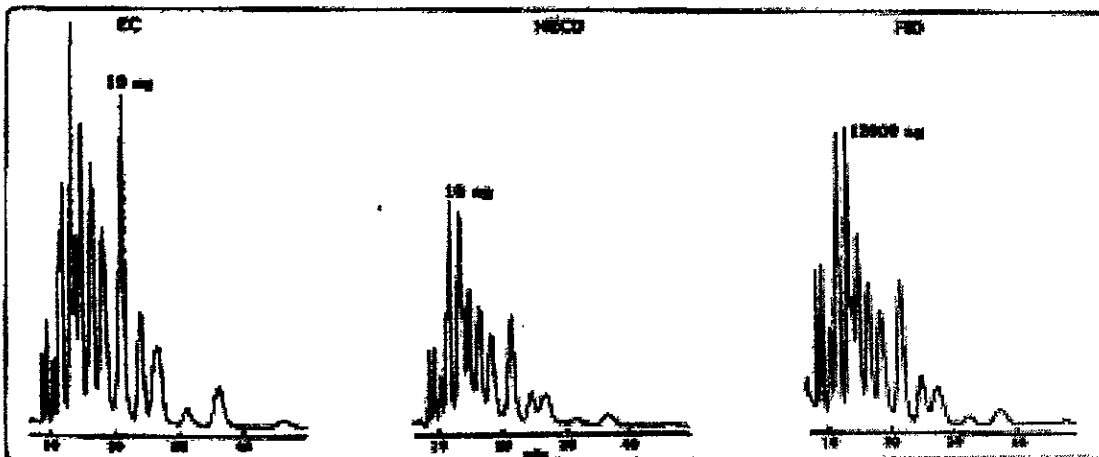


Fig. 12 Respuesta detectada en GC, perfiles para el Aroclor® 1260 junto con cantidades inyectadas en la columna.

Fuente: Waid,1986

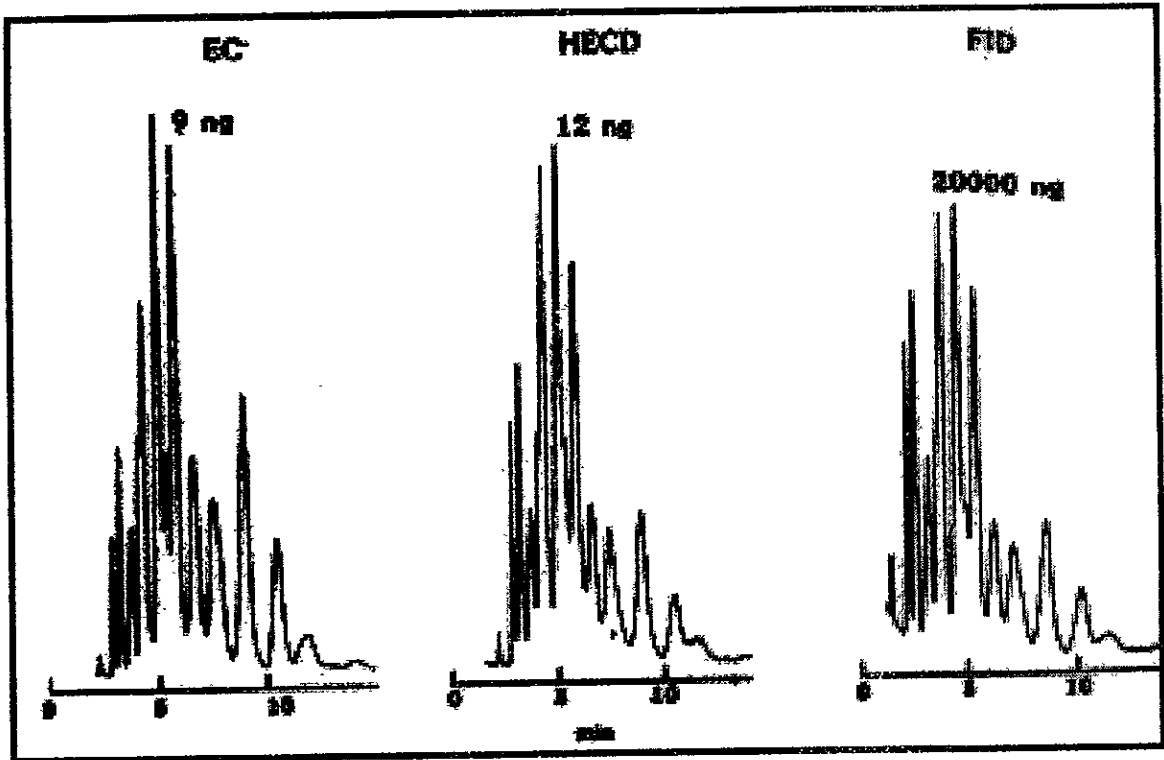


Fig. 13 Respuesta detectada en GC, perfiles para el Clophen® A-60 junto con cantidades inyectadas en la columna.

Fuente: Waid,1986

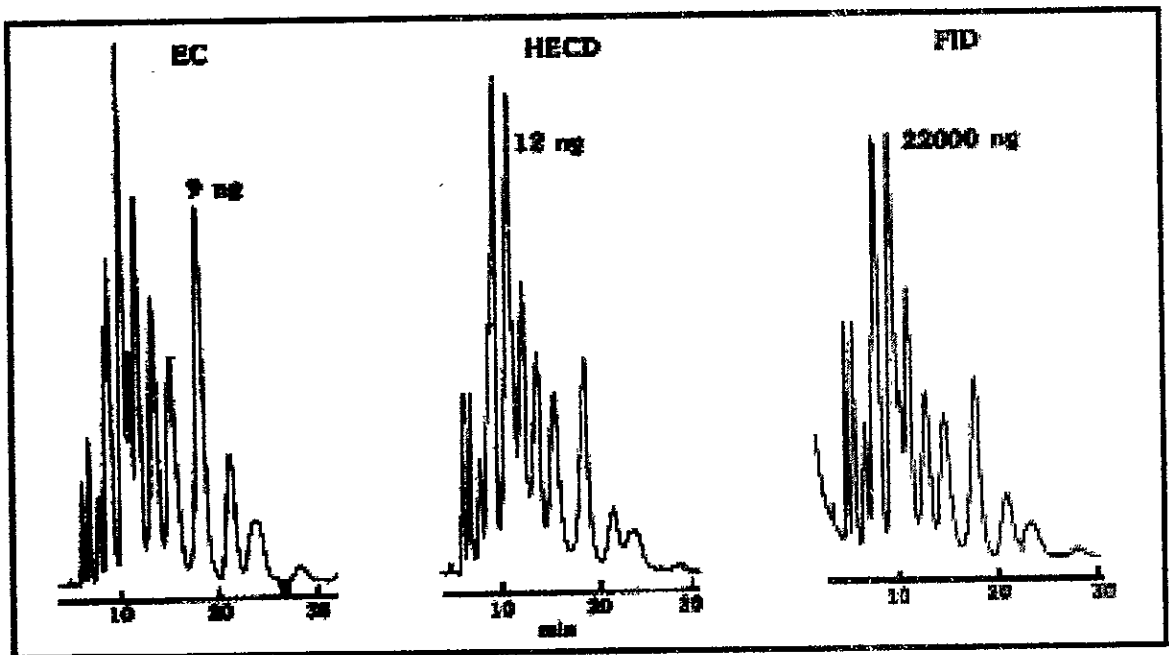


Fig. 14 Respuesta detectada en GC, perfiles para el Pyralene® 6000 junto con cantidades inyectadas en la columna.

