Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Maestría

# Fortalecimiento de sistemas de manejo ambiental de bifenilos policlorados (PCB) y la eliminación de aceites y equipos contaminados, que están en funcionamiento, o almacenados en depósitos en Argentina

Rosso, Adriana

2015-11-27

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:
Rosso, Adriana. (2015-11-27). Fortalecimiento de sistemas de manejo ambiental de bifenilos policlorados (PCB) y la eliminación de aceites y equipos contaminados, que están en funcionamiento, o almacenados en depósitos en Argentina. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Cita tipo Chicago:
Rosso, Adriana. "Fortalecimiento de sistemas de manejo ambiental de bifenilos policlorados (PCB) y la eliminación de aceites y equipos contaminados, que están en funcionamiento, o almacenados en depósitos en Argentina". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2015-11-27.

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

**Dirección:** Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

**Contacto:** digital@bl.fcen.uba.ar

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Maestría en Ciencias Ambientales

# “Fortalecimiento de sistemas de manejo ambiental de bifenilos policlorados (PCB) y la eliminación de aceites y equipos contaminados, que están en funcionamiento, o almacenados en depósitos en Argentina”

Tesis para optar por el grado de Magister en Ciencias Ambientales

Autora: Lic. Adriana Rosso

Director: Dr. Héctor Laiz

CoDirector: MCs Raquel Dabas

Lugar de trabajo: Instituto Nacional de Tecnología Industrial

Buenos Aires, 2014

# CONTENIDO

TITULO Y RESUMEN ..... 3
TITTLE AND SUMARY ..... 4
AGRADECIMIENTOS ..... 5
DEDICATORIA ..... 6
INTRODUCCIÓN ..... 7
METODOLOGÍA ..... 13
CAPÍTULO 1: CARACTERÍSTICA DE LA SUSTANCIA PCB ..... 14
CAPÍTULO 2: PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DE LOS PCB ..... 25
CAPÍTULO 3: MARCO REGULATORIO ..... 37
CAPÍTULO 4: PREPARACIÓN DE SISTEMAS DE REFERENCIA PARA EL RELEVAMIENTO DE PCB ..... 40
CAPÍTULO 5: ENTRENAMIENTOS, TALLERES Y SEMINARIOS ..... 57
CAPÍTULO 6: TECNOLOGÍAS DISPONIBLES PARA LA DISPOSICIÓN FINAL DE PCB ..... 59
CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES ..... 76
BIBLIOGRAFÍA ..... 78

# TITULO Y RESUMEN


**Fortalecimiento de sistemas de manejo ambiental de bifenilos policlorados (PCB) y la eliminación de aceites y equipos contaminados, que están en funcionamiento, o almacenados en depósitos en Argentina**

En mayo de 2001, Argentina firmó el Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes y lo ratificó en enero de 2005. Los bifenilos policlorados, PCB, son una familia de sustancias químicas incluidos en el listado de Contaminantes Orgánicos Persistentes del Convenio.

Buena parte de las existencias de PCB se encuentran aún en el interior del país en equipos eléctricos, en su mayoría en transformadores con líquidos dieléctricos contaminados o cuya composición son bifenilos policlorados puros. La implementación de un sistema de manejo ambiental de PCB reduce los riesgos para la salud y el ambiente.

El objetivo principal de la tesis es el fortalecimiento de sistemas de manejo ambiental de bifenilos policlorados y la evaluación técnica de procedimientos de eliminación de aceites y equipos contaminados, que están en funcionamiento, o almacenados en depósitos.

En nuestro país hay capacidad adecuada para el tratamiento de aceites con concentraciones bajas de PCB, aunque Argentina no cuenta con un proceso para la destrucción de aceites concentrados de PCB, ni de sólidos altamente contaminados con PCB. Los PCB no deben depositarse en basurales ni incinerarse en instalaciones tradicionales para el tratamiento de residuos peligrosos del país. Los equipos con altas concentraciones de PCB se exportan. La industria local se ocupa del tratamiento de todos los equipos con concentraciones de PCB menores a las 5000 ppm. La mayoría de los equipos descontaminados sigue en uso después del tratamiento. El conocimiento de la concentración de PCB en los aceites aislantes de los equipos eléctricos, es indispensable para una adecuada planificación de su gestión.

Existen laboratorios nacionales estatales y privados que ensayan PCB. No todos cumplen con los estándares de calidad. Las actividades de entrenamiento, asistencia técnica y capacitación desarrolladas en el contexto de esta tesis fortalecieron la capacidad de ensayo en las provincias. Mediante la organización de un esquema de Ensayos de Aptitud, se desarrolló una red Nacional de laboratorios que cumplen con los estándares de calidad para la cuantificación de los PCB en los aceites de los equipos eléctricos y así completar los inventarios provinciales.

Esta tesis describe la producción de patrones químicos Nacionales de aceite mineral con concentración de PCB certificada por el INTI de tal forma que nos permita cuantificar los inventarios nacionales y regionales de PCB con trazabilidad a patrones internacionales.



Palabras clave: contaminantes orgánicos persistentes, COP, gestión de sustancias químicas, bifenilos policlorados, PCB

# TITTLE AND SUMMARY

**Strengthening environmental management systems of polychlorinated biphenyls (PCB) and the removal of contaminated oils and equipment, which are in operation, or stored in tanks in Argentina**

In May 2001, Argentina signed the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants and ratified it in January 2005. Polychlorinated biphenyls, PCBs, are a family of chemicals included in the list of POPs Convention .

Much of PCB stocks are still inside the country in electrical equipment, mostly contaminated transformer dielectric fluid or liquid pure PCBs . The implementation of an environmental PCB management system reduces risks to health and the environment.

The main aim of the thesis is to strengthen environmental polychlorinated biphenyls management systems and technical evaluation of methods of removing contaminated oils and equipment, which are in operation, or stored in tanks .

In our country there is adequate capacity to treat oils with low concentrations of PCBs, although Argentina does not have a process for the destruction of concentrated PCB oils, or highly contaminated solids with PCBs. The PCB must not be deposited in landfills or incinerated in traditional facilities for treatment of hazardous waste in the country. Electrical equipment with high concentrations of PCBs are exported. The local industry is concerned with the treatment of all equipment with PCB concentrations lower than 5000 ppm. Most decontaminated equipment is in use after treatment. Knowledge of the concentration of PCBs in insulating oils in electrical equipment is essential for proper management planning.

There are state and private national laboratories that test PCB. Not all meet the quality standards. Training activities, technical assistance and training developed in the context of this thesis strengthened the capacity test in the provinces. Through the organization of a proficiency testing scheme, a national network of laboratories that meet the quality standards for the quantification of PCB oils in electrical equipment and complete provincial inventories has been developed.

This thesis describes the production of National chemical reference material of mineral oil with PCB concentration certified by INTI, so that allows us to quantify national and regional inventories of PCB with trazability to international standards.

Keywords: POPs , POPs, chemicals management , polychlorinated biphenyls , PCB

# AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Nacional de tecnología Industrial que permitió el desarrollo de esta tesis como aporte en una problemática ambiental con una fuerte sensibilidad social y política, además de la componente tecnológica.

A mis colaboradores de trabajo cotidiano por sus aportes técnicos y críticas constructivas.

A mi familia por su apoyo incondicional en mi esfuerzo de crecimiento profesional.

## DEDICATORIA

A la memoria de mis padres que supieron darme la mejor educación para convertirme en un profesional íntegro.

# INTRODUCCIÓN

En mayo de 2001, Argentina firmó el Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP) y lo ratificó en enero de 2005. De 2004 a 2007, el país desarrolló su Plan Nacional de Implementación (PNI) para el Convenio de Estocolmo, el cual fue validado y presentado ante la Secretaría del Convenio en abril de 2007. Mientras se redactaba el borrador de su PNI, Argentina preparó un inventario preliminar nacional de bifenilos policlorados (PCB) e identificó la prioridad de fortalecer el manejo ambiental nacional y la eliminación definitiva de los PCB.

Para lograr el manejo ambiental de los PCB y la eliminación de sus existencias en cumplimiento con las obligaciones impuestas por el Convenio de Estocolmo es necesario desarrollar capacidades nacionales . La implementación de un sistema de manejo ambiental de PCB reduce los riesgos para la salud y el ambiente que derivan de la exposición a los PCB, así como su impacto en el sector trabajador del país y la región y en la población en general.

Buena parte de las existencias de PCB se encuentran aún el interior del país en equipos eléctricos, en su mayoría en transformadores con líquidos dieléctricos contaminados o cuya composición son bifenilos policlorados puros (Análisis de la Gestión Pública 2012).

La Auditoría General de la Nación informa respecto al no cumplimiento de los compromisos asumidos para la gestión de PCB (Auditoría General de la Nación, Planificación Ambiental, fecha de informe 2009). Respecto del Inventario Preliminar de COP Obsoletos, se advierte la escasa información recabada y el bajo grado de confianza debido a la metodología empleada, lo cual compromete las estimaciones realizadas posteriormente. El inventario Preliminar de PCB es parcial, ya que no se cuenta con información de todas las provincias.
Estos líquidos con propiedades dieléctricas suelen ser llamados líquidos o aceites refrigerantes o simplemente aceites con PCB. Pueden ser aceites a base de estructuras hidrocarbonadas o a base de siliconas.

Dentro de sus responsabilidades como parte de los Convenios de Estocolmo y Basilea, Argentina debe controlar el manejo ambiental de sus PCB (manejo, recolección, depósito, transporte y disposición final). Hay una adecuada cantidad de contratistas privados que pueden realizar las distintas actividades de descontaminación de equipos y la disposición final de aceites que contienen PCB, pero es difícil garantizar la calidad del trabajo propuesto. Además, no hay suficientes instalaciones adecuadas para el depósito temporal de estos PCB en el ámbito regional o provincial.

Hay capacidad instalada para el tratamiento de aceites con concentraciones menores a 5000 ppm (partes por millón o lo que es lo mismo µg/g o mg/kg) de PCB. De acuerdo al listado de operadores autorizados por la Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación podemos afirmar que Argentina no cuenta con un proceso para la destrucción de aceites concentrados de PCB, ni de sólidos contaminados con PCB. La disposición de estos residuos peligrosos está regulada por la Ley 24051, de Residuos peligrosos. Los PCB, corriente Y10 de acuerdo a la clasificación en dicha ley, no deben depositarse en basurales.

Tampoco pueden ser incinerados en las instalaciones existentes en este momento para el tratamiento de residuos peligrosos. Los incineradores para este grupo de sustancias deben contar con características de operación específicas, las cuáles son descriptas en el Capítulo Nº 3, Marco Regulatorio.

Los equipos con altas concentraciones de PCB históricamente se exportan, (Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable, Unidad de Residuos peligrosos, 2005) mientras que la industria local se ocupa del tratamiento de todos los equipos con concentraciones de PCB menores a las 5000 ppm. La mayoría de los equipos eléctricos descontaminados sigue en uso después del tratamiento. El conocimiento de la concentración de PCB en los aceites aislantes de los equipos eléctricos, es indispensable para una adecuada planificación de su gestión.

La capacidad analítica para el ensayo de PCB se puede encontrar en laboratorios nacionales estatales y privados. Las instituciones académicas y el sector privado disponen de distintos niveles en cuanto a la calidad de performance del ensayo y de seguridad laboral. No todos los laboratorios cumplen con los estándares de calidad. El hecho de no contar con capacidad de análisis en todas las provincias es un impedimento para una gestión adecuada de estos compuestos orgánicos persistentes.

El objetivo principal de la tesis es el fortalecimiento de sistemas de manejo ambiental de bifenilos policlorados y la eliminación de aceites y equipos contaminados, que están en funcionamiento, o almacenados en depósitos.

El proyecto de esta tesis propone como actividad, el desarrollo de Materiales de Referencia de PCB, es decir la fabricación de patrones químicos que puedan ser reconocidos como los estándares Nacionales de referencia de aceite mineral con concentración de PCB asignada por el INTI de tal forma que nos permita cuantificar los inventarios de PCB de una manera eficiente. A partir de allí iniciamos el primer paso hacia una gestión sustentable de un grupo de sustancias internacionalmente reconocidas por su peligrosidad y reguladas por el Convenio de Estocolmo en cuanto a su fabricación y uso.

Otra actividad es el desarrollo de una red Nacional de laboratorios que cumplan con los estándares de calidad para poder realizar los ensayos necesarios para la cuantificación de los PCB en los aceites de los equipos eléctricos y así completar los inventarios provinciales.

El sector eléctrico en Argentina es muy complejo, ya que incluye muchas partes interesadas, y esto afecta la posibilidad de garantizar un eficiente manejo ambiental de los PCB entre todos los interesados. Existen generadores de energía grandes y pequeños, distribuidores de electricidad grandes y pequeños, aquellos que están a cargo de los servicios de transmisión y finalmente los grandes usuarios. Estos últimos son las empresas privadas e industrias que tienen sus propios transformadores y muchas veces no son conscientes del impacto sobre la salud y el ambiente que pueden ocasionar como consecuencia de un inadecuado manejo ambiental de los equipos y aceites contaminados con PCB.

Dentro del sector eléctrico, algunos de los grandes generadores y distribuidores han asumido su responsabilidad para eliminar los equipos y aceites que contienen PCB y han realizado las inversiones necesarias para cumplir con esta responsabilidad. La mayoría de los interesados pequeños y algunos de los grandes no tienen esta capacidad. Es necesario incorporar y comprometer a los interesados del sector que aún no hayan eliminado sus existencias, para que centralicen el problema, y apliquen un manejo ambiental adecuado. Esta sería la única manera en la que Argentina en su totalidad pueda cumplir sus responsabilidades y obligaciones impuestas por el Convenio de Estocolmo en cuanto a plazos y cantidades.

Desde el INTI, a través del Centro Regional Basilea para América del Sur cuya sede física cuenta con oficinas en INTI, se han apoyado y acompañado todas las iniciativas para cumplir con los compromisos nacionales en cuanto a gestión de Compuestos Orgánicos Persistentes. En particular en la temática de PCB, el desarrollo de actividades vinculadas a la gestión de este grupo de sustancias se inició a fines de los ´90 y continúa en forma in-interrumpida. La experiencia adquirida es capitalizada para el diseño del manejo ambiental de otras sustancias químicas.

El INTI, a través de acciones concretas acompaña a la Secretaría de Ambiente de la Nación en el diseño de un Programa de Gestión Integral de Bifenilos Policlorados.

Las etapas fundamentales para la gestión de una sustancia química son:

1. Identificación de fuentes, es decir dónde se encuentra o produce dicha sustancia.
2. Acompañamiento con una legislación que ordene su producción, uso y eventuales restricciones de uso, de acuerdo a las características de la sustancia.
3. Regulación de aspectos de gestión como el transporte, la manipulación y los residuos generados a partir del uso de la sustancia.
4. Generación de capacidades locales o regionales para la detección y cuantificación de la sustancia mediante metodologías acordadas internacionalmente.
5. Manejo seguro de la sustancia y todos los equipos y productos que la contengan.
6. Disponibilidad de tecnologías de disposición final en aquellos casos en que la sustancia debe ser retirada por sus características de peligrosidad.
7. Alternativas de sustituciones tecnológicamente viables cuando la sustancia sea restringida.

Para graficar las distintas etapas, presentamos el siguiente esquema donde se plantea la secuencia de las distintas etapas:

*El siguiente esquema fue presentado en la disertación de Adriana Rosso, Proyecto de buenas prácticas en materia de PCBs. Experiencias y lecciones aprendidas. Rol del INTI en la gestión Nacional de PCBs. Fecha: 4 de mayo 2012 en Buenos Aires, dentro del marco del taller Organizado por SAyDS para Proyecto PNUD10 G48*

# OBJETIVOS

El objetivo global del proyecto de esta tesis es desarrollar capacidades nacionales para lograr el manejo ambiental del grupo de sustancias denominadas bifenilos policlorados, PCB y la eliminación de sus existencias. Estas son las etapas determinantes en un sistema integral de sustancias químicas, en cumplimiento con las obligaciones impuestas por el Convenio de Estocolmo, en el que se acuerda la prohibición de uso y gradual eliminación de ciertas sustancias nocivas para el hombre y el ambiente. Los PCB están incluidos en esta lista. La implementación de un sistema de manejo ambiental de PCB remanentes en el sistema energético eléctrico reducirá los riesgos para la salud y el ambiente que derivan de la exposición a los PCB, tanto en el sector trabajador del país y la región, como en la población en general.

El estado nacional ha desarrollado iniciativas para los Compuestos Orgánicos Persistentes, COP, mencionados en el Convenio de Estocolmo, pero en el ámbito provincial, la mayoría de las provincias no han trazado programas propios para la identificación y eliminación gradual de sus existencias, especialmente de PCB. La mayoría de las provincias necesitan de apoyo técnico para desarrollar las capacidades que faciliten la implementación y control respecto del manejo ambiental de los PCB. En el ámbito federal, existe legislación sobre PCB, pero en la mayoría de los casos no se ha complementado en el ámbito provincial donde se aplica la ley.

Se evidencia que es necesario aumentar las capacidades nacionales existentes para ejecutar el Plan Nacional de Implementación (PIN) para los PCB en Argentina, fortaleciendo el manejo de información desde su inventario y la capacidad de cumplir con las disposiciones de las leyes nacionales. La existencia de patrones nacionales de medida y de una red de laboratorios con servicios de calidad asegurada, permite la creación de: un sistema para la identificación de fuentes, la gestión del inventario de existencias nacionales, la identificación y establecimiento de sitios seguros para el depósito de PCB, la ejecución de planes de acción para la eliminación gradual de altas y bajas concentraciones de PCB, la implementación de un programa de aseguramiento de calidad con laboratorios de todo el país.

Como consecuencia de la implementación de las acciones del proyecto de tesis, se promueven sólidas asociaciones entre el gobierno nacional y los gobiernos provinciales, los entes reguladores de electricidad y las empresas de energía (generación, transporte y distribución). Estos últimos son quienes poseen la mayor parte de los PCB. La industria ambiental del sector privado de gran escala es quien tiene los conocimientos y la tecnología para implementar los programas de eliminación gradual de los PCB. El sector ambiental se ve motivado a invertir en personal calificado y tecnología ante la certeza de que existe una clara estrategia para la eliminación de PCB en todas las provincias.

La gestión de los bifenilos policlorados, implica un manejo ambiental sistemático. La identificación de las principales fuentes de PCB está vinculada al equipamiento eléctrico, principalmente en los transformadores y capacitores cuya tecnología se fundamenta en el uso de líquidos dieléctricos, también denominados aceites refrigerantes o aislantes. Sabemos que en el país era frecuente este tipo de equipamiento, muchos de ellos ya están en desuso. Para este equipamiento es necesario encontrar una disposición final sustentable. Antes de decidir su destino es indispensable conocer si poseen bifenilos

policlorados o no y en qué concentración. La implementación de un enfoque sistemático permitirá el manejo ambiental adecuado de PCB y la destrucción de estas existencias en la totalidad del sector eléctrico, no sólo en las grandes empresas.

El INTI en su rol de referente tecnológico a través de sus laboratorios con amplio conocimiento en gestión de sustancias químicas estimula el planteo de este manejo ambiental sistemático y la propuesta plasmada en esta tesis. Por ser el Instituto Nacional de Metrología es el responsable de garantizar la trazabilidad de las mediciones que se realizan en nuestro país.

Una mirada indiferente a esta problemática cuando las piezas de los equipos llegan al final de su vida útil y/o se producen fugas o derrames, resulta en la liberación descontrolada de este grupo de sustancias al ambiente, provocando un mayor tiempo de exposición, provocabdo riesgos para la salud de la población y el ambiente. El planteo de una gestión sistemática permite evitar estas situaciones de exposición, eliminando los riesgos.

# METODOLOGÍA

Teniendo en cuenta las etapas necesarias para gestión de los bifenilos policlorado se planearon acciones de intervención.

La primer acción fue el estudio de las características de las sustancia llamada PCB, datos históricos de producción, usos, contexto internacional y las tecnologías asociadas al monitoreo en productos y matrices ambientales.

Por ser compuestos orgánicos persistentes tienen asociada una problemática ambiental específica. Se evalúa dicha problemática, poniendo énfasis en los impactos provocados por el desconocimiento y el mal manejo de la sustancia.

Para mitigar los efectos de la sustancia es necesario promover un marco regulatorio que de sustento a cada etapa de la gestión y que garantice la disponibilidad de recursos e instrumentos económicos. Dentro de esta etapa, la principal acción fue el acompañamiento técnico en la redacción de una ley de presupuestos mínimos para la gestión de PCB en Argentina.

La preparación de inventarios nacionales implica el conocimiento de cuánto PCB hay en nuestro país y en la Región. Es necesario identificar fuentes mediante ensayos de reconocimiento y cuantificación. Para ello se debe contar con sistemas de referencia químico contra los que comparar. En este punto la intervención fue el armado de estos sistemas de referencia con acciones que llevan a la generación de patrones de PCB en aceite de transformador, y a la instalación de una red de laboratorios homologados por un ensayo de aptitud organizado anualmente.

Como herramienta de un manejo ambiental sustentable, en todo momento se trabaja en brindar información acerca de los PCB, resolviendo problemáticas propuestas por las autoridades ambientales municipales, provinciales y nacionales. Se interviene en causas judiciales opinando técnicamente sobre la gestión adecuada de PCB y sobre la identificación de PCB en productos y residuos que ingresan o salen del país.

Como etapa fundamental de intervención, se evalúan tecnologías de disposición final y sustituciones de los PCB en sus distintos usos. Para estas acciones se capitaliza todo el conocimiento adquirido del trabajo de más de 25 años en un instituto tecnológico como el INTI y los aportes recibidos de organizaciones Internacionales como el PNUMA, Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente o el , PNUD, Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo. El apoyo de estas Instituciones Internacionales, se ve fuertemente favorecida por ser el INTI quien alberga la sede del Centro Regional de Basilea para América del Sur.

En cada capítulo de la tesis se plantean los antecedentes de la temática a desarrollar.

# CAPÍTULO 1: CARACTERÍSTICA DE LA SUSTANCIA PCB

El creciente interés en la salud humana y el ambiente, llevó en 1997 a que el Consejo de Administración del PNUMA, estableciera un listado de doce contaminantes orgánicos persistentes (COP). Dichos COP son: aldrina, endrina, dieldrina, clordano, DDT, toxafeno, mirex, heptacloro, hexaclorobenceno, PCB, dioxinas y furanos (tabla 1). Todos estos compuestos son de origen antrópico, fabricados por el hombre, no son sustancias de origen natural.

