UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PAMPA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURLES

Departamento de Química

“MONITOREO DE BIFENILOS POLICLORADOS EN ACEITES MINERALES DE USO GENERAL”

TRABAJO DE TESIS DE GRADO

LICENCIATURA EN QUÍMICA

Presentado por

PAULA LIS GARDUÑO

Director

Dr. JOSÉ MANUEL CAMIÑA

Co-directora

MSc. MARÍA SUSANA BOERIS

SANTA ROSA – LA PAMPA

2007

ÍNDICE

Capítulo 1- INTRODUCCIÓN

1.1- GENERALIDADES DE LOS PCB 1
1.1.1- Reseña histórica 1
1.1.2- Composición 2
1.1.3- Toxicidad en humanos 3
1.1.3.1- Modos de exposición 3
1.1.3.2- Ensayos biológicos de PCB en animales 4
1.1.3.3- Estudios en oblaciones humanas 4
1.1.3.4- Efectos secundarios a la exposición laboral 5
1.1.4- Propiedades fisicoquímicas de los PCB y sus efectos en el impacto ambiental 6
1.1.5- Legislación 7
1.1.6- Eliminación de PCB 11
1.1.6.1- Destino de los PCB 11
1.1.6.2- Métodos utilizados para la eliminación de PCB 11
1.2- ACEITES INDUSTRIALES 13
1.2.1- Definición 13
1.2.2- Orígenes de los lubricantes 13
1.2.3- Funciones de los aceites lubricantes 13
1.2.4- Propiedades de los aceites lubricantes 14
1.2.5- Clasificación de los lubricantes 15
1.2.6- Análisis para el control de calidad de los aceites lubricantes 16
1.3- MÉTODOS DE CUANTIFICACIÓN DE PCB 20
1.3.1- Método cromatográfico- Norma ASTM 4059 B 20
1.3.2- Otros métodos de cuantificación 20

Capítulo 2- PARTE EXPERIMENTAL

2.1- INSTRUMENTAL, REACTIVOS MATERIALES 22
2.1.1- Equipo 22
2.1.1.1- Condiciones de operación 22
2.1.2- Reactivos 22
2.1.2.1- Solvente 22
2.1.2.2- Estándares..... 23
2.1.3- Material volumétrico 23
2.2- PREPARACIÓN DE PATRONES Y MUESTRAS…… 23
2.2.1- Preparación de patrones 23
2.2.2- Preparación de la muestra 23

Capítulo 3- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1- MUESTREO 24
3.2- MUESTRAS ANALIZADAS 24
3.3- CUANTIFICACIÓN DE PCB 25
3.3.1- Cromatogramas 25
3.3.2- Cálculo de concentración de PCB …… 46

Capítulo 4- CONCLUSIONES 47

Capítulo 5- BIBLIOGRAFÍA 48

Capítulo 1- INTRODUCCIÓN

1.1– GENERALIDADES DE LOS PCB

1.1.1- Reseña histórica

Los PCB fueron sintetizados por primera vez en la década de 1880. Antes de que esto sucediera, el enfriamiento de los transformadores se lograba con aceite mineral. Este líquido tenía la ventaja de ser menos denso que el agua, buen conductor del calor, aislante y biodegradable, pero tenía riesgos de combustibilidad y explosión. Después de una serie de experimentos se descubrió, que si se introducía cloro a las partículas de benceno, desaparecía la combustibilidad del aceite y entonces podía ser usado como fluido dieléctrico resistente al fuego. Fue así como surgieron los PCB (1), cuya sigla deriva del inglés Polyclorinated Biphenyls. Sus aplicaciones no se limitaron a transformadores sino que también se utilizaron en electrodomésticos, en motores eléctricos refrigerados con líquido, se usaron como lubricantes de turbinas de gas y vapor, formaron parte de aceites de corte y moldeo, de pinturas, de revestimientos de papeles y materiales para la construcción, entre otros.(2)

Su producción comercial comenzó a fines de la década de 1920, manufacturados y comercializados por Anniston Ordnance Company, en Anniston, Alabama, EE.UU y en 1930 comienzan a aparecer las primeras manifestaciones en trabajadores expuestos a PCB; entre otros problemas sufrieron, cloroacné, pérdida de energía y falta de apetito.

En 1930 la fábrica cambia su nombre a Swann y en 1935 fue vendida a Monsanto (Industrial Chemical Company of St. Louis, Missouri). A partir de 1977, Monsanto otorga la licencia a distintas industrias para producirlo. Desde esa fecha han sido producidos en Italia, Francia, Japón y Alemania. Se estima que desde los años 30 hasta la fecha se han producido un millón de toneladas de PCB en todo el mundo.(3)

A fines de los años ’60 comienza en el mundo la preocupación sobre la persistencia de los PCB en el ambiente y los efectos en animales silvestres. Posteriormente las investigaciones confirmaron que algunos congéneres de los PCB se degradan muy lentamente y pueden acumularse en la cadena alimentaria.(4). Es por esto, que a partir de

1970 cesaron algunas aplicaciones de PCB en determinados productos, pero siguieron utilizándose en transformadores, condensadores, termopermutadores y equipos hidráulicos.

En 1976, bajo el Acta de control de sustancias tóxicas, en Estados Unidos se prohibió la producción, manipulación, distribución y comercialización de los PCB. La misma prohibición se dio en el Reino Unido en 1986 como parte de una iniciativa de la Comunidad Económica Europea; sin embargo se reconoció que seguirían existiendo en equipos ya construidos, por lo que el Reino Unido y otros países del Mar del Norte determinaron, en la tercera Conferencia del Mar del Norte de 1990, encarar y destruir definitivamente los PCB para fines de 1999 y para los países que no pertenecen al Mar del Norte que participaron de la Convención de París, hasta el año 2010.(3)

1.1.2- Composición

Los PCB son una familia de sustancias químicas orgánicas compuestas de dos anillos de benceno unidos por un enlace carbono - carbono. Los átomos de cloro se sustituyen en uno o en los diez lugares disponibles restantes. El número y la posición de los átomos de cloro determinan la clasificación y propiedades de las distintas moléculas. En la Figura 1 se observan las distintas posiciones que pueden adoptar los átomos de cloro sobre la molécula constituida por anillos bencénicos, identificadas con números. Otra forma de identificar dichas posiciones, relativas al enlace entre los dos anillos es mediante los términos "orto", "para" y "meta". (5)

Cada posición puede ser sustituida por un átomo de cloro. Si las posiciones 2,2’,6 y 6’ no tienen ningún cloro los bifenilos se mantienen coplanares, hablando por tanto de PCB coplanares o no-orto. Si tenemos una posición sustituida en cada lado, son PCB mono-orto sustituidos, y el resto son los PCB no coplanares. Su fórmula empírica es $C_{12}H_{10}nCl_n$, donde n puede variar entre 1 y 10, siendo mayoritarios los congéneres con 2 a 7 cloros. (6)

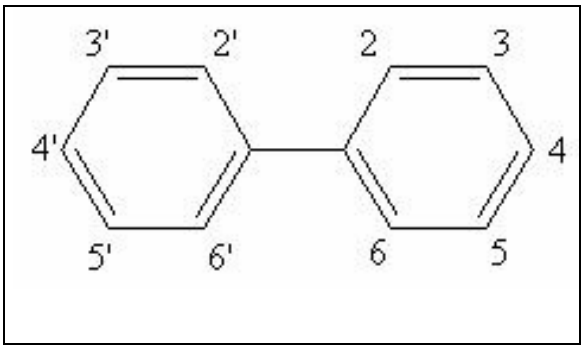


Figura 1. Estructura molecular del PCB

1.1.3- Toxicidad de los PCB

1.1.3.1- Modos de exposición

El grupo de compuestos que presenta en su molécula el mismo número de átomos de cloro se les denomina congéneres; tanto la diferencia en el número de átomos de cloro como la conformación química modifican su comportamiento en el ambiente y en el organismo humano.(4) La IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada), ha registrado y asignado números de identificación a todos esos congéneres.(5)

El hombre se expone a los PCB a través de los alimentos (en especial peces a través de bioacumulación) y aguas contaminadas. Los PCB se absorben bien por vía gastrointestinal, por vía inhalatoria y por contacto cutáneo, aunque el aire no constituye una fuente importante de contaminación debido principalmente a que estos compuestos presentan elevados puntos de ebullición. En los niños puede ser relevante el contacto con suelo contaminado. Para las personas expuestas en lugares de trabajo, la absorción por piel es la más importante.

Una vez que ingresan al organismo, los PCB se distribuyen en los tejidos, se acumulan en piel y tejido adiposo. En las mujeres embarazadas atraviesan la placenta y se distribuyen en tejidos fetales pudiendo alcanzar los mismos niveles sanguíneos que en la madre. También se acumulan en leche materna.

En trabajadores expuestos se han encontrado PCB en sangre hasta 2 o 3 años después de la cesación de una exposición de más de diez años.

1.1.3.2- Ensayos biológicos de PCB en animales

Los estudios que han mostrado resultados más alarmantes han sido aquellos con efectos reportados sobre animales de laboratorio. Entre estos efectos se encuentran los tumores hepatobiliares y los efectos sobre el sistema inmune, el sistema reproductivo y el sistema endocrino, en condiciones de exposición de por vida a dosis muy altas, condiciones que no son relevantes para las exposiciones humanas. Sin embargo, cuando se interpretan los resultados de los estudios sobre toxicidad animal a fines de evaluar sus relevancias en humanos se debe considerar un numero de factores importantes, tales como: a) fundamentales diferencias fisiológicas y metabólicas entre animales de laboratorio y los humanos, b) las muy grandes dosis del agente que se administra a los animales de laboratorio y c) la variación dentro de la población humana, incluyendo diferencias de sexo, edad y susceptibilidad individual.

Por otra parte, en estudios en animales, algunos congéneres los llamados coplanares, producen alteraciones hepáticas y hormonales. Otros han mostrado, predominantemente, efectos que alteran la respuesta inmune e inflamatoria y se consideran neurotóxicos.

1.1.3.3- Estudios en poblaciones humanas.

En cuanto a los estudios sobre poblaciones humanas los mismos se han enfocado en trabajadores expuestos a altas dosis en plantas productoras de PCB o de capacitores durante las décadas del ’30 al ‘70, a personas que ingirieron grandes dosis a partir de la contaminación accidental de alimentos y a mujeres con grandes ingestas de pescado contaminado.

Se debe tener en cuenta que los estudios que se realizaron en los EE.UU tienen como contexto: a) la producción, dentro del país, de cerca de medio millón de toneladas de PCB entre 1929 y 1977; b) miles de trabajadores expuestos durante casi cinco décadas a congéneres de PCBs altamente clorados (los más tóxicos) y c) cientos de miles de personas que ingirieron pescado con valores de hasta 20 ppm de PCB. Aún con estas altas

exposiciones, la mayoría de dichos estudios no han podido demostrar fehacientemente en los seres humanos, los efectos observados en animales. Las revisiones científicas coinciden en plantear que los únicos efectos crónicos atribuibles a los PCB son sobre la piel y otros efectos irritativos sobre mucosas. Estos efectos se produjeron solamente en las poblaciones de trabajadores con exposiciones relativamente altas de la piel y/o por inhalación o en individuos con exposiciones accidentales altas. Estos efectos no se han observado en poblaciones expuestas a través del consumo de pescado.

1.1.3.4- Efectos secundarios a la exposición laboral.

Difícilmente, en la actualidad, puedan encontrarse poblaciones más expuestas que los trabajadores de las plantas productoras de PCB entre los años 1930 y 1950 en EEUU. Además de la irritación cutánea y ocular, y quizás algún nivel elevado y transitorio en las enzimas hepáticas, no puede atribuírsele a los PCB ningún otro efecto agudo o crónico sobre la salud a partir de los estudios ocupacionales. Los estudios de mortalidad por cánceres, que según la bibliografía podían asociarse a una exposición a los PCB (melanoma maligno, cáncer de cerebro, de hígado, rectal, gastrointestinal y hematopoyético) en los trabajadores jornalizados, no han logrado demostrar ninguna asociación causal entre la exposición a los PCB y excesos de mortalidad por cáncer.

La Agencia Internacional de Investigación sobre Cáncer de la Organización Mundial de la Salud (IARC) teniendo en cuenta la evidencia de carcinogenicidad en humanos y en animales, ha clasificado a los PCB como del grupo 2 A (probablemente carcinógeno en humanos) por la evidencia limitada de carcinogenicidad en humanos y suficiente en animales de experimentación para adenoma hepatocelular y carcinoma de hígado. Las investigaciones sugieren que los PCB inducen tumores a través de modos de acción que no involucran mutaciones genéticas.(4)

1.1.4- Propiedades fisicoquímicas de los PCB y su efecto en el impacto ambiental

- Presión de vapor a presión atmosférica y 25° C: 0,01
- Densidad relativa con respecto al agua (agua = 1 g/ml): 1,5 g/ml
- Coeficiente de partición en octanol /agua: 6,30 (estimado)
- Rango de destilación: 365 °C – 390 °C
- Punto de fusión: 29 ºC
- Punto de ebullición: 322 ºC
- Estabilidad e inercia química (muy lenta degradación físicoquímica y biológica)
- Difícilmente hidrolizables
- Baja solubilidad en agua (0,12 ppb) decreciendo la solubilidad cuanto mayor es el número de átomos de cloro
- Lipofílicos, por tanto mayor solubilidad en disolventes y grasas
- Baja tensión de vapor, baja evaporación
- Gran capacidad de adsorción, en suelos, sedimentos, acuíferos
- Pueden formar complejos con suelos
- Resistentes al calor. Son estables hasta los 200 ºC, se empiezan a descomponer entre 200 ºC y 450 ºC, con evaporación de Dioxinas y Dibenzofuranos
- Difícilmente combustibles. Entre 450 ºC y 1000 ºC se produce la ruptura térmica, con combustión y formación de humos de dioxinas y dibenzofuranos
- Descomposición por acción de la luz en presencia de H_2
- Buenos aislantes eléctricos, alta constante dieléctrica

- Transporte a largas distancias a través de cursos de agua.
- Son inalterables, persistentes y bioacumulables, por esto son llamados "Contaminantes Orgánicos Persistentes". (7)-(2)

Como resultado de sus múltiples aplicaciones, importantes cantidades de PCB han ingresado al ambiente, ya sea por haber sido quemados, por incineración incompleta sin precauciones al aire libre, por evaporación de plásticos, pinturas y revestimientos, por derrames o pérdidas en desagües y corrientes de agua, por haber sido arrojados en enterramientos sanitarios y vaciaderos no seguros, y por otros modos y técnicas de desecho inapropiadas, que no destruían los PCB, como por ejemplo su vertido directo a los mares. Asimismo, a pesar de las disposiciones legales y las recomendaciones de los expertos, cantidades importantes de PCB se liberaron también al ambiente por desconocimiento, negligencia o incumplimiento de normas. Las pérdidas y derrames accidentales, aunque de importancia local, han constituido fuentes menores de contaminación del ambiente global. Finalmente, como resultado de su utilización poco cuidadosa, grandes cantidades se encuentran dispersas en los suelos, sedimentos de los lechos de los ríos y casi todo el ambiente acuático.(7)

Como su decaimiento en el ambiente es lento, pueden permanecer en él por largo tiempo. Los PCB pueden viajar largas distancias en el aire en forma de pequeñas partículas, producto en ocasiones de su quemado, y depositarse muy lejos de su lugar de generación. Sólo una muy baja proporción se disuelve en agua, quedando la mayor parte adsorbida a partículas orgánicas en suspensión y en el sedimento de fondo. En el suelo quedan fuertemente ligados a la materia orgánica. En el agua los PCB son ingeridos por pequeños organismos y peces, que a la vez constituyen alimento para otros animales. Se acumulan en los tejidos grasos de peces y animales marinos, alcanzando niveles miles de veces mayores de los existentes en agua, pudiendo llegar a través de la cadena alimentaria al hombre.(5)

1.1.5- Legislación

En tabla 1 se presenta la legislación vigente referida al uso, transporte y disposición de PCB. (8)-(9)