Fuente: Waid,1986

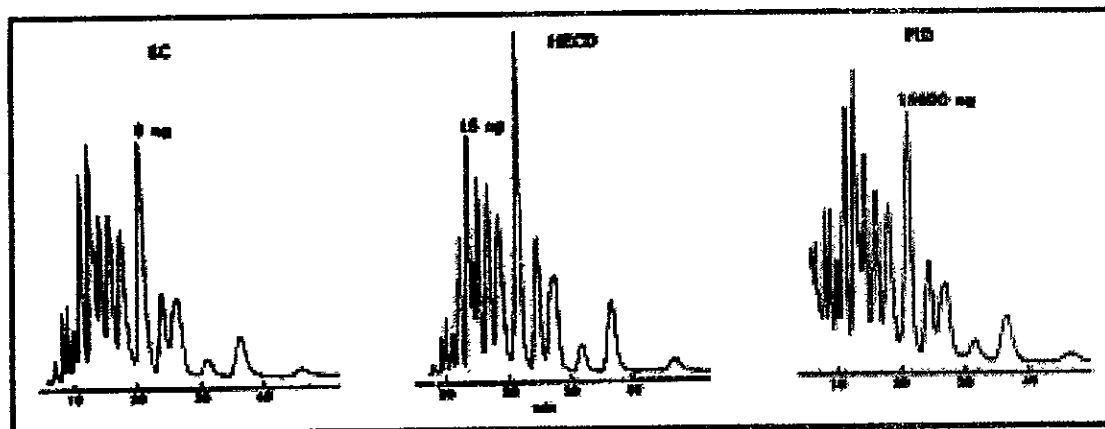


Fig. 15 Respuesta detectada en GC, perfiles para el Aroclor® 1262 junto con cantidades inyectadas en la columna.
Fuente: Waid,1986

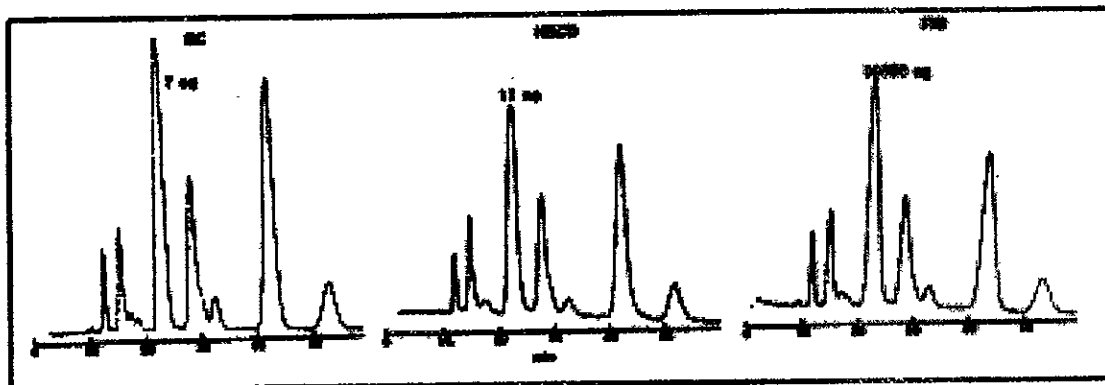


Fig. 16 Respuesta detectada en GC, perfiles para el Aroclor® 1268 junto con cantidades inyectadas en la columna.
Fuente: Waid,1986

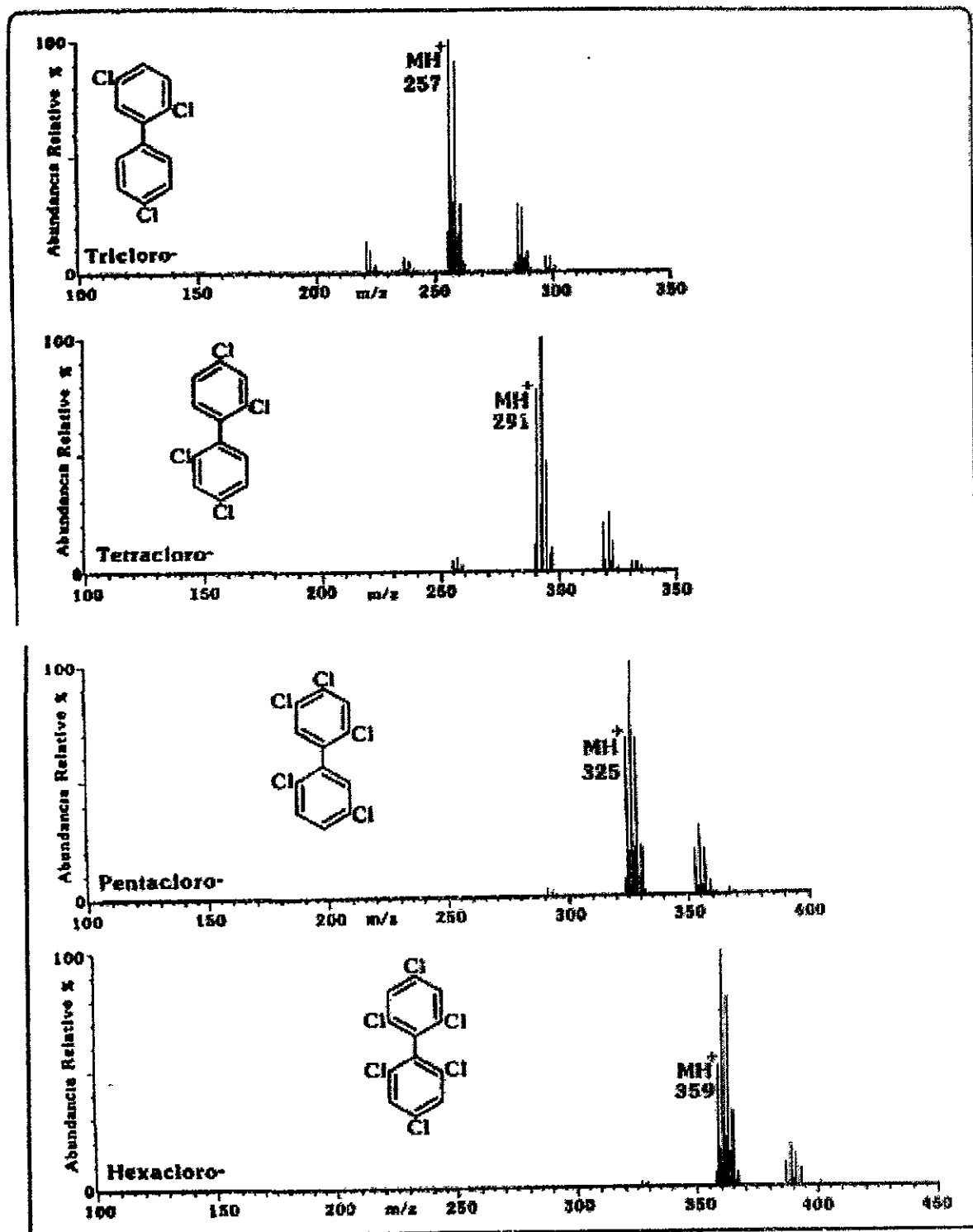


Fig. 17 Ionización Química, espectroscopía de masas (CI/MS) de isómeros de BPCs seleccionados.
Fuente: Waid,1986