Tabla 1: Listado de la ¨Docena Sucia¨ reglamentada por Convenio de Estocolmo

| Anexo | Nombre | Número | Excepciones |
|---|---|---|---|
| A. Eliminación | Aldrina | 309-00-2 | **Producción:** Ninguna. **Uso:** Insecticida y ectoparasiticida locales. |
| A. Eliminación | Bifenilos policlorados (PCB) | Varios | **Producción:** Ninguna. **Uso:** de acuerdo con la parte II del anexo A del Tratado. |
| A. Eliminación | Clordina | 57-74-9 | **Producción:** Partidos inscriptos. |
| A. Eliminación | Dieldrín | 60-57-1 | **Producción:** Ninguna. |
| A. Eliminación | Endrina (plaguicida) | 72-20-8 | **Ninguna**. |
| A. Eliminación | Heptacloro | 76-44-8 | **Producción:** Ninguna |
| A. Eliminación | Hexaclorobenceno | 118-74-1 | **Producción:** Partidos inscritos. |
| A. Eliminación | Mirex | 2385-85-5 | **Producción:** Partidos inscritos. |
| A. Eliminación | Toxafeno | 8001-35-2 | **Ninguna**. |
| B. Prohibición | Dicloro Difenil Tricloroetano (DDT) | 50-29-3 | Finalidad aceptable: Uso en la lucha contra los vectores de enfermedades de acuerdo con la parte II del presente anexo<br><br>Exención específica:<br><br>Intermediario en la producción de dicofol intermediario |
| C. Producción inintencionada | Bifenilos policlorados (PCB) | Varios | Se liberan de forma no intencional a partir de fuentes antropógenicas |

| Anexo | Nombre | Número | Excepciones |
|---|---|---|---|
| C. Producción inintencionada | Dioxina y los Dibenzofuranos policlorados | Varios | Se liberan de forma no intencional a partir de fuentes antropógenicas |
| C. Producción inintencionada | Hexaclorobenceno | 118-74-1 | Se liberan de forma no intencional a partir de fuentes antropógenicas |

Modificado en la Cuarta Conferencia de las Partes, mayo de 2009.Estas modificaciones entraron en vigor el 26 de agosto de 2010, excepto para los países que presenten una notificación con arreglo a las disposiciones del párrafo 3b del artículo 22 (tabla 2).

Tabla 2: Enmienda al Convenio de Estocolmo

| Anexo | Nombre | Número | Excepciones |
|---|---|---|---|
| A. | α-hexaclorociclohexano | 319-84-6 | **Ninguna**. |
| A. | β-Hexachlorocyclohexane | 319-85-7 | **Ninguna**. |
| A. | Clordecona | 143-50-0 | **Ninguna**. |
| A. | PBB | 36555- | **Ninguna**. |
| A. | PBDE | Varios | **Producción:** Ninguna. |
| A. | Lindano | 58-89-9 | **Producción:** Ninguna. |
| A. | Pentaclorobenceno | 608-93-5 | **Ninguna**. |
| A. | Éter de Pentabromodifenilo | Varios | **Producción:** Ninguna. |
| B. | Ácido perfluorooctanosulfónico, | Varios | **Producción:** Usos permitidos. |

La historia de los bifenilos policlorados comienza alrededor de 1870, cuando se inició la fase de investigación y desarrollo que duró hasta los años veinte. Se llegó a una fase de gran aumento de la producción en los años treinta en Estados Unidos, y en los cincuenta en Europa y Japón, que alcanzó máximos de producción entre 1950 y 1980. Pero es en los 60's cuando ya comienza a instalarse la preocupación ambiental entorno a la liberación al ambiente de PCB, preocupación que se ve fuertemente incrementada a raíz de los distintos accidentes producidos en los 80's y 90´s (Capítulo 2).

Los bifenilos policlorados son sustancias químicas persistentes que se bioacumulan y poseen el riesgo de causar efectos adversos sobre la salud humana y sobre el medio ambiente. Está ampliamente aceptado que el uso de tales sustancias tóxicas, persistentes y que se bioacumulan, no pueden ser considerados una práctica sustentable. Sin embargo, debido a diferentes razones de índole social y económica en algunas partes del mundo, tales sustancias son aun utilizadas hoy en día y liberadas al ambiente. Se pueden transportar a través de largas distancias y se han detectado en las regiones más remotas, donde nunca han sido utilizadas o producidas. Es por ello que organizaciones internacionales han convocado a tomar acciones globales urgentes para reducir o eliminar la liberación de tales sustancias (Allsopp y Erry, 1999)

Los bifenilos policlorados son una clase de hidrocarburos clorados cuya fórmula molecular es $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$, donde n va de 1 a 10. Consisten en dos anillos benceno unidos por un puente C-C con átomos de cloro sustituyendo alguno o todos de los 10 átomos de hidrógeno restantes (Figura 1). Pueden ser producidos teniendo distintos grados de sustituciones con cloro, y por lo tanto hay distintos compuestos, llamados congéneres. Dependiendo del grado de sustitución los PCB son líquidos aceitosos móviles o resinas duras transparentes. En teoría existe un total de 209, y cerca de 130 se utilizan en productos comerciales (UNEP 2002).

Los bifenilos se obtienen comercialmente por calentamiento del benceno a 750 ºC, en presencia de plomo que actúa como catalizador. El bifenilo experimenta la sustitución electrofílica aromática con mayor facilidad que el benceno, ya que un sustituyente fenilo es activante y orto-para director. Por reacción de bifenilo con cloro, en presencia de cloruro férrico, se obtiene una mezcla de bifenilos clorados isómeros pertenecientes a la familia de los PCB; las proporciones de dicha mezcla dependen de la proporción cloro/bifenilo, así como del tiempo de reacción y de la temperatura.

Sus propiedades dependen del grado de cloración. La solubilidad en agua a 25 º C oscila entre 0.0003 a 0.4 mg/L. Su presión de vapor a 25 º C es muy baja, $7{,}71 \times 10^{-4}$ mm Hg y su log Kow, coeficiente de partición octano agua, se encuentra entre 4.3 y 8.26, es decir son muy liposolubles (IARC (1978), WHO/EURO (1987)

Si bien muchos de los PCB son sólidos, las mezclas habitualmente son líquidos o sólidos de bajo punto de fusión. Las mezclas comerciales de PCB tienen un color que va del amarillo claro al oscuro. No cristalizan, ni siquiera a baja temperatura, sino que se convierten en resinas sólidas. Los PCB son prácticamente pirorresistentes, con una temperatura de inflamabilidad bastante elevada. Forman vapores más densos que el aire, pero no dan lugar a mezclas explosivas con éste. Su conductividad eléctrica es muy baja, la térmica es bastante alta y tienen una resistencia muy elevada a la degradación térmica.

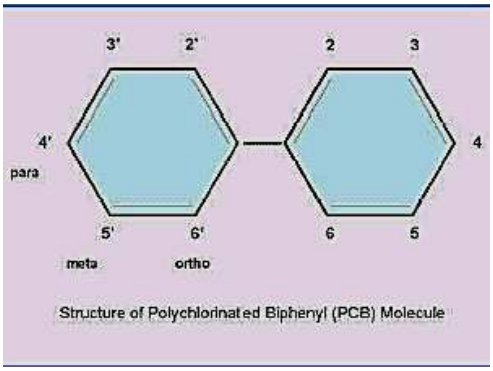


Figura 1: Estructura de la molécula de los PCB

El valor de los PCB deriva de su inercia química, resistencia al calor, no inflamabilidad, baja presión de vapor, alta constante dieléctrica y baja conductividad.

En condiciones normales, los PCB son químicamente muy estables, pero cuando se calientan pueden producir otros compuestos tóxicos, como los dibenzofuranos policlorados, PCDF.

Los bifenilos policlorados se comercializaron como mezclas de algunos de los 209 congéneres, cada uno de los cuales está presente en la mezcla en un porcentaje. Ejemplo de estas mezclas son los Aroclores, nombre comercial utilizado por la Compañía Monsanto. A cada Aroclor se le ha asignado un código de cuatro números en el cual los dos primeros son siempre “12”, haciendo referencia a que se trata de bifenilos policlorados, y los dos siguientes indican el porcentaje en peso de cloro en la mezcla, y por lo tanto hacen referencia a la proporción de congéneres más o menos sustituidos. Por ejemplo el Aroclor 1242 está más enriquecido con los menos sustituidos, ¨es más liviano¨, ya que sólo contiene un 42% en peso de Cloro. Por otra parte el Aroclor 1260 es una mezcla que contiene mayor proporción de los compuestos más sustituidos, ¨es más pesado¨ debido a su mayor proporción de Cloro.

En las Figura 2A y 2B se representa la composición de los dos ejemplos de Aroclor antes citados, indicando el porcentaje en peso de cada congénere presente en la mezcla.

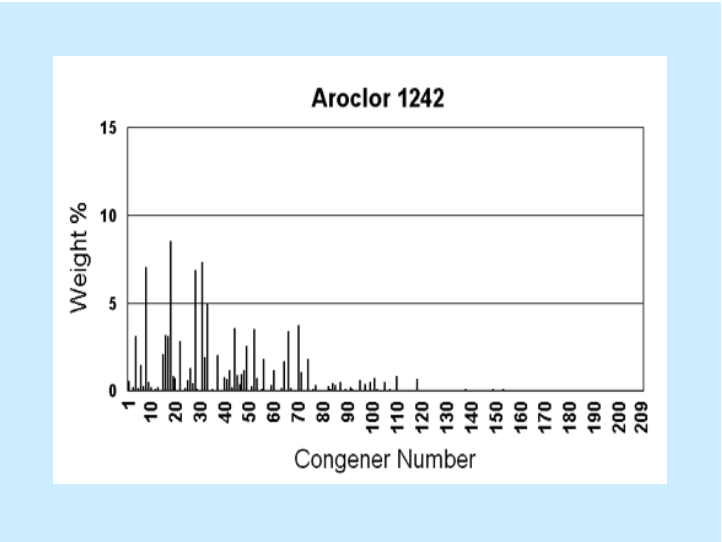


Figura 2A: Composición porcentual de congéneres de PCB en el Aroclor 1242

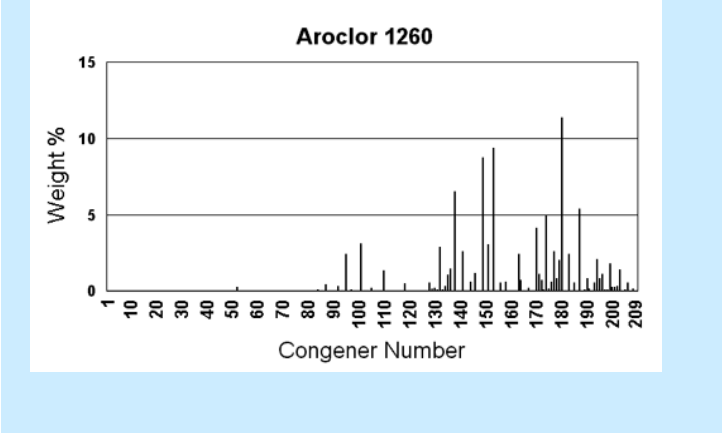


Figura 2B: Composición porcentual de congéneres de PCB en el Aroclor 1260

Los congéneres no-orto y mono-orto sustituidos, son estructuras coplanares, si las posiciones 2,2',6 y 6' no tienen ningún cloro, los 2 anillos se mantienen en el mismo plano.

## Subproductos no intencionales: Dioxinas y Furanos

Además, los PCB pueden contener dibenzofuranos policlorados, PCDF (Figura 3A) como impurezas. En condiciones normales, estas impurezas son relativamente estables y resistentes a las reacciones químicas. Las mezclas comerciales de PCB contienen PCDF en concentraciones que oscilan entre unos pocos mg/kg y 40 mg/kg.
En los PCB comerciales no se encuentran dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD) (Figura 3B). Sin embargo, en casos de incendios accidentales y durante la incineración se pueden encontrar PCDD cuando están mezclados con otros compuestos clorados, como los clorobencenos utilizados en los transformadores.

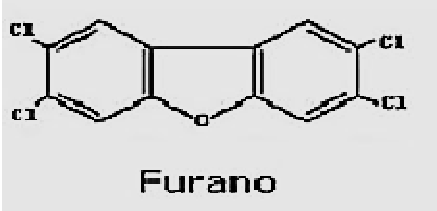


Figura 3A: Estructura de un furano clorado

Figura 3B: Estructura de una dioxina clorada

En general las PCDD (C12 H(8-n) Cl n O2) y los PCDF (C12 H(8-n) Cl n O) son derivados de la producción de otras sustancias químicas y pueden formarse en procesos de combustión e incineración a bajas temperaturas. En caso de incineración en medio homogéneo su formación se ve favorecida a temperaturas que oscilan entre 871-982 ºC. Y en medio heterogéneo se ve beneficiada entre 249-349 ºC. Así pues, la combustión incontrolada de PCB puede ser una importante fuente de PCDF. Por lo tanto, se recomienda un cuidadoso control de la destrucción de desechos contaminados con PCB, especialmente en relación con la temperatura de combustión (que debe estar por encima de los 1000℃), el tiempo de permanencia y la turbulencia.

Las PCDD y los PCDF se caracterizan por su lipofilia, semivolatilidad, resistencia a la degradación y transporte a grandes distancias. También tienen alta capacidad de bioconcentración y biomagnificación. Algunos de sus posibles efectos son toxicidad dérmica, inmunotoxicidad, efectos en la reproducción, teratogenicidad y perturbación endocrina. Por ahora, el único efecto confirmado persistente en seres humanos asociado a la exposición a dioxinas es el cloracné.(García S 1999),

La USEPA Agencia de Protección Ambiental de Estados unidos considera que hay suficientes evidencias para concluir que la 2,3,7,8–TCDD es un carcinógeno probable para humanos, mientras que la IARC la califica en el Grupo 1 como carcinógeno, basándose en evidencias que la ubican como factor de riesgo de cáncer en humanos (ATSDR 1998).

Para los propósitos de evaluación de riesgo ambiental, se ha desarrollado un procedimiento para describir la toxicidad acumulativa representativa de una mezcla de congéneres presentes en las mezclas de dioxinas y furanos. Este procedimiento implica asignarle un factor de toxicidad equivalente específica a cada congénere individual relativo a los congéneres de dioxinas y furanos sustituidos en posiciones 2,3,7 y 8,TEQ. Los valores de los factores de toxicidad equivalente para PCDD y PCDF fueron adoptados por convenio internacional (USEPA, 1998). El valor de TEQ asignado al congénere 2,3,7,8–TCDD es de 1.0. Todos los demás congéneres tienen valores de TEQ menores a la unidad, variando numéricamente entre 0.5 y 0.00001.

La medición de las dioxinas, furanos y PCB coplanares o simil dioxinas se realiza mediante la toxicidad equivalente (TEQ), la cual se establece mediante un cálculo numérico derivado de la suma de los productos individuales de las concentraciones analizadas de cada congénere presente en la muestra, multiplicado por la TEQ correspondiente. La suma aritmética de los productos calculados para cada congénere (concentración x TEQ) corresponde a la totalidad de toxicidades equivalentes o TEQ de la mezcla (Cenica 2001).

## Usos de los PCB

Los PCB se introdujeron a nivel industrial en 1929 y se fabricaron en varios países con diversos nombres comerciales (Aroclor, Clophen, Phenoclor). Cuando comenzó a utilizarse la electricidad en todo el mundo durante la primera mitad del siglo pasado los equipos abastecedores se convirtieron en los mayores usuarios de PCB. Las principales aplicaciones fueron como aceites refrigerantes en transformadores y en condensadores eléctricos (UNEP 1998).
El uso de los PCB puede ser clasificado en tres categorías: aplicaciones cerradas, parcialmente cerradas y abiertas.

- Sistemas Cerrados Eléctricos: 55%
  - 28% transformadores
  - 16% en condensadores
  - 11% arrancadores.
- Sistemas Abiertos: 29%
- Sistemas cerrados no eléctricos: 14%
- Varios: 2%

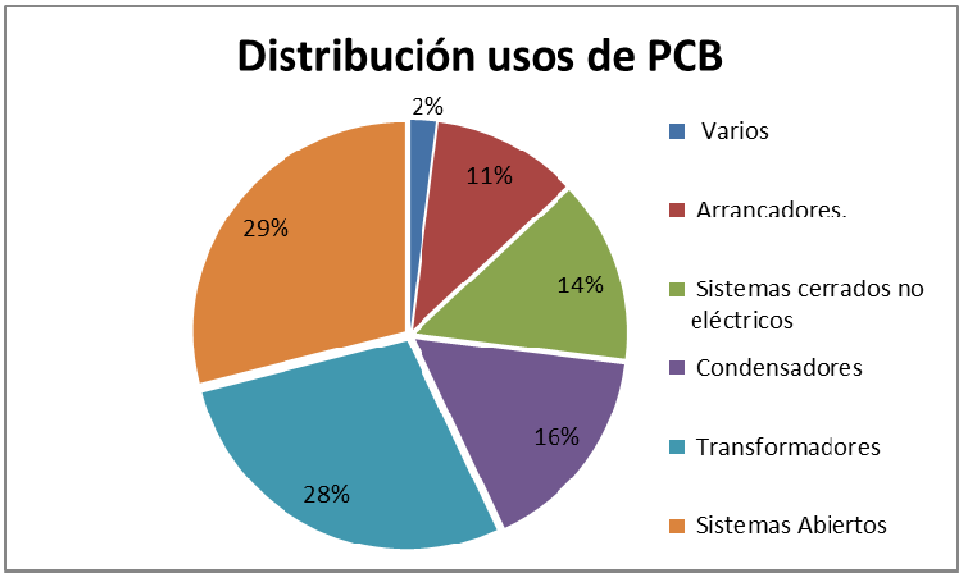


Figura 4: distribución porcentual de los usos de PCB en sistemas cerrados y abiertos

Tabla 3: Usos de PCB

| |
|---|
| Transformadores eléctricos. |
| Condensadores de alta y baja tensión |
| Motores eléctricos refrigerados con líquido. |
| Electromagnetos, interruptores, reguladores de tensión. |
| Cables eléctricos con óleo fluidos aislantes |
| Balastos de lámparas fluorescentes. |
| Antiguos electrodomésticos (televisores, heladeras, equipos de aire acondicionado, ventiladores de techo, hornos de microondas, freidoras industriales, equipos electrónicos) |
| Sistemas hidráulicos y de transferencia de calor. |
| Lubricantes de turbinas de gas y de vapor, compresores de gases y de aire. |
| Sistemas hidráulicos y lubricantes en equipos de minas y barcos. |
| Sellos de cierre de bombas de vacío. |
| Aceites de corte. Aceites de moldeo |
| Plastificantes en adhesivos, selladores, cauchos clorados, materiales plásticos. |
| Como solventes clorados de Pinturas, tintas y lacas |
| Revestimientos de papeles (copiadores sin carbónico) |
| Masillas y juntas de sellado. |
| Plaguicidas, agroquímicos. |
| Barras de detergentes. |
| Materiales de construcción: Asfaltos, fieltros aislantes de ruido, paneles aislantes de techo, selladores, retardantes de fuego. |
| Agentes desempolvantes. |
| Medios de montaje de microscopios y aceites de inmersión. |
| Líquidos para análisis de viscosidad |

*Fuente: Survey of Currently Available Non INCINERATION PCB Destruction Technologies. UNEP Chemicals. First Issue , August 2000*

Esta clasificación es útil ya que indica que probabilidades hay de que los PCB se puedan liberar, intencionalmente o no, planteando así problemas de contaminación.

En las aplicaciones cerradas la intención es prevenir pérdidas de PCB conteniéndolo en unidades selladas. Los principales ejemplos son transformadores y capacitores, que son piezas selladas de equipos eléctricos. La contaminación ambiental en estos casos puede ser consecuencia de daños mecánicos que provoquen pérdidas o filtraciones de los equipos, o de accidentes como por ejemplo resultado de un incendio. No habría riesgo para el ambiente hasta el final de la vida útil del equipo eléctrico.

En las aplicaciones parcialmente cerradas los aceites que contienen PCB se emplean como líquidos sometidos a movimiento durante su uso, por ejemplo como fluidos de termotransferencia o como fluidos hidráulicos en bombas o interruptores. Este movimiento implica que el equipo puede de poseer juntas y cierres que podrían dejar escapar pequeñas cantidades de líquido durante su funcionamiento normal.

En las aplicaciones abiertas los PCB fueron incluidos en formulaciones de un amplio rango de productos, casi siempre en pequeñas cantidades, como por ejemplo: lubricantes, compuestos selladores (industria de la construcción), adhesivos, plásticos y gomas, insecticidas y en pinturas, barnices y otras superficies de cobertura incluyendo papel de copia sin carbón. En estos casos los PCB están directamente expuestos al ambiente, su dispersión es prácticamente inevitable y su destrucción casi imposible. La forma de evitar este problema es prohibir su uso en tales formulaciones.

Entre las fuentes actuales de liberación de PCB figuran la lixiviación de basurales que contienen transformadores, condensadores y otros residuos con PCB como ser aguas residuales, barros cloacales contaminados, productos de derrames y desechos de dragado, produciendo la eliminación inadecuada (o ilegal) en zonas abiertas. Se puede producir contaminación durante la incineración de desechos industriales y municipales. La mayoría de los incineradores municipales no son eficaces en la destrucción de los PCB. La explosión o el sobrecalentamiento de transformadores y condensadores pueden liberar cantidades significativas de PCB al entorno local (.Michelle Allsopp y Bea Erry 1999).

## Datos de Producción

Entre 1929 y 1989 la producción total de PCB (sin incluir la Unión Soviética) fue de 1,5 millones de toneladas (promedio de 26.000 toneladas por año). Aun luego de que Estados Unidos prohibió la fabricación, venta y distribución de PCB excepto en sistemas totalmente cerrados en 1976, la producción mundial continuó siendo de 16.000 toneladas por año entre 1980-1984 y 10.000 toneladas por año desde 1984-1989.

A pesar de la creciente retirada del uso y de las restricciones sobre la producción, en el ambiente sigue habiendo cantidades muy elevadas de estos compuestos, ya sea en uso o como desecho.

En los últimos años, muchos países industrializados han adoptado medidas para controlar y limitar el flujo de PCB hacia el ambiente. El factor decisivo que ha llevado a estas restricciones ha sido probablemente una recomendación de 1973 de la Organización de Cooperación y Desarrollo Económicos (OCDE) (OMS1976, CIIC, 1978, OCDE 1982). Desde entonces, los 24 países miembros de la OCDE han limitado la fabricación, la venta,

la importación, la exportación y el uso de PCB, además de establecer un sistema de etiquetado de estos productos.