Regulaciones y Normas PCBs	Fecha límite impuesta	Objetivo de la regulación	Concentraciones a las que se imponen las obligaciones	Observaciones y comentarios
Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánico Persistentes (COPs) (22 de Mayo de 2001)	2025	Anexo A: Parte I; Parte IIa Eliminación del USO de PCB en equipos, por ej. Transformadores, condensadores u otros receptáculos que contengan existencias de líquidos; reducción de la exposición y el riesgo; velar porque los equipos que contengan PCB no se exporten ni se importen; no permitir la recuperación para su reutilización; realizar esfuerzos decididos	Anexo A: Eliminación, Parte I y Parte IIa Más de 10 % (100.000 ppm) de PCB y volúmenes superiores a 5 L. Más de 0.05% (500 ppm) de PCB y volúmenes superiores a 5 L. Más de 0.005% (50 ppm) de PCB y volúmenes superiores a 0.05 L.	El articulo 1: Objetivo, del Convenio de Estocolmo manifiesta: "Teniendo presente el principio de precaución consagrado por el principio 15 de la Declaración de Río sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo, el objetivo del Convenio es proteger la salud humana y el medio ambiente frente a los contaminantes orgánico persistentes". Las partes firmantes reconocen que los COPs tienen propiedades tóxicas, son resistentes a la degradación, se bioacumulan y son transportados por el aire, el agua y las especies migratorias a través de las fronteras internacionales y depositados lejos de su lugar de liberación, acumulándose en ecosistemas terrestres y acuáticos. Antecedentes: Decisión 19/13 C/97 del PNUMA Convenio de Rótterdam Convenio de Basilea Declaración de Río sobre el Medio Ambiente y Desarrollo Programa 21 Carta de Naciones Unidas
	2028	Anexo A: Parte I; Parte II e. Realizar esfuerzos decididos para lograr una gestión ambientalmente racional de desechos de los líquidos que contengan PCB y de los equipos contaminados con PCB.	Anexo A: Eliminación, Parte I y Parte II b Más de 0.005 % (50 ppm) de PCB	
Directiva 96/59/CE de la Comunidad Europea	2010	Eliminación controlada de los PCBs, la descontaminación o eliminación de aparatos que contengan PCB y la eliminación de PCBs usados a fin de eliminarlos completamente con arreglo a la Directiva	Más de 0.005 % (50 ppm) de PCB Aparatos con un volumen de PCB mayor a 5 dm^3 Los transformadores cuyos fluidos contengan entre 50 y 500 ppm de su peso de PCB, pueden ser descontaminados o eliminados una vez concluida su vida útil	El considerando 11 de la Directiva destaca: "Considerando que, habida cuenta de los costos y de las dificultades técnicas que ocasiona el inventario de los aparatos débilmente contaminados por los PCB (entre y ppm) es conveniente utilizar un inventario simplificado; que conviene, por otra parte, disponer que los aparatos débilmente contaminados se eliminen al final de su período de vida útil, habida cuenta de los escasos riesgos que representan para el medio ambiente". El Artículo 9, Apartado 1, de la Directiva establece que se deberá garantizar que los transformadores con más de 500 ppm de PCB puedan decontaminarse hasta un máximo de 50 ppm.

Regulaciones y Normas PCB	Fecha límite impuesta	Objetivo de la regulación	Concentraciones a las que se imponen las obligaciones	Observaciones y comentarios
Ley Nº 24051/92 – Decreto 831/93- Residuos Peligrosos		Disposiciones para la generación, manipulación, transporte, tratamiento y disposición final. Registro de generadores y operadores		Anexo I- Categorías sometidas a control- Y (10) Sustancias y artículos de desecho que contengan o estén contaminados por PCBs, PCT y PBB Se establecen niveles guía de calidad para agua, suelos y barros
Environmental Protection Agency (EPA) 40 CFR Part 761	Vigente No define plazos	Fabricación, procesamiento, distribución, comercio y prohibiciones de uso de PCB	Más de 50 ppm y hasta 500 ppm: aceite contaminado con PCB Más de 500 ppm: es PCB puro Menos de 50 ppm: "Non PCB transformer"	50 a 500 ppm puede ser quemado como combustible en calderas de alta eficiencia Aceite mineral con más de 500 ppm puede incinerarse Se establece que a los fines de su comercialización, se podrá considerar libre de PCB a los residuos líquidos orgánicos o inorgánicos no acuosos con una concentración por debajo de 2 ppm
Convenio de Basilea Ley Nº 23922/91		Control de los movimientos tranfronterizos de desechos peligrosos y su eliminación	Para sustancias y artículos de desecho que contengan o estén contaminados con PCB, PCT y PBB	
Resolución Conjunta 437/2001 Ministerio de Salud y Ministerio de Trabajo, Empleo y Formación de RRHH.	2010	Prohibir en todo el territorio del país la producción, importación y comercialización de PCBs y productos y/o equipos que los contengan	Más de 0.005 % en peso (50 ppm) de PCB	En su artículo 2 la Norma destaca: "Los bifenilos policlorados contenidos en equipos que (en perfecto estado de conservación y mantenimiento a la fecha de entrada en vigencia de la presente Resolución) se encuentren en uso deberán ser reemplazados gradualmente mientras dure su vida útil, no excediendo de un plazo máximo comprometido hasta el año 2010

Regulaciones y Normas PCBs	Fecha límite impuesta	Objetivo de la regulación	Concentraciones a las que se imponen las obligaciones	Observaciones y comentarios
Ley 25670/02 Presupuestos Mínimos de Protección Ambiental para la Gestión de PCBs	2010		Más de 0.005 % en peso(50 ppm) de PCB	En su artículo 14 la Ley establece: "Antes del año 2010 todos los aparatos que contengan PCBs, y que su poseedor quiera mantenerlos en operación, deberán ser descontaminados a exclusivo cargo del poseedor. Hasta tanto esto suceda el poseedor no podrá reponer PCBs, debiendo reemplazarlos por fluidos libres de dicha sustancia Antes del año 2005 todo poseedor deberá presentar ante la autoridad de aplicación, u programa de eliminación o descontaminación de los aparatos que contengan PCB, con el objetivo de que al año 2010 no queden e todo el territorio de la Nación equipos instalados conteniendo PCB.
Ley 19587/72 Decreto 351/79 Resolución 369/91 del Ministerio de Trabajo y Seguridad Social de la Nación	Vigente No define plazos	Normas para Uso, Manipuleo y Disposición Segura de PCB y sus Desechos	Más de 50 ppm y hasta 500 ppm: aceite contaminado con PCB Más de 500 ppm: es PCB puro Menos de 50 ppm: "Libre de PCB"	La norma tiene por objeto establecer los procedimientos básicos y las medidas de protección personal y colectiva, para el uso y el manipuleo de PCBs y sus contenedores (extracción de muestras, transvase, ensayo de laboratorio, etc.) el transporte, al almacenamiento y la disposición de los desechos. Se pretende que las tareas mencionadas en cualquiera de sus pasos, se ejecuten con la mayor seguridad de manera de controlar los riesgos emergentes. En el punto 4 la norma destaca que los PCB son utilizados en las siguientes aplicaciones (enumeradas en orden a su mayor frecuencia): capacitares, componentes de resinas y gomas sintéticas, papel carbónico, transformadores, rectificadores, fluido hidráulico, aceite de corte, líquido para trasferencia de calor, pigmento para pinturas, selladores, adhesivos, tintas de imprenta, ceras. Cuando se emplea en equipos eléctricos se lo conoce bajo la denominación de askarel (primera marca registrada)
Ley de la Provincia de La Pampa Nº 2055 de Régimen de Control de PCB Decreto Nº 2272		Establece la creación de un Registro de Poseedores de PCB bajo la responsabilidad de la Subsecretaría de Ecología Provincial, y en el cual deben inscribirse todas las personas físicas y jurídicas que posean PCB		

Tabla 1. Legislación vigente para PCB

1.1.6- Eliminación de PCB

1.1.6.1- Destino de los PCB

La tecnología probada de destrucción de PCB a escala real involucra la incineración con una eficiencia suficientemente alta para asegurar la no generación de otros compuestos aún más tóxicos tales como las dioxinas y furanos. Esta eficiencia, debe ser superior al 99,9%. Específicamente para la Ley Nacional Nº 24.051 de Residuos Peligrosos y su Decreto Reglamentario Nº 831/93, la eficiencia de remoción exigida es del 99,9999 %. Al no poder garantizarse en nuestro país esta eficiencia y la no generación de dioxinas y furanos, es que los fluidos con más de 5.000 ppm de PCB deben ser exportados para su destrucción en el exterior.

Existen otros métodos de tratamiento, pero hasta la fecha sólo pueden ser aplicables en nuestro país la descontaminación de aceites minerales con concentraciones de PCB por debajo del 0,5 % (5.000 ppm), mediante la decloración e hidrogenación catalítica. Estos métodos permiten asegurar con un margen de seguridad adecuado que los aceites descontaminados poseerán menos PCB que los que determina la Ley, o sea menos de 50 ppm.(5). Es decir, que hasta el momento, la alternativa más viable para la eliminación de los PCBs consiste en la exportación para su tratamiento en el exterior. En la Argentina hay tres "Operadores Exportadores" de PCB autorizados por la Nación: TREDI ARGENTINA, ASHWELL y BORG AUSTRAL. (10)

1.1.6.2- Métodos utilizados para la eliminación de PCB (10)

1- Descontaminación de sólidos con PCB

La tecnología se basa en la utilización de un solvente para remover el PCB de las carcazas y elementos internos de los equipos eléctricos. De esta manera se puede recuperar económicamente los componentes metálicos como cobre, láminas de ferrosilício, hierro y aluminio. El proceso alcanza los estándares Americanos y Canadienses de descontaminación, es decir:

< 50 mg PCB/kg. para bobinados y materiales aislantes

< 10 mg PCB/m^2 (ó 10 µg/100 cm^2) para superficies metálicas

2- Tratamiento de aceites contaminados con PCB

Se trata de la ejecución de un servicio a realizar con una unidad móvil, que permite extraer átomos de Cloro de las moléculas de Bifenilos Policlorados, Diclorobenceno, Triclorobenceno y de cualquier otro compuesto químico órganoclorado.

El objetivo de este tratamiento es el de disminuir la concentración de elementos clorados presentes en el aceite dieléctrico para ser reutilizado preferentemente en el reemplazo de los fluidos pertenecientes a transformadores que hubieran contenido PCB y cuya vida útil se pueda extender más allá del año 2010.

Los aceites contaminados son sometidos a la acción de un agente químico basado en un metal alcalino. El proceso se desarrolla a baja temperatura (entre 130 y 160ºC), y a presión atmosférica. Debido a que opera con temperaturas bajas no se forman dioxinas y furanos. El Cloro extraído de las moléculas de PCB, DCB y TCB se combina con el metal alcalino, formando su Cloruro que precipita debido a la insolubilidad y mayor peso específico; los gases que se liberan son Anhídrido Carbónico y vapor de agua, los cuales son retenidos por un filtro de Carbón Activado.

Las moléculas de PCB, DCB y TCB que han cedido total ó parcialmente sus átomos de Cloro, saturan las valencias que les van quedando libres con átomos de Hidrógeno entregados por los radicales orgánicos; las moléculas que quedan con valencias sin saturar se unen formando un polímero que básicamente es un Hidrocarburo. Luego del tratamiento se obtiene un aceite con menos de 2 ppm de PCB (medidas con método analítico ASTM D4059).

3- Incineración

La incineración de líquidos con PCB debe realizarse en hornos especiales diseñados exclusivamente para la eliminación de estos compuestos. El problema principal es evitar la formación de dioxinas y furanos y para ello se utiliza la inyección de agua para bajar la temperatura de 1200ºC a 80ºC en 25 milisegundos, a razón de 150 litros de agua por cada litro de PCB tratado. Este proceso genera gran cantidad de residuos (sales) que deben ser tratados en la Planta. Esta tecnología no existe en Argentina, siendo muy costosa la reconversión de los hornos pirolíticos existentes para tratar líquidos con PCB. (10)

1.2- ACEITES INDUSTRIALES

1.2.1- Definición

Se llama lubricante a toda sustancia sólida, semisólida o líquida, de origen animal, mineral o sintético que, puesto entre dos piezas con movimiento entre ellas, reduce el rozamiento y facilita el movimiento. (11)

1.2.2- Orígenes de los lubricantes

Los orígenes de los lubricantes son de dos tipos**:** naturales y artificiales. (12).

Dentro de los naturales tenemos:

1. Los aceites vegetales como el de oliva o colza.
2. Animales como el de ballena.
3. Minerales como el petróleo o la hulla.

Dentro de los artificiales:

1. Productos de Síntesis como el aceite sintético, ésteres, etc.
2. Siliconas

1.2.3- Funciones de los aceites lubricantes

Además de reducir el rozamiento, los aceites lubricantes cumplen otras funciones como las siguientes: (12)

1. Facilitar el movimiento.
2. Reducir el desgaste.
3. Reducir el consumo de energía.
4. Refrigerar los componentes.
5. Transmitir la potencia.
6. Proteger contra la corrosión.
7. Mejorar la estanqueidad.

8. Transmitir el calor.
9. Aislar.

1.2.4- Propiedades de los aceites lubricantes

Las propiedades más importantes que deben tener los aceites lubricantes son: (12)

1- Color: Cuando observamos un aceite lubricante a través de un recipiente transparente el color nos puede dar idea del grado de pureza o de refinamiento.

2- Densidad: La densidad de un aceite lubricante se mide por comparación entre los pesos de un volumen determinado de ese aceite y el peso de igual volumen de agua destilada, cuya densidad se acordó que sería igual a 1 (uno) a igual temperatura. Para los aceites lubricantes normalmente se indica la densidad a 15ºC.

3- Viscosidad: Es la resistencia que un fluido opone a cualquier movimiento interno de sus moléculas, dependiendo por tanto, del mayor o menos grado de cohesión existente entre éstas.

4- Índice de viscosidad: Se entiende como índice de viscosidad, el valor que indica la variación de viscosidad del aceite con la temperatura. Siempre que se calienta un aceite, éste se vuelve más fluido, su viscosidad disminuye; por el contrario, cuando el aceite se somete a temperaturas cada vez más bajas, éste se vuelve más espeso, o sea, su viscosidad aumenta.

5- Untuosidad: La untuosidad es la propiedad que representa mayor o menor adherencia de los aceites a las superficies metálicas a lubricar y se manifiesta cuando el espesor de la película de aceite se reduce al mínimo, sin llegar a la lubricación límite.

6- Punto de inflamación: El punto de inflamación de un aceite lo determina la temperatura mínima a la cual los vapores desprendidos se inflaman en presencia de una llama.

7- Punto de combustión: Si prolongamos el ensayo de calentamiento del punto de inflamación, notaremos que el aceite se incendia de un modo más o menos permanente, ardiendo durante unos segundos, entonces es cuando se ha conseguido el punto de combustión.

8- Punto de congelación: Es la temperatura a partir de la cual el aceite pierde sus características de fluido para comportarse como una sustancia sólida.

9- Acidez: Los diferentes productos terminados, obtenidos del petróleo bruto pueden presentar una reacción ácida o alcalina. En un aceite lubricante, una reacción ácida excesiva puede ser motivo de un refinado en malas condiciones. A esta acidez se le llama acidez mineral.

10- Índice de basicidad T.B.N: Es la propiedad que tiene el aceite de neutralizar los ácidos formados por la combustión en los motores. El T.B.N. (total base number) indica la capacidad básica que tiene el aceite. Si analizamos un aceite usado el T.B.N residual nos puede indicar el tiempo (en horas) que podemos prolongar los cambios de aceite en ese motor.

11- Demulsibilidad: Es la mayor o menor facilidad con que el aceite se separa del agua, esto es, lo contrario de emulsibilidad.

1.2.5- Clasificación de los aceites lubricantes

Respecto a sus propiedades, los aceites se dividen en tres categorías principales:

- Aceite normal, mineral puro (regular o ML), sin productos añadidos (aditivos), que sirve perfectamente para trabajos moderados corrientes.

- Aceite de primera (Premium o MM), con aditivos químicos que lo hacen resistente a la oxidación y anticorrosivo. Casi todos los de marca acreditadas cumplen los requisitos de esta clase.