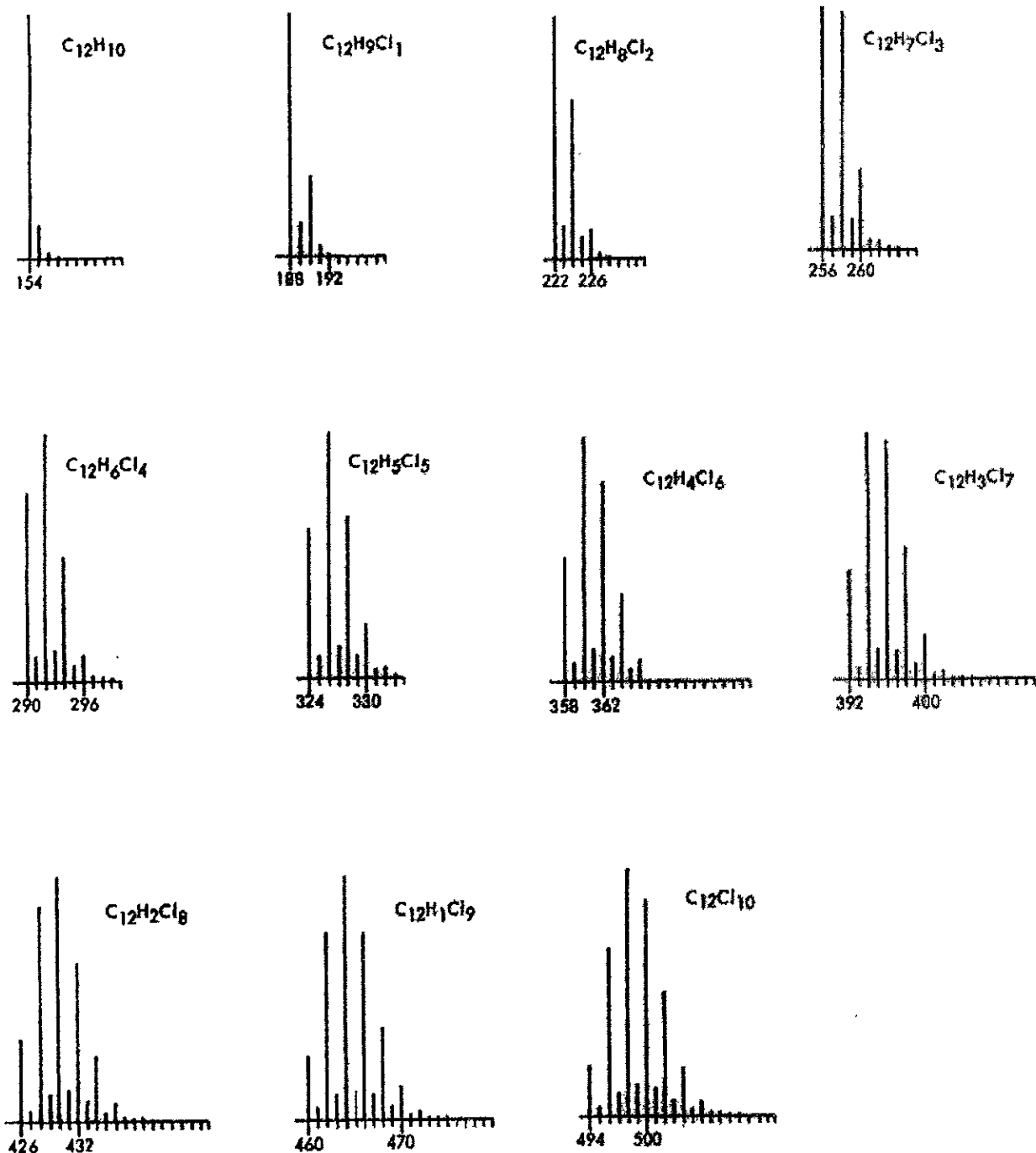


Fig. 18 Forma del ión molecular de espectros de masas desde mono- hasta decaclorobifenilos.
Fuente: Mitchell, 1986