En Sudamérica se han utilizado mucho los PCB, sobre todo en transformadores eléctricos. El equipo eléctrico obsoleto y los aceites usados constituyen fuentes secundarias importantes de PCB. Aunque no hay todavía información detallada de inventario, existen algunas estimaciones por país. En Brasil las reservas de PCB se calculan en 130 000 toneladas, 68.000 toneladas son aceites de transformador y capacitor. En Chile las mismas ascienden a unas 700 toneladas, datos comparables a los de las reservas de Perú (1000 toneladas). En Paraguay y en Uruguay las reservas de PCB son del orden de 80 toneladas (PNUMA 2002)

## Tecnologías analíticas para el monitoreo de PCB

Para llevar a cabo la tarea de monitoreo es fundamental la identificación y caracterización de las posibles fuentes de PCB. Y para ello, en el caso de líquidos dieléctricos, se utiliza la norma ASTM 4059-00, ASTM (American Society for Testing and Materials, es el Instituto de normalización de Estados Unidos), basada en análisis cromatográfico con detector de captura de electrones. El muestreo a partir del equipo eléctrico se describe en la ASTM 923-97.

La detección en campo de PCB en líquidos dieléctricos se realiza con un kit, cuyo fundamento se basa en un ensayo colorimétrico en el que interviene una amalgama sodio mercurio. Los falsos positivos de este método se deben a otras fuentes de cloro en la muestra a analizar.

Los datos disponibles no son directamente comparables debido, a diferencias en la metodología analítica; no obstante, se pueden utilizar para establecer medidas de control y prevención y para la evaluación preliminar de los riesgos para la salud y el medio ambiente asociados a estos compuestos.

Los PCB en muestras ambientales se determinan mediante técnicas de cromatografía de gases, GC, con captura electrónica, combinada con la espectrometría de masas, MS. El empleo de espectrometría de masa se justifica cuando es mandatorio identificar por separado los distintos compuestos análogos, mejorar la comparabilidad de los datos analíticos de fuentes diferentes y establecer una base para la evaluación de la toxicidad.

Para realizar estos análisis es necesario un amplio programa de aseguramiento de la calidad de los resultados, se recomiendan estudios de intercalibración con estándares de concentración certificada. La calidad y utilidad de los datos analíticos dependen decisivamente de la validez de la muestra y de que el muestreo haya cumplido con un protocolo adecuado. Por otra parte, es imprescindible contar con un programa de muestreo planificado y bien documentado. En la publicación WHO/EURO (1987) se describe con detalle un procedimiento de muestreo.

El muestreo y determinación en muestras de agua y suelo se realiza según lo descripto en las series 3500 (extracción con solventes) y 8000 (cromatografía gaseosa con detector de espectrometría de masa o de captura de electrones) de las técnicas de la EPA (Enviromental Protection Agency de USA).

Para el monitoreo en aire interior las técnicas de la NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) son la referencia.

En alimentos tanto la EPA como la AOAC (Association of Official Analytical Chemist) ofrecen técnicas de muestreo y determinación de PCB, basados en cromatografía gaseosa con detector de espectrometría de masa, GC-MS, en la mayoría de los casos espectrometría de masa de alta resolución, ya que es la única técnica que nos permite llegar a los niveles guía recomendados.

Para otros materiales no es tan frecuente encontrar técnicas desarrolladas y validadas de análisis, como por ejemplo, para resinas o cables de PVC. En estos casos se diseñan métodos específicos para cada material. En estos casos también, ya sea por los bajos niveles de detección o por la alta especificidad que requiere el ensayo, la herramienta analítica recomendada es un espectrómetro de masa de alta resolución.

# CAPÍTULO 2: PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DE LOS PCB

## Efectos en el ambiente

Muchas de las propiedades que hacen a los PCB ideales para sus aplicaciones industriales crean problemas cuando son liberados al ambiente. Existe riesgo de contacto de PCB con el ambiente, en las aplicaciones abiertas, en las parcialmente cerradas y en las cerradas si los equipos no están en buen funcionamiento o si después de su vida útil son abandonados al ataque de la intemperie.

Todos los medios naturales pueden ser contaminados por PCB una vez que éstos son liberados al ambiente, y por ello los PCB son contaminantes que están presentes en la mayoría de los compartimentos abióticos y bióticos de todo el mundo.

Como otros compuestos aromáticos y, debido a su baja presión de vapor y a los altos valores de $K_{ow}$ y $K_{oc}$, los PCB se asocian a compuestos orgánicos del suelo, sedimento y tejidos biológicos, o con material orgánico disuelto en sistemas acuáticos (WHO 1993).

Sin embargo, su semivolatilidad y baja solubilidad, permiten el transporte de PCB por el aire, por los ríos o las corrientes marinas a cientos de kilómetros, pudiendo entonces contaminar no sólo áreas cercanas a la fuente de emisión sino también regiones lejanas al sitio de emisión. La migración se produce desde regiones cálidas del planeta a las más polares donde quedan depositados y la biota queda expuesta. Han sido detectados en el aire, agua y organismos en el ártico. Hay evidencias que indican que el ciclo que siguen los PCB está produciendo una redistribución gradual de algunos de los compuestos hacia el entorno marino.

Por otro lado, eventuales derrames pueden ocasionar la contaminación de los suelos y dependiendo del grado de permeabilidad de los mismos se puede producir contaminación de aguas subterráneas.

Afortunadamente, debido a la prohibición de su producción, las descargas directas desde las instalaciones productoras estarían siendo eliminadas. En suma a esto, desde que en numerosos países se comenzó a controlar su uso y liberación, la incorporación al ambiente de PCB se ha ido reduciendo en comparación con la del pasado (WHO/EURO 2003).

## Niveles ambientales de PCB

Debido a su elevada persistencia y demás propiedades físicas y químicas, los PCB están presentes en el ambiente en todo el mundo.

## Atmósfera

Los PCB se encuentran en la atmósfera principalmente en fase de vapor; la tendencia a adsorberse sobre partículas aumenta con el grado de cloración. La distribución prácticamente universal de los PCB parece indicar que los transporta el aire.

En la actualidad, la principal fuente de exposición en el ambiente general parece ser la redistribución de los PCB que previamente se han introducido en él. Dicha redistribución se deriva de su volatilización del suelo y el agua para pasar a la atmósfera, con el posterior transporte por el aire y la eliminación de la atmósfera mediante sedimentación húmeda o seca (de los PCB unidos a partículas), para luego volver a volatilizarse. Dado que los ritmos de volatilización y degradación de los PCB varían según los compuestos, esta redistribución produce una alteración en la composición de las mezclas de PCB presentes en el ambiente. (UNEP 2002).

En general, sus concentraciones en el aire son de 0,002 a 15 ng/$m^3$. En zonas industriales los niveles son más altos (hasta del orden de µg/$m^3$). En el agua de lluvia y la nieve alcanzan valores entre no detectables a 1 ng y 250 ng/litro (L. Ritter, K.R. Solomon, J.Forget,et al.1995)

En el medio de trabajo, los niveles en el aire pueden ser mucho más elevados. En ciertas condiciones, como por ejemplo en la fabricación de transformadores y condensadores, se han observado concentraciones de hasta 1000 µg/m3 (Bosetti, C. et al. 2003). En casos de emergencia grave se han medido niveles de hasta 16 mg/m3. En casos de incendios o explosiones se puede producir hollín que contiene niveles altos de PCB. Se han encontrado niveles de 8000 mg de PCB/kg de hollín. En este caso también hay furanos policlorados, PCDF. En accidentes con transformadores que contienen bencenos clorados aparecen también dioxinas policloradas PCDD, además de PCB. En tales situaciones de emergencia se pueden producir ingestión, contaminación de la piel o inhalación de partículas de hollín, con una exposición grave del personal. Sin embargo, la exposición de la población general a través del aire es muy baja.

En Sudamérica se han realizado pocas mediciones de PCB en aire. Los informes sobre PCB en Santiago de Chile indicaron valores entre 1.04 y 1.75 ng/m3, comparables con los de otras zonas urbanas del mundo (CENMACONAMA 2002). En Temuco, Chile, los niveles de PCB en partículas atmosféricas cuyo diámetro no rebasaba los 2.5 µm (PM2.5) variaban entre 0.67 ng/m3 y 1.7 ng/m3, mientras que en Santiago los niveles registrados se encontraban entre 1.15 y 2.7 ng/m3 (Mandalakis y Stephanou 2002). No se observaron grandes diferencias en los niveles de las dos ciudades, pese a la diferencia en densidad de población, lo que indica que la atmósfera de esas dos ciudades chilenas están bastante contaminadas con PCB aun comparadas con otras zonas urbanizadas del mundo.

Los datos sobre zonas urbanas en Argentina (ciudad de La Plata) indican valores bajos de PCB, de 1 a 3 ng/m3 (Colombo 1993).

En el sureste del océano Atlántico, los datos presentados revelan la presencia de varios congéneres de PCB en las Islas Malvinas (Ockenden et al.2001) Los niveles de PCB 28, 52, 101, 153, 132 y 138 se encontraban entre 0.13 y 3.1 pg/$m^3$, con las concentraciones más elevadas en los congéneres menos clorados. Las concentraciones del aire sobre el mar rebasaron los 100 pg/m3 de PCB 28, pero tan sólo 0.67 pg/m3 de PCB 138. También

se registró una tendencia temporal de incremento de los niveles atmosféricos en periodos de verano con concentraciones variables según la estación de muestreo. Los niveles promedio de los PCB totales suman 5.1 pg/m3. Esto refleja la presencia de fuentes locales o bien el impacto del transporte por aire o agua hacia lugares remotos en todo el hemisferio sur.

En Brasil se realizaron mediciones de concentración de PCB en muestras de aire así como de la deposición total, en Araraquara (estado de São Paulo), en la ciudad de São Paulo, y en Cubatão (estado de São Paulo). Las concentraciones atmosféricas se encontraban entre 2 y 6.5 ng/m3 (ambiente) y la deposición entre 0.9 y 1.3 ng/m2/d (Zancul et al.1999).

## Agua y sedimento

Dada su baja solubilidad en agua, los PCB pueden adherirse con fuerza a material particulado, son rápidamente adsorbidos a materias suspendidas y retenidos en sedimentos de fondo. Estos residuos constituyen depósitos y fuentes secundarias a largo plazo.

Los datos experimentales han puesto de manifiesto que las concentraciones de PCB en los sedimentos y en la materia en suspensión son más elevadas que en las masas de agua correspondientes. Una fuerte adsorción en el sedimento, especialmente en el caso de PCB con un grado elevado de cloración, disminuye la tasa de volatilización. Sobre la base de su solubilidad en agua y los coeficientes de partición n-octanol-agua, los compuestos del grupo del PCB menos clorados se adsorberán con menos fuerza que los isómeros con más átomos de cloro. Aunque la adsorción puede inmovilizar los PCB en el medio acuático durante períodos relativamente largos, se ha demostrado que la liberación a la masa del agua se produce tanto por vía abiótica como biótica. Por consiguiente, las importantes cantidades de PCB en los sedimentos acuáticos pueden actuar como sumideros del ambiente y como depósito de estos compuestos para los organismos. Se ha estimado que la mayor parte de los PCB presentes en el ambiente está en el sedimento acuático.

Las aguas superficiales se pueden contaminar con PCB procedentes de la atmósfera, de emisiones directas de fuentes puntuales o de la eliminación de desechos. En ciertas condiciones se han medido concentraciones de 100-500 ng/litro de agua. En los océanos se han detectado niveles de 0,05 a 0,6 ng/litro (James P. Meador 2000).

En Sudamérica, sólo se han registrado PCB en el río Uruguay, río Paraiba (Río de Janeiro), Río de la Plata (Argentina) y río Biobío en Chile. En el río Uruguay, las concentraciones 7 ng/l (DINAMA-SOHMA, SHN 1998) rebasan el límite recomendado de Argentina de 1 ng/l. La USEPA recomendó un valor orientativo de 14 ng/l. En el río de la Plata, los niveles de PCB en sedimentos contaminados cerca de Buenos Aires son aún más altos que este valor orientativo más permisivo (Cappelletti et al. 2004). En el río Biobío las concentraciones de PCB también rebasan los valores recomendados, 22 ng/l (Gavilán et al. 2001), y son comparables a las registradas en otros medios ambientales. En Brasil, las concentraciones de PCB y de compuestos organoclorados en muestras de aguas superficiales recogidas en el estado de Pernambuco eran inferiores al límite de detección (Telles 2001). Otro estudio importante realizado en Brasil por

UFSCar/UNICAMP/CETESB (Proyecto Qualised) arrojó niveles no detectables de PCB en columnas de agua y aguas intersticiales en el río Tiete.

Los Compuestos Orgánicos Persistentes, COP, registrados con mayor frecuencia en sedimentos son DDT, HCH, PCB y heptacloros, y constituyen el 46% del total de la base de datos en el informe UNEP Chemicals para Sudamérica. Las concentraciones muestran una gran variabilidad, principalmente por algunos sitios altamente contaminados en Argentina y sobre todo Brasil (puntos críticos), lo que representa niveles mayores por 4-5 órdenes de magnitud que en el resto de América Latina (Machado et al.. 1996; Costa et al..1997; Tavares et al. 1999; Torres et al. 2002).

En general, las concentraciones de PCB en sedimentos son relativamente altas, pero la base de datos está muy sesgada hacia sitios contaminados en Argentina, el río Santiago 998 µg/kg (Colombo et al. 1990) y Brasil, 580 µg/kg (Lamparelli et al. 1996). Excluyendo estos sitios, la media general de PCB se reduce a 9.1±7.7 µg/kg, más baja que el parámetro canadiense para protección de vida acuática (34.1 µg/kg). Sin embargo, los sedimentos contaminados del estuario del río de la Plata suelen rebasar este valor (Fondo Mundial para el medio ambiente 2002).

## Suelo

Los suelos son sumideros naturales de compuestos persistentes y lipofílicos, que se adsorben con fuerza al carbono orgánico y permanecen relativamente inmóviles en esos depósitos (Mackay 2001). Por eso, el suelo es una matriz típica de acumulación con “larga memoria”, de ahí que los depósitos de sustancias tóxicas permanentes permanecerán con una mínima desintegración y vidas medias largas. A los suelos entran contaminantes ambientales por distintas vías, por ejemplo, por la aplicación directa de plaguicidas, deposición atmosférica, utilización de compost o de lodos de depuración, derrames, erosión de zonas contaminadas cercanas e irrigación con aguas contaminadas.

Una vez detectada la contaminación de suelos con sustancias tóxicas permanentes, debe realizarse una evaluación histórica para determinar la trayectoria de entrada predominante. En general, es difícil determinar el momento en que se contaminó el suelo. Las concentraciones en suelo suelen reflejar la contaminación de base de una zona. Por lo tanto, las áreas urbanas presentan concentraciones más elevadas que las rurales, al menos en el caso de sustancias tóxicas permanentes generadas por actividades industriales pero, obviamente, cabe esperar niveles más elevados de plaguicidas en suelos tratados tradicionalmente con estas sustancias.

Se ha evaluado el nivel de PCDD/PCDF, PCB y PAH en 21 muestras de desechos sólidos municipales (DSM) de Brasil con diferentes grados de maduración. En el caso de PCB, la concentración promedio de la suma de los seis congéneres (28, 52, 101, 138, 153 y 180) fue aproximadamente 3 veces más baja que la de las muestras de Alemania, todas ellas por debajo del valor establecido por la legislación (0.2 mg/kg) (Grossi et al. 1998).

## Niveles de PCB en alimentos

En los últimos años se han analizado miles de muestras de productos alimenticios en varios países para detectar contaminantes, PCB inclusive. La mayor parte de las

muestras se tomaron de productos alimenticios individuales, especialmente pescado y otros alimentos de origen animal, como carne y leche. Los alimentos humanos se contaminan con PCB por tres vías principales:

- absorción del medio ambiente por los peces, las aves, el ganado (a través de la cadena alimentaria) y los cultivos;

- migración de los materiales de envasado a los alimentos (principalmente por debajo de 1 mg/kg, pero, en algunos casos, hasta 10 mg/kg);

- contaminación directa del alimento o de los piensos por accidentes industriales.

Los niveles en los productos alimenticios más importantes que contenían PCB fueron: grasa animal, 20-240 µg/kg; leche de vaca 5-200 µg/kg; manteca, 30-80 µg/kg; pescado, 10-500 µg/kg de grasa. Ciertas especies de peces (anguila) o productos derivados del pescado (hígado y aceites de pescado) contienen niveles mucho más altos, de hasta 10 mg/kg. En hortalizas, cereales, frutas y algunos otros productos la concentración observadas es de <10 µg/kg. Los principales alimentos cuya contaminación con PCB requiere atención son el pescado, el marisco, la carne, la leche y otros productos lácteos. En diversos países se han notificado niveles medios en el pescado del orden de 100 µg/kg (de grasa) (Latham 2002). Las comparaciones realizadas parecen indicar que la concentración en el pescado está disminuyendo lentamente.

Durante un estudio de la grasa de los animales de granja domésticos de Ontario (Canadá), entre 1986 y 1988, se detectaron residuos de PCB en el 8,5% de las muestras, con un máximo de 0,30 mg/kg de grasa. En un estudio de los alimentos realizado en Viet Nam, los niveles más elevados de PCB se encontraron en el pescado y los mariscos, con concentraciones de 760 y 1 400 ng/g de grasa. Las fuentes principales de exposición a los PCB en los alimentos vietnamitas son los cereales (incluido el arroz) y las hortalizas, y la ingesta diaria de 3,7 mg/persona al día es comparable a la de algunos países industrializados. En un estudio de los alimentos realizado en la India se encontró asimismo que las concentraciones más elevadas de PCB se daban en el pescado, con un promedio de 330 ng/g de grasa. También en este caso, la fuente principal de ingesta de PCB a través de los alimentos (0,86 g/persona al día) fueron los cereales y el aceite vegetal (L. Ritter, K.R. Solomon, J.Forget 1995).

En Sudamérica hay escasos registros de dioxinas, furanos, PCB y PAH en productos alimenticios. Para Argentina, los datos del Plan CREHA para carne de bovino en 1997 indican varias detecciones de plaguicidas clorados en niveles bajos en peso de lípidos (n=269 para< 0.05 mg/kg; n=67 para 0.05–0.1 mg/kg; y n=24 entre 0.11–0.2 mg/kg).Treinta y ocho de 37400 muestras (0.1%) rebasaban el nivel de acción de 0.2 mg/kg para plaguicidas clorados, mientras que los PCB en todas las muestras se encontraban por debajo del nivel de detección (Fondo para el Medio Ambiente Mundial 2002).

## Niveles de PCB en seres humanos

La persistencia ambiental, resistencia a la degradación, carácter lipofílico y toxicidad de los COP constituyen un grave riesgo para la salud humana, pues estas sustancias tienen potencial de biomagnificación a lo largo de las cadenas alimentarias. Los COP pueden

penetrar y acumularse en tejido adiposo, lo que provoca cargas corporales que imponen riesgos potenciales y efectos adversos para la salud. Una vez ingeridos, los COP son retenidos en los lípidos del cuerpo, donde se equilibran a niveles casi similares, según el peso en grasa, entre el tejido adiposo, suero sanguíneo y leche materna.

Los PCB se acumulan principalmente en el tejido adiposo humano y en la leche materna. Su concentración en los distintos órganos y tejidos depende del contenido en lípidos, con la excepción del cerebro.

Los datos sobre PCB en la Latinoamérica son muy escasos y corresponden a niveles en leche materna y tejido adiposo registrados en Chile. Se analizaron en total 540 muestras de leche materna; 18.3% fueron positivas y presentaron niveles de PCB entre 0.09 mg/kg y 84.93 mg/kg en lípidos (Tamayo et al. 1994). Por otro lado, también se registró un nivel medio de 54 ng/g de peso fresco de PCB en muestras de tejido adiposo de habitantes de una zona industrializada, con valores de toxicidad equivalente, TEQ, de 1.09 pg/g de peso húmedo (Mariottini et al. 2000). Estos niveles son más bajos, por casi un orden de magnitud, que los valores registrados en zonas relativamente no industrializadas de Italia (400 ng/g de lípidos).

La composición de la mayoría de los extractos de PCB procedentes de muestras del ambiente no se parece a las mezclas comerciales Aroclores. Utilizando el análisis de cromatografía de gases de alta resolución se ha demostrado también que la composición del conjunto de los productos afines y la concentración relativa de cada componente en el tejido adiposo y la leche materna son notablemente diferentes de las que se observan en los comerciales. Los PCB detectados por cromatografía de gases en el tejido adiposo humano y la leche materna contienen sobre todo concentraciones relativamente altas de los compuestos más clorados. (Tamayo et al.1994)).

Se ha calculado que la ingesta diaria de PCB de los lactantes con la leche materna es del orden de 4,2 µg/kg de peso corporal (5,2 µg/100 Kcal. consumida) (OMS/EURO, 1988). La cantidad media total de PCB ingeridos con la leche materna durante los seis primeros meses de vida es de 4,5 mg, mientras que la calculada para el resto de su vida es de 357 mg (0,2 µg/kg por día, en la dieta de una persona de 70 kg durante 70 años de vida). Por consiguiente, el período de la lactancia aporta alrededor del 1,3% a la ingesta de toda la vida, cantidad no muy grande si se tiene en cuenta los beneficios de la lactancia natural (OMS/EURO 1988).

De acuerdo con los datos básicos evaluados, el promedio de PCB en la ingesta alimentaria de los adultos alcanza un máximo de 100 µg por semana, o alrededor de 14 µg/ por persona al día. Para una persona de 70 kg, esto equivale a un máximo de 0,2 µg/kg/ de peso corporal al día (OMS/EURO 1988).

## Degradación de los PCB en el ambiente

La degradación de los PCB en el ambiente depende del grado de cloración del bifenilo. En general, la persistencia de los isómeros de PCB aumenta con el grado de cloración. En la atmósfera, el proceso de transformación predominante puede ser la reacción en fase de vapor de los PCB con radicales hidroxilos (formados fotoquímicamente por la luz solar). El tiempo de vida media estimado de esta reacción en la atmósfera oscila entre unos 10

días, para el monoclorobifenilo, y un año y medio, para el heptaclorobifenilo (L. Ritter, K.R. Solomon, J.Forget 1995)

En el medio acuático, los PCB no se degradan de manera significativa por hidrólisis u oxidación. En cambio, la fotólisis parece ser el único proceso abiótico de degradación viable en el agua; sin embargo, los datos experimentales disponibles no son suficientes para establecer su proporción o importancia en el ambiente.

Los microorganismos degradan los bifenilos monoclorados, diclorados y triclorados de manera relativamente rápida, y más lentamente los bifenilos tetraclorados, mientras que los bifenilos con mayor grado de cloración son resistentes a la biodegradación. La posición de los átomos de cloro en el anillo bifenilo parece ser importante para determinar la tasa de biodegradación. Esta se da con preferencia en los compuestos que contienen átomos de cloro en posiciones -para. Los compuestos más clorados experimentan una transformación anaerobia, mediante una decloración reductora, para dar PCB con menos átomos de cloro, que pueden luego continuar la biodegradación mediante procesos aerobios (Tithof, P. K. et al.1996).