- Aceites detergentes (HD o servicio pesado, MS) que, además de antioxidantes y anticorrosivos, son detergentes. Mejor que limpiadores en el sentido vulgar de la palabra detergente podrían llamarse dispersivos, por la propiedad que tienen de pulverizar y emulsionar la carbonilla. A esta categoría pertenecen los especiales para motores Diesel, que, además de MS, se designan con las iniciales DG (trabajo fuerte) y DS (esfuerzos muy duros). (13)

1.2.6- Análisis para el control de calidad de aceites lubricantes

Los siguientes análisis son los realizados en laboratorios para control de calidad de los aceites lubricantes; estas determinaciones no están relacionadas con el análisis de presencia y cuantificación de bifenilos policlorados en estos productos.(14)

1- Determinación del color:

Esta determinación se realiza por transparencia, comparando la coloración del aceite problema con una gama de colores tipo o numeración NPA (Nacional Petroleum Association), basada en cuatro grandes grupos:

1. Aceites blancos
2. Aceites pálidos
3. Aceites rojos
4. Aceites negros

A esta serie de cuatro se les intercala otros cuatro y se compara la numeración NPA de la forma siguiente (tabla 2)

Nº NPA	COLORACIÓN
1	Blanco de lirio
1 ½	Blanco crema
2	Extrapálido
2 ½	Limón extrapálido
3	Limón pálido
3 ½	Naranja extrapálido
4	Naranja pálido
4 ½	Pálido
5	Rojo claro
6	Rojo oscuro
7	Rojo burdeos
8	Rojo extraoscuros

Tabla 2. Tabla de coloración de aceites según NPA para control de calidad de aceites

El ensayo se realiza en un colorímetro, en el cual un tubo de ensayo con el aceite problema se encuentra junto a otro tubo con agua destilada, tras el cual se hacen desfilar, mediante un sistema de cremallera, los colores tipo hasta que uno de ellos coincida con la coloración del aceite en cuestión.

La observación debe realizarse con la ayuda de una lámpara de luz blanca.

2- *Fluorescencia:*

El resultado de este ensayo tiene escaso valor interpretativo aunque es un dato más en el momento de evaluar el estado del lubricante en cuestión.

Se realiza tratando de localizar los reflejos azulados o verdosos que tiene el aceite, por transparencia o por iluminación con rayos ultravioleta.

Un sistema práctico y sencillo para determinar la fluorescencia en un laboratorio que no disponga de luz ultravioleta, es el siguiente: se deja caer una gota del aceite problema sobre una superficie negra, observándose, seguidamente, su reflejo.

Con este ensayo se puede determinar la procedencia del crudo y, además, si se trata de un aceite nuevo o regenerado, ya que el primero produce un halo blanco y lechoso mientras que el segundo presenta un fondo oscuro.

3- *Aspecto a 20 ± 5 ºC:*

Esta prueba organoléptica consiste en la observación, a la temperatura indicada, de la transparencia, la brillantez y la buena presentación del aceite problema. Este ensayo da una idea del estado de envejecimiento o contaminación en que se halla el aceite.

4- *Agua por crepitación:*

Se trata de una determinación cualitativa de la presencia de agua en los aceites.

Es señal evidente de la existencia de agua en un aceite en forma de emulsión el enturbiamiento blanquecino que presenta aquel cuando se realiza la prueba indicada anteriormente. Sin embargo, para ratificar la presencia de agua, se deposita una pequeña cantidad del aceite a ensayar sobre una cápsula plana o vidrio de reloj, y con la punta de un soldador caliente se hace que el agua crepite, si realmente se encuentra presente.

5- *Materias sólidas:*

Este ensayo se realiza para descubrir en el seno del aceite alguna materia extraña, ya sea suciedad, pinturas, precipitados, etc.

6- *Densidad a 15 ± 2ºC:*

Se trata de determinar por medio de un aerómetro la densidad del aceite problema a 15ºC. Luego de colocar el aerómetro en el seno del aceite y esperar a que se estabilice se efectúa la lectura de la escala. Por último se procede a la corrección de la lectura ya que la densidad se busca a 15ºC y la temperatura ambiente no siempre coincide con la señalada.

7- *Viscosidad cinemática:*

Se mide el tiempo necesario para que u cierto volumen de aceite fluya a través del capilar de un viscosímetro Cannon - Fenske de vidrio calibrado, bajo la presión de una determinada columna de líquido y a una temperatura controlada. En general el ensayo se lleva a cabo para dos temperaturas diferentes del mismo aceite problema, lo que permite obtener el índice de viscosidad del mismo (el índice de viscosidad es la constante física que determina la variación de viscosidad de un aceite lubricante respecto a la temperatura, cuanto mayor sea la temperatura menor será la viscosidad).

8- *Determinación del agua por destilación:*

El objetivo de este ensayo es determinar el contenido de agua de los aceites mediante destilación con un disolvente volátil no miscible en agua.

9- *Índice de saponificación (norma DIN – DVM 3659):*

Se entiende por índice de saponificación los miligramos de hidróxido potásico necesarios para neutralizar los ácidos libres contenidos en 1 g de aceite y saponificar los ésteres existentes.

10- *Espumosidad de los aceites (norma ASTM – D – 892):*

Esta prueba se verifica a dos temperaturas distintas: 23,8 ºC y 93,3 ºC.

11- *Emulsividad de los aceites (norma ASTM –D- 1401):*

El objeto de esta prueba es la determinación de la tendencia de los aceites a formar emulsiones con el agua.

12- *Determinación de la acidez de un aceite:*

Con este ensayo se mide la concentración de iones hidrógeno, es decir, el pH del aceite. Este dato nos da la presencia, en el aceite, de ácidos fuertes que pueden perjudicar a los elementos metálicos de las máquinas en las que va a ser usado el lubricante. El ensayo se realiza haciendo uso de un papel reactivo, que, al contacto con el aceite se colorea adquiriendo diferentes tonalidades.

1.3- MÉTODOS DE CUANTIFICACIÓN DE PCB

1.3.1- Método cromatográfico. Norma ASTM 4059 B para la determinación de PCB en aceites minerales

El método editado con la designación norma ASTM 4059 B es el método estándar para la determinación de bifenilos policlorados en líquidos aislantes eléctricos y en mezclas conocidas como askareles usados con el mismo fin. (15)

El método describe la determinación cuantitativa de los PCB utilizando la técnica de cromatografía gaseosa con detector de captura de electrones (DCE).

La muestra a analizar se diluye con un solvente apropiado. La solución resultante se trata por un procedimiento adecuado para remover sustancias interferentes y, a continuación, una pequeña alícuota de la solución resultante se inyecta dentro de una columna de cromatografía gaseosa. Los componentes de la muestra, al interaccionar con la fase estacionaria de la columna, se separan entre sí y se eluyen a tiempos diferentes. La señal analítica se mide con un detector de captura de electrones obteniéndose el cromatograma correspondiente. La cuantificación se realiza por comparación del cromatograma muestra con el cromatograma correspondiente a los patrones de concentración perfectamente conocida de uno o más estándar de Aroclores obtenidos bajo las mismas condiciones analíticas.

1.3.2- Otros métodos de cuantificación

Además de la cromatografia gaseosa, como técnica analítica para la determinación de los bifenilos policlorados, y la detección por captura de electrones, existen otros métodos alternativos que deben ser mencionados; algunos de ellos son los siguientes:

- *Análisis de PCB mediante la utilización de columna capilar selectiva para PCB:* Esta columna es la HT8-PCB y da una separación única de estos compuestos cuyos puntos de ebullición son similares, y que por esto, en determinadas ocasiones, no pueden ser separados por otras columnas. La partición única de esta columna deriva en la fase

carbonada incorporada a la fase rellena que interactúa preferentemente, con los PCBs.(16)

- *Determinación de PCB en muestras de pescado y marisco por trampa de iones asociada a una espectrometría de masa:* Esta técnica analítica (IT-MS/MS) provee limites de detección comparables con aquellos obtenidos por detector de captura de electrones. Los límites de detección establecidos para IT-MS/MS se encuentran entre 1.0 a 5.0 picogramos en base húmeda.(17)

- *Extracción de bifenilos policlorados con fluidos supercríticos y metodología de espacio cabeza para su análisis:* La metodología de espacio cabeza provee de buenos porcentajes de recuperación comparados con métodos tradicionales y además cuenta con claras ventajas como rápidos tiempos de análisis y reducción del consumo de solvente y reactivo.(18)

- *Determinación de PCB en tejidos de pájaros utilizando extracción ultrasónica seguida de microextracción en espacio cabeza en fase sólida y cromatografía gaseosa acoplada a una espectrometría de masa:* Metodología basada en una simultánea extracción ultrasónica, una purificación con ácido sulfúrico y posterior microextracción en cámara de vapores en equilibrio con el líquido en fase sólida y análisis de los PCB mediante cromatografía gaseosa-espectrometría de masa. El método demuestra buena linealidad y un satisfactorio nivel de precisión.(19)

- *Determinación de bifenilos policlorados en aceite de transformador mediante cromatografía gaseosa y pretratamiento de la muestra con cromatografía en gel permeable:* el aceite es tratado con columna de tierras de diatomeas conteniendo ácido sulfúrico fumante, seguida de una columna de silicagel. Después de eluir la muestra, se trata por cromatografía en gel permeable y la fracción colectada es analizada por cromatografía gaseosa con detector de captura de electrones.(20)

Capítulo 2- PARTE EXPERIMENTAL

2.1- INSTRUMENTAL, REACTIVOS Y MATERIALES UTILIZADOS

2.1.1- Equipo

Cromatógrafo KONIK KNK 3000 A con las siguientes características:

- Detector de captura de electrones (ECD) marca KONIK
- Columna capilar DB608 30 m de longitud, 0,53 mm ID y fase estacionaria pelicular de 1 μm
- Inyector capilar modo SPLIT

2.1.1.1- Condiciones instrumentales de operación

- Volumen de inyección: 1 µl
- T inyector: 250ºC
- T detector: 380ºC
- T columna: 260ºC isotérmico
- Make up: 50 ml/min.
- Gas carrier: N_2 99,999 % pureza
- Relación de split: 50/1
- Velocidad de flujo: 2 ml/min.
- Modo de inyección: inyección manual

2.1.2- Reactivos

2.1.2.1- Solvente

Hexano grado cromatográfico marca Merck.

2.1.2.2- Estándares

Aroclor 1242, Aroclor 1254 y Aroclor 1260 de 1000 μg/ml cada uno marca AccuStandard®.

2.1.3- Material volumétrico

Jeringa Hamilton de10 μl para inyección manual.
Matraces de 10 ml para preparación de muestras y patrones.

2.2- PREPARACIÓN DE PATRONES Y MUESTRAS

2.2.1- Preparación de patrones

Para la preparación de los patrones se utilizaron los estándares de Aroclor 1242, Aroclor 1254 y Aroclor 1260, cada uno en concentración de 1000 μg/ml, de la marca registrada AccuStandard®. Se realizaron diluciones correspondientes, con hexano, para obtener los siguientes patrones de concentración:

0.3 ppm (μg PCB/ml)
3 ppm (μg PCB/ml)
6 ppm (μg PCB/ml)

Las concentraciones anteriores corresponden a los PCB totales en la solución, calculados como la suma de concentraciones de cada uno de los estándares.

2.2.2- Preparación de la muestra

La muestra se preparó pesando 0.1 g, a la décima del miligramo y llevando a volumen final de 10 ml con hexano.

Capítulo 3- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1- MUESTREO

Se recolectaron un total de 14 (catorce) muestras correspondientes a distintos tipos de aceites asequibles comercialmente en cualquier lugar de venta. Dado que el muestreo se realizó en base a un criterio de evaluación de aceites asequibles en el mercado, no hubo diseño de muestreo para este trabajo. En tabla 3 se puede observar las muestras halladas en el mercado local, las cuales fueron posteriormente analizadas.

3.2- MUESTRAS ANALIZADAS

Nº muestra	Tipo de aceite
Muestra 1	Aceite de moto LUBRAX (2 T)
Muestra 2	Aceite lubricante para armas PENETRIT
Muestra 3	Aceite para máquina de coser SINGER
Muestra 4	Aceite lubricante para máquina de coser LUBRINO
Muestra 5	Aceite para armas ACEITEX
Muestra 6	Aceite CASTROL 15W40- Diesel
Muestra 7	Aceite SHELL Rimula 13W40 Diesel
Muestra 8	Aceite ELF 20W50- Nafta
Muestra 9	Aceite para máquina 3 en OML. Fabricado por WD40 Co.
Muestra 10	Aceite CASTROL (2 T)
Muestra 11	Aceite hidráulico Tipo 19
Muestra 12	Aceite PETROBRAS- Común Nafta
Muestra 13	Aceite PETROBRAS- Suplemento 1 Nafta
Muestra 14	Aceite ESSO 15W40- Diesel

Tabla 3. Muestras de aceite analizadas

3.3- CUANTIFICACIÓN DE PCB

La cuantificación se llevó a cabo determinando los cromatogramas correspondientes a muestras y patrones. En todos los casos, durante los días de análisis se inyectaron dos patrones diarios (de 3 y 6 ppm), con los cuales se realizó la posterior cuantificación. Además se determinaron los tiempos de retención de los picos relevantes que luego fueron evaluados en las muestras a los fines cuantitativos.

Se integró el cromatograma de la muestra usando el mismo criterio que para los estándares. Se calculó la concentración total de Aroclor mediante la suma de las áreas de todos los picos en el cromatograma de la muestra y en el estándar elegido mediante la siguiente ecuación:

$$C_{aroclor} = (A_M \times V_m \times C_P) / (M_m \times A_P)$$

A_M: Suma de áreas en el cromatograma de la muestra

A_P: Suma de áreas en el cromatograma del estándar elegido como referencia

V_m: Volumen utilizado en la dilución de la muestra

M_m: Masa de la muestra utilizada

C_P: Concentración de la solución estándar calculada

Expresión de resultados

$C_m = C_{aroclor} \pm l$

$C_{aroclor}$: es la concentración de la suma de Aroclores en la muestra

l: es el intervalo de reproducibilidad como lo expresa la Norma de referencia calculado como:

$$l = K \,.\, (C_{aroclor})^{0.75}$$

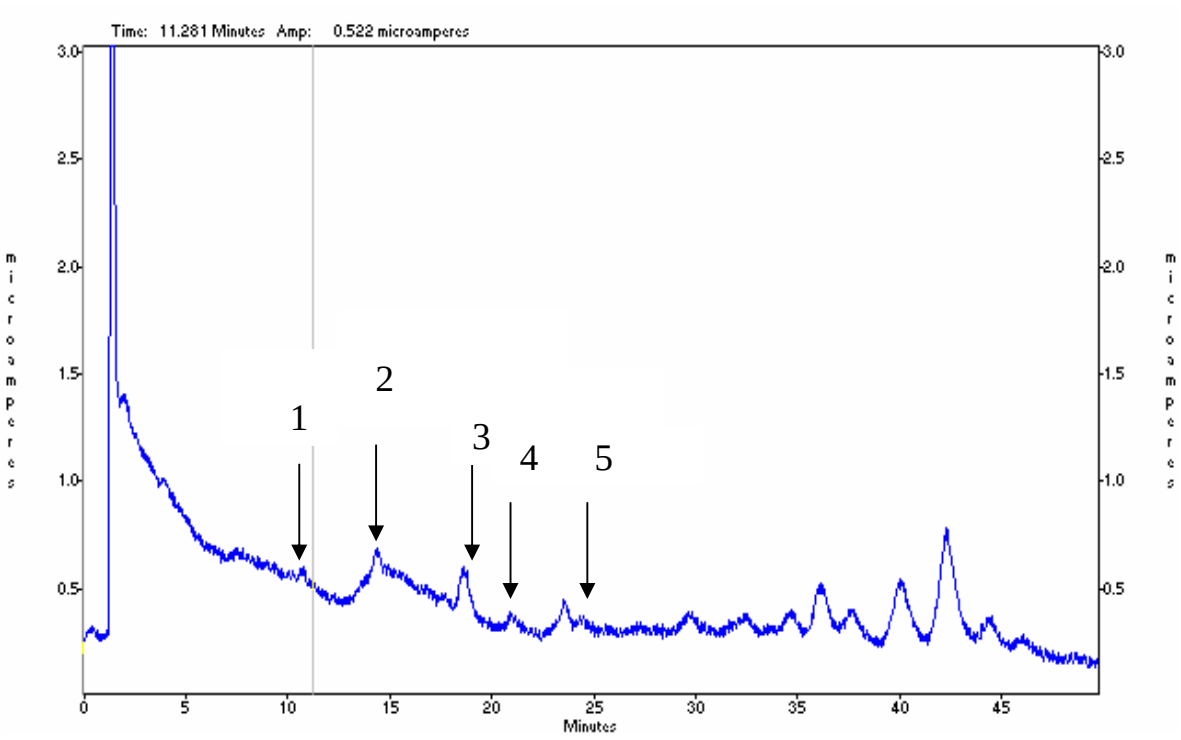
siendo K = 1.03 para la determinación de PCB en aceites minerales.