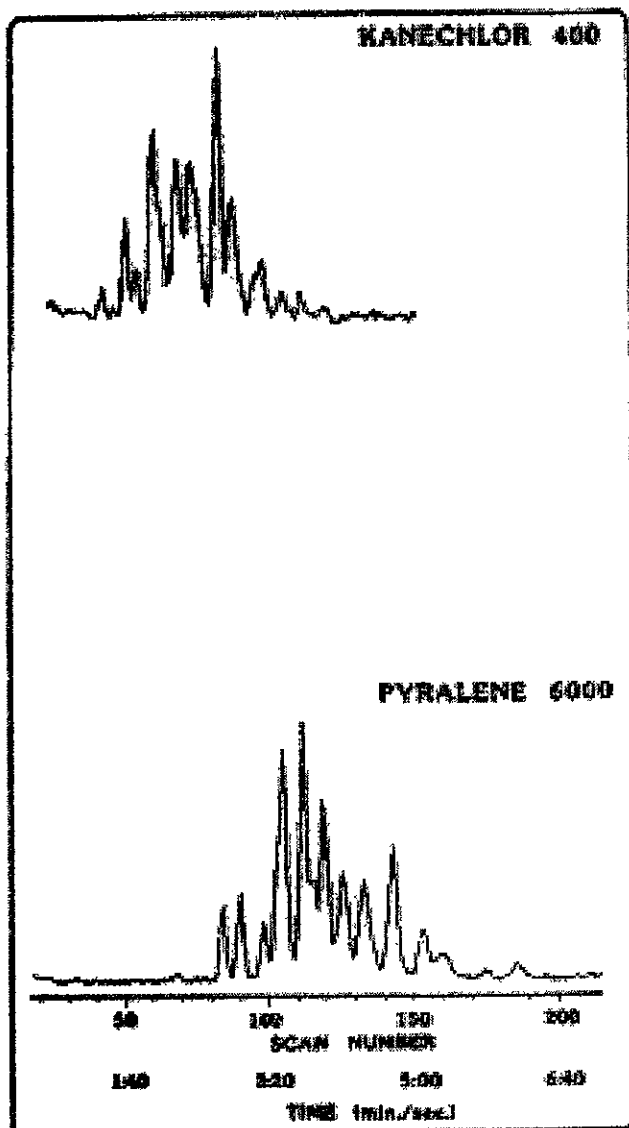
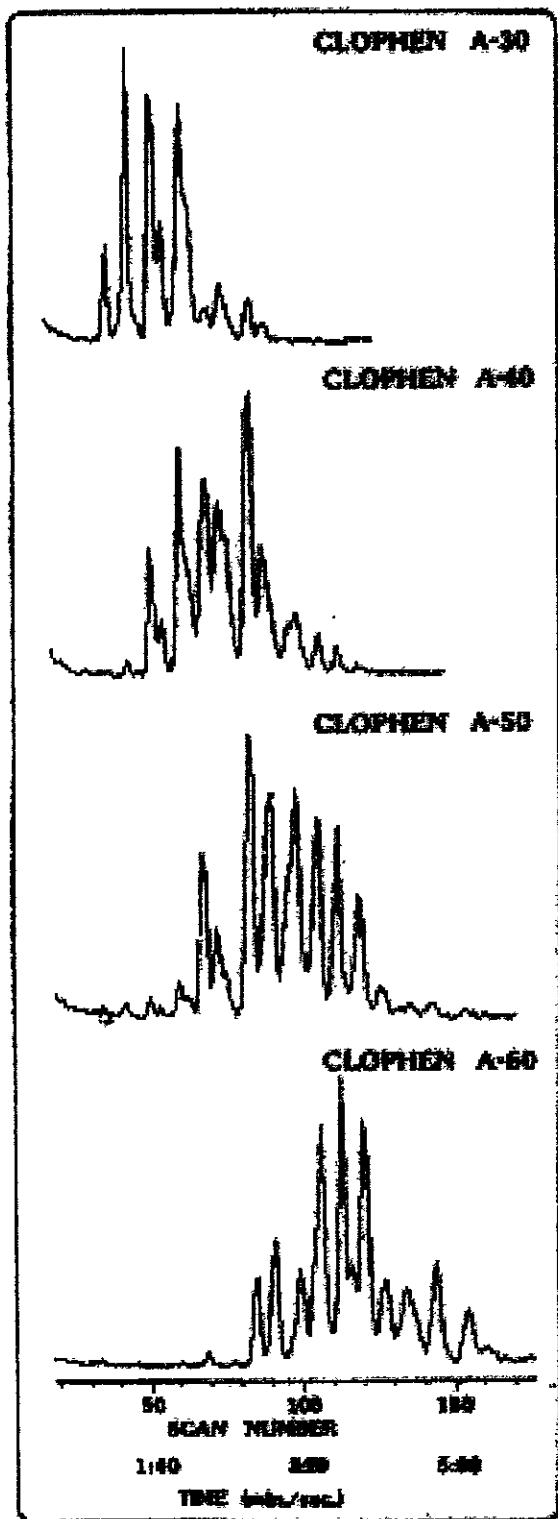
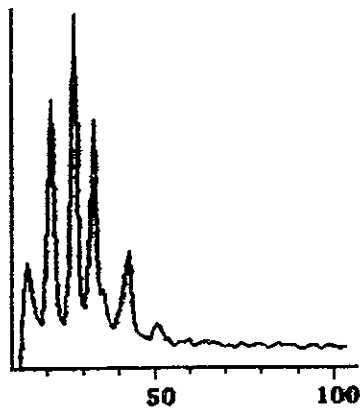


Fig. 19 Perfiles para los BPCs fabricados fuera de los EU.
Fuente: Waid,1986

AROCLOR 1221



CROMATOGRAMAS DE MASAS

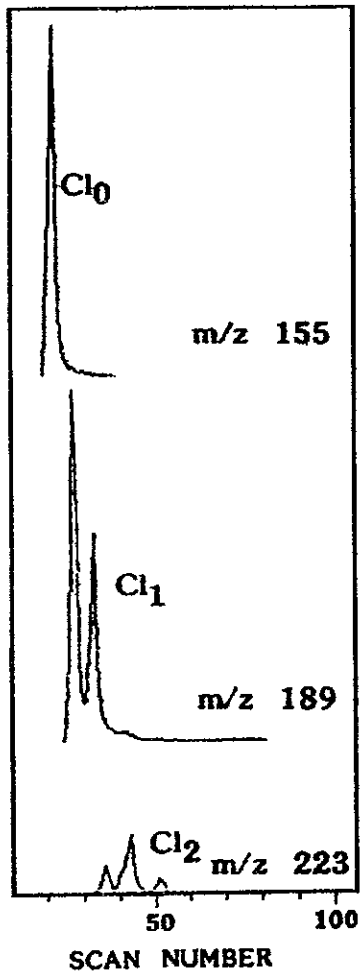
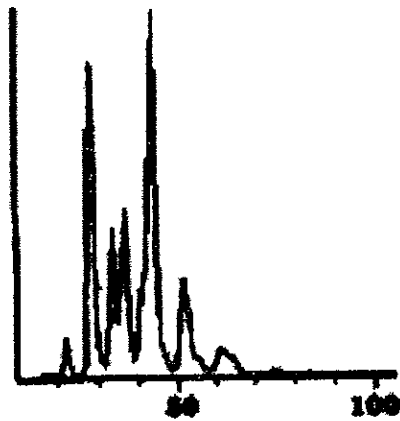


Fig. 20 Ilustración de la composición del Aroclor® 1221 por cromatogramas de masa relevantes.
 Fuente: Waid,1986

AROCLOR 1232



CROMATOGRAMAS DE MASAS

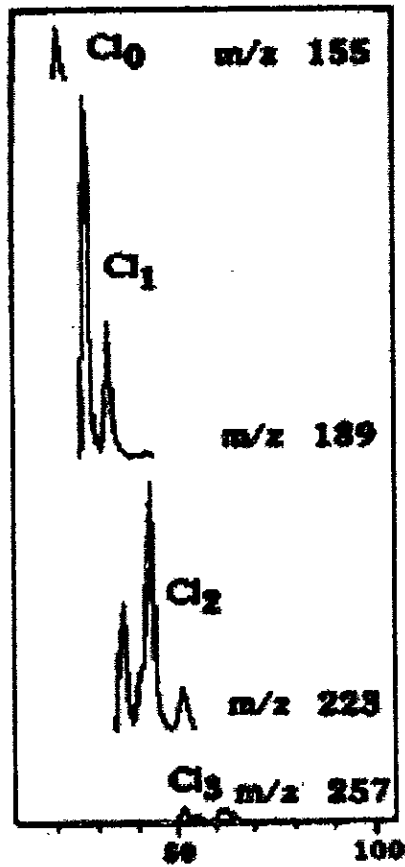
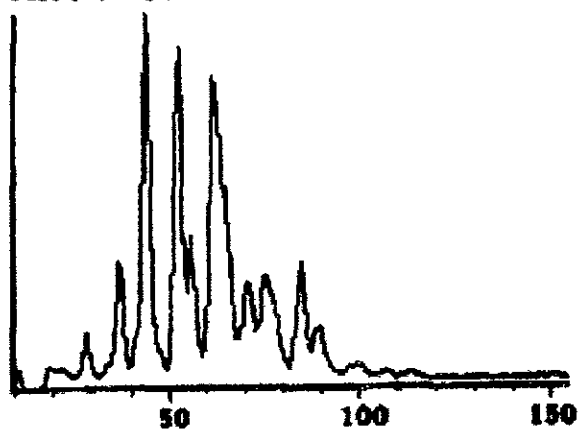


Fig. 21 Ilustración de la composición del Aroclor® 1232 por cromatogramas de masas relevantes.

