



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas

**“Determinación cuantitativa de arocloros de bifenilos
policlorados en aceites dieléctricos”**

PROYECTO DE GRADUACIÓN

Previa a la obtención del Título de:

INGENIERA QUÍMICA

Presentado por:

Katherine Alexandra Naula Peralta

Tutor: Dra. Olga González Sánchez

GUAYAQUIL – ECUADOR

Año: 2015

AGRADECIMIENTO

A Dios, por guiarme y bendecir cada día de estudio y trabajo, por brindarme la sabiduría necesaria, la fuerza para seguir adelante y lograr una de las metas trazadas.

A la Dra. Olga González, por permitirme desarrollar el proyecto con su invaluable ayuda y conocimientos compartidos.

A la Ing. Anita Murillo y Laila Santana por ayudarme cada día en el laboratorio de Espectrometría.

A mis Padres, Hermanas, Esposo, Amigos, Compañeros de clases, y Finalmente A Mis Profesores, por brindarme su ayuda y apoyo incondicional durante mis estudios.

Katherine.

DEDICATORIA

A Dios.

A mi Mamá Ana Peralta Sanmartín.

A mis Hermanas, Ana y Andrea Naula Peralta.

A mi esposo Nelson Carabajo Aguilera

Y de manera especial a mi Papá José Rodolfo Naula Galabay, quien me brindo todo su apoyo y ahora es una estrella más en el cielo.

Todos ellos pusieron un granito de arena para lograr este trabajo.

Los Amo con Todo Mi Corazón

Katherine

TRIBUNAL DE GRADUACIÓN

MSc. Oswaldo Valle
DECANO FCNM

Dra. Olga González
DIRECTORA DE TESIS

Ing. Raúl Serrano Carlín
VOCAL PRINCIPAL

Ing. Justo Huayamave
VOCAL ALTERNO

DECLARACIÓN EXPRESA

“La responsabilidad del contenido de este PROYECTO DE GRADUACIÓN me corresponde exclusivamente; y el patrimonio intelectual de la misma a la ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL”
(Reglamento de Graduación de la ESPOL)

Katherine Alexandra Naula Peralta

RESUMEN

En el presente trabajo se expone los resultados obtenidos durante el desarrollo y validación de un método analítico, usando el cromatógrafo de gases con detector de captura de electrones para la determinación de bifenilos policlorados en aceites dieléctricos, los cuales son usados como fluido aislante en diferentes equipos eléctricos.

Para el desarrollo de este proyecto se evaluaron parámetros de selectividad, linealidad, límite de detección, límite de cuantificación, exactitud, precisión, expresada en sus dos formas repetibilidad y reproducibilidad.

La validación se realizó utilizando un estándar de aroclor 1254 con una concentración de 1 ppm, con el que se prepararon disoluciones a cinco niveles de concentración.

El método analítico resultó ser específico para el aroclor 1254, es lineal en el intervalo validado de 2.5 a 25 ppm, el coeficiente de variación obtenido para la repetibilidad y reproducibilidad fue menor al 1% para el tiempo de retención y hasta 5 % para las áreas de los picos, el porcentaje de

recuperación obtenido para cada una de las concentraciones fueron aceptables al encontrarse dentro del rango de 70 a 120%.

Las curvas de calibración obtenidas presentan un comportamiento lineal en todo el intervalo de concentraciones con un coeficiente de correlación r^2 igual a 0.99.

El método demostró buena precisión a través de la repetibilidad en la inyección, con coeficientes de variación inferiores al 5 %, buena exactitud y elevados porcentajes de recuperación.

El límite de detección es de 3.22 ppm y el límite de cuantificación es de 4.90 ppm.

Finalmente, el método validado se utilizó en la determinación de la concentración de PCBs en una muestra de aceite procedente de la Central Termoeléctrica “Ing. Gonzalo Zevallos Guzmán” de un transformador en desuso.