3.3.1- Cromatogramas

A continuación se muestran los cromatogramas de patrones y muestras analizados en diferentes días. También se explica el criterio de cuantificación en base al hallazgo de picos relevantes en las muestras.

PATRÓN 3 ppm

Fecha de inyección: 7/11/06



Área del patrón: 98.863 UA

1, 2, 3, 4, 5: Picos considerados para la cuantificación de PCB en Muestra 1, Muestra 2, Muestra 3 y Muestra 4

Tiempo de retención Pico 1: 10,65 min.

Tiempo de retención Pico 2: 14,53 min.

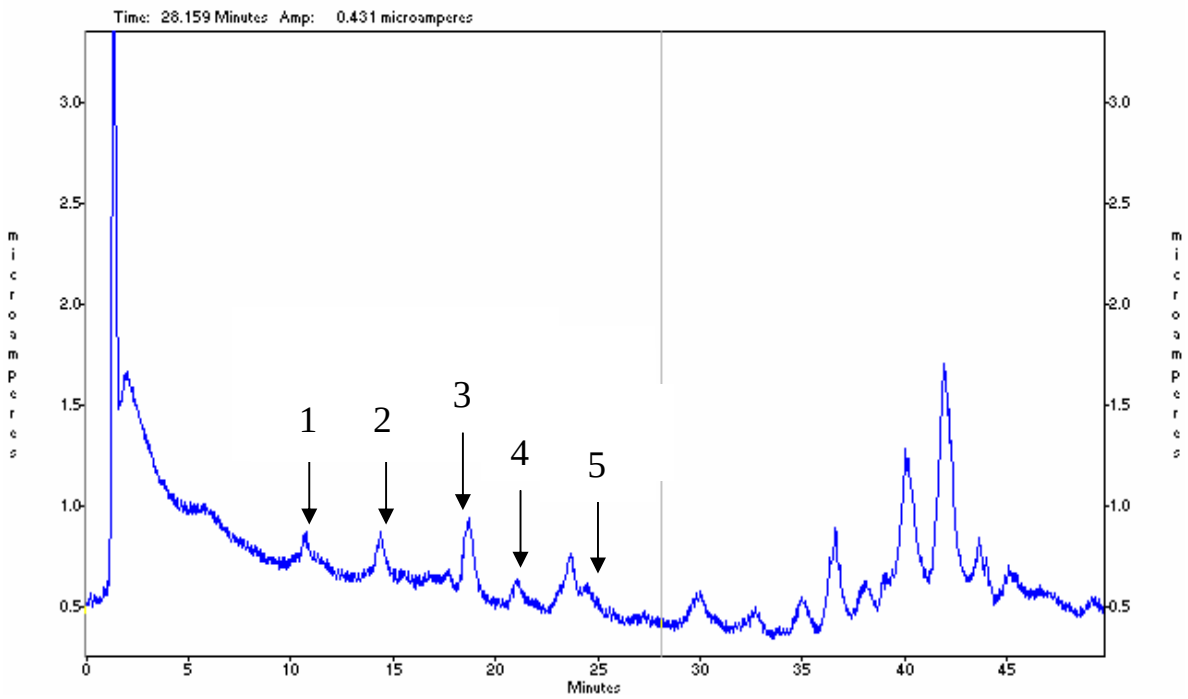
Tiempo de retención Pico 3: 18,60 min.

Tiempo de retención Pico 4: 21,05 min.

Tiempo de retención Pico 5: 24,43 min.

PATRÓN 6 ppm

Fecha de inyección: 7/11/06



Área del patrón: 189.294 UA

1, 2, 3, 4, 5: Picos considerados para la cuantificación de PCBs en Muestra 1, Muestra 2, Muestra 3 y Muestra 4.

Tiempo de retención Pico 1: 10,75 min.

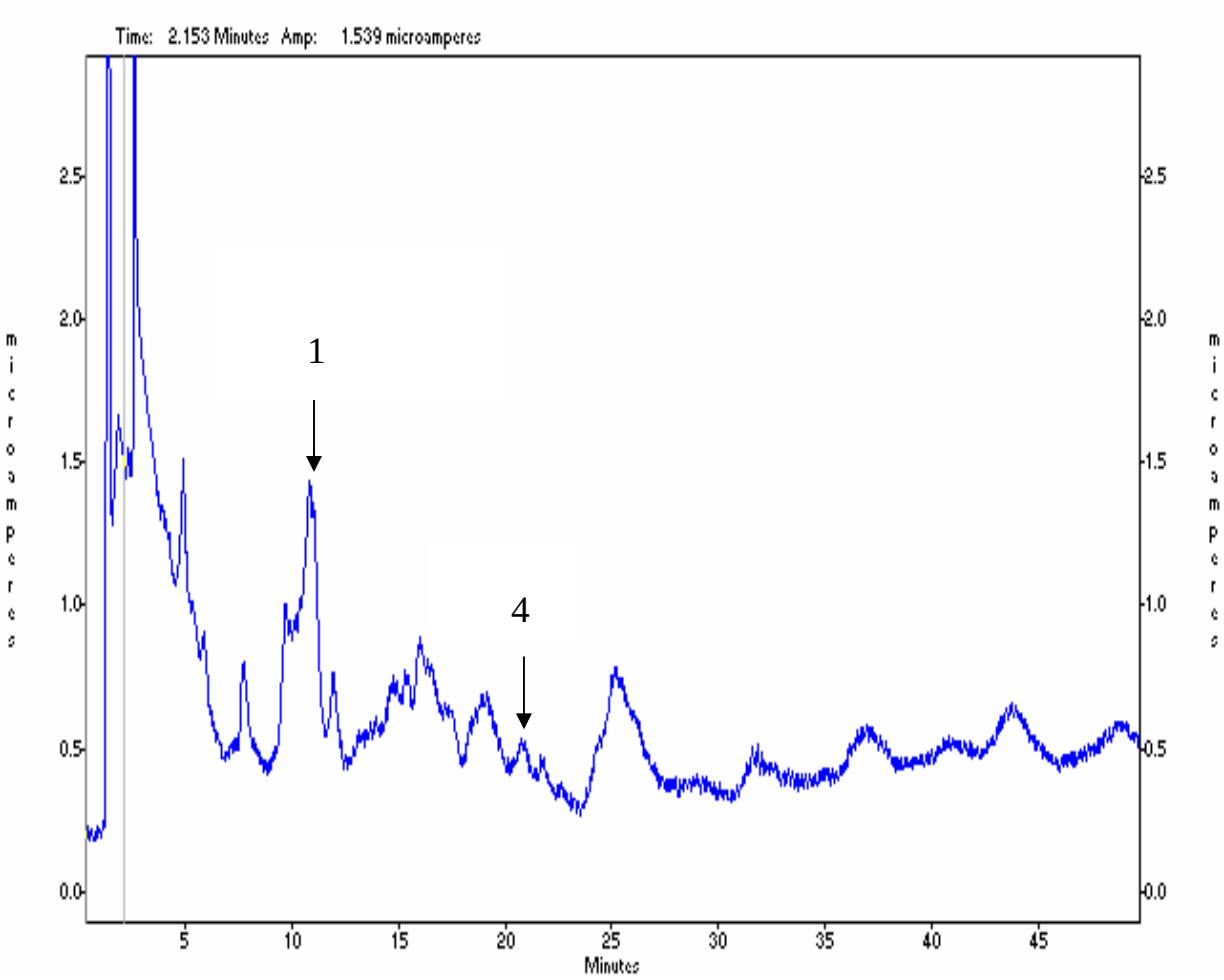
Tiempo de retención Pico 2: 14,50 min.

Tiempo de retención Pico 3: 18,80 min.

Tiempo de retención Pico 4: 21,05 min.

Tiempo de retención Pico 5: 24,40 min.

MUESTRA 1

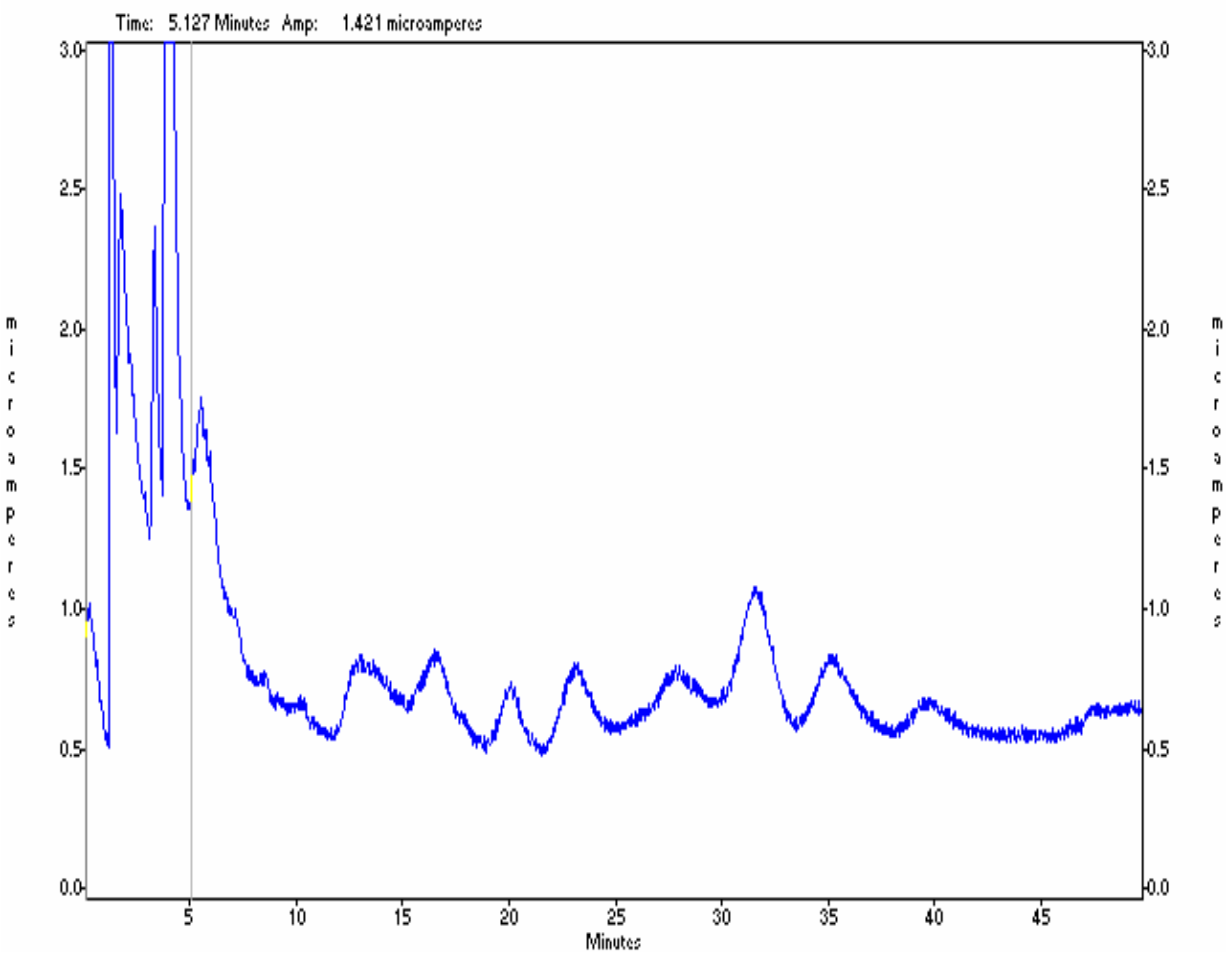


Tiempo de retención de Pico 1: 10,87 min. Área: 3.052 UA

Tiempo de retención de Pico 4: 20,84 min. Área: 3.271 UA

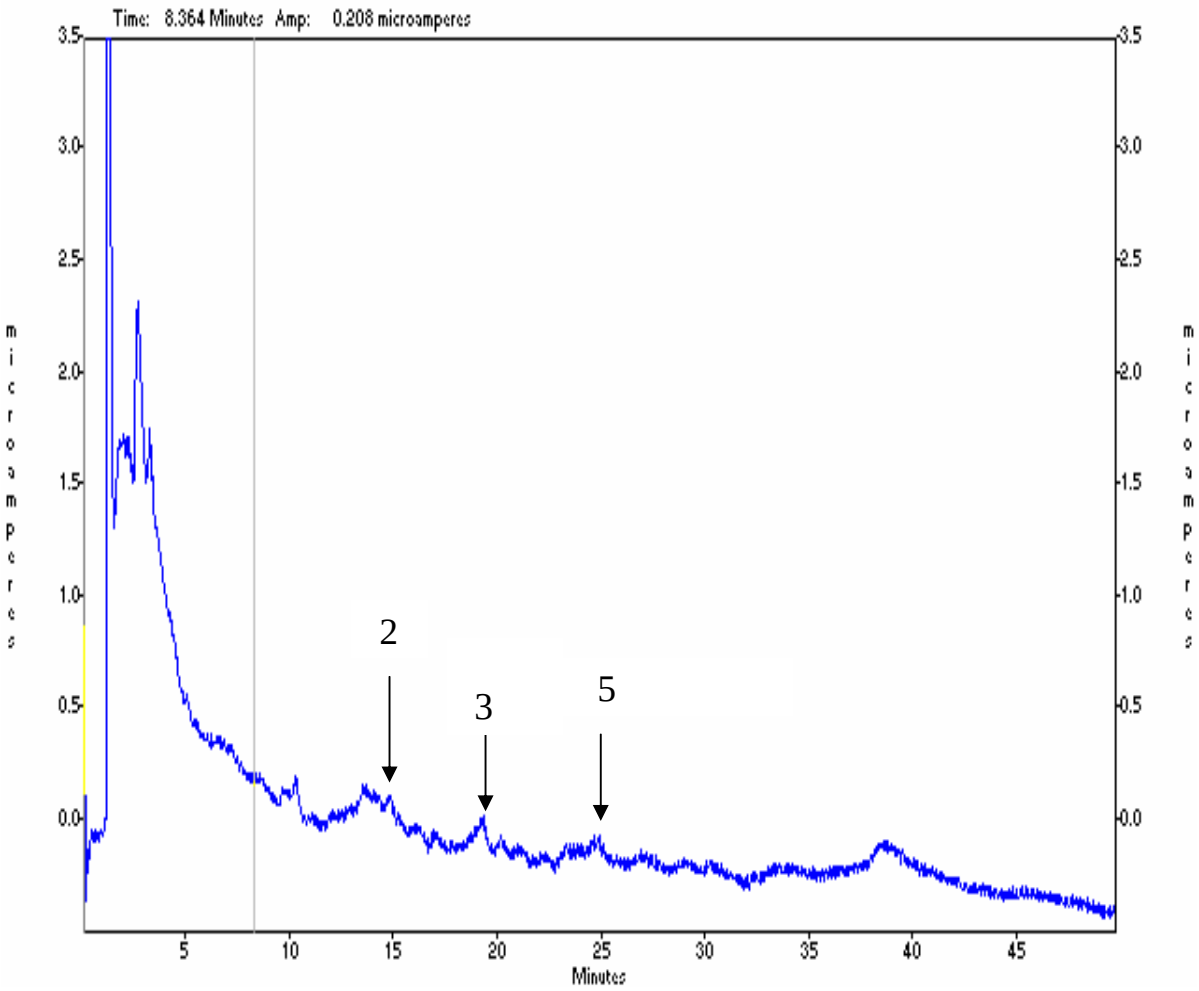
Área total: 6.323 UA

MUESTRA 2



Muestra libre de PCB, aunque presenta algunos picos sospechosos que indicarían la presencia de especies cloradas