Fuente: Waid,1986

AROCLOR 1242



CROMATOGRAMAS DE MASAS

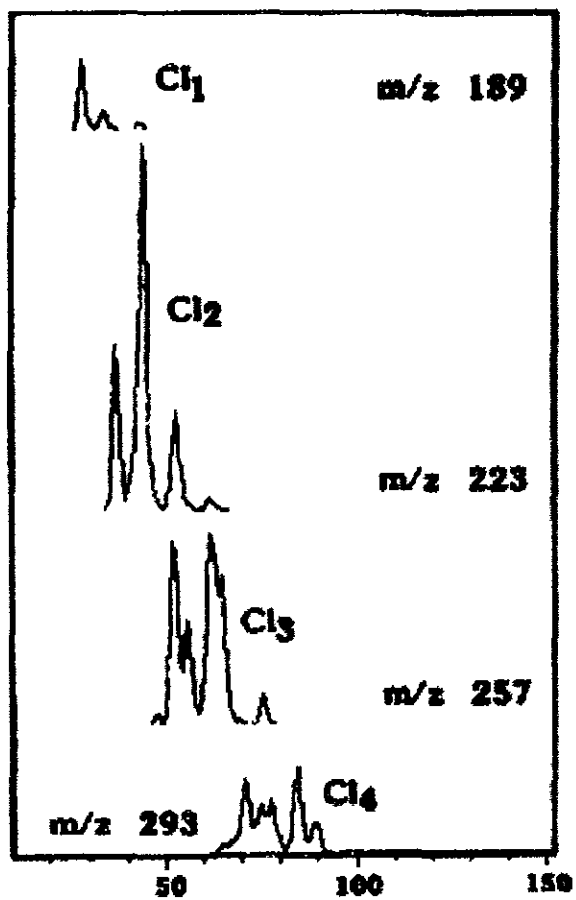
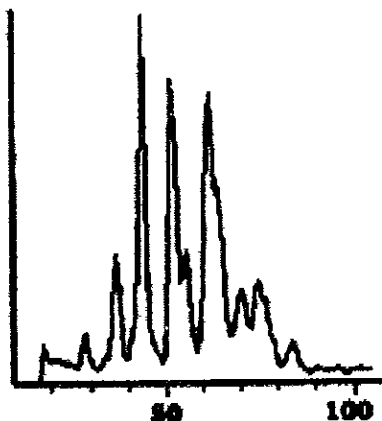


Fig. 22 Ilustración de la composición del Aroclor® 1242 por cromatogramas de masas reelevantes.
Fuente: Waid,1986

AROCLOR 1016



CROMATOGRAMAS DE MASAS

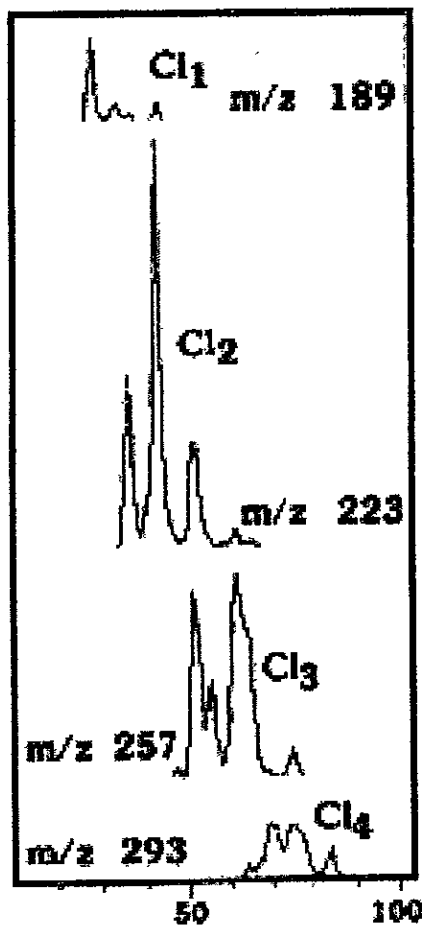
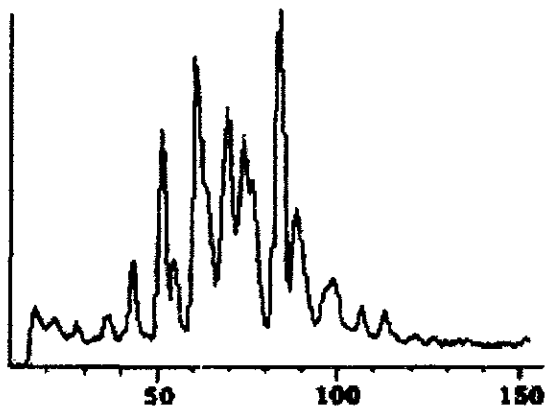


Fig. 23 Ilustración de la composición del Aroclor® 1016 por cromatogramas de masas reelevantes.
Fuente: Waid,1986

AROCLOR 1248



CROMATOGRAMAS DE MASAS

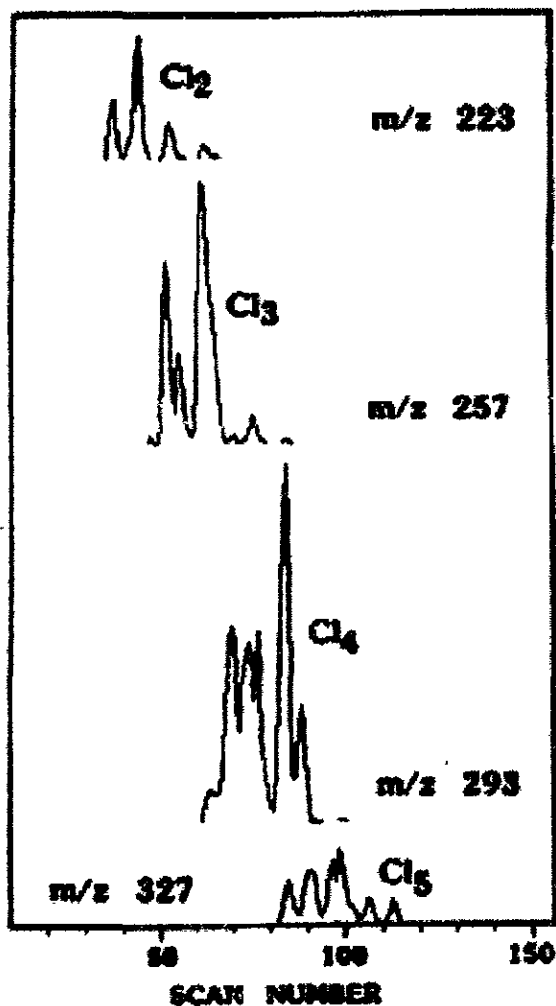
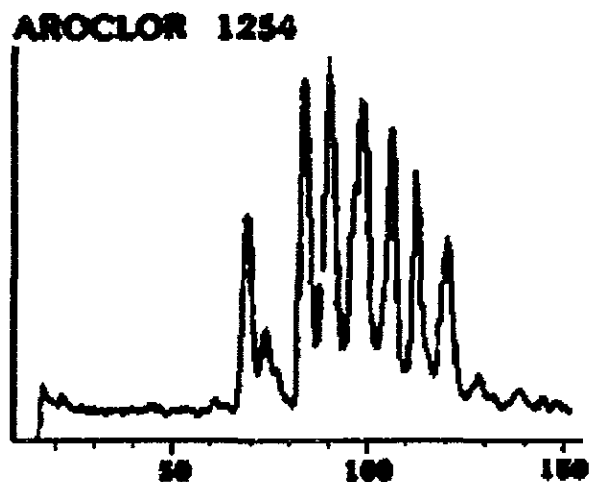