Palabras claves: Validación, cromatografía de gas, PCBs, aroclor.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTO	I
DEDICATORIA	II
TRIBUNAL DE GRADUACIÓN.....	III
DECLARACIÓN EXPRESA.....	IV
RESUMEN.....	V
ÍNDICE GENERAL	VII
ABREVIATURAS.....	XII
SIMBOLOGÍA.....	XIII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XV
ÍNDICE DE TABLAS.....	XVII
CAPÍTULO 1.....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Preámbulo	1
1.2. Justificación.....	4

1.3.	Definición del problema	6
1.4.	Objetivos	9
1.4.1.	Objetivo General	9
1.4.2.	Objetivos Específicos.....	9
CAPÍTULO 2.....		10
2.	MARCO TEÓRICO	10
2.1.	Generalidades de los bifenilos policlorados.	10
2.1.1.	Propiedades y características	13
2.1.2.	Síntesis de los bifenilos policlorados	17
2.1.3.	Marco Legal	20
2.1.4.	Efectos en el medio ambiente.....	26
2.1.5.	Efectos en la salud.....	28
2.1.6.	Eliminación PCBs	30
2.2.	Muestra en estudio.....	33
2.2.1.	Aceite dieléctrico.....	33
2.2.2.	Propiedades y características	34
2.3.	Empresas eléctricas	36

2.4.	Métodos analíticos para la determinación de PCBs	40
2.4.1.	Métodos cualitativos	40
2.4.2.	Métodos Cuantitativos	41
2.5.	Validación.....	42
CAPÍTULO 3.....		49
3.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	49
3.1.	Medidas de seguridad	49
3.2.	Materiales.....	49
3.2.1.	Equipo.....	49
3.2.2.	Reactivos	51
3.3.	Método	51
3.3.1.	Experimentación	51
3.3.2.	Preparación de la muestra.....	52
3.3.3.	Clean up de la muestra.....	52
3.3.4.	Recepción y preservación de la muestra	53
3.4.	Procedimiento analítico	54
3.4.1.	Análisis cromatográfico	54

3.5. Calibración del método.....	55
3.6. Análisis de PCBs.....	55
CAPÍTULO 4.....	57
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS	57
4.1 Selectividad.....	59
4.2. Evaluación de Linealidad.....	60
4.3. Datos experimentales de áreas de picos a diferentes niveles de concentración.	64
4.4. Límite de detección, cuantificación y sensibilidad del método.....	66
4.5. Precisión (Repetibilidad en la inyección)	70
4.6. Precisión (Reproducibilidad).....	74
4.7. Evaluación de exactitud.....	75
4.8. Determinación de PCBs en muestra	76
CAPÍTULO 5.....	77
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	77
5.2. Conclusiones.....	77
5.2. Recomendaciones.....	81
6. ANEXOS.....	82

6.1. Cromatogramas	83
6.2. Cálculos para fortificación	90
6.3. Linealidad	91
6.4. Datos para el cálculo del límite de detección y cuantificación	101
6.5. Datos de muestra de aceite dieléctrico usado	103
6.6. Fotografías	104
6.7. Certificados de calibración	105
BIBLIOGRAFÍA.....	106

ABREVIATURAS

CELEC	Corporación Eléctrica Del Ecuador
Cnel	Corporación Nacional de Electricidad
COPs	Compuestos Orgánicos Persistentes
GC	Cromatografía de gas
DDT	Dicloro difenil tricloroetano
ECD	Detector de captura de electrones
INEN	Instituto ecuatoriano de normalización
PCBs	Bifenilos Policlorados.
PCDD	Dibenzodioxinas policloradas
PCDF	Dibenzofuranos policlorados
POPs	Persistent Organic Pollutants
ONAN	Oil Natural Air Natural (aceite y aire no forzados)
ONU	Organización de las Naciones Unidas
ONWF	Oil Natural Air Forced (aceite y aire forzados)