## Bioacumulación, bioconcentración y biomagnificación

Dado que los PCB son sustancias lipofílicas y no se degradan fácilmente, tienden a acumularse en tejidos grasos de animales y seres humanos. El grado de bioacumulación en el tejido adiposo depende de varios factores: la duración y el nivel de la exposición, la estructura química del compuesto y la posición y modelo de la sustitución. En general, se acumulan más fácilmente los compuestos con mayor número de sustituyentes de cloro. Además, se encuentran más frecuentemente en animales que en plantas y más en algunas especies de animales que en otras.

A pesar de que gran parte de los PCB se adsorben sobre las partículas del sedimento, mantienen la biodisponibilidad para los organismos. Entonces, en mar abierto, al adsorberse en sedimentos acuosos, los PCB, pueden ser consumidos en cantidades significantes por especies marinas (barredoras de fondo) y por larvas de insectos, produciéndose bioacumulación en los niveles tróficos más elevados, con una mayor proporción de los bifenilos más clorados en los depredadores que ocupan un lugar más alto en la escala. Aves predadoras que consumen grandes cantidades de especies potencialmente afectadas podrían a su vez ser afectadas produciéndose biomagnificación.

Los factores de bioconcentración de distintos PCB determinados experimentalmente en las especies acuáticas (peces, camarones, ostras) varían entre 200 y 70 000 o más. Se han notificado factores de bioconcentración de 120 000 y 270 000 en Pimephales promelas. Los factores de concentración en peces expuestos a PCB a través de los alimentos fueron inferiores a los que presentaron los expuestos a estos productos a través del agua, lo que indica que los PCB se bioconcentran (se absorben directamente del agua), en contraposición a la bioacumulación (se absorben mediante el agua y en los alimentos) (L. Ritter, K.R. Solomon, J.Forget 1995)

La transferencia de los PCB del suelo a la vegetación tiene lugar principalmente por adsorción en la superficie externa de las plantas terrestres; los desplazamientos que tienen lugar son escasos.

Entonces, como consecuencia de la bioconcentración, bioacumulación y biomagnificación bajos niveles ambientales de PCB pueden llevar a altos niveles en los tejidos del cuerpo de animales y humanos.

## Efectos sobre la biota

## Metabolismo de los PCB (Absorción, transporte, distribución y eliminación)

Han sido descriptos estudios en animales, relativos a las exposiciones por vía oral, inhalatoria y cutánea a mezclas de PCB y a compuestos puros por separado. Luego de la exposición oral, los PCB se absorben con rapidez, particularmente en el tracto gastrointestinal. Es evidente que se produce absorción en los seres humanos, pero la información sobre tasas de absorción de los PCB es limitada.

Los datos disponibles sobre su distribución indican un proceso cinético bifásico, con eliminación rápida de la sangre y acumulación en hígado y en tejido adiposo de diversos órganos. También hay pruebas del transporte a través de la placenta y acumulación en fetos. Estudios realizados en seres humanos mostraron que la piel contenía una concentración elevada de PCB, pero que la concentración en el cerebro era inferior a la prevista en función de su contenido en lípidos. (WHO 2003)

La movilización de los PCB de la grasa parece depender en gran medida de la tasa de metabolismo de cada uno de los PCB. La excreción depende de su transformación en compuestos más polares, como fenoles, sistemas conjugados de compuestos de tiol y otros derivados solubles en agua. Entre las reacciones de metabolización se incluyen la hidroxilación y la conjugación con tioles y otros derivados solubles en agua, en algunos casos con la formación de productos intermedios reactivos, como los óxidos de areno. Se ha demostrado que la tasa de metabolización depende de la estructura del PCB y está en función del número de átomos de cloro y de su posición. (Letcher et al. 2000, Sundström et al. 1976).

Los metabolitos polares de los PCB más clorados se eliminan fundamentalmente a través de las heces, aunque también puede ser significativa la excreción por vía renal. Una importante vía de eliminación es a través de la leche materna. Algunos compuestos también se pueden eliminar por el pelo.

Los estudios cinéticos disponibles indican que hay una amplia divergencia en los tiempos de vida media biológicos de los distintos compuestos del grupo, y esto puede deberse a diferencias en el metabolismo dependiente de la estructura, las afinidades tisulares y otros factores que afectan a la movilización de los lugares de almacenamiento.

No siempre hay correlación entre la persistencia en los tejidos y una toxicidad elevada, y las diferencias de toxicidad entre los distintos compuestos pueden estar asociadas a metabolitos concretos o a sus productos intermedios.

## Mecanismos de acción

En trabajos recientes ha sido demostrado que algunos congéneres de PCB son más tóxicos que otros, esto es principalmente función de la posición de los átomos de cloro y de su habilidad de interactuar con el receptor de aril hidrocarburos (AH). Los PCB más tóxicos son los congéneres no-orto y mono-orto sustituidos. Los congéneres coplanares actúan a nivel celular de forma similar a las dioxinas uniéndose al receptor aril hidrocarburo (AH) y por esa razón se denominan también "símil dioxina".

Algunos efectos tales como anormalidades reproductivas y anormalidades en el desarrollo, inducción enzimática e inmunosupresión pueden darse en concentraciones muy bajas de PCB y probablemente son causados por los congéneres coplanares.

Los congéneres no coplanares tienen baja afinidad por el receptor AH y pueden producir efectos biológicos importantes a través de mecanismos de acción diferentes. (Letcher et al. 2000, Sundström et al. 1976). Influyen en la actividad de los neutrófilos, activando vías bioquímicas que llevan a la producción de especies reactivas del oxígeno, las que por su naturaleza destructiva, provocan efectos dañinos en tejidos sanos. Por otro lado, dado que los neutrófilos son células del sistema inmune que acuden en respuesta a infección o inflamación, éste sería otro mecanismo por el cual la exposición a PCB debilitaría el sistema inmune y la respuesta inflamatoria. Se han propuesto 3 pasos necesarios para la activación de neutrófilos mediada por PCB:

- Acción de la enzima fosfolipasa A2 (PLA2), que libera un compuesto de la membrana de los neutrófilos necesario para la producción del anión superóxido.

- Activación de tirosina quinasas, enzimas que juegan un rol importante en la señalización celular, fosforilan mensajeros celulares que llevan a la producción de especies reactivas del oxigeno.

- Liberación de calcio intracelular

Los efectos causados por los congéneres no coplanares, ("no simil dioxina") incluyen neurotoxicidad, hipotiroidismo, carcinogenicidad, alteración del comportamiento y disrupción endocrina.

Los PCB pueden inducir la formación de diversas enzimas en el hígado. Se ha demostrado inducción del citocromo P450 y P448 en ratas, ratones, cobayos, conejos, perros y monos. La capacidad de inducción aumenta con el contenido de cloro de la molécula. Depende también de la composición de congéneres: los que tienen el cloro en posición para- y meta- inducen la enzima P450.

Hay mecanismos de acción propuestos que involucran la capacidad que tendrían los PCB de actuar como hormonas naturales, provocando una disrupción endocrina. Los efectos sobre el sistema endocrino se manifiestan, entonces, como alteraciones de la unión al receptor hormonal y del equilibrio hormonal esteroideo. Hay pruebas directas e indirectas de que diversas mezclas de PCB producen una débil actividad estrógena. Se observó que en ratas expuestas a 75 mg de Aroclor /kg de dieta durante 36 semanas se producía una disminución de los niveles de hormonas gonadales y un aumento del peso relativo de los testículos. En ratones hembra expuestos a Aroclor (25 mg/kg de dieta) durante tres

semanas se detectó la reducción de los niveles de corticosteroides en el plasma, sin aumento del peso adrenal. Sin embargo, en una raza distinta a la que se suministró una dieta con 200 mg/kg durante dos semanas se observó un aumento del peso adrenal. (W HO 2003)

## Efectos en el ser humano

La exposición humana a los PCB se debe fundamentalmente al consumo de alimentos contaminados, pero también a la inhalación y a la absorción cutánea en los lugares de trabajo.

Algunos incidentes de exposición de los seres humanos a los PCB:

- 1968 Episodio de intoxicación en Yusho, oeste del Japón, fue atribuido al consumo de aceite de arroz que se había contaminado con PCB durante el procesado.

- 1978 Episodio de intoxicación humana en Yu-Cheng, Taiwán involucrando aceite de arroz contaminado con PCB.

- 1981. Transformador con PCB explota y se incendia en edificio más alto ciudad de Binghampton, en el Estado de Nueva York, USA. Trece años después seguía clausurado.

- 1985. Autopista Trans Canadá: Derrame de PCB de transformador a lo largo de más de 100 km. Hubo que romper y reemplazar pavimento.

- 1988. Gran pila de residuos de PCB se incendió. Hubo que evacuar toda la población de Saint Basille provincia de Québec.

- 1988. Se descubre que pérdidas de otra pila abandonada en la ciudad de Smithville (Ontario) había contaminado acuífero que la abastece. Alto costo de limpieza.

- 1989. Embarque de residuos de PCB (provenientes del incendio de 1988) enviado a Gran Bretaña para su destrucción no pudo ser descargado por negativa de los obreros portuarios ingleses.

- 1990. Se descubre una partida de tambores de PCB en barcaza hundida en Golfo de San Lorenzo.

- 1991. Choque de automóvil contra columna de distribución aérea: Provoca falla sistema abastecimiento Universidad Estatal New Paltz, Nueva York, USA. Explota y se incendia transformador con PCB. Sigue reacción en cadena, sucesión de explosiones, roturas, fuegos en cuatro edificios. Descontaminación insumió tres años.

*Fuente: .Michelle Allsopp y Bea Erry, 1998*

Al igual que en animales, en seres humanos los PCB se acumulan en el tejido adiposo, causando efectos tóxicos, particularmente en el caso de exposiciones repetidas. La patología se manifiesta sobre todo en la piel y el hígado, aunque también están expuestos el tracto gastrointestinal, el sistema inmunológico y el sistema nervioso.

Es muy difícil evaluar por separado los efectos para la salud humana de los PCB, PCDF o PCDD, puesto que con mucha frecuencia las mezclas de PCB contienen PCDF. Ocasionalmente se ha detectado también la presencia de PCDD en accidentes con ciertas mezclas. Además, dado que los PCB comerciales están contaminados con PCDF y, por consiguiente, en muchos casos no está claro qué efectos son atribuibles a los PCB y cuáles a los PCDF, mucho más tóxicos. Por lo tanto, muchos de los datos procedentes de casos importantes de intoxicaciones en el ser humano probablemente reflejan los efectos de la exposición tanto a los PCDF como a los PCB.

Los síntomas de la intoxicación en los pacientes de Yusho y de Yu-Cheng (Masuda, 2003) fueron hipersecreción de las glándulas meibomianas de los ojos, inflamación de los párpados y pigmentación de las uñas y de las membranas mucosas, ocasionalmente acompañados de cansancio, náuseas y vómitos. Estos efectos normalmente iban seguidos de hiperqueratosis y oscurecimiento de la piel, con agrandamiento folicular y erupción acneiforme. Además, se observaron edemas en brazos y piernas, aumento del tamaño del hígado y trastornos hepáticos, alteraciones del sistema nervioso central, problemas respiratorios, por ejemplo alteraciones del tipo de la bronquitis, y cambios en el estado inmunitario de los pacientes.

En los hijos de pacientes de Yusho y Yu-Cheng se detectó disminución del crecimiento, pigmentación oscura de la piel y las membranas mucosas, hiperplasia gingival, edema xeroftálmico ocular, dentición al nacer, calcificación anormal del cráneo, curva del talón más baja y una alta frecuencia de escasez de peso al nacer. En pacientes varones se observó un aumento estadísticamente significativo de la mortalidad producida por todos los neoplasmas, cáncer de hígado y de pulmón (Guo, Y.L., Yu, M.L et al. 2003).

La población general está expuesta a PCB fundamentalmente a través de alimentos contaminados, principalmente organismos acuáticos, carne y productos lácteos. La ingesta diaria de PCB en la mayoría de los países industrializados es del orden de los microgramos por persona. Tales exposiciones no se han asociado con enfermedades. Los lactantes están expuestos a través de la leche materna. La ingesta diaria de PCB puede ser de unos microgramos/kg de peso corporal.

En ambientes laborales la exposición es fundamentalmente a través de inhalación y absorción cutánea. En los trabajadores, tras unas horas de exposición aguda se produce una erupción cutánea. Además, después de una exposición a altas concentraciones de PCB se observa prurito, escozor, irritación conjuntival, pigmentación de dedos y uñas y cloracné. El cloracné es uno de los resultados predominantes entre los trabajadores expuestos a PCB. Además de estos signos cutáneos de intoxicación, diferentes autores han encontrado trastornos hepáticos, cambios en la inmunosupresión, irritación transitoria de las membranas mucosas del tracto respiratorio y efectos neurológicos y psicológicos o psicosomáticos inespecíficos, como dolor de cabeza, mareos, depresión, trastornos del sueño y de la memoria, nerviosismo, cansancio e impotencia. (Toxicological profile for Polychlorinated Biphenyls (U.S. Department of Health and Human Services Agency 2000)

En general, hay que ser prudentes a la hora de extrapolar a los seres humanos los datos disponibles sobre el potencial carcinógeno de los PCB en animales. Los efectos carcinogénicos representan un efecto toxicológico en animales, aunque estudios epidemiológicos no han podido demostrar relaciones causales entre la exposición a PCB y el aumento en el riesgo de carcinogénesis en humanos (Ministerio de Salud, consultado 2012)

# CAPÍTULO 3: MARCO REGULATORIO

Al inicio de la década de 1970 se tomó conciencia a nivel mundial de que los PCB eran muy persistentes cuando eran liberadas al medio ambiente y provocaban riesgos a la salud de los animales y del hombre. En nuestro país surge recién en la década de ´90 legislación inherente a la gestión de compuestos orgánicos persistentes. Algunos antecedentes son:

- Ley Nº 23.922, Convenio de Basilea sobre el Control de los Movimientos Transfronterizos de los Desechos Peligrosos y su Eliminación, suscripto en la ciudad de Basilea (Confederación Suiza), sancionada: Marzo 21 de 1991, promulgada: Abril 15 de 1991.

- Ley Nº24051/92, Decreto Reglamentario 837/93-Residuos peligrosos

- Ley Nº24449/95 Decreto reglamentario 779/95 Anexo S Reglamento general para el transporte de mercancías peligrosas por carretera

- Resolución Nº369/91 Normas para el uso, manipuleo y disposición segura de PCB y derivados (Ministerio de Trabajo y Seguridad Social, MTYSS)

- Disposición Nº1/95 Listado de agentes cancerígenos (Dirección Nacional de higiene y Seguridad Social DNHYST)

- Resolución Nº655/00 Relevamiento de transformadores en operación, depósito o en reparación (Ente Regulador de Electricidad, ENRE)

- Resolución Nº364/99 prohibición de producción importación y uso de plaguicidas orgánicos persistentes para fines sanitarios (Ministerio de Salud y Acción Social, MSyAS)

- Resolución Conjunta Nº437/01 y Nº 209/01Prohibición en todo el territorio del país de producción, importación y comercialización de PCB y productos y/o equipos que los contengan (Ministerios de salud y de trabajo, empleo y formación de recursos humanos , MS-MT y FRH)

En el año 2000 Argentina ratifica mediante la Ley 25278/00 el Convenio de Rotterdam sobre el procedimiento de consentimiento fundamentado previo aplicable a ciertos plaguicidas y productos químicos objeto de comercio internacional.

El 22 de mayo de 2001 se firma internacionalmente el Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes, adoptado en Estocolmo, Reino de Suecia, al que nuestro país adhiere por Ley Nº 26.011, sancionada: Diciembre 16 de 2004, promulgada de hecho: Enero 10 de 2005.

En Argentina se implementó desde el año 2001 el Plan Nacional de Minimización y Eliminación de PCB y Material Contaminado, llevado adelante por la Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación.

Desde octubre del 2002 existe en nuestro país la ley 25670 de Presupuestos mínimos para la gestión y eliminación de Bifenilos Policlorados.

Esta ley establece un plan de gestión tendiente a la eliminación de la sustancia PCB (incluida dentro del Convenio de Estocolmo como una de las 12 sustancias orgánicas persistentes de cuya eliminación deben hacerse cargo los países firmantes conforme a un cronograma acordado - aprobado por Ley Nº 23.922) y prevé la creación de un Registro Nacional Integrado que releve los planes nacionales de eliminación de la sustancia mediante una gestión ambientalmente adecuada. Esta ley, establece plazos de eliminación más exiguos a los establecidos en el Convenio de Estocolmo para la misma sustancia y establece límites cuantitativos (50 mg/kg o lo que es lo mismo 0.0005 %) para determinar cuando la ley resulta aplicable a esa sustancia. Asimismo, establece la prohibición de importación y comercialización de la sustancia. En cuanto a su reglamentación, esta es la primera ley de Presupuestos Mínimos reglamentada por la Secretaria de Ambiente y Desarrollo Sustentable, SAyDS, de la Jefatura de Gabinete de Ministros. El Decreto Reglamentario Nº 853 del 6 de julio de 2007, elaborado por la SAyDS con participación de sus técnicos y especialistas y debatido en el ámbito técnico del COFEMA establece como autoridad de aplicación a la SAyDS. Crea la Comisión Interministerial de Gestión de PCB que tendrá por función consensuar políticas y acciones entre las diferentes áreas del Gobierno Nacional y el Consejo Consultivo de Carácter Honorario de Gestión de PCB. Este Consejo tendrá funciones consultivas, asistiendo y asesorando a la autoridad de aplicación. Este Reglamento, en el ANEXO I establece los aspectos técnicos de la reglamentación. Por su parte, la autoridad de aplicación, a través de la Coordinación de Sustancias y Productos Químicos, ha actuado desde la sanción de la ley en coordinación con las autoridades locales para la presentación y cumplimiento de los planes de eliminación, la creación de los registros locales y el registro Nacional, similar al de residuos peligrosos. Desde un comienzo el INTI ha colaborado con la implementación de actividades para la aplicación de la legislación.

La reglamentación de la Ley Nacional Nº 24.051 de Residuos Peligrosos, en el caso específico para el caso de los PCB, en el anexo I Categorías sometidas a control, Corrientes de desechos, clasifica como: Y.10, Sustancias y artículos de desecho que contengan o estén contaminados por bifenilos policlorados (PCB), trifenilos policlorados (PCT) o bifenilos polibromados (PBB).

La ley establece la aplicación de los siguientes criterios alternativos de operación en la incineración de bifenilos policlorados:

Temperatura de operación 1200 ºC (± 100 ºC)
Tiempo de retención de gases: ≥ 2 s.
Exceso de $O_2$ = 3%

Temperatura de operación 1600 ºC (± 100 ºC)
Tiempo de retención de gases: ≥ 1.5 s.
Exceso de O2 = 2%

A modo de ejemplo de reglamentación provincial, evaluamos la legislación específica para PCB de la Provincia de Buenos Aires.

En la Provincia de Buenos Aires la Resolución N° 11 18/02.de PCB, prohíbe la fabricación y el ingreso de PCB al territorio y prohíbe la instalación de "Aparatos que contengan PCB" en el ámbito de la jurisdicción de la Provincia de Buenos Aires. Establece "Fluido libre de PCB's: cuando la concentración de PCB's es menor a 0,0002 % (o 2 ppm) determinado según norma ASTM D 4059 u otra equivalente reconocida a nivel internacional. La Resolución Nº 2131/01 reglamenta el Registro Provincial de poseedores de PCB. La Resolución Nº 618/03 reglamenta la cartelería en los aparatos que contengan PCB. La Resolución N° 964/03 establece que todos lo s poseedores de PCB, en las condiciones y con los alcances previstos por la Resolución Nº 1118/02 de la ex-Secretaría de Política Ambiental, deberán cumplimentar en tiempo y forma con la legislación vigente, sea por aplicación de tecnología/s propuesta/s por los mismos poseedores o mediante la contratación de terceros. En ambos casos las tecnologías deberán encontrarse debidamente inscriptas en el Registro Provincial de Tecnologías de esta Subsecretaría de Política Ambiental, de acuerdo a la legislación vigente. Las plantas de tratamiento de tales residuos deberán dar cumplimiento, además, a la Ley N° 11.459, su Decreto Reglamentario N° 1.741/96 y normas modificatorias.

# CAPÍTULO 4: PREPARACIÓN DE SISTEMAS DE REFERENCIA PARA EL RELEVAMIENTO DE PCB

Es necesario en nuestro país contar con un inventario nacional de las existencias de PCB debidamente identificadas y seleccionadas para ser incluidas en un programa, lo que permitirá su eliminación gradual y manejo ambiental sustentable dentro del marco de cumplimiento con el Convenio de Estocolmo y las leyes nacionales.

Se deben fortalecer las capacidades de los gobiernos provinciales y las de las entidades del sector privado para enfrentar actividades adicionales relacionadas con los COP. La implementación de un manejo de PCB que incluya la capacitación en el manejo, la calificación de laboratorios y el establecimiento de sitios de depósito temporal es el marco de referencia para el manejo de otros COP.

El INTI es un instituto técnico descentralizado dependiente del Ministerio de Industria de la Nación. Comprende más de cuarenta Centros para la investigación y desarrollo, distribuidos en todo el país, cada uno de los cuales se enfoca en sectores específicos de la industria y en diversas problemáticas tecnológicas. El laboratorio del INTI, Contaminantes Orgánicos, tiene en su alcance el estudio de Compuestos Orgánicos Persistentes. A lo largo de los últimos 15 años ha adquirido un alto nivel de experiencia en el análisis de productos que contienen PCB. En este laboratorio se analizan muestras de líquidos aislantes, productos, suelo, sedimentos y agua de los distintos actores del sector eléctrico y también las provistas por los organismos legales o de aplicación de la ley. Es reconocido como un referente regional en la temática. Colaboró técnicamente en la implementación de inventarios provinciales en provincias como Neuquén y San Juan. También preparó laboratorios provinciales como los de Chaco y La Pampa para funcionar como laboratorios provinciales elegidos por los entes reguladores de energía eléctrica para la determinación de PCB en líquidos aislantes.

Es el primer laboratorio inscripto por la Autoridad Ambiental de la Ciudad de Buenos Aires como laboratorio de Referencia para el monitoreo de PCB, ensayando más de 100 transformadores de la Ciudad propiedad de consorcios, empresas y estaciones de servicio de combustible.