MUESTRA 3



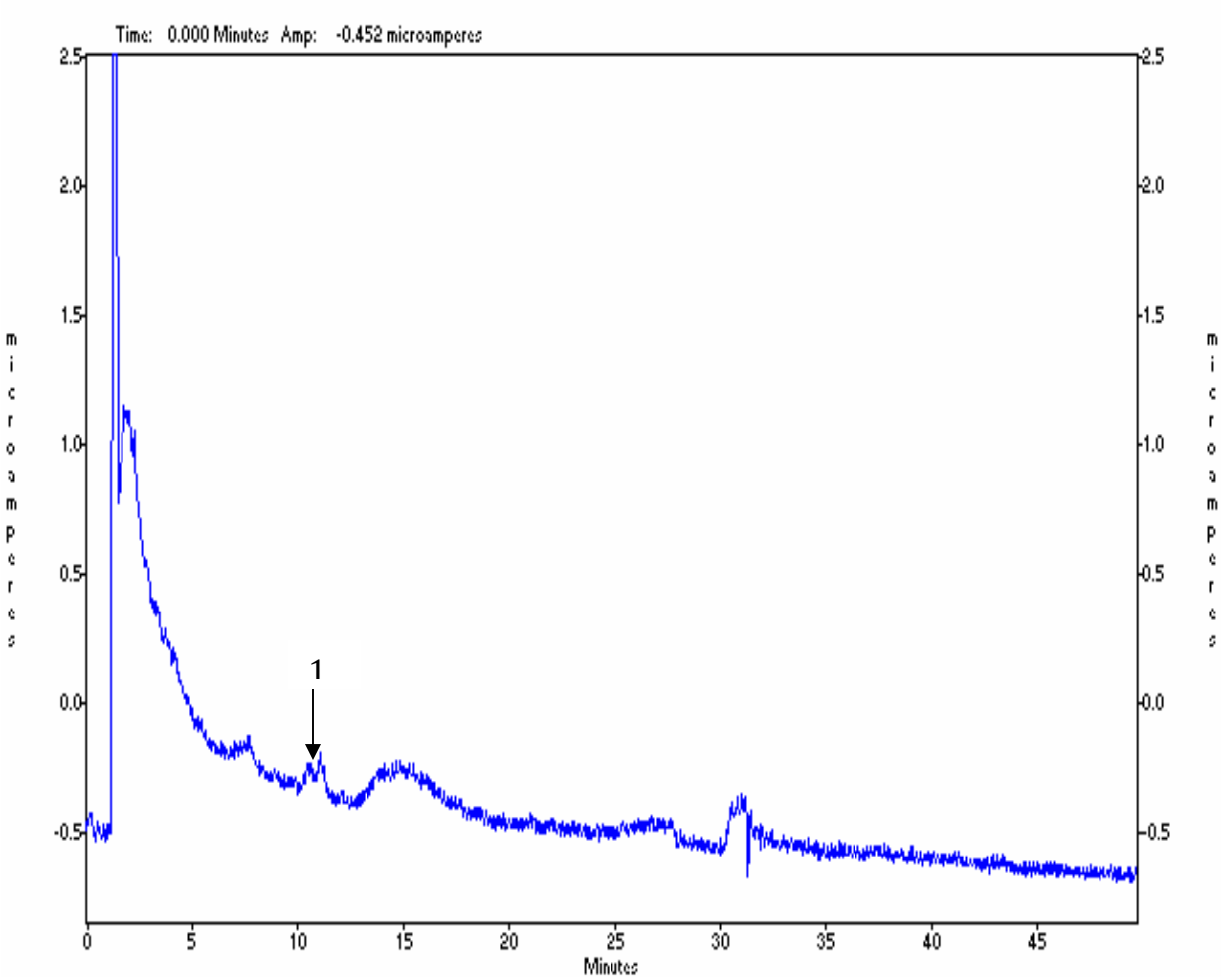
Tiempo de retención de Pico 2: 14,88 min. Área: 1.313 UA

Tiempo de retención de Pico3: 19,25 min. Área: 3.188 UA

Tiempo de retención de Pico 5: 24,81 min. Área: 1.659 UA

Área total: 6.160 UA

MUESTRA 4

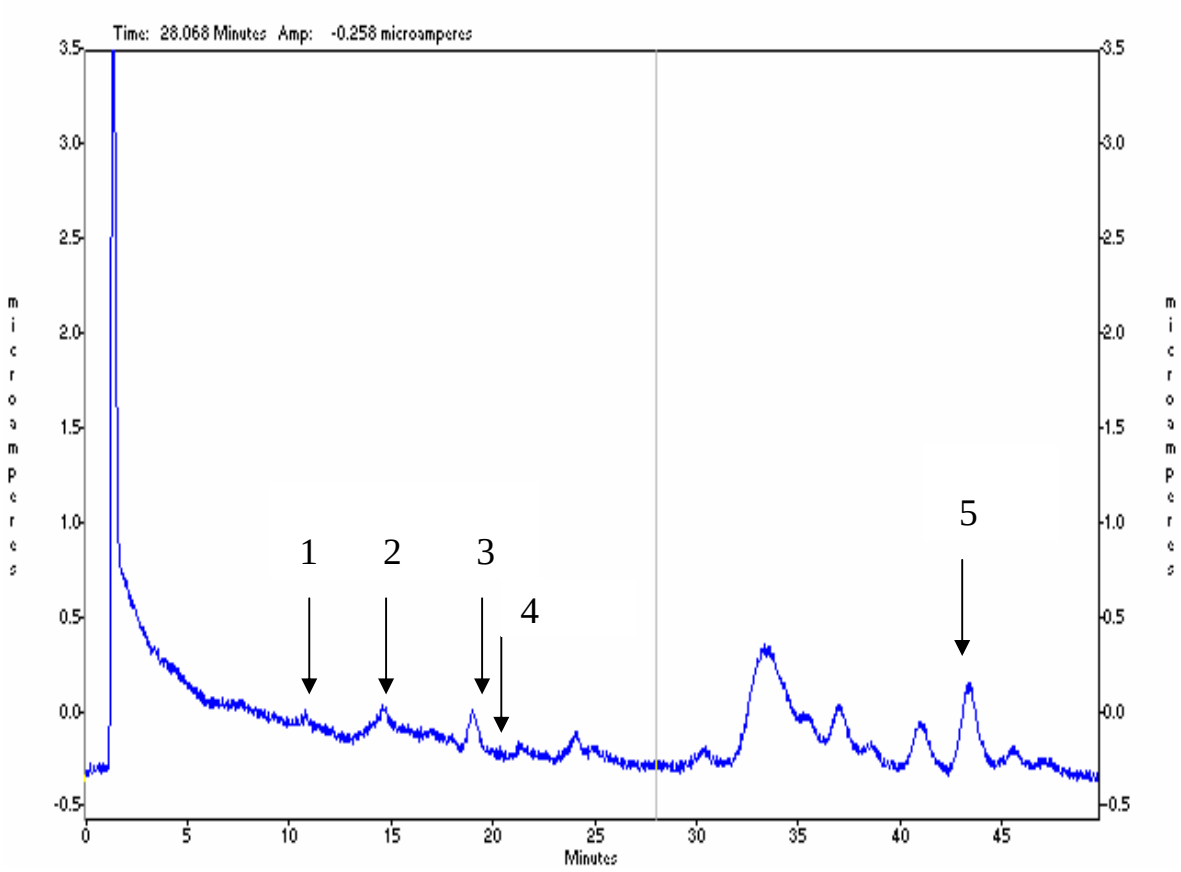


Tiempo de retención de Pico 1: 10,54 min. Área: 2.190 UA

Área total: 2.190 UA

PATRÓN 3 ppm

Fecha de inyección: 8/11/06



Área del patrón: 94.392 UA

1, 2, 3, 4, 5: Picos considerados para la cuantificación de PCB en Muestra 5, Muestra 6, Muestra 7 y Muestra 8

Tiempo de retención Pico 1: 10,75 min.

Tiempo de retención Pico 2: 14,80 min.

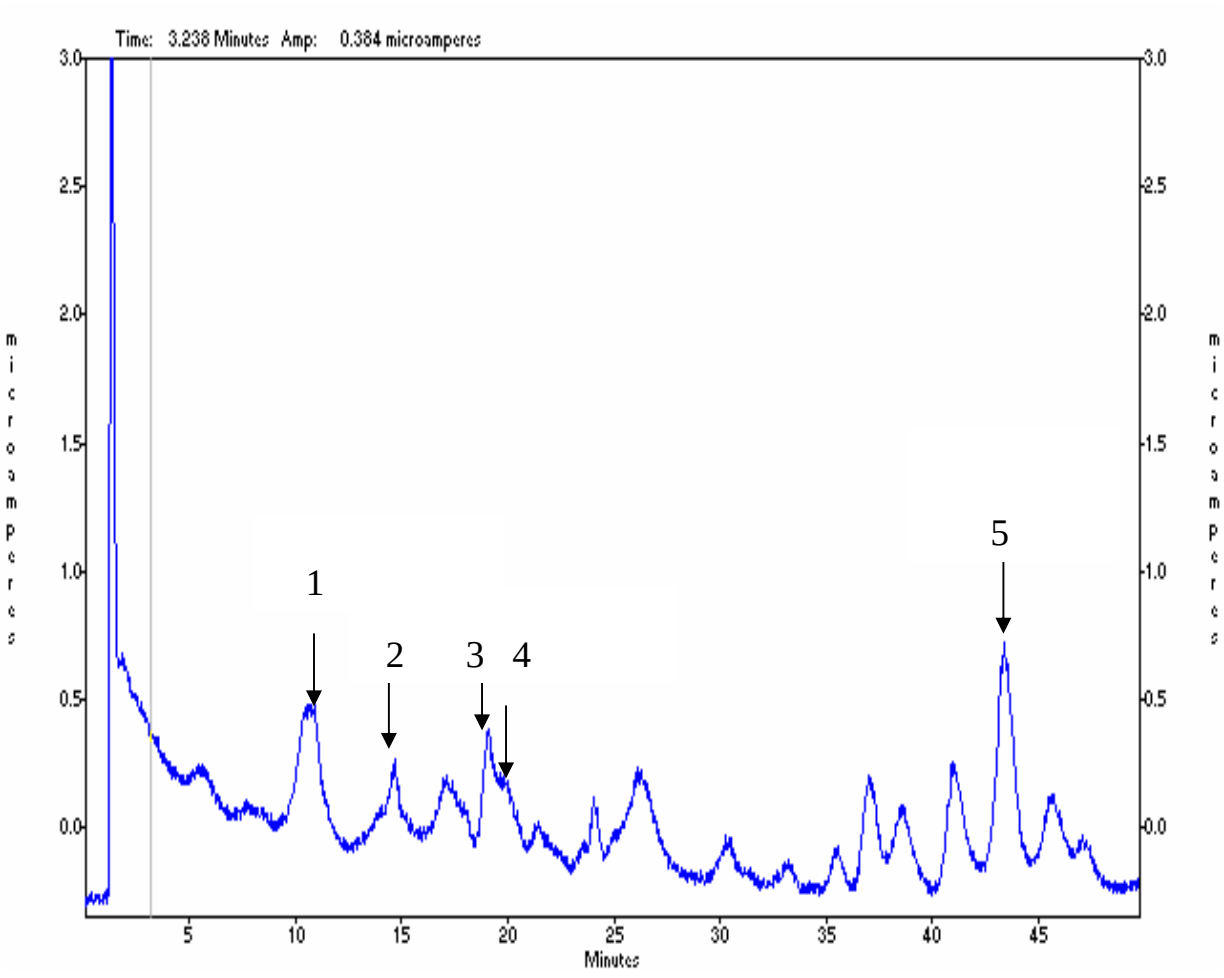
Tiempo de retención Pico 3: 19,42 min.

Tiempo de retención Pico 4: 20,15 min.

Tiempo de retención Pico 5: 43,40 min.

PATRÓN 6 ppm

Fecha de inyección: 8/11/06



Área patrón: 206.828 UA

1, 2, 3, 4, 5: Picos considerados para la cuantificación de PCBs en Muestra 5, Muestra 6, Muestra 7 y Muestra 8

Tiempo de retención Pico 1: 10,70 min.

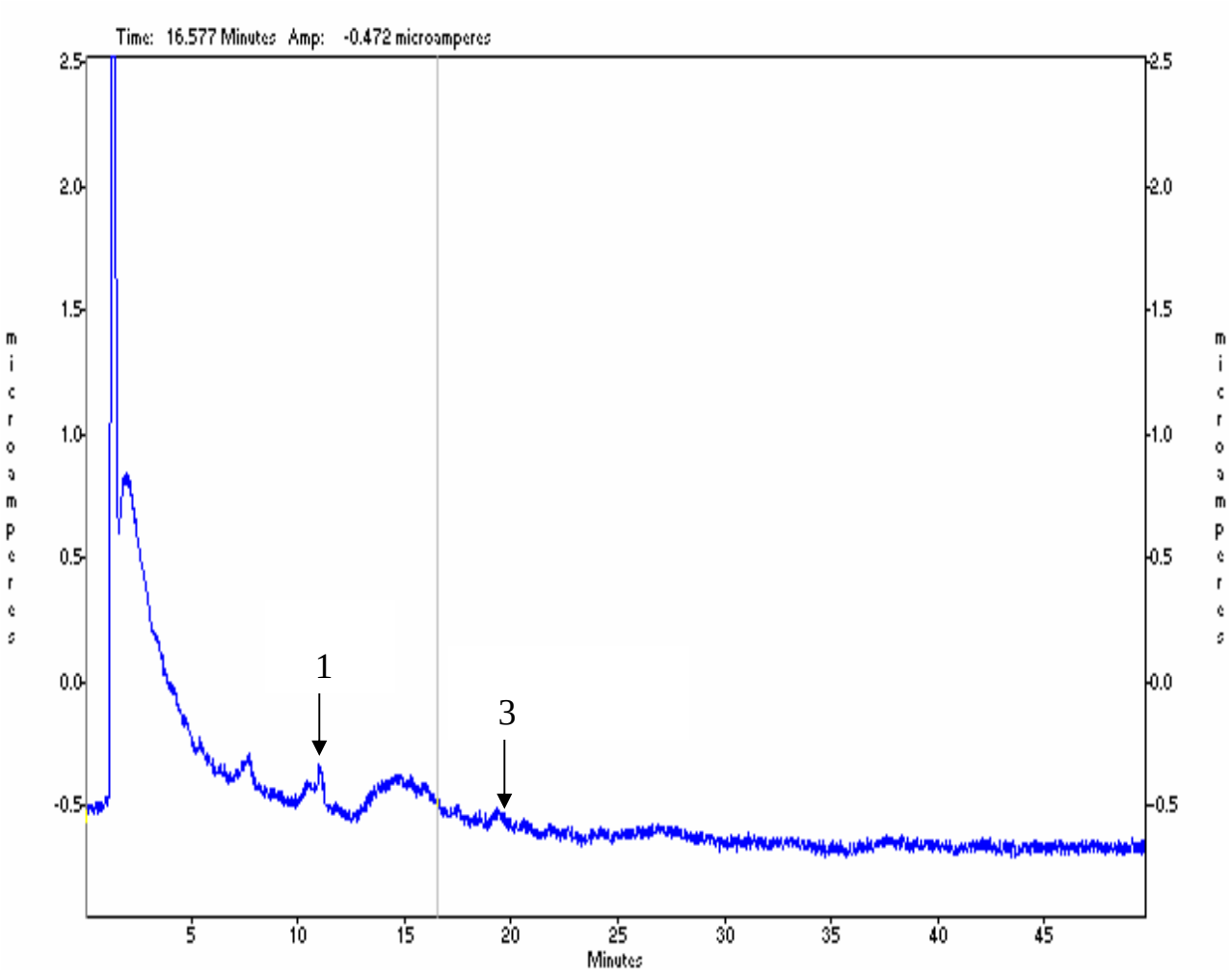
Tiempo de retención Pico 2: 14,82 min.