SIMBOLOGÍA

μg	Microgramo
μL	Microlitro
mL	Mililitro
L	Litro
mg	Miligramo
kg	Kilogramo
g	Gramos
mm	Milímetro
m	Metro
ppm	Partes por millón
m^3	Metro cubico
ppt	Partes por trillón
ppb	Partes por billón
ng	Nanogramo
$^{\circ}\text{C}$	Grados centígrados
L_0	Ordenada al origen

m	Pendiente
r	Coeficiente de correlación
s	Desviación estándar
LD	Límite de detección
LC	Límite de cuantificación
SC	Suma de cuadrados
C	Carbono
H	Hidrogeno
Cl	Cloro
FeCl ₃	Cloruro férrico
SbCl ₃	Cloruro antimonioso
O ₂	Oxigeno
min	Minuto

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química general de los PCBs	15
Figura 2. Bifenilo decaclorado	15
Figura 3. Bifenilo monoclorado	15
Figura 4. Formación grupo bifenilo	17
Figura 5. Cloración del grupo bifenilo	18
Figura 6. Bifenilos policlorados	19
Figura 7. Cromatógrafo de gas Thermo Scientific, modelo Trace GC Ultra56	
Figura 8. Cromatograma muestra 5 ppm.....	57
Figura 9. Superposición aroclor 1254 y aroclor 1260	58
Figura 10. Cromatograma Aroclor 1254 1 ppm	59
Figura 11. Curva de calibración Pico 1. Conc. 2.5 a 50 ppm.....	62
Figura 12. Curva de calibración pico 1. Conc. 2.5 a 25 ppm	63
Figura 13. Cromatograma muestra de aceite usado	76
Figura 14. Cromatograma blanco (Muestra de aceite nuevo).....	83
Figura 15. Cromatograma muestra 2.5 ppm.....	84
Figura 16. Cromatograma muestra 5 ppm.....	85
Figura 17. Cromatograma muestra 10 ppm.....	86

Figura 18. Cromatograma muestra 25 ppm.....	87
Figura 19. Cromatograma muestra 50 ppm.....	88
Figura 20. Cromatograma de muestra de aceite usado superpuesto con cromatograma muestra 2.5 ppm.....	89
Figura 21. Curva de calibración pico 1. Conc. 2.5 a 25 ppm	91
Figura 22. Curva de calibración pico 2. Conc. 2.5 a 25 ppm	92
Figura 23. Curva de calibración pico 3. Conc. 2.5 a 25 ppm	93
Figura 24. Curva de calibración pico 4. Conc. 2.5 a 25 ppm	94
Figura 25. Curva de calibración pico 5. Conc. 2.5 a 25 ppm	95
Figura 26. Curva de Calibración pico 1. Conc. 2.5 a 50 ppm	96
Figura 27. Curva de calibración pico 2. Conc. 2.5 a 50 ppm	97
Figura 28. Curva de calibración pico 3. Conc 2.5 a 50 ppm	98
Figura 29. Curva de calibración pico 4. Conc. 2.5 a 50 ppm	99
Figura 30. Curva de calibración pico 5. Conc. 2.5 a 50 ppm	100
Figura 31. Estándar aroclor 1254	104
Figura 32. Estándar aroclor 1254 1ppm	104
Figura 33. Muestras.....	104
Figura 34. Florisil	104
Figura 35. Colocación de viales en el GC.....	104
Figura 36. Identificación de picos	104

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Isómeros que constituyen los PCBs	16
Tabla 2. Límite máximo permisible PCBs. Recurso agua.....	23
Tabla 3. Límite máximo permisible PCBs. Recurso suelo	24
Tabla 4. Consecuencias de PCBs en el organismo.....	29
Tabla 5. Requisitos emisiones atmosféricas.....	32
Tabla 6. Requisitos efluentes líquidos	32
Tabla 7. Requisitos desechos solidos	33
Tabla 8. Empresas de distribución de energía	37
Tabla 9. Empresas generadoras de energía	38
Tabla 10. Análisis de varianzas	46
Tabla 11. Condiciones del cromatógrafo	56
Tabla 12. Estándar puro aroclor 1254	59
Tabla 13. Datos experimentales para pico 1. Conc. 2.5 a 50 ppm	61
Tabla 14. Datos experimentales para pico 1. Conc. 2.5 a 25 ppm	63
Tabla 15. Datos experimentales concentración 2.5 ppm.....	64
Tabla 16. Datos experimentales concentración 5 ppm.....	64
Tabla 17. Datos experimentales concentración 10 ppm.....	65