Fig. 24 Ilustración de la composición del Aroclor® 1248 por cromatogramas de masas relevantes.
Fuente: Waid,1986



CROMATOGRAMAS DE MASAS

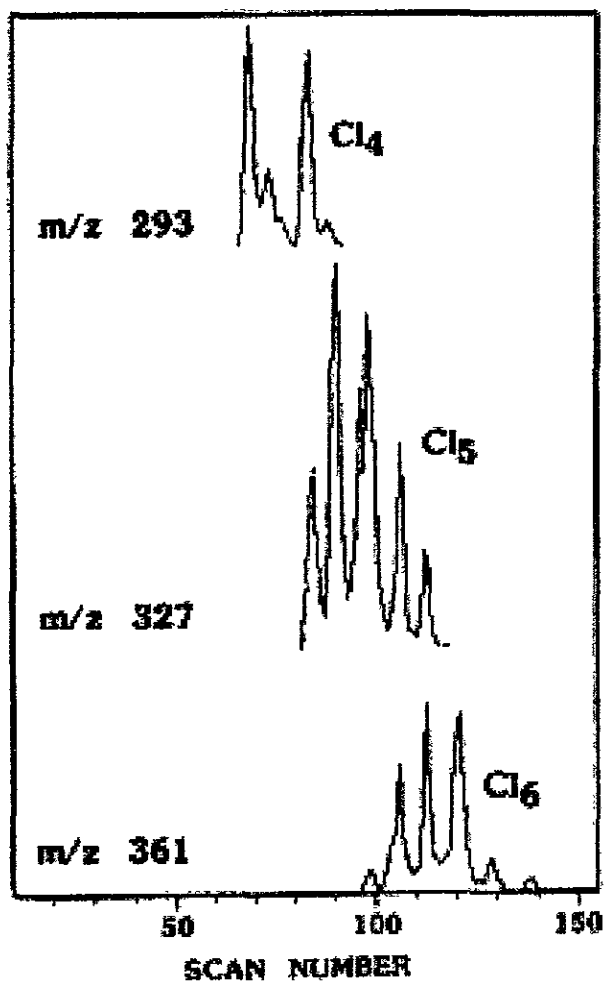
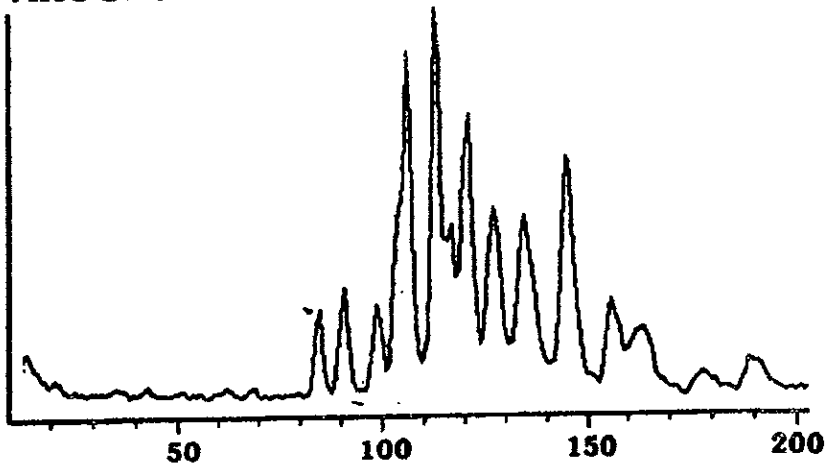


Fig. 25 Ilustración de la composición del Aroclor® 1254 por cromatogramas de masas relevantes.
Fuente: Waid, 1986

AROCLOR 1260



CROMATOGRAMAS DE MASAS

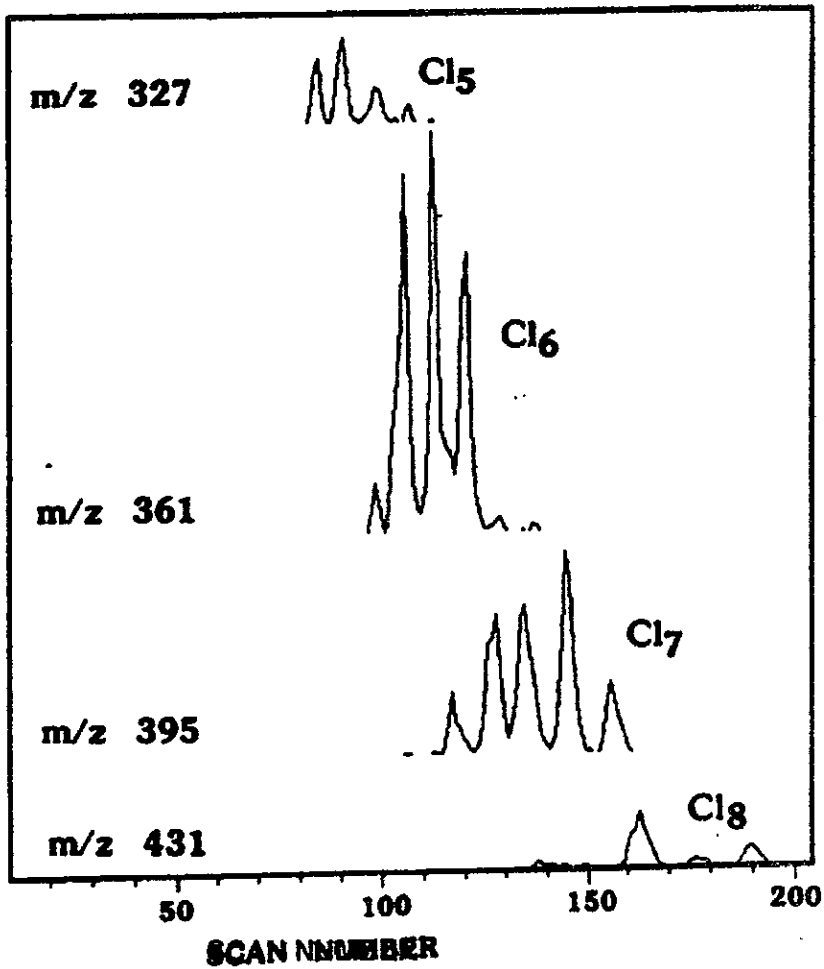
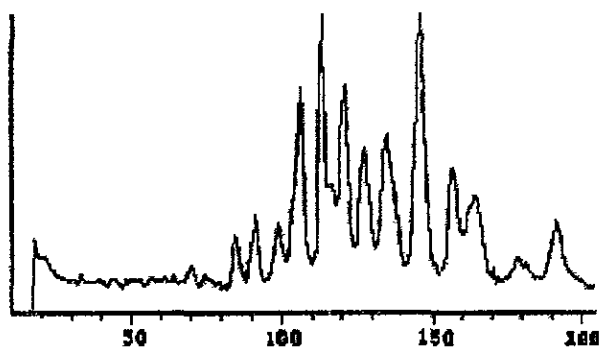