A partir del 2005 el laboratorio de Contaminantes Orgánicos es convocado por la Justicia Federal como el laboratorio de referencia para la evaluación de los radiadores de aceite que fueron retenidos en la aduana del puerto de Buenos Aires. Estos radiadores habían sido importados desde China o Taiwán por grandes firmas de electrodomésticos, pero no contaban con un certificado de origen en el cual se explicitara que eran elementos libres de PCB. La Aduana Argentina ante la sospecha de que el líquido aislante del interior de los radiadores tuviera PCB, no permitió la comercialización de estos elementos. Como resultado del litigio, se armaron expedientes en la justicia. Los radiadores quedaron almacenados dentro de los contenedores originales dentro de los cuales habían sido transportados. La tarea que se le asignó al INTI como herramienta técnica del Estado, fue la de determinar si estos radiadores contenían sustancias peligrosas como los PCB. En el laboratorio de Contaminantes Orgánicos se decidió aplicar un muestreo estadístico para tomar muestras representativas de cada lote de importación. En la mayoría de los casos los lotes de más de un contenedor se correspondían a más de cuatrocientos

radiadores. La norma elegida fue la IRAM 15, Inspección por atributos. El tratamiento que se le daba a los radiadores para su evaluación consistía en un ensayo destructivo que consistió en la perforación de la carcasa y la extracción del líquido aislante de su interior. Una vez extraído el líquido se volvía a sellar la perforación con un adhesivo de tal forma de evitar pérdidas. El líquido aislante, que en algunos casos era aceite dieléctrico y en otros silicona, era contenido en un frasco de vidrio de 50 ml color caramelo. La cara interna de la tapa plástica del frasco se forró con foil de papel aluminio para evitar contaminación del aceite con plastificantes de la tapa. El frasco una vez identificado con número de serie de radiador, lote y contenedor o expediente, era transportado al laboratorio para su ensayo. En la mayoría de los casos se tomaban contra muestras con validez de prueba judicial (Figuras 5A y 5B).

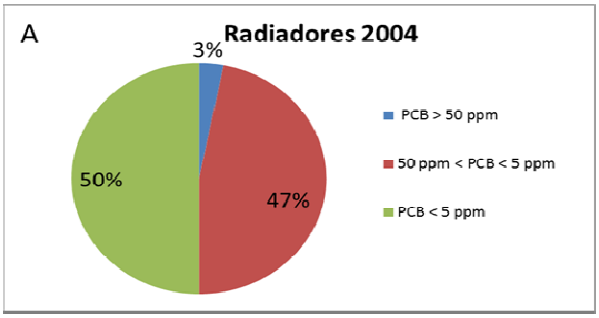


Figura 5A: Porcentaje de radiadores contaminados con PCB analizados en el 2004

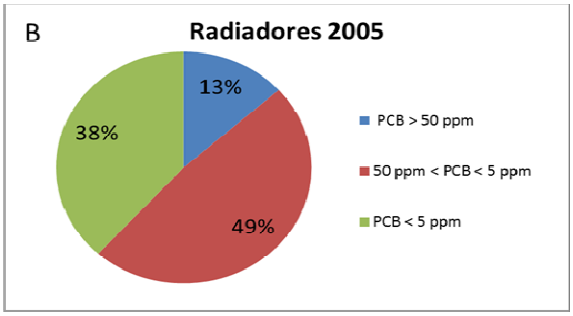


Figura 5B: Porcentaje de radiadores contaminados con PCB analizados en el 2005

Gran parte de los radiadores no contenían PCB y pudieron ser comercializados finalizada la causa judicial, los que habían sido perforados y los que contenían PCB fueron gestionados para su disposición final. En todo el proceso se colaboró con la justicia en calidad de perito técnico. Los importadores recibieron la asistencia permanente para llevar a cabo una gestión sustentable de los equipos eléctricos ingresados al país.

El INTI, es convocado por el PNUMA (Naciones Unidas para el Medio Ambiente) para su participación en el interlaboratorio internacional organizado por dicha institución para la evaluación de capacidades regionales en la determinación de COP en matrices ambientales. En el año 2013, el Instituto fue sede de un entrenamiento para profesionales de Chile y Perú en el ensayo de PCB en líquidos aislantes. Este entrenamiento fue dictado por dos docentes del laboratorio IDAEA de Barcelona del CSIC de España y subsidiado por el PNUMA en el marco del proyecto PCB en Minería. Este proyecto fue monitoreado por el INTI y una de las actividades del proyecto fue la publicación de Herramienta para la toma de decisiones, Gestión de PCB en la Industria Minera Proyecto CRBAS-FMAM/PNUMA ¨Mejores prácticas para el Manejo de PCB en el sector Minero Sudamericano¨, noviembre 2011 (Figura 6).

Figura 6:

**Curso "Entrenamiento Regional Identificación de PCB en ciertas Matrices Técnicas y Control Inter-laboratorio"**
**18 al 22 de marzo de 2013 Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI) Parque Tecnológico Miguelete (PTM) Provincia de Buenos Aires – República Argentina**

Participantes:

Dos profesionales chilenos del CENMA, otro chileno del EULA, dos peruanos del DIGESA y cuatro del INTI.

## Laboratorios de ensayos privados

Argentina fue armando durante 15 años una aceptable capacidad instalada en cuanto a laboratorios de análisis para los PCB. El INTI ha realizado evaluaciones en muchos de estos laboratorios, pero algunos no cumplen con los estándares de calidad necesarios. Los poseedores de PCB no necesariamente cuentan con la información para evaluar cuáles laboratorios cumplen o no con los estándares de calidad adecuados.

Para la calibración de los equipos relacionados con estas mediciones se requieren materiales de referencia de PCB en aceites minerales a los cuales pueda demostrarse su trazabilidad. La Trazabilidad es la propiedad del resultado de una medida o del valor de un patrón donde éste pueda estar relacionado con referencias especificadas, usualmente estándares nacionales o internacionales, a través de una cadena continua de comparaciones todas con incertidumbres especificadas, definición del International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology (Organización Internacional para la Estandarización (ISO), 2012 ).

Por las consultas recibidas de los Entes Reguladores de Energía y de las auditorías realizadas se observó que los laboratorios que realizaban estas mediciones no contaban con materiales de referencia de estas características.

En nuestro país no existen empresas que producen mezclas sintéticas de PCB en aceite mineral para uso como estándares de laboratorio. Los materiales de referencia certificados con trazabilidad reconocida son muy costosos y su importación desde países cuyos Institutos Nacionales de Metrología producen dichos materiales, es dificultosa (por ejemplo Material de referencia del NIST National Institute of Standards and Technology de Estados Unidos) Por este motivo, se consideró conveniente contar con materiales de referencia fabricados en el país y que pudieran demostrar su trazabilidad.

Para elaborar estos materiales de referencia se debe desarrollar un sistema metrológico nacional para PCB en aceite mineral.

El INTI es el Instituto Metrológico Nacional, es el organismo público encargado de realizar, reproducir y mantener los patrones nacionales de medida y diseminarlos a la sociedad, tanto los patrones físicos como químicos. En este caso particular, para dar trazabilidad a los ensayos de determinación de PCB en líquidos aislantes de los laboratorios locales, el INTI cuenta con laboratorios capaces de producir materiales de referencia de PCB en aceite mineral.

Asegurar la calidad de los ensayos de los laboratorios locales, resulta en una mayor comparabilidad en los resultados de ensayo de PCB realizados por los diferentes actores del mercado. De este modo se minimizan los conflictos económicos que generan las diferencias por caracterizar como PCB a un aceite cuyo contenido en bifenilos policlorados no está bien cuantificado. Los métodos de tratamiento y disposición final dependen de la concentración. Los costos del tratamiento y disposición final entonces, dependen del método elegido de acuerdo a recomendaciones técnicas. Una mala cuantificación de los PCB en los aceites con PCB, resulta entones en un fuerte impacto económico para el poseedor al que la regulación nacional hace responsable de la disposición final.

Por otro lado, el desarrollo de estos materiales de referencia de PCB permite la adquisición de experiencia en el análisis y certificación de materiales similares a lubricantes y aceites y la producción de otros estándares químicos de Compuestos Orgánicos Persistentes.

Debido a las exigencias de diferentes organismos, entidades regulatorias y la sociedad, se requiere que los laboratorios puedan mostrar la calidad de sus servicios, a través de resultados confiables.

Algunos de los requerimientos de los sistemas de gestión de calidad son el aseguramiento de las mediciones, ensayos y calibraciones, y la demostración de la competencia técnica de los laboratorios mediante la participación en ensayos de aptitud.

Los ensayos de aptitud son una herramienta útil para identificar problemas que pudieran estar relacionados con procedimientos inadecuados, la eficacia de la formación o supervisión del personal, las calibraciones o verificaciones de los equipos e instrumentos y la validación de técnicas.

Los ensayos de aptitud brindan al laboratorio la posibilidad de iniciar acciones de mejora y fomentar la eficacia de sus procesos.

Se realizó la propuesta al ENRE (Ente Nacional Regulador de Energía Eléctrica) y a los laboratorios particulares con capacidad técnica para determinar PCB en aceites dieléctricos, de organizar un ejercicio interlaboratorio que permitiera la evaluación de desempeño mediante un ensayo de aptitud.

El objetivo del ejercicio es mostrar el desempeño individual de los participantes en el ensayo de aptitud “bifenilos policlorados (PCB) en aceites de transformador”

La puesta a punto del ensayo de aptitud permite adquirir capacidades en el desarrollo del proceso de organización, aplicación de metodologías estadísticas, evaluación de los datos y obtención de conclusiones brindadas a cada uno de los laboratorios participantes.

El trabajo se basó principalmente en:

- Utilizar aceites de transformador con PCB, es decir mezclas de PCB en aceite comerciales. Estas mezclas son las muestras de intercomparación para el ensayo de aptitud.

- Diseñar un procedimiento de validación que incluyera la determinación del intervalo de trabajo, del rango de linealidad y de los límites de detección para cada componente, la determinación de los límites de cuantificación para cada componente y la evaluación de la repetibilidad, reproducibilidad e incertidumbre de medición.

- Diseñar un procedimiento de calibración para cada uno de estos estándares (mezclas de PCB en aceite) utilizando materiales de referencia de una fuente externa al INTI.

- Calibrar los equipos con los materiales de referencia mencionados más arriba.

- Establecer un protocolo para estas calibraciones que dependiera de la cantidad de mediciones efectuadas y de la estabilidad del sistema de medición.

- Utilizar el equipo así calibrado para contrastar los valores asignados a las mezclas con los de los materiales de referencia y el valor de consenso.

- Desarrollar un sistema de control interno de calidad para las mediciones.

- Definir indicadores que permitan medir la evolución y los logros del proceso.

Del ensayo de aptitud surge un valor de consenso para los valores de concentración de los PCB determinado por los participantes. Este valor de consenso se compara con el valor asignado por cromatografía dado por el laboratorio de Contaminantes Orgánicos del INTI.

## Preparación de las muestras para ejercicio interlaboratorio

La preparación de las muestras para el ejercicio interlaboratorio se realiza de acuerdo al siguiente esquema. Se tiene disponible de una mezcla concentrada de PCB en aceite mineral (tipo YPF 65) a partir de la cual se prepararon las muestras, es una solución real de bifenilos policlorados en aceite refrigerante (de transformador), cuya concentración nominal de 1000 mg/kg es aproximada, de manera que las concentraciones de 25 y 50 mg/kg de las muestras obtenidas por dilución son valores estimativos (Tabla 4).

Tabla 4: Protocolo de preparación de muestras para ejercicio interlaboratorio

| | | |
|---|---|---|
| Método empleado en la preparación: | Gravimétrico | |
| Equipo: | Balanza BP 4100S | Nº inventario: 082C000776 |
| | Capacidad máx: 4100 g | d= 0,01 g |
| Ubicación del equipo: | Cuarto de balanzas del Edif.38 de Quimica | |
| Patrón de verificación: | Pesas para verificación externa de 1 kg y de 100 g | Nº identificación:<br>3213/1 de 1 kg<br>3213/2 de 1 kg<br>3213/3 de 100 g |
| Condiciones de operación: | Condiciones de laboratorio: Temperatura ambiente 20-25ºC | |
| Caracterización del Item de ensayo: | La asignación de valor se da mediante la técnica de cromatografía gaseosa/ Valor de consenso | |
| | | |
| Preparación: | | |
| Soluto: solución real concentrada de PCB en aceite de transformador. (conc aprox: 1000 mg/kg de solución)1<br>Solvente: aceite de transformador libre de PCB | | |
| | | |
| Material utilizado: - frascos de vidrio color caramelo de 1 litro de capacidad perfectamente limpios y secos.<br>Pipetas graduadas de 10 $cm^3$. | | |
| | | |
| Muestra A: | Concentración: 25 mg/kg de solución | |
| masa mv: | 555,48 g | |
| masa mv+ m st: | 569,37 g | Masa de soluto (m st): 13,89 g |
| masa mv+m st+m sv: | 1101,73 g | Masa de solvente (m sv): 532,36 g |
| | | Masa de solución: 546,25 g |
| | | |
| Muestra B: | Concentración: 50 mg/kg de solución | |
| masa mv: | 564,15 g | |
| masa mv+ m st: | 591,49 g | Masa de soluto (m st): 27,34 g |
| masa mv+m st+m sv: | 1110,18 g | Masa de solvente (m sv): 518,69 g |
| | | Masa de solución: 546,03 g |
| | | |

| | |
|---|---|
| mv: masa de la botella vacía m st: masa de soluto m sv: masa de solvente | |
| Homogeinización: | Cada una de las muestras se agitó con un agitador magnético durante 8 horas. |
| | |
| | |
| Fraccionamiento: | Como envase se utilizaron frascos de vidrio color caramelo de 10 $cm^3$, limpios y secos, acompañados de tapas precintadas. Para su limpieza se procedió a un doble enjuague con agua destilada. |
| en frascos, obteniéndose dos sets submuestras para el ejercicio interlaboratorio | Se utilizó papel de aluminio como cobertura para evitar el contacto directo entre la muestra y la tapa. |
| | Las muestras se enumeran con números correlativos de acuerdo a la secuencia de llenado. |
| | Muestra A: 57 frascos Muestra B: 58 frascos |
| Muestreo: | Se separan de manera aleatoria 10 frascos de cada una de las muestras y se disponen para su posterior análisis de homogeneidad del lote y asignación de valor. |
| Pull | Muestra A: 001- 004-006-023-026-029-048-051-053-057<br>Muestra B: 002-003-005-021-023-028-052-054-057-058 |
| | |

## Asignación de valor de concentración y Cálculo de homogeneidad de las submuestras enviadas para el ejercicio interlaboratorio.

Del lote se tomaron 10 frascos de cada concentración para asignar valor. Las submuestras elegidas para asignación de valor fueron pesadas y diluidas en hexano, tratadas con ácido sulfúrico concentrado. Se extrae la fase orgánica y se lleva a volumen en matraz volumétrico. La norma de referencia utilizada para la determinación cromatográfica de PCB es la ASTM 4059/00.

Se usaron estándares de calibración de PCB:

Estándares comerciales de Aroclores: 1242, 1256 y 1260, en hexano
Aroclor 1242 en hexano - Accustandard - Concentracion aproximada de 1000 ug/ml
Aroclor 1254 en hexano - Accustandard - Concentracion aproximada de 1000 ug/ml
Aroclor 1260 en hexano - Accustandard - Concentracion aproximada de 1000 ug/ml

Estándares de PCB en aceite del NIST que fueron tratados de la misma forma que las muestras para obtener soluciones de Aroclor en hexano.

- SRM 3077 - Aroclor 1242 en aceite de transformador
- SRM 3079 - Aroclor 1254 en aceite de transformador
- SRM 3080 - Aroclor 1260 en aceite de transformador

La concentración de los patrones comerciales de trabajo en hexano fue recalculada a partir de los materiales de referencia NIST en aceite.

Los patrones de calibración para la cuantificación de las muestras se produjeron a partir de los patrones comerciales en hexano por dilución.

Los patrones de calibración para la asignación de valor de concentración fueron analizados por cromatografía en fase gaseosa, con detector de captura de electrones (Tabla 5).

Las submuestras entregadas para la intercomparación, a las cuales se les asignó el valor de referencia de concentración de PCB fueron analizadas por cromatografía en fase gaseosa, con detector de captura de electrones.

La técnica utilizada para la cuantificación se basó en las relaciones de altura del pico cromatográfico. Se relativizó el volumen de inyección mediante el uso de estándar interno, S.I (bifenilo decaclorado).

El valor asignado de concentración no es entregado a los participantes hasta que no fueran evaluados todos los resultados del ensayo de aptitud.

Se cuenta con un lote A de submuestras y un lote B.

Por comparación cualitativa del cromatograma de las muestras con el de los estándares de los Aroclores se decidió trabajar sólo con el el Aroclor 1242, por ser el más coincidente con la composición de la muestra original.

Tabla 5: Valores de concentración de los estándares de las soluciones de PCB en hexano utilizadas para la cuantificación de los lotes de muestras A y B

| Patrones | Concentración ug/ml |
|---|---|
| 1242 0,1 ppm | 0,0873 |
| 1242 0,1 ppm | 0,0873 |
| 1242 0,1 ppm | 0,0873 |
| 1242 0,2 ppm | 0,1762 |
| 1242 0,2 ppm | 0,1762 |
| 1242 0,2 ppm | 0,1762 |

Como se indicó previamente, se ensayaron 10 submuestras al azar de todo el lote para armar el pull de la muestra A (Tabla 6) y otras 10 para armar el pull de la muestra B (Tabla 7).

El cálculo de concentración para las muestras del Lote A y Lote B es:

Caroclor (μg/g) = (RM x Vm x Cp )/(Mm x Rp) siendo:

RM: relación entre suma de alturas de los picos y la altura del estándar interno, S.I. en el cromatograma de la muestra

RP: relación entre suma de alturas de los picos y la altura del S.I. en el cromatograma del patrón estándar elegido como referencia.

Vm: volumen utilizado en la dilución de la muestra.

Mm: masa de la muestra utilizada.

Cp: concentración de la solución estándar de PCB en hexano

La Cp elegida para el cálculo será aquella cuya relación entre la suma de alturas de los picos pertenecientes a los Aroclores y la altura del S.I. sea lo más cercana al valor de la misma relación en la muestra.

Expresar el resultado como:

$$C_m\,(\mu g/g) = C_{aroclor} \pm I$$

Caroclor: es la concentración de ese Aroclor (o la suma de Aroclores) en la muestra.
I: es el intervalo de reproducibilidad como lo expresa la Norma de referencia, ASTM 4059/2000, calculado como:

$$I = k \times (C_{aroclor})^{0,75}$$

donde k = 0,79 en aceites minerales y 1,34 en líquidos siliconados si el análisis se realiza con columna capilar
Observar que para valores de concentración de 10 ppm, los valores de incertidumbre I, llegan al 44 % para aceites y al 56 % para siliconas.

Lote de submuestras A

Tabla 6: se indican los valores de concentración obtenidos en los ensayos cromatográficos de las submuestras del lote A.

| Muestra, repl, inj | Concentación µg/g | Incertidumbre µg/g |
|---|---|---|
| Mtra A 01 repl 1 | 12,572 | 5,27 |
| Mtra A 01 repl 1a | 13,618 | 5,60 |
| Mtra A 01 repl 2 | 14,280 | 5,80 |
| Mtra A 01 repl 2a | 14,033 | 5,73 |
| Mtra A 04 repl 1 | 14,164 | 5,77 |
| Mtra A 04 repl 1a | 14,680 | 5,92 |
| Mtra A 04 repl 2 | 13,946 | 5,70 |
| Mtra A 04 repl 2a | 14,830 | 5,97 |
| Mtra A 06 repl 1 | 13,744 | 5,64 |
| Mtra A 06 repl 1a | 14,591 | 5,90 |
| Mtra A 06 repl 2 | 14,357 | 5,83 |
| Mtra A 06 repl 2a | 14,446 | 5,85 |
| Mtra A 23 repl 1 | 13,655 | 5,61 |
| Mtra A 23 repl 1a | 13,201 | 5,47 |
| Mtra A 23 repl 2 | 14,303 | 5,81 |
| Mtra A 23 repl 2a | 14,027 | 5,73 |
| Mtra A 26 repl 1 | 11,952 | 5,08 |
| Mtra A 26 repl 1a | 11,150 | 4,82 |
| Mtra A 26 repl 2 | 14,160 | 5,77 |
| Mtra A 26 repl 2a | 14,170 | 5,77 |
| Mtra A 29 repl 1 | 13,659 | 5,61 |
| Mtra A 29 repl 1a | 13,960 | 5,71 |
| Mtra A 29 repl 2 | 14,060 | 5,74 |
| Mtra A 29 repl 2a | 14,292 | 5,81 |
| Mtra A 48 repl 1 | 13,607 | 5,60 |
| Mtra A 48 repl 1a | 13,642 | 5,61 |
| Mtra A 48 repl 2 | 14,028 | 5,73 |
| Mtra A 48 repl 2a | 13,324 | 5,51 |
| Mtra A 51 repl 1 | 15,130 | 6,06 |
| Mtra A 51 repl 1a | 15,400 | 6,14 |
| Mtra A 51 repl 2 | 14,818 | 5,97 |
| Mtra A 51 repl 2a | 14,022 | 5,72 |
| Mtra A 53 repl 1 | 13,918 | 5,69 |
| Mtra A 53 repl 1a | 13,799 | 5,66 |
| Mtra A 53 repl 2 | 13,835 | 5,67 |

| Muestra, repl, inj | Concentación µg/g | Incertidumbre µg/g |
|---|---|---|
| Mtra A 53 repl 2a | 14,084 | 5,74 |
| Mtra A 57 repl 1 | 12,241 | 5,17 |
| Mtra A 57 repl 1a | 14,306 | 5,81 |
| Mtra A 57 repl 2 | 12,263 | 5,18 |
| Mtra A 57 repl 2a | 12,742 | 5,33 |

Se compara la desviación estándar entre muestras Ss del lote A con la desviación estándar para evaluar el ensayo de aptitud, σ

Se cumple que $S_s \leq 0,3.\sigma$

Ss: desviación estándar entre muestras: 0,3509773853

σ:desviación estándar para evaluar el ensayo de aptitud :6,46

0,3.σ: 1.938

Con estos resultados se concluye que el pull de la muestra A es homogéneo y el valor asignado a la muestra A es: 13, 8 ± 1,2 µg/g.