Tabla 18. Datos experimentales concentración 25 ppm	65
Tabla 19. Datos experimentales concentración 50 ppm	65
Tabla 20. Estabilidad Tiempo de retención. Conc. 5 ppm Día 1	67
Tabla 21. Estabilidad Tiempo de retención. Conc. 5 ppm Día 2	67
Tabla 22. Estabilidad Tiempo de retención Conc. 5 ppm Día 3	68
Tabla 23. Estabilidad tiempo de retención. Conc. 10 ppm Día 1	68
Tabla 24. Estabilidad tiempo de retención. Conc. 10 ppm Día 2	69
Tabla 25. Estabilidad Tiempo de retención. Conc. 10 ppm Día 3	69
Tabla 26. Repetibilidad en la Inyección. Conc. 5 ppm. Día 1	71
Tabla 27. Repetibilidad en la Inyección. Conc. 5 ppm Día 2	71
Tabla 28. Repetibilidad en la Inyección. Conc. 5 ppm Día 3	72
Tabla 29. Repetibilidad en la inyección. Conc. 10 ppm Día 1	72
Tabla 30. Repetibilidad en la inyección. Conc. 10 ppm Día 2	73
Tabla 31. Repetibilidad en la inyección. Conc. 10 ppm Día 3	73
Tabla 32. ANOVA para concentración 5 ppm	74
Tabla 33. ANOVA para concentración 10 ppm	75
Tabla 34. % Recuperación	75
Tabla 35. Volumen para fortificación	90
Tabla 36. Datos Experimentales para pico 1. Conc. 2.5 a 25 ppm	91
Tabla 37. Datos experimentales para pico 2. Conc. 2.5 a 25 ppm	92

Tabla 38. Datos experimentales para pico 3. Conc. 2.5 a 25 ppm	93
Tabla 39. Datos experimentales para pico 4. Conc. 2.5 a 25 ppm	94
Tabla 40. Datos experimentales para pico 5. Conc. 2.5 a 25 ppm	95
Tabla 41. Datos experimentales para pico 1. Conc. 2.5 a 50 ppm	96
Tabla 42. Datos experimentales para pico 2. Conc. 2.5 a 50 ppm	97
Tabla 43. Datos experimentales para pico 3. Conc. 2.5 a 50 ppm	98
Tabla 44. Datos experimentales para pico 4. Conc. 2.5 a 50 ppm	99
Tabla 45. Datos experimentales para pico 5. Conc. 2.5 a 50 ppm	100
Tabla 46. Datos experimentales para muestra de aceite	103
Tabla 47. Concentración de aroclor 1254 en muestra de aceite	103

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Preámbulo

La presente investigación tiene como fin validar un método analítico para la determinación de arocloros de bifenilos policlorados en aceites dieléctricos, utilizando cromatografía de gases con detector de captura de electrones, dicha validación permite verificar de manera estadística la efectividad del método analítico cromatográfico, de esta manera se asegura la confiabilidad de los resultados entregados por el método.

En la validación se evaluarán los siguientes parámetros:

Exactitud. Expresa la cercanía existente entre el valor encontrado en el análisis y el valor aceptado o de referencia.

Precisión. La precisión refleja los errores aleatorios que se producen cuando se utiliza un método.

Las condiciones en que se mide la precisión se dividen en: repetibles y reproducibles.

La repetibilidad existe cuando el mismo analista analiza las muestras el mismo día, con los mismos materiales y en el mismo laboratorio.