Tiempo de retención Pico 3: 19,41 min.

Tiempo de retención de Pico 4: 20,15 min.

Tiempo de retención de Pico 5: 43,4 min.

MUESTRA 5

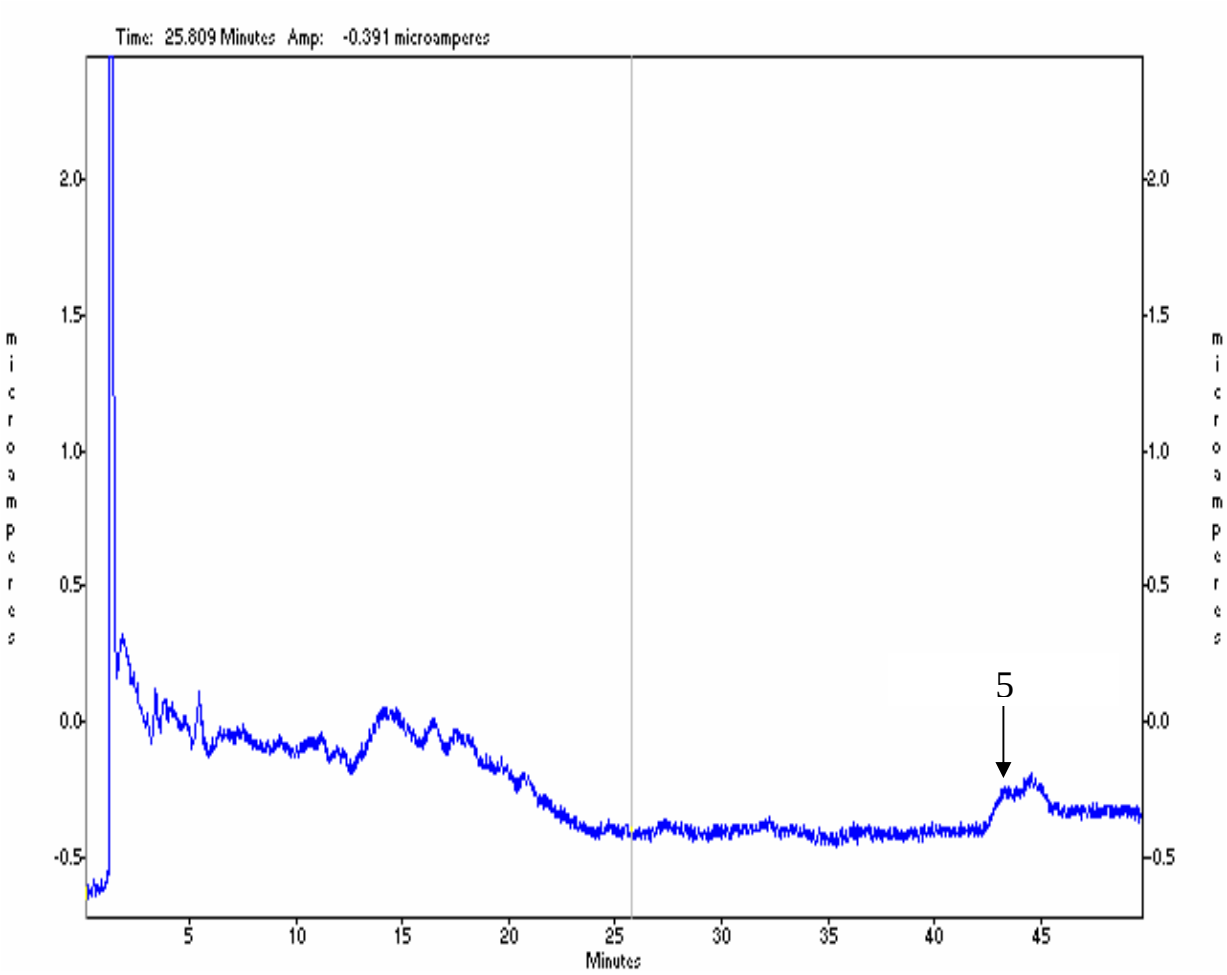


Tiempo de retención de Pico 1: 11,05 min. Área: 1.944 UA

Tiempo de retención de Pico 3: 19,37 min. Área: 2.713 UA

Área total: 4.657 UA

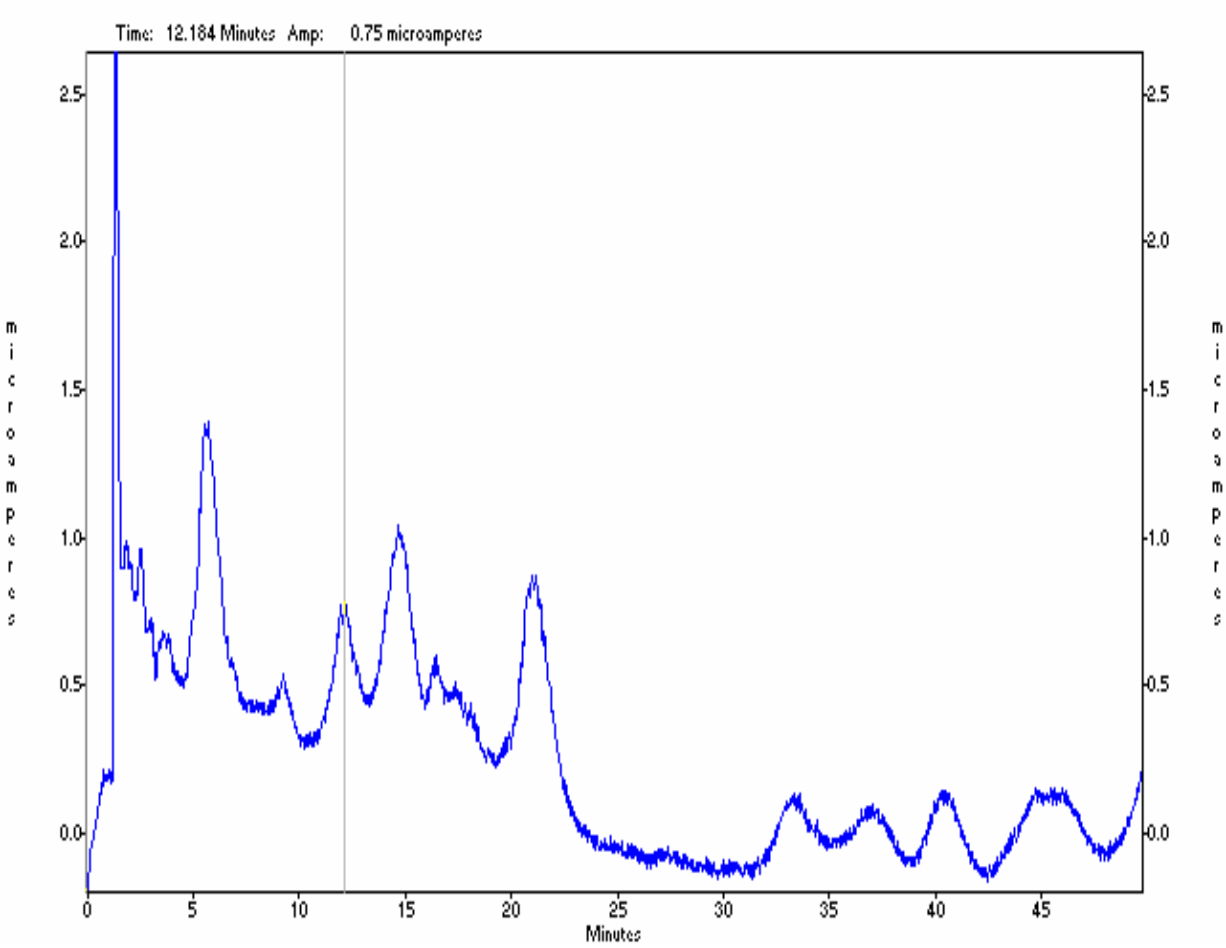
MUESTRA 6



Tiempo de retención de Pico 5: 43,91 min. Área: 3.235 UA

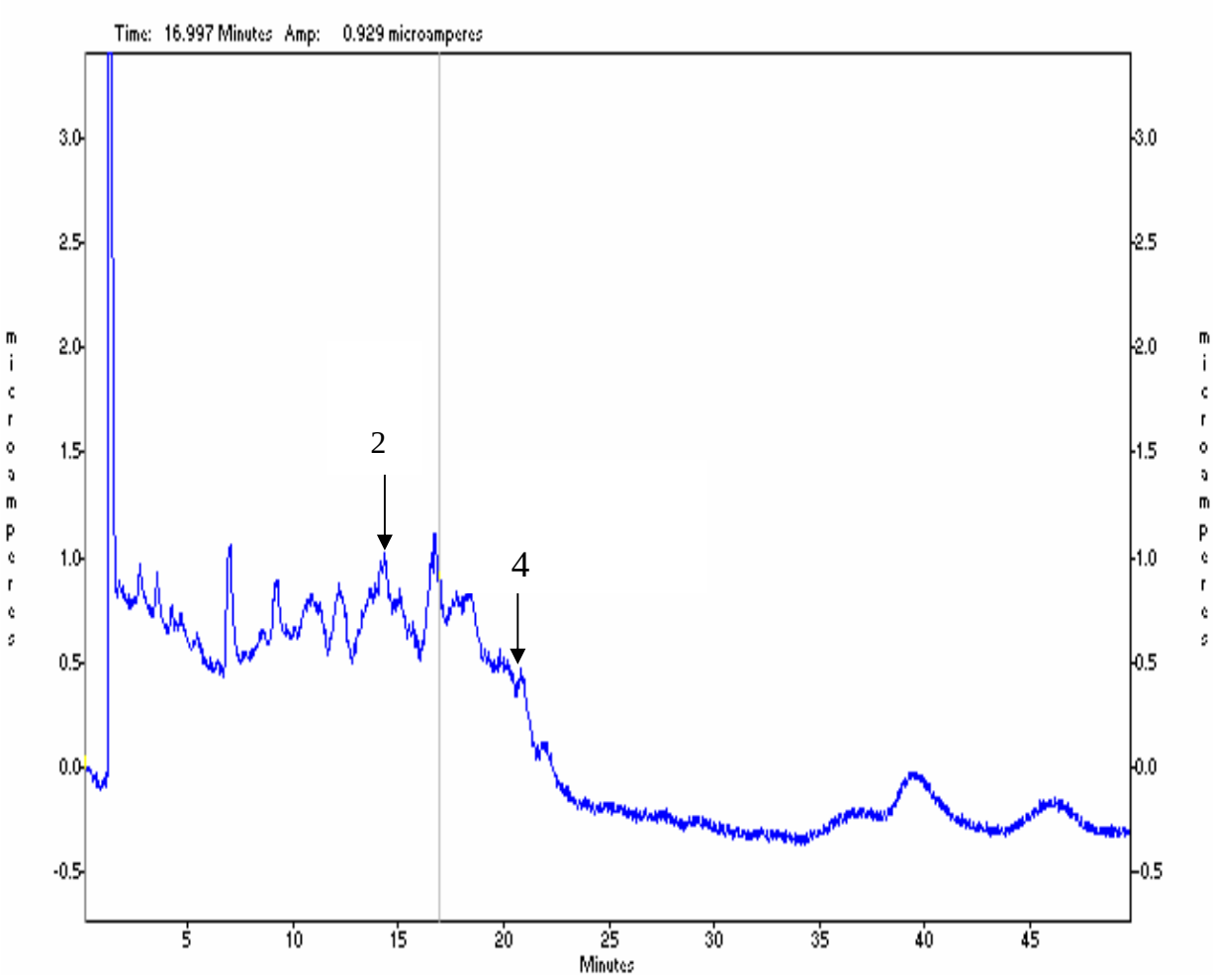
Área total: 3.235 UA

MUESTRA 7



Muestra libre de PCB, con picos que no coinciden con el patrón de PCB. Sin embargo dichos picos pueden corresponder muy probablemente a especies cloradas en el aceite. Es lo que se puede considerar una muestra sospechosa.

MUESTRA 8



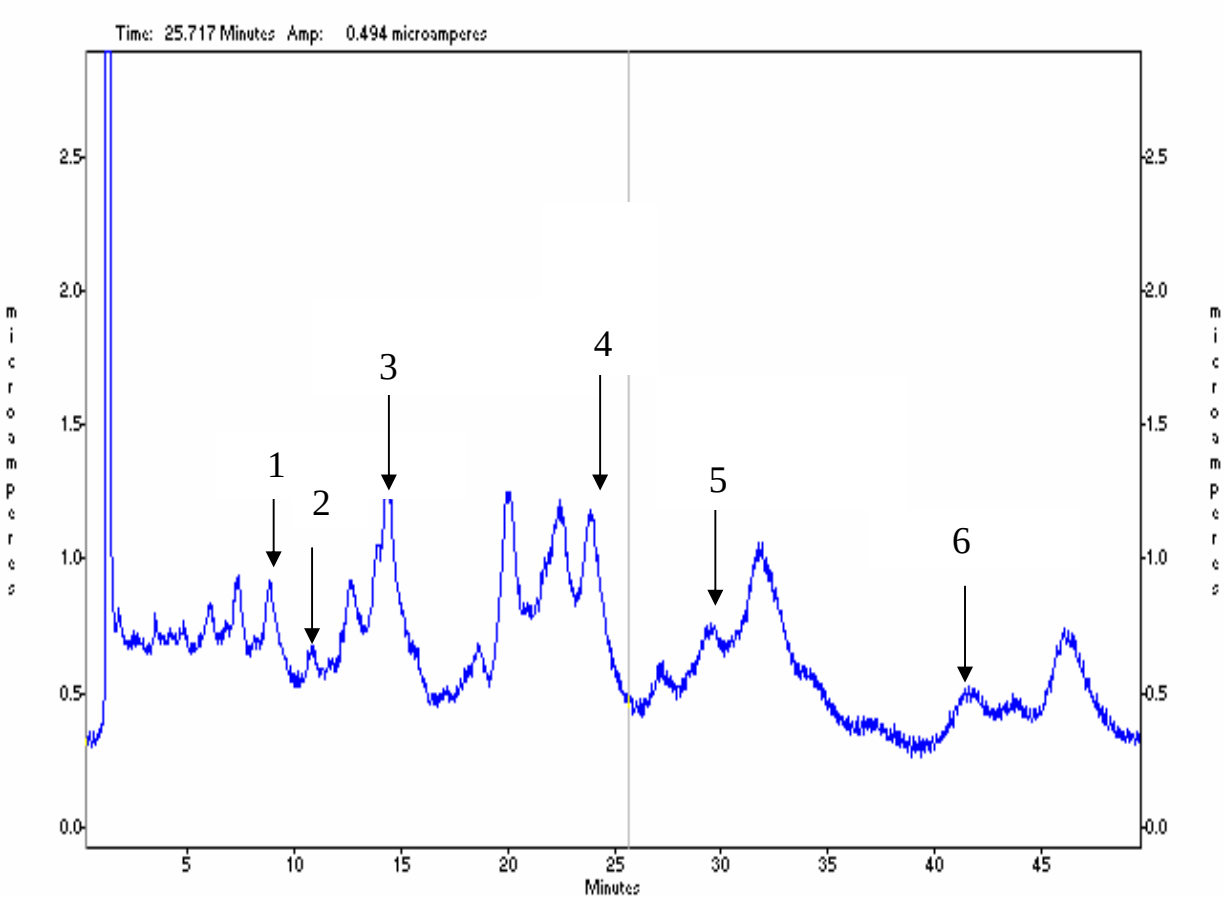
Tiempo de retención de Pico 2: 14,25 min. Área: 2.331 UA

Tiempo de retención de Pico 4: 20,87 min. Área: 5.191 UA

Área total 7.522 UA

PATRÓN 3 ppm

Fecha de inyección: 16/11/06



Área del patrón: 374.746 UA

1, 2, 3, 4, 5, 6: Picos considerados para la cuantificación de PCB en Muestra 9, Muestra 10, Muestra 11, Muestra 12, Muestra 13 y Muestra 14

Tiempo de retención Pico 1: 9,35 min.

Tiempo de retención Pico 2: 11,22 min.

Tiempo de retención Pico 3: 14,76 min.