Fig. 26 Ilustración de la composición del Aroclor® 1260 por cromatogramas de masas relevantes.
Fuente: Waid,1986

AROCLOR 1262



CROMATOGRAMAS DE MASAS

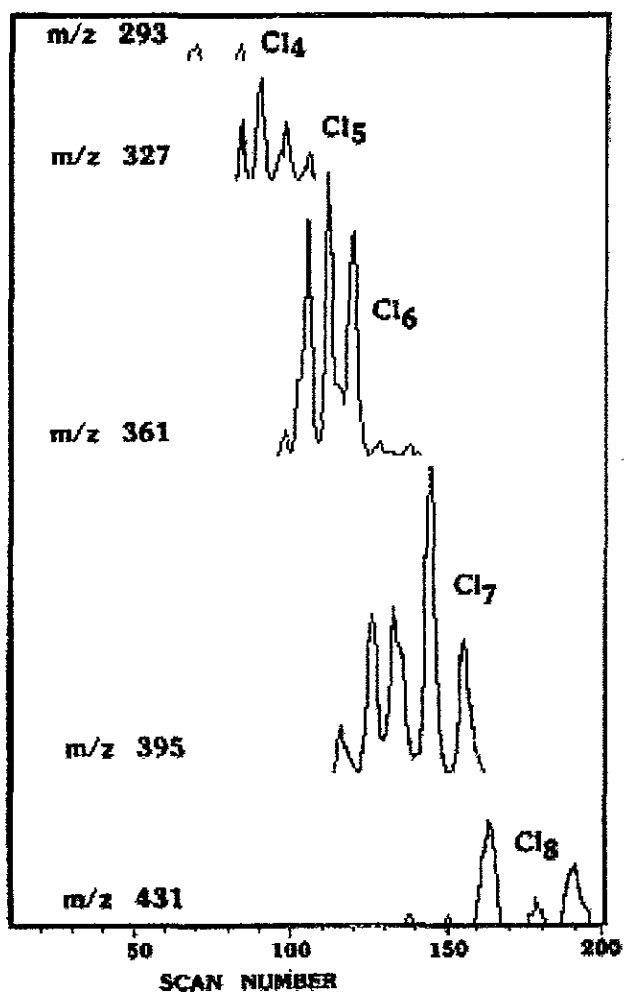
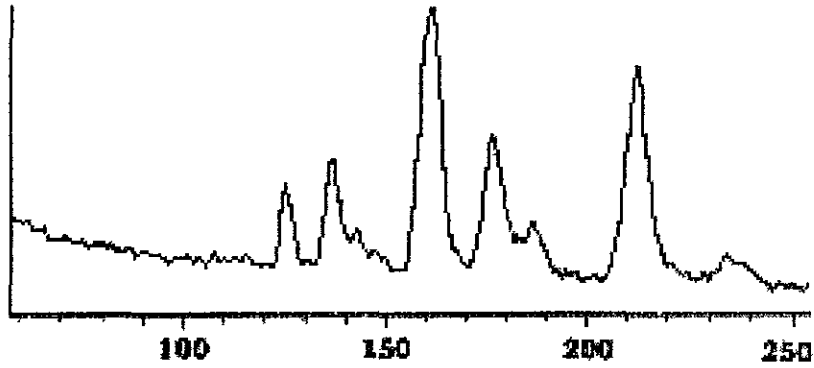


Fig. 27 Ilustración de la composición del Aroclor® 1262 por cromatogramas de masas relevantes.

Fuente: Waid, 1986

AROCLOR 1268



CROMATOGRAMAS DE MASAS

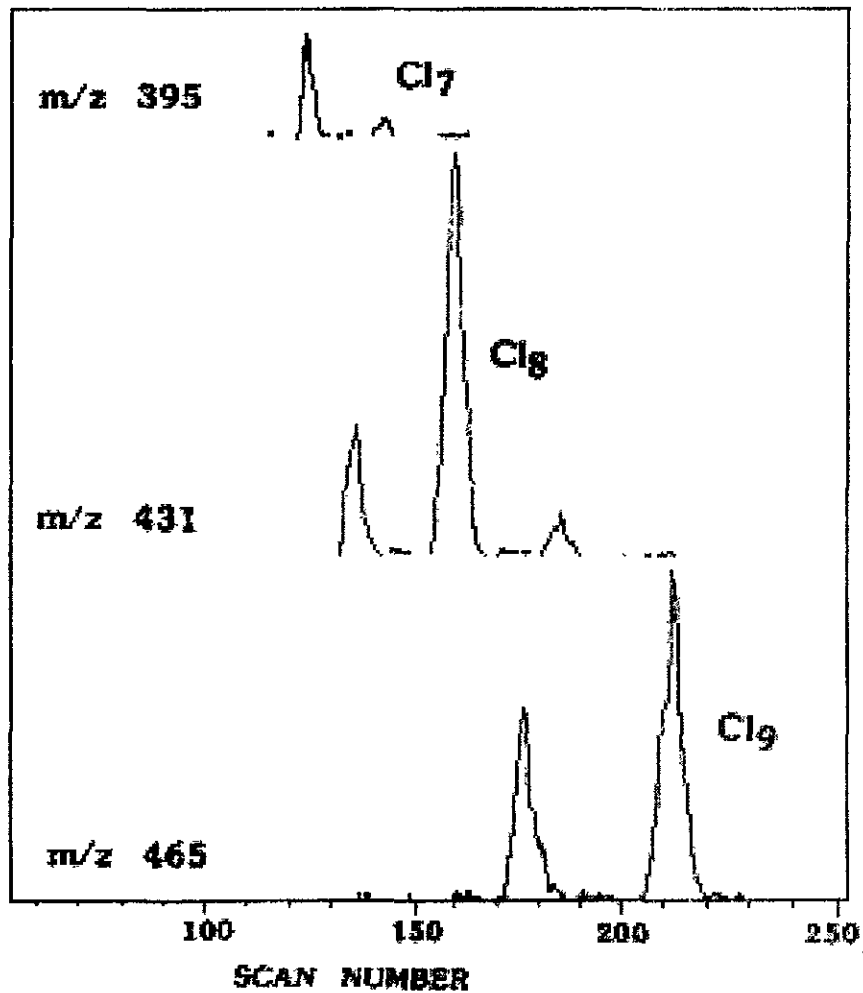


Fig. 28 Ilustración de la composición del Aroclor® 1268 por cromatogramas de masas relevantes.
Fuente: Waid,1986