Otra forma de evaluar la homogeneidad es un test de Análisis de varianza para la muestra A (Figura 7)

La muestra A es homogénea si el valor de F obtenido es menor que el F crítico.

| Muestra | concentración PCB mg/kg | concentración PCB mg/kg |
|---|---|---|
| Muestra 1 | 13,1 | 14,16 |
| Muestra 2 | 14,42 | 14,39 |
| Muestra 3 | 14,17 | 14,4 |
| Muestra 4 | 13,43 | 14,17 |
| Muestra 5 | 11,58 | 14,17 |
| Muestra 6 | 13,81 | 14,18 |
| Muestra 7 | 13,62 | 13,68 |
| Muestra 8 | 15,26 | 14,42 |
| Muestra 9 | 13,86 | 13,96 |
| Muestra 10 | 13,27 | 12,5 |

**Análisis de varianza de un factor por columna**

| Grupos | Cuenta | Suma | Promedio | Varianza |
|---|---|---|---|---|
| Columna 1 | 10 | 136,52 | 13,652 | 0,9229 |
| Columna 2 | 10 | 140,03 | 14,003 | 0,3286 |

| Origen de las variaciones | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Promedio de los cuadrados | F | Probabilidad | Valor crítico para F |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Entre grupos | 0,616 | 1 | 0,616 | 0,9843 | 0,3342 | 4,4138 |
| Dentro de los grupos | 11,2643 | 18 | 0,6257 | | | |
| **Total** | **11,8803** | **19** | | | | |

Figura 7: Cálculo exel de ANOVA para el lote de submuestras A

Surge que la muestra A es homogénea.

Lote de submuestras B

Tabla 7: se indican los valores de concentración obtenidos en los ensayos cromatográficos de las submuestras del lote B.

| Muestra, repl, inj | Concentación µg/g | Incertidumbre µg/g |
|---|---|---|
| Mtra B 02 repl 1 | 21,762 | 7,96 |
| Mtra B 02 repl 1a | 25,024 | 8,84 |
| Mtra B 02 repl 2 | 25,006 | 8,83 |
| Mtra B 02 repl 2a | 25,524 | 8,97 |
| Mtra B 03 repl 1 | 23,006 | 8,30 |
| Mtra B 03 repl 1a | 23,630 | 8,47 |
| Mtra B 03 repl 2 | 24,663 | 8,74 |
| Mtra B 03 repl 2a | 24,292 | 8,64 |
| Mtra B 05 repl 1 | 28,188 | 9,66 |
| Mtra B 05 repl 1a | 30,290 | 10,20 |
| Mtra B 05 repl 2 | 27,743 | 9,55 |
| Mtra B 05 repl 2a | 28,849 | 9,83 |
| Mtra B 21 repl 1 | 27,593 | 9,51 |
| Mtra B 21 repl 1a | 25,948 | 9,08 |
| Mtra B 21 repl 2 | 25,587 | 8,99 |
| Mtra B 21 repl 2a | 24,622 | 8,73 |
| Mtra B 23 repl 1 | 25,321 | 8,92 |
| Mtra B 23 repl 1a | 26,326 | 9,18 |
| Mtra B 23 repl 2 | 28,123 | 9,65 |
| Mtra B 23 repl 2a | 26,584 | 9,25 |
| Mtra B 28 repl 1 | 24,633 | 8,74 |
| Mtra B 28 repl 1a | 25,572 | 8,98 |
| Mtra B 28 repl 2 | 27,930 | 9,60 |
| Mtra B 28 repl 2a | 26,696 | 9,28 |
| Mtra B 52 repl 1 | 25,855 | 9,06 |
| Mtra B 52 repl 1a | 24,928 | 8,81 |
| Mtra B 52 repl 2 | 24,514 | 8,70 |
| Mtra B 52 repl 2a | 25,007 | 8,83 |
| Mtra B 54 repl 1 | 24,643 | 8,74 |
| Mtra B 54 repl 1a | 26,016 | 9,10 |
| Mtra B 54 repl 2 | 26,495 | 9,23 |
| Mtra B 54 repl 2a | 25,954 | 9,08 |
| Mtra B 57 repl 1 | 32,110 | 10,66 |
| Mtra B 57 repl 1a | 26,863 | 9,32 |
| Mtra B 57 repl 2 | 25,632 | 9,00 |

| Muestra, repl, inj | Concentación µg/g | Incertidumbre µg/g |
|---|---|---|
| Mtra B 57 repl 2a | 24,926 | 8,81 |
| Mtra B 58 repl 1 | 27,257 | 9,42 |
| Mtra B 58 repl 1a | 27,269 | 9,43 |
| Mtra B 58 repl 2 | 25,887 | 9,07 |
| Mtra B 58 repl 2a | 25,945 | 9,08 |

Se cumple que $S_s \leq 0,3 \cdot \sigma$

Ss: desviación estándar entre muestras: 1,089

σ:desviación estándar para evaluar el ensayo de aptitud :6,46

0,3 x σ: 1.938

Con estos resultados se concluye que el pull de la muestra B es homogéneo y el valor asignado a la muestra B: 26,0 ± 2,6 µg/g

Otra forma de evaluar la homogeneidad es un test de Análisis de varianza para el pull de la muestra B (Figura 8)

La muestra B es homogénea si el valor de F obtenido es menor que el F crítico

| Muestra | concentración PCB mg/kg | concentración PCB mg/kg |
|---|---|---|
| Muestra 1 | 25,02 | 25,26 |
| Muestra 2 | 23,32 | 24,48 |
| Muestra 3 | 29,24 | 28,3 |
| Muestra 4 | 26,77 | 25,1 |
| Muestra 5 | 25,82 | 27,35 |
| Muestra 6 | 25,1 | 27,31 |
| Muestra 7 | 25,39 | 24,76 |
| Muestra 8 | 25,33 | 26,22 |
| Muestra 9 | 26,86 | 25,28 |
| Muestra10 | 27,26 | 25,92 |

**Análisis de varianza de un factor por columna**

| Grupos | Cuenta | Suma | Promedio | Varianza |
|---|---|---|---|---|
| ***Columna 1*** | ***10*** | ***260,11*** | ***26,011*** | ***2,58*** |
| Columna 2 | 10 | 259,98 | 25,998 | 1,62 |

| Origen de las variaciones | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Promedio de los cuadrados | F | Probabilidad | Valor crítico para F |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Entre grupos | 0,0008 | 1 | 0,0008 | 0,0004 | 0,9842 | 4,4138 |
| Dentro de los grupos | 37,83 | 18 | 2,1016 | | | |
| **Total** | **37,8308** | **19** | | | | |

Figura 8: Cálculo exel de ANOVA para el lote de submuestras B

Del análisis surge que el pull de la muestra B es homogéneo.

## Test de estabilidad de las muestras enviadas para el ensayo de aptitud.

Por ser los PCB Compuestos Orgánicos Persistentes, una de sus características es su estabilidad.

De allí que es de esperar que las mezclas de PCB en aceite sean altamente estables.

Desde el año 2006 se vienen organizando ejercicios interlaboratorios. Las muestras de los ejercicios interlaboratorios se prepararon por dilución de muestras reales donadas por el ENRE o por donaciones de usuarios de aceites de transformador.

A continuación se muestra la tabla 8 con los valores obtenidos para las muestras de los distintos interlaboratorios. El valor nominal hace referencia a la concentración asignada a la muestra. El valor de consenso es el obtenido a través de los datos del ensayo interlaboratorio. También se describe la desviación estándar del ensayo interlaboratorio.

Tabla 8: Valores de concentración de PCB de las muestras interlaboratorio. 2003-2007

| Año interlaboratorio | Valor nominal (µg/g) | Valor de consenso (µg/g) | Desviación estándar de interlab (µg/g) | Diferencia consenso – nominal (µg/g) |
|---|---|---|---|---|
| 2003 | 20 | 21.7 | 4.3 | 1.7 |
| | 213 | 220.4 | 30.3 | 7.4 |
| | 9.7 | 9.1 | 2 | -0.6 |
| 2005 | 46 | 47.8 | 5.2 | 1.8 |
| | 83 | 84.3 | 8.3 | 1.3 |
| 2006 | 20 | 22.3 | 3.7 | 2.3 |
| | 57 | 60 | 8.5 | 3.0 |
| 2007 | 40 | 39 | 4.5 | -1.0 |
| | 17.4 | 20.4 | 2.7 | 3.0 |

Como puede observarse en todos los casos, la diferencia entre el valor nominal y el valor de consenso es menor a la desviación estándar del ejercicio interlaboratorio, por consiguiente son comparables. Antes del 2009 el valor de concentración de PCB no era el asignado por cromatografía del INTI, sino que se había acordado con el ENRE que sería un valor de concenso entre los laboratorios participantes.

Por otro lado, algunos laboratorios participantes volvieron a medir muestras que ya habían sido evaluadas en ejercicios previos. A continuación se muestra la tabla 9 con el valor de concentración de PCB asignado a la muestra en el ejercicio interlaboratorio original, el valor gravimétrico cuando está disponible y los valores obtenidos en la nueva medición. También se informa la fecha de la nueva medición y el valor Z obtenido por el laboratorio para esta nueva medición

$Z= (X_{1/2}-X) / \sigma$

$\sigma$ : desviación estándar interlaboratorio

$X_{1/2}$ : promedio para cada laboratorio

X valor asignado a la muestra

Tabla 9: Valor de concentración de PCB asignado a la muestra en el ejercicio interlaboratorio original, el valor gravimétrico , valores obtenidos en una nueva medición, fecha de la nueva medición y el valor Z obtenido por el laboratorio para esta nueva medición.

| Valor gravimétrico (µg/g) | Valor asignado (µg/g) | Desviación estándar de interlab | Fecha interlaboratorio | Valor medido (µg/g) | f echa medición | Z |
|---|---|---|---|---|---|---|
| --- | 29.2 | 6.1 | mar-10 | 25.9 | dic-10 | -0.5 |
| --- | 29.2 | 6.1 | mar-10 | 31 | jul-10 | 0.3 |
| --- | 44.7 | 7.1 | Oct-01 | 47.1 | dic-02 | 0.3 |
| 40 | 39.0 | 4.5 | mar-07 | 38.5 | oct-07 | -0.1 |
| 40 | 39.0 | 4.5 | mar-07 | 40.4 | oct-07 | 0.3 |
| 40 | 39.0 | 4.5 | mar-07 | 41.6 | oct-07 | 0.6 |
| --- | 21.7 | 5 | mar-08 | 22.1 | dic-10 | 0.1 |
| 57 | 60.0 | 8.5 | mar-06 | 52.1 | oct-07 | -0.9 |
| 57 | 60.0 | 8.5 | mar-06 | 60.2 | oct-07 | 0.02 |
| --- | 28.9 | 6.7 | Jun-02 | 25 | mar-03 | -0.6 |
| 80 | 83.2 | 10.8 | mar-04 | 87.0 | ago-04 | 0.4 |
| 80 | 83.2 | 10.8 | mar-04 | 80.5 | ago-04 | -0.2 |
| --- | 12.7 | 3.7 | mar-410 | 10 | jul-10 | -0.6 |
| 216.7 | 192 | 34 | abr-01 | 221.7 | mar-03 | 0.9 |
| 216.7 | 192 | 34 | abr-01 | 159.1 | dic-01 | 1 |
| 216.7 | 192 | 34 | abr-01 | 207.3 | abr-02 | 0.4 |
| 216.7 | 192 | 34 | abr-01 | 159.1 | nov-01 | 1 |
| --- | 108 | 14.6 | mar-09 | 107.5 | nov-09 | - |
| --- | 23.2 | 4.9 | mar-09 | 22.1 | nov-09 | - |
| --- | 496 | 62 | oct-09 | 602.3 | abr-02 | 1.7 |

Como puede verse para diferentes concentraciones y periodos de tiempo que van desde los 5 a 24 meses los resultados obtenidos son satisfactorios (z<2). Es decir las diferencias entre el valor asignado en el interlaboratorio original y el nuevo valor obtenido están dentro de la dispersión aceptable, estimada en el laboratorio.

Por todo lo expuesto, podemos considerar que las muestras de PCB en aceite de transformador son estables y el ensayo de estabilidad no sería necesario realizarse con cada ejercicio interlaboratorio a organizar.

Fuente para todos los cálculos estadísticos: *GUM. (Guía para la Expresión de la incertidumbre de medida: 2008 (3ª edición en Esp 2009)*

## Material de referencia para ensayos de campo y los laboratorios locales

Las Provincias que están gestionando racionalmente sus desechos peligrosos, necesitan de materiales de referencia para hacer su inventario de existencias de PCB. Muchas de ellas realizan un primer relevamiento sobre los transformadores eléctricos mediante un monitoreo de campo basado en la detección de los PCB a partir de un ensayo colorimétrico. Es un test rápido y fácil de usar, disponible en Kits de tres niveles de acción: 20, 50 y 500 ppm. La metodología utilizada es la "Determinación de PCB en aceites de transformador según USEPA SW-846 Method 9079". Se fundamenta en la reacción del cloruro y del complejo reactor (formulado en base a una amalgama sodio – mercurio). Cuando se consumen todos los cloruros, se produce un fuerte color violeta (o púrpura, en algunos casos). En caso de que la cantidad de cloruros resulte mayor a la estequiométrica para la reacción, la combinación con el complejo reactor no produce ningún color, indicando que la concentración de cloruros superó el nivel escogido. Los Kits son calibrados con Aroclor 1242.

Este ensayo fue validado por el laboratorio de contaminantes orgánicos como metodología apta para ser usada como relevamiento de campo. Los cambios de color que se producen deben ser lo suficientemente sensibles a las variaciones en las concentraciones de PCB de trabajo. El INTI diseñó materiales de referencia de PCB en aceite dieléctrico de tal forma que se pudiera validar este ensayo en distintos rangos de concentración: 20, 50 y 500 ppm.

Una vez que las provincias a través del trabajo de campo de sus Cooperativas de servicios eléctricos hacen el relevamiento de las existencias de PCB en el equipamiento eléctrico existente, los entes reguladores de energía y/o servicios públicos eligen laboratorios de ensayos para la cuantificación de los PCB en los aceites en aquellos equipos donde se han detectado concentraciones de PCB mayores a las 50 ppm.

El INTI produce materiales de referencia de tal forma que estos laboratorios puedan contar con patrones de PCB en aceite mineral en distintos rangos de concentración.

El valor de concentración de estos materiales de referencia es asignado por el laboratorio de Contaminantes Orgánicos, el procedimiento empleado es una adaptación de la Norma ASTM D 4059-96, utilizando un tratamiento del aceite con ácido sulfúrico y fluorisil para la eliminación de impurezas, disolución del aceite tratado con hexano y posterior análisis por cromatografía con detector de captura de electrones.

Estos materiales de referencia fabricados por el INTI, cumplen con los requisitos de preparación e incertidumbre necesarios para poder ser usados como patrones de medida químicos en aquellos laboratorios donde se mida PCB. Incluso este material puede ser utilizado como referencia en otras matrices distintas a las de aceites, ya que su dilución en solventes orgánicos como hidrocarburos alifáticos o aromáticos, permite su uso como soluciones con valor asignado de PCB.

Estas soluciones de PCB en solventes hidrocarbonados son aptas para el ensayo de PCB en matrices ambientales y alimentos contaminadas con mezclas de composición semejante a los Aroclores presentes en las soluciones. Resulta entones, un sistema que da trazabilidad a las mediciones de PCB en matrices ambientales y de alimentos.

La preparación de los materiales solicitados se realiza a través de un método gravimétrico por dilución de muestras de aceite dieléctrico reales concentradas en PCB con aceite de transformador libre de PCB`s como solvente.

La homogenización del material se obtiene por un proceso de inversión sucesiva y su fraccionamiento se realizó en frascos de vidrio de 10 ml, lavados convenientemente, con tapa precintada.

Las concentraciones de los materiales de referencia de de bifenilos policlorados (PCB´s) en aceite de transformador se detallan a continuación en el siguiente cuadro.

| Codificación | Concentración (µg de PCB´s/g solución) | Incertidumbre (µg de PCB´s/ g solución) |
|---|---|---|
| CI: 15348 | 47,8 | 5,2 |
| CI: 15349 | 12,7 | 3,7 |
| CI: 15350 | 108,0 | 14,6 |

# CAPÍTULO 5: ENTRENAMIENTOS, TALLERES Y SEMINARIOS

Desde que el INTI, a través del laboratorio de Contaminantes Orgánicos y sede del Centro Regional de Basilea para América del Sur, trabaja intensamente para promover la gestión segura de Contaminantes Orgánicos Persistentes, las actividades de capacitación en la temática de PCB fueron una constante. En todo momento se tuvo la capacidad y

predisposición para el armado de talleres, seminarios, cursos, entrenamientos de laboratorio en todo el territorio argentino como una herramienta para diseminar las buenas prácticas en la gestión de PCB. Participé en calidad de capacitadora en:

- Disertante en Jornadas Previas sobre PCB. Secretaría de Medio Ambiente y Planeamiento Urbano, Dirección General de Política y Evaluación Ambiental, Gobierno de la Ciudad de Buenos Aires. mayo 2003

- Entrenamiento en Cromatografía gaseosa, aplicado a la determinación de bifenilos policlorados en aceites de transformador. Recomendaciones para la Manipulación de PCB. Recibieron la capacitación docentes de la Universidad Nacional del Nordeste. Septiembre 2003

- ¨Determinación de PCB en aceites aislantes ¨ disertación en el INA (Instituto Nacional del Agua). Junio 2003

- Entrenamiento en Cromatografía gaseosa, aplicado a la determinación de bifenilos policlorados en aceites de transformador. Recomendaciones para la Manipulación de PCB. Docentes de la Universidad Nacional de La Pampa. Septiembre 2004

- "Gestión Ambiental de PCB aplicado a equipamiento eléctrico", Curso 22 de junio 2005 para la Federación Argentina de Cooperativas de Electricidad. Municipio de Zapala.

- "Gestión Ambiental de PCB aplicado a equipamiento eléctrico", seminario Expoelectric, 2006 y 2008

- Taller de gestión de PCB para inspectores de la CABA, octubre 2010

- Seminario Gestión de PCB, Tecnópolis Septiembre 2011

- Seminario: Proyecto de buenas prácticas en materia de PCB. Experiencias y lecciones aprendidas. Rol del INTI en la gestión Nacional de PCB, Organizado por SAyDS para Proyecto PNUD10 G48, mayo 2012.

- Seminario. Características de los PCB y aspectos ambientales. Organizado por SAyDS junto a la provincia de Río Negro, para Proyecto PNUD10 G48, junio 2013 en la Ciudad de Bariloche, Noviembre 2013 en la Ciudad de Viedma.

# CAPÍTULO 6: TECNOLOGÍAS DISPONIBLES PARA LA DISPOSICIÓN FINAL DE PCB

Se llevó a cabo el estudio de distintas alternativas tecnológicas para la disposición final de PCB de acuerdo a la información publicada en: Survey of Currently Available Non INCINERATION PCBs Destruction Technologies. UNEP Chemicals. First Issue, August 2000 y en Inventory of Wordwide PCB's Destruction Capacity. UNEP Chemicals. First issue December 1998. Esto nos permite asesorar a las autoridades ambientales municipales, provinciales y nacionales acerca de las alternativas de las mejores prácticas disponibles para ser instaladas en el territorio argentino.

## Eficiencia del proceso

Debido a su alta toxicidad y persistencia en el ambiente, la eficiencia requerida en la remoción de PCB debe ser igual o mayor al 99,9999 %. Definiéndose Eficiencia de Remoción (DRE) como:

DRE = (W in – W out) x 100 / Win

W in: flujo másico de entrada

W out : flujo másico de salida ó emisión.

A continuación vamos a exponer las distintas tecnologías que permiten llevar a cabo un tratamiento adecuado de los PCB.

## Incineración

Es la tecnología más usada para la destrucción de PCB es la incineración a alta temperatura. La eficiencia de remoción alcanzada es de 99,9999 %.Los principales productos de la incineración son: dióxido de carbono, agua y cenizas inorgánicas. El cloro presente es convertido a ácido clorhídrico gaseoso y es removido junto con otros productos de combustión gaseosos usando un equipo de control de contaminación de aire. La eficiencia de la incineración es una función del tiempo de residencia, la temperatura, la turbulencia y la concentración de oxígeno. Se debe controlar el proceso para mantener estos parámetros en los niveles deseados y para asegurarse la efectividad del proceso de limpieza del gas. La ceniza de fondo no presenta mayores problemas para su disposición.

El proceso de combustión debe ser autorizado por la autoridad ambiental local. Las emisiones deben ser monitoreadas para evitar problemas ambientales. Como la generación de cloro dioxinas y cloro furanos sustituídos.

Los líquidos y los barros diluidos a tratar son bombeados al incinerador. Los sólidos y equipamiento a disponer suelen tener un procesamiento previo antes de ser ingresado en el incinerador:

- Pueden sufrir alteración mecánica como trozado en pequeñas partes de tal forma de exponer el interior de los capacitores, drenado y desarmado de los transformadores.

- Empacado de los sólidos y barros en tambores y luego se alimenta la cámara de incineración mediante una tolva. El área cercana a la entrada del horno debe estar cubierta y drenada positivamente a un vertedero cerrado donde se acumulan los residuos de incineración.

La incineración se da en instalaciones construidas para ese propósito, especialmente para PCB y otros residuos clorados o se aprovechan instalaciones desarrolladas para el tratamiento térmico de otros materiales, como son los hornos cementeros que pueden ser autorizados a aceptar una proporción de residuos clorados como combustible.

**Tipos de incineradores**:

Los distintos tipos de incineradores son: hornos rotatorios, horno estático, incineradores de inyección líquida, de lecho fluidizado, hornos cementeros.

Hornos rotatorios:

Consisten en un tubo rotatorio inclinado a 1º o 2 º respecto a la horizontal de tal forma que el residuo se mueva horizontalmente y radialmente a través del cilindro. Una rotación de 0.5 a 2 rpm, favorece la turbulencia. El residuo es alimentado del extremo superior y las cenizas del extremo inferior. El flujo de gases pasa por una cámara de combustión secundaria.
Para sustancias halogenadas, la cámara de combustión primaria, opera a una temperatura típica de 1100ºC (llega a 1300ºC si el residuo lo demanda), los tiempos de residencia son de al menos 2 segundos y se usa un exceso de los niveles de oxígeno de al menos 6 % v/v.
Pueden trabajar en el modo “slagging” produciendo una escoria vidriada fundida pobre en materia orgánica y con baja velocidad de migración. Este modo de operación es usado en Europa. En Estados Unidos, suele trabajarse con menores temperaturas de fusión, obteniéndose cenizas.

Hornos estáticos:

Utilizan dos etapas de combustión con una reja horizontal en la cámara primaria. En instalaciones pequeñas el residuo se alimenta intermitentemente, pero la ceniza no se remueve y suele ocasionar interferencias en la operación. En instalaciones mayores un émbolo va empujando y removiendo las cenizas continuamente a través del incinerador.

Los incineradores de inyección de líquidos:

Son cilindros refractarios horizontales y verticales equipados con un quemador primario para que el residuo y el combustible auxiliar se atomicen en la cámara de combustión. Si bien está diseñado para residuos líquidos móviles, aceptan una proporción de sólidos usando atomización externa.