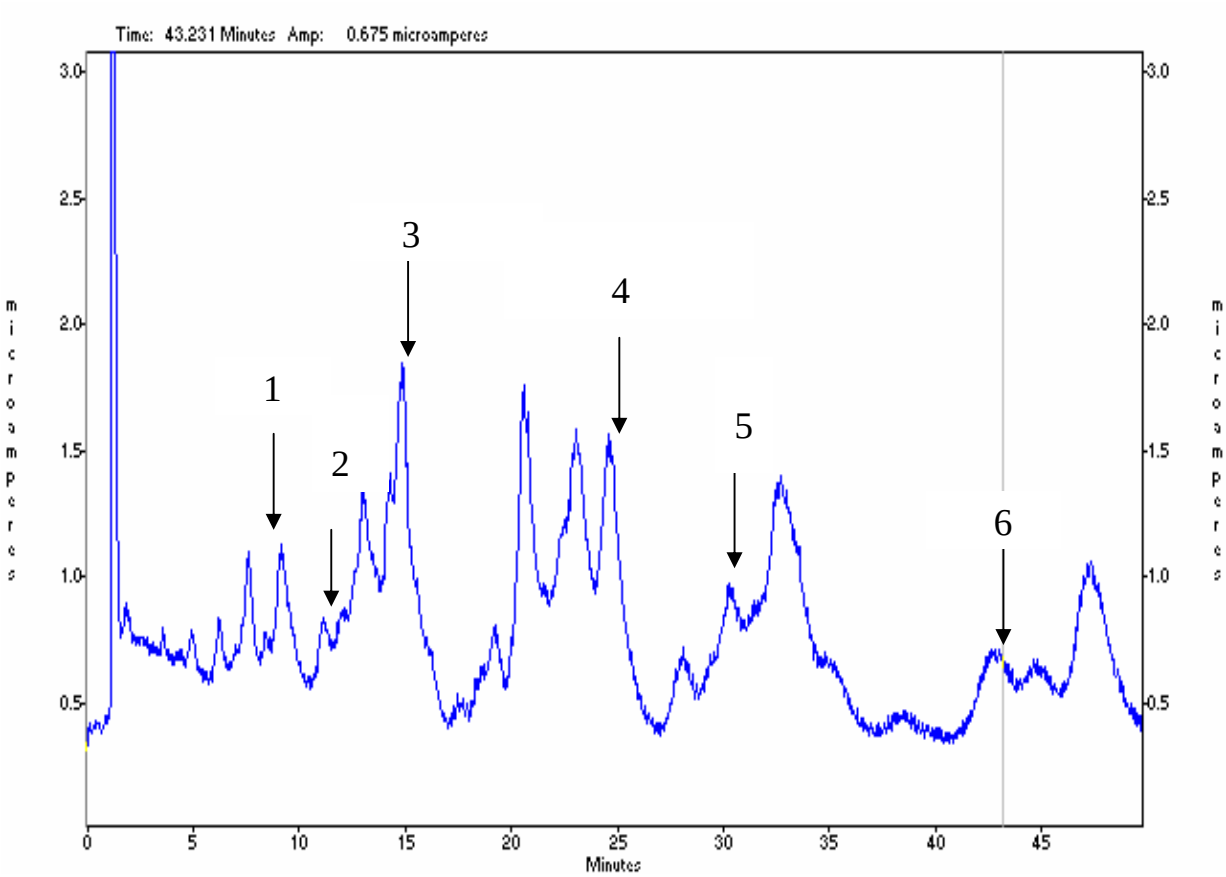
Tiempo de retención Pico 4: 24,66 min.

Tiempo de retención Pico 5: 31,00 min.

Tiempo de retención Pico 6: 43,02 min.

PATRÓN 6 ppm

Fecha de inyección: 16/11/06



Área patrón: 742.040 UA

1, 2, 3, 4: Picos considerados para la cuantificación de PCBs en Muestra 9, Muestra 10, Muestra 11, Muestra 12, Muestra 13 y Muestra 14

Tiempo de retención Pico 1: 9,37 min.

Tiempo de retención Pico 2: 11,25 min.

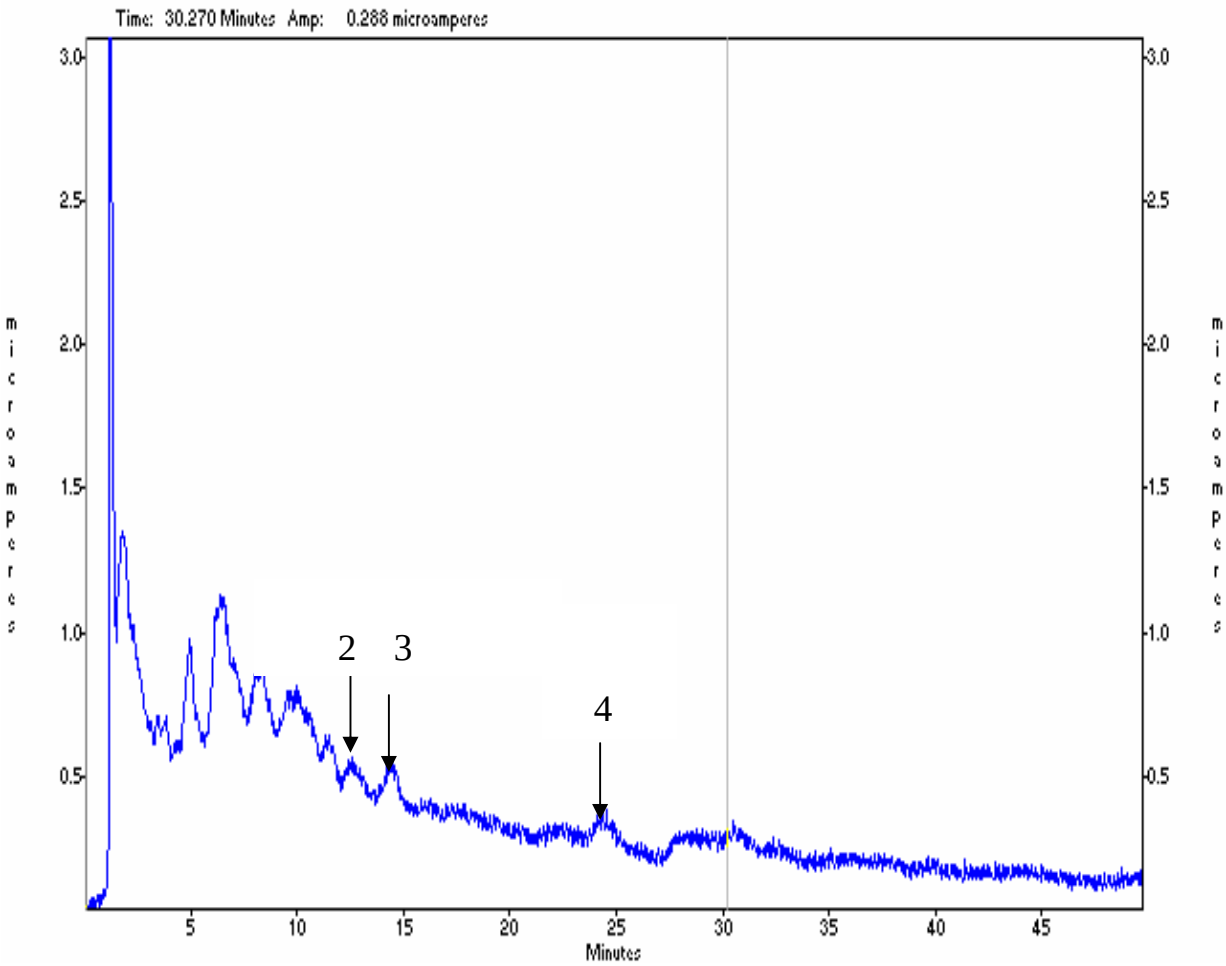
Tiempo de retención Pico 3: 14,77 min.

Tiempo de retención Pico 4: 24,68 min.

Tiempo de retención Pico 5: 31,05 min.

Tiempo de retención Pico 6: 43,00 min.

MUESTRA 9

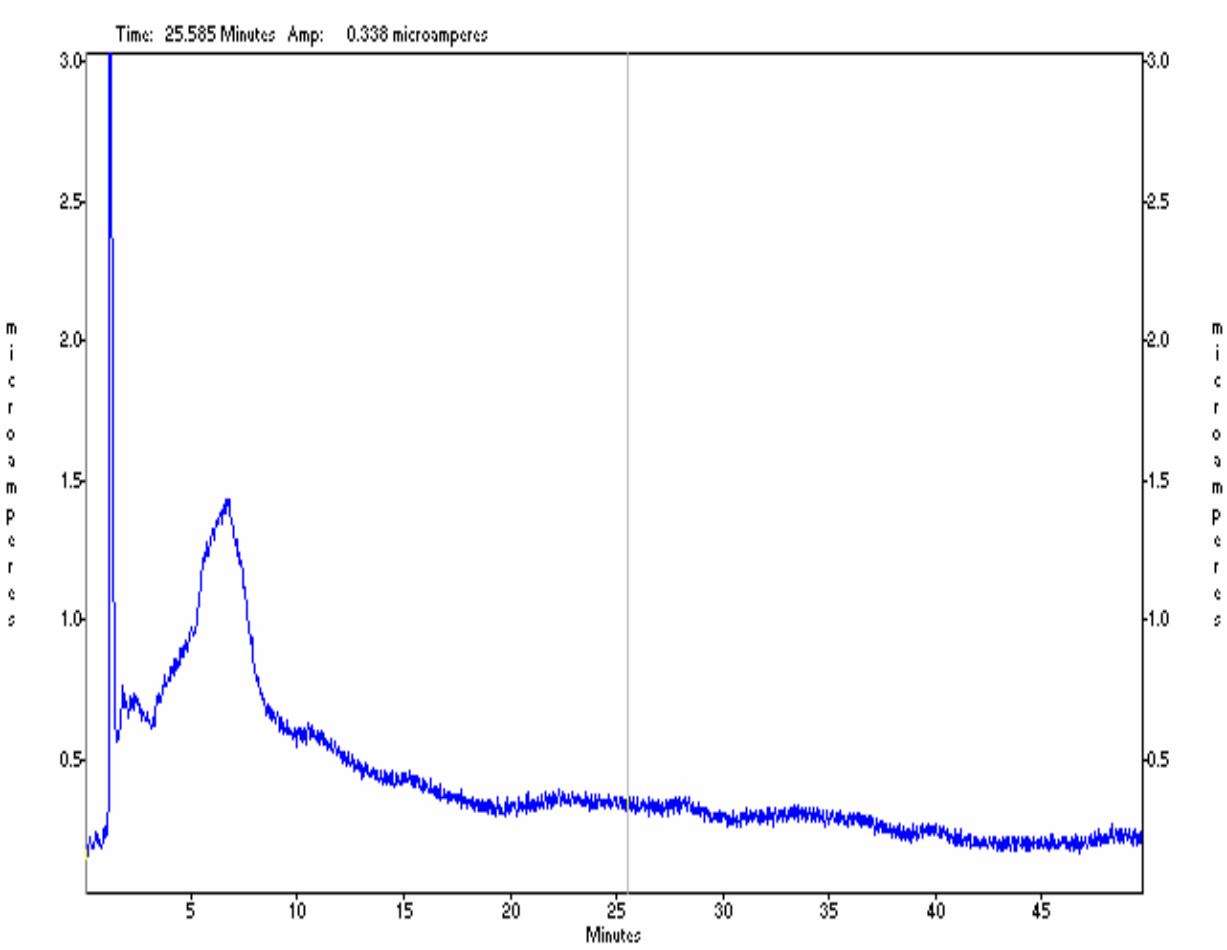


Tiempo de retención de Pico 2: 12,65 min. Área total: 12.835 UA

Tiempo de retención de Pico 3: 14,31 min.

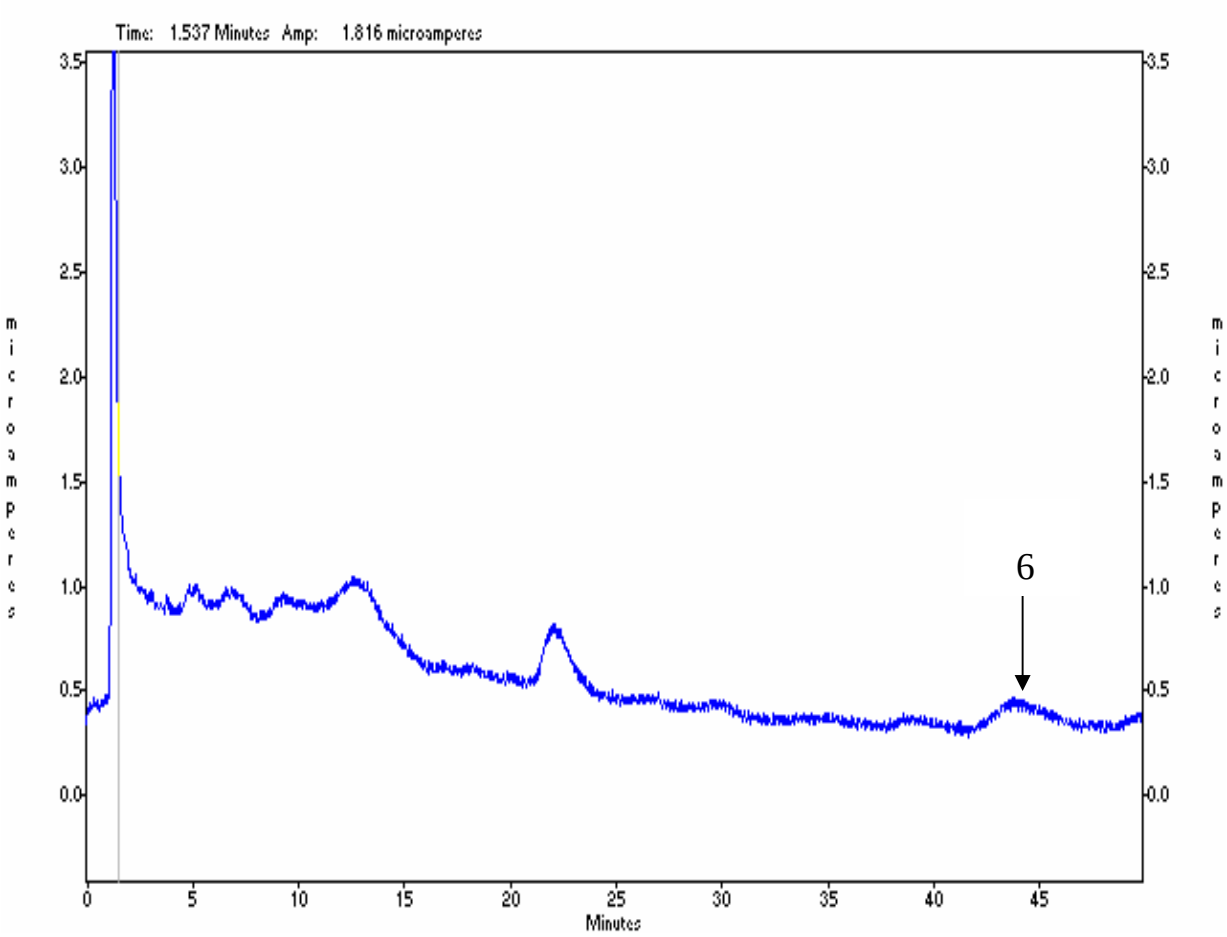
Tiempo de retención de Pico 4: 24,60 min.