Cualquier cambio de estas condiciones implica que las condiciones sólo serán reproducibles.

Límite de detección. Expresa la concentración mínima de analito que puede ser detectada e identificada, aunque no necesariamente cuantificada con un nivel de confianza determinado.

Límite de cuantificación. Expresa la concentración más baja del analito que se puede cuantificar con un nivel de repetibilidad, precisión y exactitud aceptable.

Selectividad. Describe la habilidad de un método para determinar exactamente y específicamente el analito de interés en presencia de otros componentes en la matriz bajo condiciones establecidas.

Linealidad. Se considera que un método es lineal cuando existe una relación directamente proporcional entre la respuesta obtenida cuando se aplica el método y la concentración del analito en la matriz (1).

La cromatografía de gases es una técnica que permite la separación de mezclas orgánicas complejas, la cual está basada en la distribución de los componentes de una mezcla, que fluyen en una corriente de gas llamada "Gas portador", el cual es químicamente inerte; a través de una fase estacionaria.

En general, los bifenilos policlorados (PCB) son mezclas de 209 compuestos denominados congéneres, los cuales forman líquidos aceitosos de color amarillo claro a transparente y la unión de varios congéneres componen el aceite dieléctrico, los cuales son usados en equipos eléctricos, hidráulicos y electromagnéticos (2).

Una vez utilizado, éste puede contener PCBs, según la EPA (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos), establece:

$< 2 \text{ mg.kg}^{-1}$ = Libre de PCB

$2 - 50 \text{ mg.kg}^{-1}$ = Los sólidos pueden ir al relleno sanitario

$> 50 \text{ mg.kg}^{-1}$ = Los sólidos no deben ir al vertedero sin un tratamiento adecuado (3).

La forma más común de medir los PCB es como AROCLORES, éste era el nombre comercial de las mezclas comerciales de PCBs fabricados por la Monsanto Chemical Company, los cuales se distinguen por un número que varía de acuerdo al contenido de cloro, siendo los más frecuentes los arocloros 1242, 1254 y 1260, éstos constituyen los estándares que permitirán obtener un perfil de éste compuesto para compararlos con los obtenidos de las muestras y así identificar el tipo de aroclor presente en cada una (4).

Los PCBs son compuestos orgánicos muy persistentes, que no se degradan fácilmente cuando son liberados en el ambiente, siendo su nivel de vida media de 13 días (Software EPI suite), los PCBs coplanares son más tóxicos que los compuestos no coplanares debido a su propia estructura molecular, y como consecuencia de un incorrecto manejo y disposición final de dichos compuestos que pueden llegar a acumularse en la cadena trófica, ocasionando problemas graves de salud ambiental y en el ser humano (5).

1.2. Justificación

Los PCBs debido a su estabilidad química y propiedades físicas han sido aprovechados por industrias principalmente las eléctricas, actualmente en el país existe una gran cantidad de transformadores cuyo tiempo de vida supera los 20 años, por lo cual el aceite contenido en ellos, se encuentra deteriorado debiendo ser analizado para verificar que se encuentre libre de PCB ya que provocan grandes daños al ecosistema y a la salud humana.

En noviembre de 1998, el diario *El Comercio* informa un derrame importante de PCBs en Cotopaxi y en Junio del 2004 el país asumió la

responsabilidad de desarrollar el Plan Nacional de Implementación para la Gestión de los Contaminantes Orgánicos persistentes en el Ecuador, con el objetivo de proteger la salud humana y el medio ambiente frente a los COPs, para así reducir y eliminar totalmente los PCBs en el Ecuador hasta el año 2020 (6).