Los de lecho fluidizado:

Utilizan un lecho fluidizado de arena en suspensión en el que se inyecta el residuo en forma líquida, como un barro o en forma sólida en trozos de tamaño regular. La

mayoría de la ceniza queda en el lecho, requiriendo la limpieza de la arena en forma periódica.

Hornos cementeros:

Son un ejemplo de la disposición de residuos en instalaciones usadas para otro uso industrial. La producción de cemento requiere combustible para calentar la mezcla y los residuos con su poder calorífico pueden sustituir al aceite combustible. Los residuos de los solventes clorados pueden alimentar al horno como combustible suplementario. Los materiales sólidos pueden ser alimentados desde la altura media del horno. El procesamiento de residuos clorados en un horno cementero tiene la ventaja de que los residuos son incorporados a la escoria, evitando la generación de una corriente sólida de residuos adicional. El HCl generado reacciona en la atmósfera alcalina del horno. Estos hornos tienen un alto grado de estabilidad térmica y proveen temperaturas de llama superiores a los 2000ºC con bajo tiempo de retención de gases y materiales.

Si bien en nuestro país hay hornos cementeros, no aceptan el ingreso de materiales posibles de contener PCB, como es el caso de los aceites dieléctricos provenientes de equipamiento eléctrico. En otros países los hornos cementeros aceptan la alimentación con aceites minerales que sustituyen el ingreso de otros combustibles necesarios para su operación.

En cuanto a hornos rotatorios, algunos tienen habilitación provisoria, como por ejemplo los de las Provincias de Buenos Aires y San Juan, pero no pueden ser usados como tecnología de tratamiento de PCB ya que no se cuenta con la tecnología apropiada para el control de emisiones. Recordemos que en estos hornos las condiciones de operación no controladas pueden provocar la generación no intencional de dioxinas y furanos.

## Proceso de decloración

Los procesos de decloración son diseñados para permitir el reuso y reciclado del aceite libre de cloro.

Decloración química

La decloración química está basada en la reacción con un compuesto órganometalico de metal alcalino (naftenato de sodio o polietilenglicol-sodio), o con un óxido o hidróxido de metal alcalino.

Los procesos químicos para el tratamiento de PCB líquidos y aceites contaminados están bien desarrollados y comercialmente usados. El contenido de cloro es convertido en sales inorgánicas que pueden ser removidas de la fracción orgánica por filtración o centrifugación.

La reacción se lleva a cabo en una atmósfera inerte (para evitar el riesgo de incendio ya que el metal alcalino en contacto con el agua y aire es combustible) y en la ausencia de agua (los residuos son pre-secados por calentamiento).La planta puede ser fija o móvil, el proceso sobre un transformador puede durar hasta una semana .Una posible desventaja es que el proceso puede destruir inhibidores de oxidación limitando el reciclado del aceite.

La decloración catalizada por bases, puede tratar residuos que contienen hasta 10% de PCB y reducir los cloros orgánicos hasta 2 ppm.

Es un proceso en batch que actúa en etapas:

- Agregado de álcali en forma de suspensión o dispersión en un solvente de alto punto de ebullición (200º C a 500º C) en la relación 1 a 20 %

- Adición de un compuesto donor de hidrógeno, que puede ser el mismo solvente de alto punto de ebullición, un ácido graso, un alcohol, y una fuente de carbono como un carbohidrato.

- Se calienta para deshidratar el medio.

- Se calienta a temperaturas entre 200º C y 400º C por 0,5 a 2 horas. El álcali y la fuente de hidrógeno reaccionan, catalizadas por la fuente de carbono, para formar el ión hidruro (H-) que reacciona con el hidrocarburo clorado para formar un hidrocarburo y el cloruro del metal alcalino

.
El sistema es esencialmente contenido y el volumen de las emisiones gaseosas es bajo comparado con los procesos de combustión. Los capacitores que contienen PCB no pueden ser tratados directamente, ya que se forma hidrógeno (gaseoso) a partir del aluminio que contienen en su interior y las condiciones alcalinas. Este problema se soluciona con un pre-tratamiento, en el cual el hidrógeno generado es venteado a presión atmosférica.

Un ejemplo de decloración es el proceso denominado PCB Gone, desarrollado para el tratamiento de aceites de transformador. El fluido es recirculado hasta que la concentración de PCB está por debajo de lo requerido (generalmente 2 ppm). El fluido usado es regenerado por filtración a través de tierras raras (se remueven ácidos, barros y otros productos de oxidación) A su vez estas tierras raras tienen un proceso de recuperación evitando así la necesidad de su disposición.

La aplicación de un equipo preexistente en la industria para otro fin puede ser adecuado para la destrucción de PCB usando decloración. Es el caso de las sales fundidas presentes en las bases de las calderas de licor negro en la industria de la pasta de papel. Se sabe que si los PCB se introducen en la sal fundida, ésta puede declorarlos hasta obtener buenos niveles de descontaminación.

Cuando los PCB reaccionan con sodio metálico pueden producirse reacciones secundarias. Durante la fase de decloración, las moléculas cloradas intermedias pueden polimerizarse y conducir a la formación de un sólido (polímero) que contiene cloro. El producto ya no se puede declorar más y se precipita de la reacción en forma sólida. Por consiguiente, un proceso “limpio “deberá evitar o bien la formación del polímero o deberá tener en cuenta su formación e incluir una fase de separación que permita obtener un aceite puro reutilizable.
El método de decloración es el más ampliamente usado en nuestro país como tecnología de aplicación in situ.

Tabla 10: Cuadro comparativo de las empresas declorinadoras en la Argentina: JMB + SEA Marconi, Kioshi y Tredi

| | JMB + SEA MARCONI | KIOSHI | TREDI |
|---|---|---|---|
| **SITUACIÓN DEL EQUIPO DURANTE DECLORINACIÓN** | En servicio | En servicio.<br>El tratamiento es in situ. | El transformador se vacía y se desarma. Se lava el núcleo y los papeles, cartones y maderas se exportan.<br>Tienen que llegar a menos de 10 microgramos por dm2 (eso es menos que 1 ppm). |
| **DURACIÓN DE LA DESCONTA MINACIÓN** | 2000 litros en una semana.<br>3 meses para un transformador de 40.000 litros. | El tiempo estimado de operación para un batch de 1000 litros, comprende entre 4 y 12 horas de trabajo. Depende de la concentración. | Poseen Unidades Móviles que pueden tratar entre 1500-2000 litros diarios de aceite mineral dieléctrico contaminado con PCB. |
| **DESCONTA<br>MINACIÓN DEL EQUIPO** | En todas sus partes | En todas sus partes. | En todas sus partes. |
| **COSTO** | No fueron suministrados.<br>Mayor precio que el resto que los que trabajan vaciando el equipo.<br>. El costo depende de cada situación y equipo a tratar. Ventaja: el equipo permanece en funcionamiento. | Logística U$ 7.500, el resto varia con cada situación y transformador. Valor referencial: transformador estándar: U$1200 la tonelada (de transformador) a U$1800-2000 la tonelada (1 tonelada pesa un transformador de 100 Kva). Hay que sumar U$ 1000 por unidad | En provincia de Buenos Aires, por ejemplo (Zárate) U$2,30 por litro (más el costo de energía eléctrica y el aceite de recambio). Mínimo 5000 litros en provincia de Buenos Aires es la cantidad por la que trabajan (y hasta 300 km.), después se encarece. Para exportar líquidos el costo es de U$3,50 el kg final. |
| **ALCANCE** | 5000 ppm. | 5000 ppm a nivel nacional. Podrían descontaminar hasta 30.000 ppm.<br>No hacen PCB puros. | Hacen descontaminación de equipos con askarel puro (500.000 a 600.000 ppm) lo exportan. |
| **ALCANCE GEOGRÁFICO** | En todas las provincias. Actualmente en algunas no porque tienen que gestionar las habilitaciones. | Eventualmente en todo el país. | Eventualmente en todo el país. |

| | JMB<br>+<br>SEA MARCONI | KIOSHI | TREDI |
|---|---|---|---|
| **PROCESO** | CDP Process. Utilizan un reactivo sólido, CDP Preagent. El catalizador es la temperatura. | Declorinación con metales alcalinos (Reacción de Wurtz). | Hacen declorinación pero sin sodio metálico. Usan hidróxido de sodio o de potasio para evitar la reacción exotérmica del sodio con la humedad.<br>El proceso se basa en someter al aceite a la acción de un reactivo formado por un compuesto alcalino y un dispersante.<br>Operación: 1) saber cuantas ppm, 2) saber qué tipo de fluido, 3) saber si el equipo va a seguir funcionando. |
| **TEMPERATURA DE TRABAJO** | Entre 60 y 100 ºC (la más baja del mercado). | >100 ºC | Trabajan a 130-140 ºC. |
| **RESIDUOS GENERADOS** | Pellets, tierra de Fuller (Y8) Disposición a cargo del cliente.<br>La concentración de cloro inorgánico presente en el reactivo sólido gastado (en forma de sales de potasio, sodio, calcio, etc.) está relacionada estequiométricamente con la concentración inicial de compuestos aromáticos clorados presentes en el aceite sometido al proceso de deshalogenación (PCB/PCT/PCBT) | Se obtiene un producto que no es útil (Y8) Generan también tierras de Fuller (Y8). Los residuos los dispone el cliente o la empresa. | A la salida del tratamiento, el aceite cumple con los límites establecidos por la Normativa Nacional (Ley Nº 25.670, Decreto Reglamentario Nº 853/07) y de la provincia de Buenos Aires, Resolución 1118/02 del OPDS.<br>Al aceite tratado se le puede dar disposición final local (Y8, incineración), reutilizarlo como insumo de otro proceso o reciclarlo como dieléctrico mediante un proceso de regeneración con Tierras de Fuller. El lodo también tiene disposición final local (incineración). |
| **GENERACIÓN DE RESIDUOS (APROX.)** | Por cada 1000 litros de aceite con 500 ppm se generan 150 kg de residuos. | | |

| | JMB<br>+<br>SEA MARCONI | KIOSHI | TREDI |
|---|---|---|---|
| **EFLUENTES** | Sin PCB, no significativos. | Sin PCB, no significativos.<br>Los gases de salida pasan primero por un condensador de hidrocarburos livianos, la bomba de vacío y finalmente por un filtro de carbón activado, antes de salir a la atmósfera. | Sin PCB, no significativos. |
| **NORMAS DE SEGURIDAD** | Res. 369<br>Proceso seguro y controlado para los trabajadores ya que no presenta riesgos de explosiones o incendios. | Las previstas por la normativa y la Autoridad de Aplicación.<br>Toda la instalación eléctrica es antiexplosiva, incluyendo tableros y cañerías. | Las previstas por la normativa y la Autoridad de Aplicación. |
| **RECONTAMINACIÓN** | Generalmente no hay.<br>Para llegar a 2 ppm este proceso es más competitivo que los que trabajan con batch que suelen tener contaminación a los 90 días. | Ellos dan una garantía por el tema del exudado del núcleo, a los 90 días vuelven a analizar el aceite para ver si está contaminado. | |
| **LABORATORIOS CON LOS QUE TRABAJAN** | CIT (Centro de Investigaciones Toxicológicas) y otros. | Los que estén habilitados. Fundamentalmente CABA y provincia de Buenos Aires. | Los que estén habilitados. Fundamentalmente CABA y provincia de Buenos Aires. |

| | JMB<br>+<br>SEA MARCONI | KIOSHI | TREDI |
|---|---|---|---|
| **CANTIDAD DE EQUIPOS** | 4 (3 En provincia de Buenos Aires y 1 en Santa Cruz) | Tienen máquinas de varias capacidades (500 a 3000 litros).<br>El desarrollo de KIOSHI SA comprende once equipos modulares, de diferentes capacidades, completamente transportable con el fin de realizar la declorinación “in situ”, siguiendo la idea del tratamiento del aceite lo más cerca posible de las instalaciones, minimizando el movimiento de equipos contaminados a instalaciones fijas de tratamiento. | |
| **TIEMPO DE ESPERA PARA OPERAR CON ELLOS (APROX.)** | 6 meses (hay que tener la documentación y habilitaciones) | | Hay que tener el certificado de generador eventual (1 ½ años de gestión) + Resolución de exportación (4 meses de gestión). Esta documentación hace falta para exportar. |
| **CAUDAL DE TRABAJO DEL EQUIPO** | 900-1000 litros/hora | | Pueden tratar 1500-2000 litros diarios de aceite mineral dieléctrico contaminado con PCB. |
| **VOLUMEN MINIMO CON EL QUE OPERAN** | Transformadores de 300-400 litros, de menor volumen no tiene sentido. | | Lo mínimo que declorinan por batch son 500 litros. No les conviene operar con pocos transformadores o con pocos litros de aceite. |

| | JMB<br>+<br>SEA MARCONI | KIOSHI | TREDI |
|---|---|---|---|
| **EXPERIENCIA** | | Llevaron a cabo aproximadamente el 75 % de las descontaminaciones que se hicieron en el país | |
| **CLIENTES** | Clientes con equipos eléctricos grandes. | Su actividad principal es la realización de mantenimiento de Instalaciones eléctricas de potencia y de obras eléctricas.<br>Sus clientes fundamentalmente son las distribuidoras, algunas industrias multinacionales (Cooperativas menos porque siempre carecen de créditos o recursos económicos).<br>CLIENTES PRINCIPALES<br>• Central Hidroeléctrica El Chocón S.A.<br>• Distrocuyo S.A.<br>• EDESUR S.A.<br>• UTE (Uruguay)<br>• Hidrotérmica San Juan<br>• E.P.E. de Santa Fe<br>• EDEMSA<br>OTROS CLIENTES<br>• Asea Brown Boveri S.A. (ABB)<br>• Central Atucha II (Nucleoeléctrica de Arg. S.A.)<br>• Central hidroeléctrica Piedra del Águila | |

| | JMB<br>+<br>SEA MARCONI | KIOSHI | TREDI |
|---|---|---|---|
| | | • CMS<br>• CORPICO (La Pampa)<br>• EDEA S.A. (Distribuidora Atlántica)<br>• EDEER S.A. (Entre Ríos)<br>• Molinos Río de La Plata<br>• Monsanto de Argentina SAIC<br>• Pharmacia SAIC<br>• Petroquímica Cuyo SAIC (Mendoza)<br>• Repsol - YPF S.A.<br>• SIDERCA<br>• Soyuz<br>• Solvay Indupa<br>• CT Salto Grande<br>• Yoma SA<br>• Petroken Pesa | |
| **TRATAMIENTO** | | | Los fluidos y material poroso los exportan (por ej. maderas embebidas) sale mas barato exportarlo que tratarlo.<br>TREDI en general no recomienda rellenar los transformadores con el aceite tratado. Una vez que se hace la descontaminación le ponen aceite nuevo. El aceite regenerado es el 60-70% del aceite nuevo (en costo). |
| **RIESGOS** | Derrames.<br>Proceso seguro y controlado para los trabajadores ya que no presenta riesgos de explosiones o incendios.<br>Trabajan entre 60 y 100 ºC. | El riesgo principal en una declorinación es el riesgo de incendio.<br>Trabajan a temperaturas >100 ºC.<br>El segundo riesgo es el derrame. | El riesgo principal en una declorinación es el riesgo de incendio.<br>Trabajan a 130-140 ºC.<br>El segundo riesgo es el derrame. |

Fuente: Encuesta realizada en el marco del Proyecto ARG/10/G48, Manejo Ambientalmente Racional y Disposición de PCB en Argentina

## Hidrogenación

La hidrogenación consiste en el tratamiento de los aceites (y residuos líquidos) con hidrógeno gaseoso a alta presión en presencia de un catalizador. Los hidrocarburos clorados son transformados en metano y ácido clorhídrico, que es removido del sistema por su tratamiento en un sistema lavador con soda cáustica. Para una performance eficiente se necesita un alto nivel de control de proceso. El hidrógeno del proceso se puede obtener por reacción catalítica del metano, pero esta etapa aumenta aún más la complejidad del proceso y la mayoría de los procesos comerciales evitan esta etapa.

## Tecnología de electrón solvatado

Con la tecnología del electrón solvatado, los suelos conteniendo hasta un 25% de agua y partes metálicas se cargan a presión en un horno rotatorio previamente cargado con amoníaco líquido. Se agrega un metal alcalino o alcalino térreo, generalmente calcio, que provoca una reacción de electrón solvatado, convirtiendo el PCB a hidrocarburo por declorinación y formación del cloruro del metal. El amoníaco es recuperado para su reúso y el suelo puede ser retornado a su sitio. El proceso involucra batches de 250 kg.

## Sistemas de plasma de arco

El sistema de plasma de arco crea un campo térmico de plasma dirigiendo una corriente eléctrica a través de una corriente de gas a baja presión para el tratamiento de orgánicos clorados y otros residuos. El arco de plasma puede ser usado como una fuente de calor para el proceso de pirólisis o el de combustión o para disociar el residuo en átomos por inyección del desecho en la alta temperatura (5000ºC a 15000ºC) generado en el plasma. Es esencialmente usado para líquidos o sólidos bombeables. Los tiempos de residencia son muy cortos (20 a 50 milisegundos). El sistema de alimentación eléctrica puede ser cortado y retomado en segundos. El residuo es pirolizado en iones y átomos a temperaturas encima de los 3000 º C. Estos iones sufren un quench alcalino. Luego estos iones y átomos se recombinan en un área fría de la cámara de reacción. El producto final incluye gases (argón, dióxido de carbono y agua) y una solución acuosa de sales de sodio.

Tabla 11: Resumen de tecnologías para el tratamiento de PCB

| Proceso | Tipo de residuo aceptado | Ventajas | Desventajas |
|---|---|---|---|
| Incineración | Aceites, residuos del proceso de separación. Equipos contaminados con residuos de PCB | Alta eficiencia de destrucción, cumplimiento de los requerimientos legales. Eficientes para cualquier rango de concentración de PCB. Las instalaciones están preparadas para tratar desechos clorados y no clorados. | El PCB debe entrar al sistema como combustible.<br><br>Caro, especialmente si los desechos deben ser mezclados y trasladados hasta el incinerador. No es ampliamente aceptado por la opinión pública |
| Decloración Química e Hidrotratamiento | Líquidos con PCB con concentraciones menores a 5000 ppm | El aceite declorado puede ser usado para otros propósitos, por ejemplo como aceite lubricante. | Necesita establecer condiciones de tratamiento para cada componente individual |
| Sistema de arco de plasma | Líquidos con PCB y sólidos bombeables | Residuos inocuos | Hay experiencia limitada en el uso de estos sistemas |

**Reducción química en fase gaseosa**

La reducción química en fase gaseosa es una tecnología desarrollada y patentada por Eco Logic, involucra la reducción en fase gaseosa de los compuestos orgánicos por hidrogenación a temperaturas superiores a los 850º C. La reacción de vapor de agua con metano para formar monóxido de carbono y dióxido de carbono también ocurre y baja la eficiencia. El vapor es usado en el proceso como intercambiador de calor. Según lo declarado por la compañía, los PCB son reducidos a metano, HCI y compuestos de bajo peso molecular (benceno y etileno).El ácido clorhídrico es neutralizado con soda cáustica en la fase de enfriamiento del gas.

En resumen, el proceso consta de los siguientes componentes básicos: extremo frontal del sistema, donde los contaminantes son reducidos a una forma plausible para su destrucción en el reactor, el reactor donde se reducen los contaminantes en fase gaseosa usando hidrógeno y el sistema de lavado y compresión de gases.

**Disposición final en Rellenos: de seguridad - sanitarios**

La disposición final de los PCB en un relleno es el proceso menos satisfactorio para tratamiento y disposición, ya que los PCB permanecen como una amenaza para el ambiente.

Los rellenos de seguridad para disposición de residuos peligrosos son diseñados para el enterramiento y deben cumplir con ciertas condiciones de diseño que eviten la lixiviación de los PCB.

Los rellenos sanitarios son sitios con las condiciones de diseño adecuadas para la disposición de residuos sólidos urbanos, RSU, comúnmente llamados domiciliarios.

Si bien la destrucción es lo recomendable, algunos PCB entran en los rellenos sanitarios como componentes de elementos del residuo domiciliario. La acción microbiológica para degradar los PCB es poco efectiva, especialmente en el ambiente anaeróbico de un relleno sanitario. Los PCB depositados en un relleno pueden contaminar las aguas superficiales y subterráneas, producto de su lixiviación. El comportamiento de los PCB en rellenos sanitarios ha sido muy estudiado y se deben tener considerables precauciones. Su disposición con la materia orgánica de los desechos domiciliarios, haría que los PCB queden retenidos, pero con la presencia de solventes orgánicos o aceites pueden migrar. Por ejemplo en el Reino Unido, se encontraron 0,05 microgramos /litro en la basura domiciliaria. Este nivel no significa una amenaza para el ambiente.

Aquellos rellenos seguridad en los que se ha depositado PCB, se deben controlar las concentraciones en el lixiviado. Estos controles los debe efectuar tanto el operador como el regulador.

A modo de ejemplo, se describen las recomendaciones del Reino Unido respecto a la calidad del residuo a depositarse en un relleno sanitario:

No deben depositarse en rellenos sanitarios:

- Grandes cantidades de materiales como suelos y desechos de demoliciones, si éstos están contaminados con PCB> 50 µg/g (base seca).
- Transformadores con PCB.
- Grandes capacitores.
- Un gran número de capacitores pequeños.
- Aceites y líquidos dieléctricos contaminados, aún a bajas concentraciones.

Bajo ningún aspecto, la relación material contaminado a residuo biodegradable debe superar el 5 %.

## Almacenamiento y transporte

El almacenamiento es necesario como operación para la gestión de PCB, pero no es una opción a largo plazo. Los residuos con PCB y equipos contaminados con PCB, deben ser almacenados bajo condiciones reguladas antes de su mantenimiento, tratamiento o destrucción.

- Disponer de locales o sectores específicos para el almacenamiento de equipos eléctricos conteniendo PCBs que han sido reemplazados
- Ventilación mecánica
- Pisos y paredes impermeabilizados (pintura epoxi)
- Diques de contención y sistemas de canalizaciones para la contención de derrames
- Ingreso restringido y utilizar elementos de protección personal

- Instalación de extintores y duchas de seguridad
- Contenedores con material absorbente
- El material debe estar convenientemente identificado:

CLASE ONU 6.1 TÓXICO

Figura 7: pictograma clasificación de sustancias químicas de la ONU

Leyendas a incorporar:

**“CONTIENE PCBs”**

**“DESCONTAMINADO QUE HA CONTENIDO PCBs”**

El transporte de materiales que contienen PCB, debe tener como principal precaución la identificación y el empaque acorde a lo establecido en el Comité de Naciones Unidas para el transporte de Sustancias Peligrosas. Las Naciones Unidas y la OECD, desarrollaron un sistema globalmente armonizado para la caracterización de riesgos de productos. En este sistema se establecen criterios para el transporte de PCB.