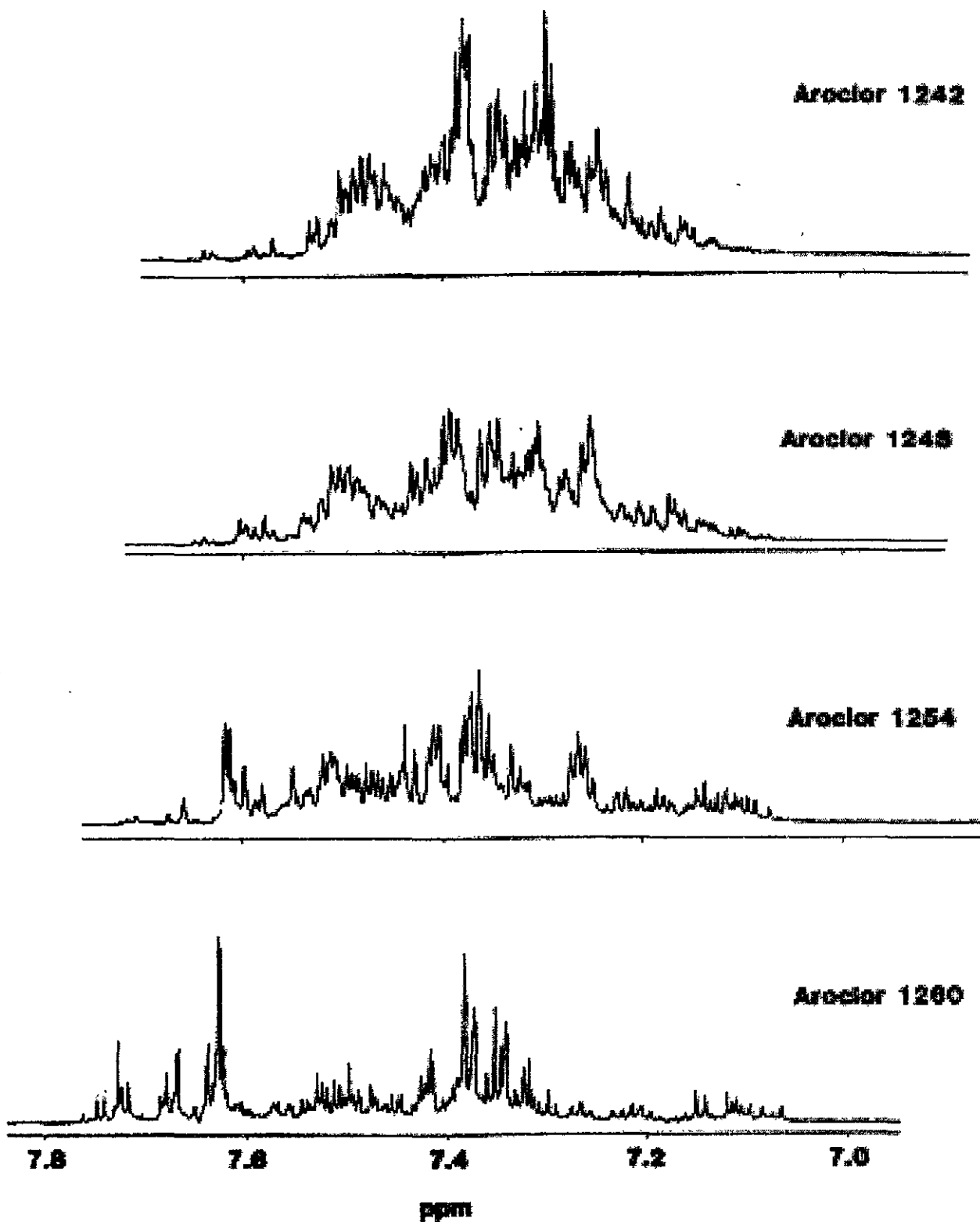


Fig. 29 Resonancia Magnética por Protón (270 Mhz), espectro para varios Aroclor®.
 Fuente: Waid, 1986

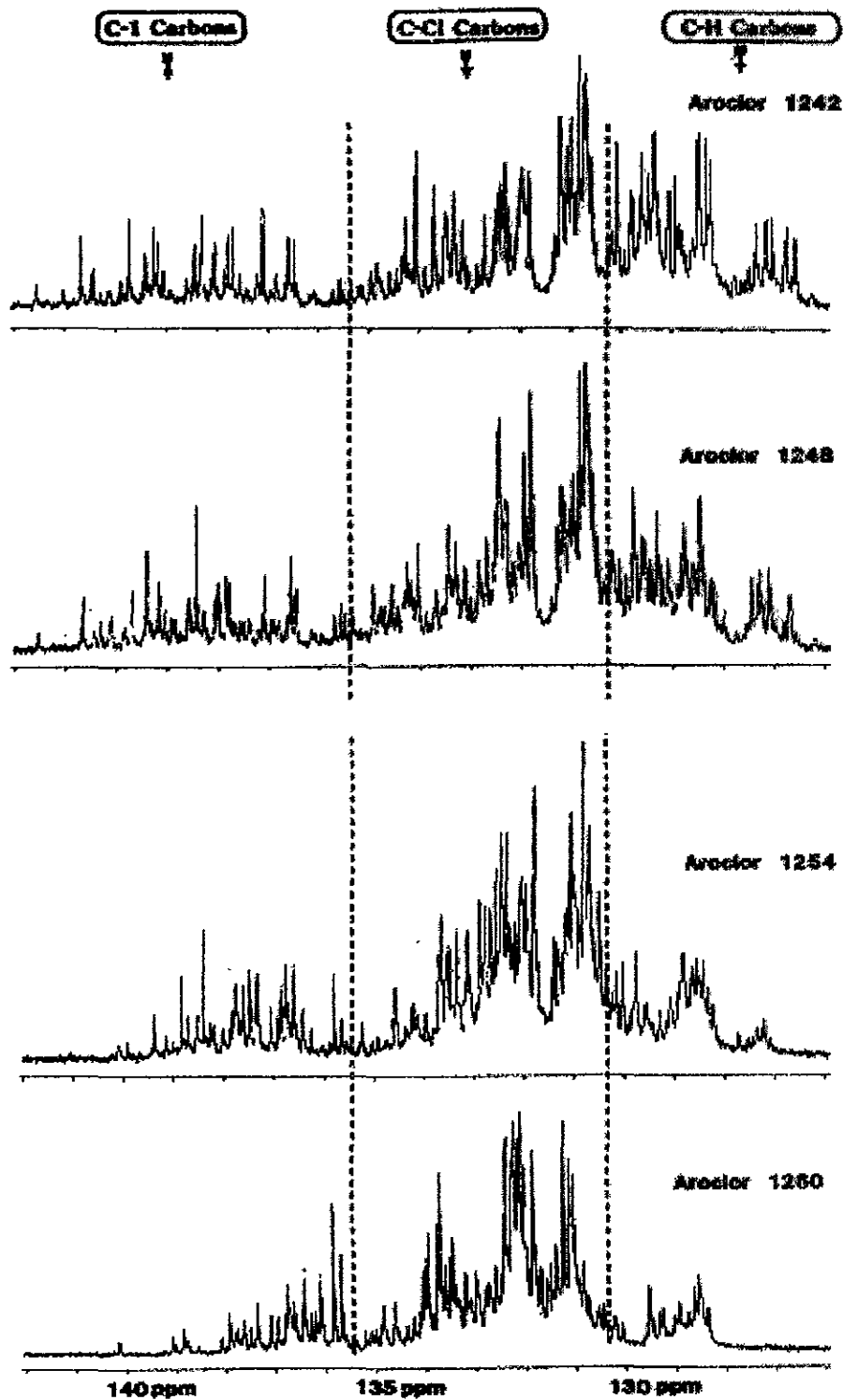


Fig 30 Resonancia Magnética ^{13}C (69.7 Mhz) de varios Aroclor®.
Fuente: Waid, 1986