Los PCB son fluidos minerales no inflamables, sintéticos y clorados, los cuales fueron utilizados en transformadores eléctricos por varios años siendo más recientemente prohibidos por causar efectos negativos en la salud humana y en el medio ambiente, según investigaciones actualizadas mostraron que residuos significativos de PCBs fueron detectados en las matrices ambientales agua, aire y suelo, debido a que ciertas cantidades de PCB han sido liberados a la atmosfera por acción de fugas, fallas y disposición inadecuada entre otros, de algunos transformadores antiguos, por esta razón es importante contar con una técnica analítica validada que permita determinar si los aceites dieléctricos una vez usados, se encuentran o no contaminados con PCBs, ya que de estar contaminado resulta imposible la recuperación del aceite, y en ese caso se debe disponer de un tratamiento adecuado

para la correcta disposición de este compuesto, así como también de los transformadores o equipos que lo contienen.

El presente trabajo de investigación permite establecer una metodología de validación para el análisis de PCBs por Cromatografía Gaseosa en aceites dieléctricos siendo un apoyo al sistema eléctrico de distribución de energía, al contar con un método confiable y efectivo para determinar dichos compuestos.

1.3. Definición del problema

Los Bifenilos Policlorados (PCBs), se encuentran contenidos en aceites dieléctricos utilizados por las empresas eléctricas en: transformadores, condensadores y otros equipos eléctricos, ya que son particularmente muy buenos aislantes y no son muy combustibles.

Los (PCBs) son compuestos considerados como disruptores endocrinos, que se caracterizan por su elevada toxicidad y persistencia en el medio ambiente, constando en la lista de sustancias extremadamente peligrosas para la salud, debido a que constituyen una fuente de contaminación al afectar de manera negativa a la salud humana y al medio ambiente (7).

La Organización de las Naciones Unidas los ubicó dentro del grupo de compuestos orgánicos persistente (COPs), ya que estos compuestos no se degradan fácilmente y tienen la capacidad de bioacumularse en las cadenas alimentarias y por consiguiente en el organismo humano, además de convertirse en un problema a nivel mundial al trasladarse a grandes distancias, ya que se han contaminado varios componentes ambientales como el aire, agua, suelo y sedimento, así como también la salud de la población se vio afectada, debido al inapropiado manejo de este compuesto (8).

El convenio de Estocolmo firmado en Mayo del 2001 y entrando en vigencia en Mayo del 2004, establece medidas para la eliminación y el control de doce COPs; entre los cuales cuentan 9 plaguicidas, bifenilos policlorados, dioxinas y furanos, teniendo como principal prioridad de los COPs, el control de los bifenilos policlorados (9).

En nuestro país existen varios transformadores que usan aceite mineral utilizados en los sistemas de distribución de energía y no existe un plazo establecido para su medida de prevención y de esa forma saber cuándo un transformador que utiliza aceite mineral se encuentra contaminado, es decir, que supere los 50 ppm de PCBs (10).

Generalmente las concentraciones de PCBs son más altas en algunos lugares, por ejemplo en áreas donde se repara y se realizan los mantenimientos a los transformadores con PCB son más altos que los que ocurren en el aire dentro de viviendas donde hay equipos eléctricos que contiene PCB y donde existen menos residuos peligrosos (11).

Deben cumplirse las normas de seguridad ambiental en el manejo de estas sustancias químicas, ya que estos compuestos tienen alta toxicidad pudiendo ocasionar en el ser humano daños de grado leve a severo en la piel como el cloracne y salpullidos, hasta llegar a formar diferentes tipos de cáncer y desórdenes fisiológicos alterándose las funciones normales en el hígado y sistema endocrino, entre otras complicaciones al estar expuestos a altos niveles de PCBs (12).

Los PCBs se pueden determinar cuantitativamente en muestras de aceites dieléctricos como arocloros o compuestos individuales conocidos como congéneres, los arocloros son mezclas de PCBs comerciales los cuales se distinguen por un número como por ejemplo el Aroclor 1254, que se basa en el número de átomos de carbono y el porcentaje de cloro en peso (13).

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo General

Validar e implementar el método analítico cromatográfico para la determinación de arocloros de bifenilos policlorados en aceites dieléctricos.