Figura 7: pictograma clasificación de sustancias peligrosas de la ONU No. ONU 2315, Riesgo principal 9 (Sustancias Peligrosas Diversas), No. Riesgo 90, Grupo de embalaje II, cantidad exenta 0.

El embalaje deberá señalizarse de acuerdo a lo establecido en el “Reglamento para el Transporte de Mercancías Peligrosas por carretera” (Ley de Tránsito No.24449/95- Anexo S).

## Problemas ambientales derivados de la aplicación de los emprendimientos de descontaminación

El uso de incineración de los materiales conteniendo PCB a altas temperaturas, si bien es la tecnología internacionalmente aceptada, no es económicamente accesible para todos los países, no sólo por el alto costo debido al gran consumo de energía sino también a los rigurosos controles que se deben aplicar para minimizar y monitorear la formación de dioxinas y furanos.

Las tecnologías asociadas a la descontaminación de transformadores y capacitores por lavado con solvente, también llevan asociadas el riesgo de contaminación ambiental en la etapa de recuperación del solvente por destilación. El concentrado resultante del proceso de PCB, luego debe ser incinerado.

En los tratamientos de declorinación de aceites con sodio, el riesgo ambiental radica en la alta reactividad del sodio metálico con el agua. Todo el proceso debe llevarse a cabo en atmósfera inerte y en ausencia de agua, evitando así el peligro de incendio.

La desventaja ambiental de las tecnologías de plasma es alto consumo de energía para lograr la eficiencia del proceso, alrededor de los 15000 º C del plasma.

La alternativa del compactado y enterramiento de los materiales contaminados si bien es la más económica es la más riesgosa. Los PCB pueden migrar por la presencia de solventes o aceites el producto de compactación y producir la contaminación de suelos y aguas naturales. Los rellenos de seguridad con especificaciones constructivas serían una variable viable.

## Análisis de la aplicación de las tecnologías propuestas según el tipo de material con PCB

Los transformadores consisten en una caja cerrada de hierro o acero que contiene dos series de bobinas de cobre que comparten un núcleo magnético. Además de las partes metálicas internas, el interior posee madera. El espacio interior libre se rellena con aceite dieléctrico, que contenía PCB. Las superficies metálicas y carcaza se descontaminan por lavado con solvente. El alambre de cobre interno está cubierto con barniz que absorbió PCB. Se debe exponer el alambre de cobre a una extracción con solvente más exhaustiva que cualquier otra superficie. Los puntales internos de madera y el papel interior son materiales porosos. Una vez descontaminados a niveles aceptables se pueden disponer en rellenos, si no el único camino es la incineración.

Para la descontaminación de un transformador hay dos caminos: se saca el equipo de servicio o se reemplazan los líquidos dieléctricos por un sucedáneo que no contenga PCB. La primera alternativa lleva a la destrucción del transformador con la recuperación de algunas piezas. El segundo método se denomina retroalimentación. Ocurre que el material poroso rico en PCB vuelve a cederlos al aceite nuevo y se debe monitorear no haber superado el nivel regulado, ya que frecuentemente luego de unos meses sigue la migración y por consiguiente el enriquecimiento del aceite nuevo, inicialmente libre de

PCB. En este caso se debe repetir el proceso de retroalimentación. Esta alternativa se utiliza en transformadores de difícil acceso como los de sótanos.

Los capacitores tienen en su interior una lámina de aluminio enrollada alrededor de una película plástica de polietileno. Usualmente se recupera con lavado con solvente la carcasa externa y la lámina de aluminio de alta calidad eléctrica y se incineran los otros materiales que han absorbido fuertemente los PCB.

Los aceites contaminados por PCB se pueden tratar fundamentalmente por los dos métodos ya descriptos, decloración o destrucción del aceite por incineración. La decloración da como producto un aceite que puede ser reutilizado. La segunda alternativa se usa principalmente en aquellos casos en que el objetivo fundamental es la recuperación de los componentes metálicos de los equipos eléctricos.

Otra categoría de productos a analizar son los llamados aceites de desecho. Incluye diversos aceites usados en la industria para su posterior eliminación. Sucede que con frecuencia por inadvertencia se mezclan aceites de desecho contaminados con PCB con otros generados para otros usos industriales y que por sí mismos no suponen ningún riesgo particular. A continuación se observa que la mezcla de aceite está contaminada y se debe tratar mediante las adecuadas tecnologías de destrucción de PCB.

Desde el punto de vista de la descontaminación existe una diferencia entre los aceites de transformador y los de desecho de otras fuentes. Los primeros están constituidos por hidrocarburos bien determinados e hidrocarburos clorados y se pueden descontaminar mediante los métodos químicos antes descriptos. Por otra parte, los aceites de desecho se pueden tratar sólo después de haber analizado su composición. En general será preciso filtrarlos para extraer todos los cuerpos extraños y, en particular, será preciso extraer toda el agua antes de la descontaminación. Pero a causa de este problema y de los costos que ocasiona, la mayor parte de los aceites de desecho contaminados se destruyen en incineradores de alta temperatura o en hornos de cemento cuando existen. Esta práctica debe garantizar que los aceites no contengan compuestos que pudieren recombinarse por incineración y producir dioxinas y furanos. Si se producen estos compuestos se deben proveer a dichos hornos de sistemas de tratamiento de emisiones para retenerlos mediante un sistema muy eficiente de filtros.

En el caso especial de los suelos contaminados existen también varias alternativas. Una de ellas es la biorremediación, que hace uso de microorganismos específicos que descomponen los hidrocarburos clorados en el suelo. La formulación bacteriana se agrega al suelo in situ. La reacción de degradación suele necesitar semanas, en el caso de que funcione.

La incineración es un método costoso pero eficaz para destruir los contaminantes orgánicos presentes en el suelo, pero puede plantear problemas si se trata de suelos muy ricos en arcilla ya que antes es preciso obtener una buena dispersión de la arcilla, proceso bastante laborioso.

Otra metodología aplicable a los suelos es la extracción de los PCB por ventilación (haciendo pasar aire para extraer vapores) o por lavado con solvente. En el caso de la ventilación, los vapores extraídos se condensan, generalmente sobre carbón activado. Aunque con estos procesos se puede tener un suelo limpio, en realidad no hacen más que transferir los PCB a otro medio: carbón o solvente que deben ser tratados para

destruir los PCB. En general luego del tratamiento por lavado con solvente de los distintos materiales, este solvente se concentra por destilación. Se obtiene un producto rico en PCB que se trata químicamente para su declorinación o se lo somete a incineración controlada.

Para el caso de las aplicaciones abiertas la destrucción de los PCB se hace prácticamente imposible debido a su gran dispersión y a las pequeñas cantidades que contienen. Los PCB conferían excelentes propiedades de performance como plastificantes a lubricantes, adhesivos, resinas, pinturas o tintas. La única forma de eliminación de PCB es su reemplazo en los procesos por otras sustancias menos agresivas para el ambiente.

# CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES

Es necesario contar con un inventario nacional de las existencias de PCB debidamente identificadas y seleccionadas. Una vez reconocidas estas existencias, cada provincia arma un programa de medidas de mitigación, que permite la eliminación gradual y manejo ambiental sustentable de sus existencias de PCB dentro del marco de cumplimiento con el Convenio de Estocolmo, el Convenio de Basilea y las leyes nacionales.
Para concretar este inventario es necesario saber cuánto PCB aporta cada fuente. Este conocimiento se puede hacer mediante estimaciones con factores de emisión o bien midiendo la cantidad de PCB que aporta cada fuente. Como se evidencia, las mediciones cobran un rol preponderante en la concreción de un inventario. Estas mediciones deben ser reconocidas internacionalmente. El INTI es el Instituto Nacional de Metrología, es el organismo técnico responsable de asegurar la calidad de las mediciones y darle trazabilidad al sistema internacional.

El Comité Consultivo para la Cantidad de Materia , CCQM, del Bureau Internacional de Pesas y Medidas, BIPM, diseña una serie de ejercicios de comparación entre los laboratorios de los Institutos Nacionales de Metrología, NMI, firmantes del Acuerdo de Reconocimiento Mutuo, (BIPM, MRA, octubre 1999). La participación satisfactoria del laboratorio del NMI en estas intercomparaciones, además de una revisión de un auditor par del sistema ISO 17025 del laboratorio, permite declarar que ese NMI tiene capacidad de medición en la magnitud de la intercomparación. En particular todavía no se ha organizado ninguna intercomparación de PCB en aceites o en solventes orgánicos, por lo cual el INTI todavía no ha podido declarar sus capacidades de medición de PCB a nivel del BIPM, como lo ha hecho para la determinación hidrocarburos aromáticos en solventes orgánicos y en etanol en agua.

El acompañamiento del INTI como referente tecnológico a la DIGMA (Dirección de Medio Ambiente de Cancillería) y las autoridades de aplicación ambiental a nivel Nacional, provincial y municipal, permite la implementación de los compromisos asumidos por nuestro país en los Convenio de Estocolmo y Basilea. Este rol de referente lo habilita a la evaluación de las tecnologías implicadas en la temática de gestión de sustancias y residuos peligrosos.

Por otro lado, el desarrollo de este trabajo permitió la adquisición de experiencia en el análisis y certificación de materiales similares a lubricantes y aceites y la producción de otros estándares químicos de Compuestos Orgánicos Persistentes.

La puesta en marcha de los ejercicios interlaboratorio, dio como resultado el diseño de un ensayo de aptitud que nos permite adquirir capacidades en el desarrollo del proceso de organización, aplicación de metodologías estadísticas, evaluación de los datos y obtención de conclusiones brindadas a cada uno de los laboratorios participantes. Por otro lado, es la herramienta para la calificación de los laboratorios intervinientes respecto de su performance en la valoración de PCB en aceites dieléctricos y el armado de una red de laboratorios en los que las provincias pueden confiar mediciones de PCB con fines de implementar sus Programas de mitigación. Son aproximadamente 35 laboratorios. Las coordenadas de dichos laboratorios figura en los informes de los ejercicios interlaboratorios organizados por el INTI (INTI- SAI, 2012).

Se Trabaja fuertemente para fortalecer las capacidades de los gobiernos provinciales y las de las entidades del sector privado para enfrentar actividades relacionadas con la gestión de los Compuestos Orgánicos Persistentes, COP. La implementación de un manejo de PCB que incluye la capacitación en el manejo, la calificación de laboratorios y el establecimiento de sitios de depósito temporal es el marco de referencia para el manejo de otros COP.

# BIBLIOGRAFÍA


Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 1998. Toxicological profile for chlorinated dibenzo-p-dioxins. U.S. Department of Health and Human Services. USA.

Allsopp,M. y Erry,B. COPs en America Latina, Lab. investigación Greepeace Universidad de Exter R.U. Informe de 96 páginas 1999.

Análisis de la Gestión Pública, suplemento impreso 23/05,2012, http://www.gestionpublica.info/medio-ambiente-detalle-noticias/items/todavia-no-se-logro-eliminar-por-completo-el-pcb-presente-en-transformadores-electricos.html ) (consultado 05/12/2012)

Auditoría General de la Nación, Planificación Ambiental, ficha de informe 2009, Consultado 5/12/2012 http://www.agn.gov.ar/informes/fichas/f_014_09_05_04.pdf) (consultado 05/12/2012)

Bosetti, C. y col. (2003) Occupational exposure to polychorinated biphenyls and cancer risk. Eur. J. Cancer Prev. 12 (4): 251-255

Bureau Internacional de Pesas y Medidas, Acuerdo de Reconocimiento Mutuo http://www.bipm.org/en/cipm-mra/ (consultado 13/04/2013)

Cappelletti N., Barreda A., Migoya C, Colombo J.C.2004, Mono –orto y No-orto PCBs en Peces del Río de la Plata.Laboratorio de Química Ambiental y Biogeoquímica. FCNyM.UNLP.)

Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental (CENICA). 2001, Informe de la situación y los conocimientos actuales sobre las principales fuentes y emisiones de dioxinas en México. Instituto Nacional de Ecología – SEMARNAT. México

CENMA CONAMA 2002

Cetesb- Companhia de tecnologia de saneamento ambiental, programa de controle de poluição. sistema estuarino de santos e são vicente, agosto de 2001, disponível em cd e impresso.

Colombo, J.C., Khalil, M.F., Arnac, M., Horth, A., y Catoggio, J.A. 1990. Distribution of Chlorinated Pesticides and Individual Polichlorinated Biphenyls in Biotic and Abiotic Compartiments of the Rio de La Plata. Environmental Science & Technology 24 (4): 498-505.

Colombo, J.C., Landoni, P. y Bilos, C. 1999. Sources, distribution and variability of airborne particles and hydrocarbons in La Plata area, Argentina. Environmental Pollution, 104: 305-314.

Costa, M. A De C. 1997 Estudo dos níveis ambientais de DDT em fauna e sedimentos na região da Baía de Todos os Santos: Dissertação de Mestrado em Química Analítica Instituto de Química, UFBA, p.65, Salvador.

DINAMA-SOHMA-SHN. 1998. Informe técnico. Impacto de Zonas Costeras. Módulo Salto-Concordia. Comisión Administradora del río Uruguay. Subcomisión de Contaminación.

Evaluación Regional sobre Sustancias tóxicas persistentes, Argentina, Bolivia, Brasil, Chile, Ecuador, Paraguay, Perú, Uruguay, Informe Regional de Sudamérica Oriental y Occidental, diciembre de 2002 , Fondo para el medio ambiente mundial.

García Susana, Ministerio de Salud.La Contaminación Ambiental con bifenilos policlorados y su impacto en la salud pública http://www.msal.gov.ar/images/stories/ministerio/intoxicaciones/policlorados/bifenilos_policlorados.pdf. (consultado octubre 2010)

Gavilan, J. F., R. Barra, M. C. Fossi, S. Casini, G. Salinas, O. Parra y S.Focardi. 2001. Biochemical Biomarkers in Fish from Different River Systems Reflect Exposure to a Variety of Anthropogenic Stressors. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 66(4), 476-483.

Grossi, G.; Lichtig, J.; Krauss, P. 1998 Pcdd/F, PCB and PAH content of Brasilian compost. Chemosphere, 37, p. 2153-2160.

*GUM,* Guía para la Expresión de la incertidumbre de medida: 2008 (3ª edición en Esp 2009)

Guo, Y.L., Yu, M.L., et al., 2003. The Yucheng rice oil poisoning incident. In: Schecter, A., Gasiewicz, T.A. (Eds.), Dioxins and Health. Wiley, Hoboken, NJ, pp. 893–920.Health Organization (Environmental Health Criteria No. 140).

Ministerio de Salud Programa Nacional de Prevención y control de las intoxicaciones http://www.msal.gov.ar/index.php/component/content/article/46-ministerio/315-programa-nacional-de-prevencion-y-control-de-las-intoxicaciones (consultado 12/2010)

IARC, International Agency for Research on Cancer, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Overall Evaluations of Carcinogenicity: An Updating of IARC Monographs Volumes 1 to 42 Supplement 7 (1978), WHO/EURO (1987)

Inventory of Worldwide PCBs Destruction Capacity. UNEP Chemicals. First issue December 1998.

International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology (Organización Internacional para la Estandarización (ISO), 2012 )

INTI, Servicio Argentino de Interlaboratorios;
http://www.inti.gob.ar/interlaboratorios/informes/2012/2012-PCBs.pdf (consultado 20/6/2013)

James P. Meador (2000). An analysis in support of tissue and sediment based threshold concentrations of polychlorinated biphenyls (PCBs) to protect juvenile salmonids listed by the Endangered Species Act. Reporte de National Marine Fisheries Service, NOAA

James, R. C. y col. (1993). Polychlorinated biphenyl exposure and human disease. J. Occup. Med., 35 (2): 136-148.

Lamparelli, M. C.; Kuhlmann, M. L.; Carvalho, M. C.; Salvador, M. E. P.; Souza, R. C.; Botelho, M. J. C.; Costa, M. P.; Martins, M. C.; Carvalho, P. M.; Araújo, R. P. A; Buratini, S. V.; Zanardi, E.; Sato, M. I. Z.; Roubicek, D. A; Valent, G. U.; Rodrigues, P. F.; Hachich, E. M.; Bari, M. D.; Curcio, R. L. S.; Júnior, A P. T.; Lorenzetti, M. L.; Truzzi, A C.; Pereira, D. N. y Boldrini, C. V. 1996 (out/92 a out/93) Avaliação do complexo Billings: Comunidades aquáticas, água e sedimento. Relatório técnico da Companhia de Saneamento Ambiental (CETESB) DAH.

Latham M. C., 2002 ,Capítulo 29 *Nutrición humana en el mundo en desarrollo*. Roma: FAO.

Machado, J. C. V. 1996. Estudo Do Grau De Contaminação Por Hidrocarbonetos Nos Sediemntos Da Baía De Todos Os Santos. Dissertação De Mestrado Em Química Analítica, Instituto De Química, Ufba, Salvador, 124p.

Mackay, D 2001. Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach. Lewis Publishers, USA.

Mandalakis M y E.G.Stehpanou 2002.Polychlorinated byphenils associated with fine particles (PM 2.5) in the urban environment of Chile: Concentration Levels and Sampling volatilization losses . Environ Toxicol Chem 21(11):2270-2275.

Mariottini, M. S. y col. (2000). Congener profile and toxicity assessment of polichlorinated biphenyls in human adipose tissue of Italians and Chileans. Microchem. Journal; 67 (1-3): 63-71.

Masuda, Y., 2003. The Yusho rice oil poisoning incident. In: Schecter, A., Gasiewicz, T.A. (Eds.), Dioxins and Health. Wiley, Hoboken, NJ, pp. 855–892.No. 91).

Ockenden W, Lohmann R, Shears J y K.C. Jones 2001. The significance of PCBs in the atmosphere of the southern hemisphere. Environ Sci and Poll Res 8, 189-194.

Ockenden W., Sweetman A., Prest H., Steinnes E. y K.C. Jones 1998. Toward an understanding of the global atmospheric distribution of Persistent Organic Pollutants: The use of semipermeable membrane devices as time integrated passive samplers. Environ Sci Technol 32, 2795-2803.

Ritter, L.; Solomon, K.R.; Forget, J.1995 Informe de evaluación sobre: DDT, aldrina, dieldrina, endrina, clordano, heptacloro, hexaclorobenceno, mirex, toxafeno, bifenilos policlorados, dioxinas y furanos, Canadian Network of Toxicology Centres ,620 Gordon Street ,Guelph ON Canadá para: Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas (IPCS) en el marco del Programa Interinstitucional para la Gestión Racional de las Sustancias Químicas (IOMC).

Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable, Unidad Residuos Peligrosos,La Gestión de PCB Respuesta a Preguntas frecuentes, 2005 http://www.ambiente.gob.ar/?idarticulo=353 (consultado 06/12/2012)

Stemeroff M., y O´Leary , C.1995 Informe de evaluación sobre: DDT, aldrina, dieldrina, endrina, clordano, heptacloro, hexaclorobenceno, mirex, toxafeno, bifenilos policlorados, dioxinas y furanos,Deloitte and Touche Consulting Group, 98 Macdonell St., Guelph ON

Canadá para: Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas (IPCS) en el marco del Programa Interinstitucional para la Gestión Racional de las Sustancias Químicas (IOMC).

Tamayo C., R., M. N. Matus, S. C. Montes y V. R. Cristi. 1994. Polychlorinated biphenyls (PCBs) determination in human milk samples collected in three provinces of the tenth region of Chile 1990 Rev. Med. Chile 122 (7), 746-53.

Tavares, T. M.; Bereta, M.; Costa, M. C. 1999 Ratio of DDT/DDE in the All Saints Bay, Brasil and its use in environmental management Chemosphere 38(06), p. 1446.

Telles, D. L. 2001 Inseticidas organoclorados e bifenilos policlorados (PCBs) na região estuarina de Itamartacá/PE: Aspectos analíticos e ambientais Tese de Doutorado Recife-PE.

Tithof, P.K. y col (1996). Aroclor 1242 activates neutrophils by a mechanism which involves phospholipase $A_2$. Environmental Health Perspectives 104: 52-58

Torres, J. P. M.; Malm, O; Vieira, E. D. R.; Japenga, J.; Koopmans, G. F. 2002 Organic micropollutants on river sediments from Rio de Janeiro state, Southeast Brasil. Cadernos de Saúde Pública, Río de Janeiro, 18 (2): 277-488.

UNEP 2000. Survey of Currently Available Non INCINERATION PCBs Destruction Technologies. UNEP Chemicals. First Issue, August 2000

UNEP 2011 Herramienta para la toma de decisiones, Gestión de PCB en la Industria Minera.Proyecto CRBAS-FMAM/PNUMA ¨Mejores prácticas para el Manejo de PCB en el sector Minero Sudamericano¨, noviembre 2011

UNEPhttp://www.chem.unep.ch/sc/documents/implementation/nips/initialguidelines/initguids.doc (consultado 12/ 2010)

United States Environmental Protection Agency (USEPA). 1998. Emissions inventory of section 112©(6) pollutants. USA.

Torres, J. P. M.; Pfeiffer, W. C.; Markowitz, S.; Pause, R.; Malm, O y Japenga, J. 2002 Dichlorodiphenyltrichloroethane in soil, river, sediment and fish in the Amazon in Brasil Environmental Research, 88 (2), p. 134-139.

Toxicological profile for Polychlorinated Biphenyls (PCB) U.S. Department of Health and Human Services Agency for Toxic Substances and Disease Registry, November 2000.

UFSCar/UNICAMP/CETESB (Proyecto Qualised).

WHO (1993) Polychlorinated biphenyls and terphenyls, 2nd ed. Geneva, World Health Organization.

WHO (2000) Air quality guidelines for Europe, 2nd ed. Copenhagen

WHO (2001) consultation on risk assessment of non-dioxin-like PCBs, Federal Institute for Health Protection of Consumers and Veterinary Medicine (BGVV), Berlin, Germany, 3–4 September 2001

WHO/EURO 2003 health risks of persistent organic pollutants from long-range transboundary air pollution © World Health Organization 2003, www.who.int/ceh/health_risk_children.pdf - 305k (consultado octubre 2010)

World Health Organization 2003,.Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. Productos Químicos. Informe Regional de Sudamérica Oriental y Occidental. Diciembre 2002.Polychlorinated biphenyls : Human health aspects . Concise international chemical assessment document; 55 1.Polychlorinated biphenyls - toxicity 2.Polychlorinated biphenyls - adverse effects 3.Risk assessment 4.Environmental exposure I. International Programme on Chemical Safety II. Series. http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad55.htm#5.0 (consultado octubre 2010)