MUESTRA 10



Muestra libre de PCBs

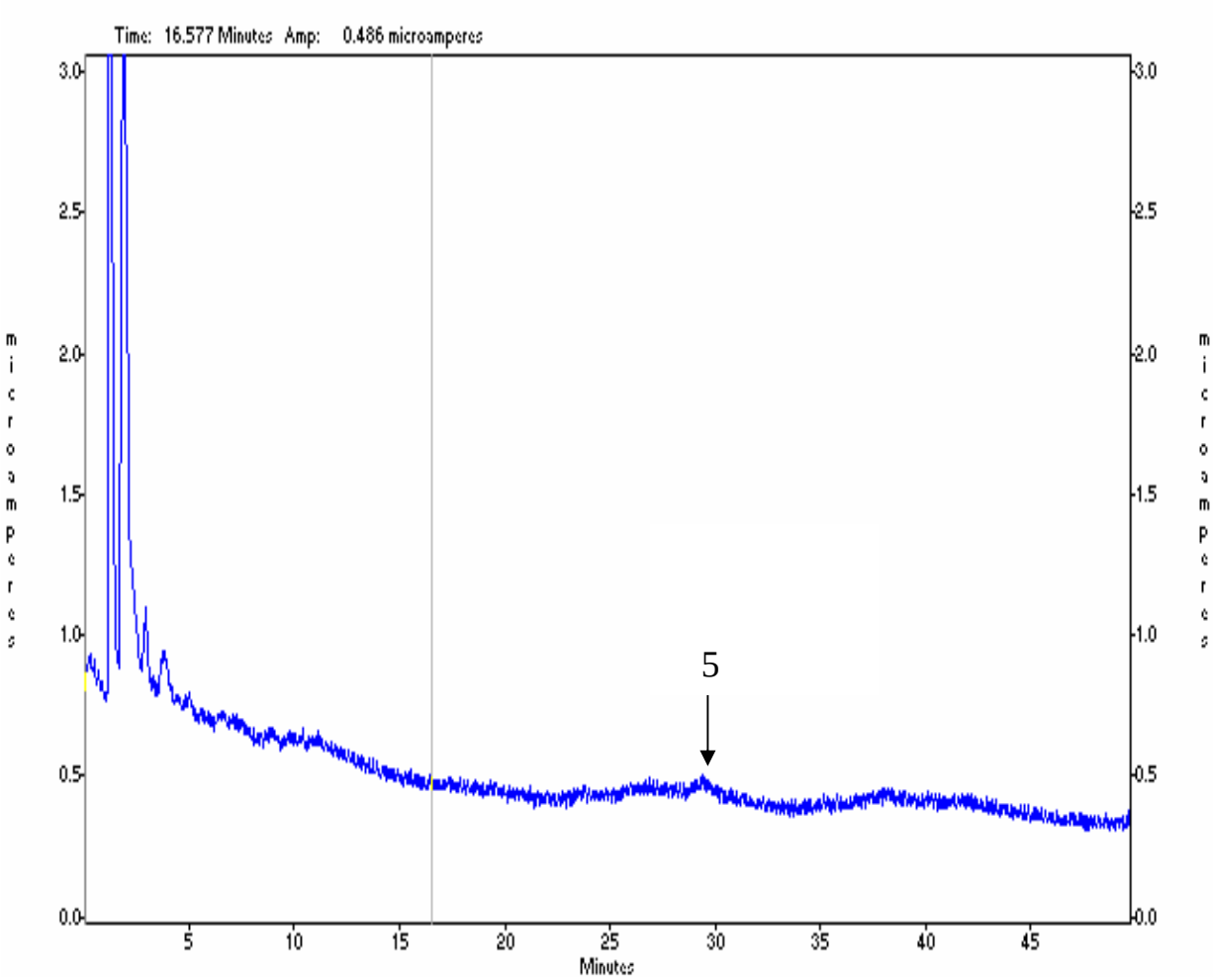
MUESTRA 11



Tiempo de retención de Pico 6: 43,82 min. Área: 8.083 UA

Área total: 8.083 UA

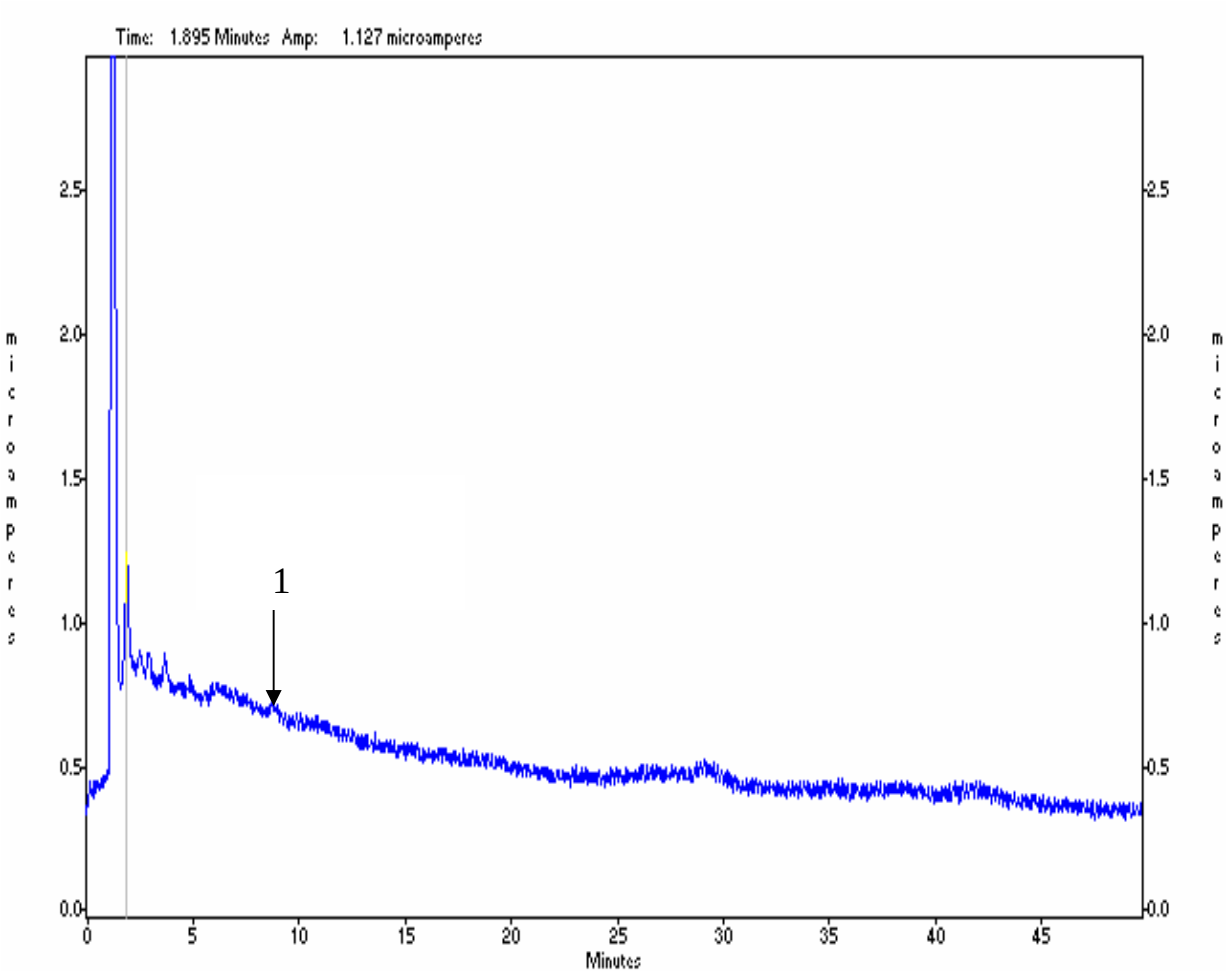
MUESTRA 12



Tiempo de retención de Pico 5: 29,5 min. Área: 1.881 UA

Área total: 1.881 UA

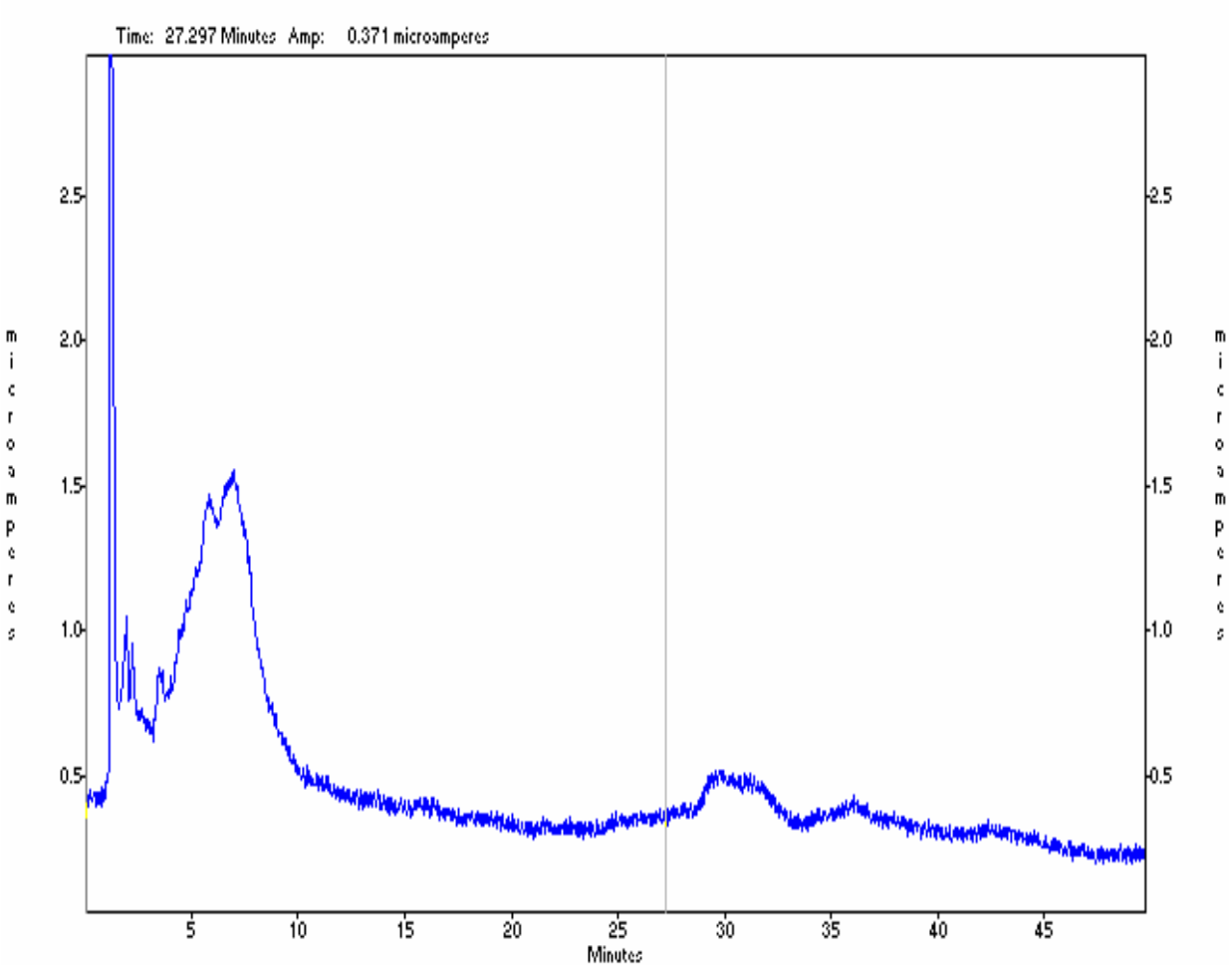
MUESTRA 13



Tiempo de retención de Pico 1: 8,76 min. Área: 785 UA

Área total: 785 UA

MUESTRA 14



Muestra libre de PCB

3.3.2- Cálculo de concentración de PCB

Tabla 3 - resultados de las determinaciones obtenidas para las muestras de aceite analizadas

Nº de Muestra	Masa de muestra (g)	Area Total de picos de PCB (UA)	Concentración PCB (ppm) obtenida con patrón 2 (3ppm)	Concentración PCB (ppm) obtenida con patrón 3 (6 ppm)	Concentración media (ppm)
1	0,10898	6.323	17,61 ± 8,85	18,39 ± 9,15	18,00 ± 9
2	0,11355	0	0	0	Muestra libre de PCB
3	0,11527	6.160	16,22 ± 8,32	16,94 ± 8,60	16,58 ± 8,46
4	0,11855	2.190	5,60 ± 3,75	5,86 ± 3,88	5,73 ± 3,81
5	0,12352	4.657	11,98 ± 6,63	10,94 ± 6,20	11,46 ± 6,41
6	0,10557	3.235	9,73 ± 5,67	8,89 ± 5,30	9,31 ± 5,49
7	0,09518	0	0	0	Muestra sospechosa
8	0,09793	7.522	24,41 ± 11,31	22,23 ± 10,54	23,31 ± 10,93
9	0,10287	12.835	9,99 ± 5,79	10,09 ± 5,83	10,04 ± 5,81
10	0,10495	0	0	0	Muestra sospechosa
11	0,10007	8.083	6,43 ± 4,16	6,49 ± 4,19	6,46 ± 4,17
12	0,10009	1.881	0	0	No detectable
13	0,10294	785	0	0	No detectable
14	0,09754	0	0	0	Muestra libre de PCB

Capítulo 4 – CONCLUSIONES

En base a los resultados hallados en este trabajo se puede concluir que:

- Que en muchos de los aceites de uso general, como aceites de automóviles u otros de consumo masivo (aceites de uso doméstico), se han encontrado niveles detectables de PCB;
- Que si bien lo niveles hallados corresponden a valores que se encuentran por debajo de la 50 ppm máximas que la provincia de La Pampa admite en su legislación, el problema principal radica en el eventual contacto directo que existe entre estos aceites y los usuarios;
- Que el destino final de estos aceites suele ser incierto, sobre todo en aceites de vehículos, que una vez cambiados son retirados por empresas, desconociéndose el tratamiento posterior de dicho aceite;
- Que en caso de aceites para vehículos, el PCB puede salir por el escape y pasar a la atmósfera, lo cual puede generar serios problemas de contaminación ambiental como efectos en la salud humana;
- Que en virtud de lo expuesto, estas conclusiones son relevantes a los fines del ámbito de Salud como de Medio Ambiente y que deberían ser corroborados por los organismos competentes;
- Que por otra parte, el instrumental empleado posee características que no permiten utilizar, entre otros aspectos, gradiente de temperatura, debido a la deriva de la línea de base. Este aspecto es de gran importancia, ya que con gradientes de temperaturas se obtendrían picos más agudos y menos difusos de los obtenidos en ése trabajo.
- Que en tal sentido, sería recomendable, en base a los resultados hallados, utilizar metodologías más sensibles para la corroboración o rechazo de presencia y concentración de PCB en estos aceites. Estas metodologías podrían ser CG-MS (cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas) o HPLC-MS-MS (cromatografía de líquidos de alta resolución acoplada a doble espectrometría de masas) a fin de obtener mayores certezas respecto a los niveles de PCB hallados y de esta manera aceptar o rechazar picos que pudieran haberse interpretado en forma incorrecta que corresponden a PCB.

Capítulo 5 - BIBLIOGRAFÍA

(1) www.laneta.apc.org. Consulta diciembre 2006

(2) www.ingenieroambiental.com. Consulta diciembre 2006

(3) www.foros134.com.ar. Consulta marzo 2007

(4) Agency for Toxic substances and Disease Registry (ATSDR)

(5) Ministerio de Salud y Ambiente. Secretaría de ambiente y desarrollo sustentable

(6) Wikipedia Foundation, Inc.. Consulta junio 2007

(7) www.ecoportal.net. Consulta marzo 2007

(8) Centro de Estudios Energéticos y Medioambientales (La Plata). Consulta diciembre 2006

(9) www.ecologialapampa.gov.ar. Consulta julio 2007

(10) www.estrucplan.com.ar. Consulta diciembre 2006

(11) www.monografias.com. Consulta junio 2007

(12) www.members.fortunecity.es. Consulta junio 2007

(13) www.ingenierosdelubricacion.com. Consulta julio 2007

(14) "Aceites de corte y aditivos industriales" R. Benito Vidal

(15) Norma ASTM 4059B

(16) Dan Difeo Jr. – SGE; incorporated 2007 Kramer Lane, Austin, Texas
Angus Hibberd, Gerard Snarp – SGE International Pty

(17) Journalof Chromatography A – Volumen 1142, edición 2, 23/02/2007.
199-208

(18) Bulletin of the Korean Chemical Society – Volumen 27, edición 5,
20/05/2006. 649-656

(19) Journal of Chromatography A – Bunseky Kagaku – issu 5, 2006. 317-321

(20) Bunseky Kagaku – Volúmen 55, issue 5, 2006. 317-21