1.4.2. Objetivos Específicos

- Implementar la metodología para la preparación de los estándares y determinación de PCBs en muestras de aceites dieléctricos, usando cromatografía de gases con detector de captura de electrones.
- Determinar la concentración del aroclor 1254 en la muestra.
- Comparar la concentración de PCBs en la muestra, con los estándares de PCBs para su posterior cuantificación.
- Validar e implementar la metodología desarrollada.

CAPÍTULO 2

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Generalidades de los bifenilos policlorados.

Los PCBs, por sus siglas en inglés, Polychlorinated Biphenyls, fueron descubiertos por primera vez como contaminantes ambientales en 1966, son compuestos orgánicos cuya estructura es una molécula de bifenilo con 1 a 10 átomos de cloro.

Desde 1945 hasta 1990 se fabricaron transformadores que contenían PCBs puros, los cuales fueron comercializados a nivel mundial, a partir de ese año se prohibió su uso ya que se demostró que este compuesto ocasiona daños en la salud humana y en el medio ambiente.

Son químicamente inertes en condiciones ácidas y básicas, los PCBs con cuatro átomos de cloro son líquidos aceitosos y los altamente clorados son grasas y ceras, son un grupo de 209 congéneres los cuales difieren en el número de átomos de cloro unidos a la molécula

de bifenilo, la unión de algunos de estos congéneres se utilizó como aceite dieléctrico (14).

La ONU los colocó dentro del grupo de los COPs (o POPs Persistent Organic Pollutants), los COPs denominados también “La Docena Sucia” están integrados por los siguientes compuestos organoclorados:

Ocho son plaguicidas:

1. DDT
2. Clordano
3. Heptacloro
4. Aldrin
5. Dieldrin
6. Endrin
7. Toxafeno
8. Mirex

Dos son productos químicos de aplicación industrial:

9. Bifenilos Policlorados
10. Hexaclorobenceno

Y el resto son subproductos no deseados causados por la combustión:

11. Dioxinas

12. Furanos

Los COPs pueden viajar a través del aire y agua hacia regiones alejadas de su fuente original, estos se bioacumulan en los tejidos grasos de los organismos vivos.

Los PCBs tienen un amplio campo de aplicación, entre los cuales tenemos su uso en:

- Fluidos dieléctricos
- Pesticidas
- Selladores
- Aceites industriales
- Balastos de lámparas fluorescentes
- Antiguos electrodomésticos (televisores, equipos de aire acondicionado, hornos microondas, equipos electrónicos)
- Pinturas (solventes clorados)
- Adhesivos
- Colorantes
- Plásticos (15).

2.1.1. Propiedades y características

La unión de dos anillos bencénicos forman la molécula de bifenil, al adicionar anhídrido de cloro usando cloruro férrico como catalizador la molécula de bifenil sustituye uno o más átomos de hidrógeno por átomos de cloro, una vez ya clorada se denomina Bifenil Clorado y la mezcla de ello es lo que se conoce como Bifenilos Policlorados (PCB), su fórmula química es $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$ donde Cl puede variar de 1 a 10 (16).

Estos compuestos tienen alta estabilidad química, térmica y biológica; baja presión de vapor, mayor peso molecular que el agua, no inflamable, no explosivo, no se deteriora por oxidación, alta viscosidad y altas constantes dieléctricas, estas características hicieron que estos compuestos sean usados como líquidos hidráulicos, aislantes en transformadores y condensadores de la industria eléctrica, como agente plastificantes y como aditivos para algunas pinturas epoxicas (17).

Los PCBs tienen baja solubilidad en agua y alta solubilidad en solventes orgánicos, su densidad varía entre 0.08 a 6 mg.L⁻¹ para congéneres mono y diclorosustituidos y entre 0.007 a 0.175 mg.L⁻¹ para los demás congéneres.

Cuando estos compuestos, son sometidos a altas temperaturas pueden generar residuos químicos de mayor toxicidad que la sustancia original, ya que incluyen cloruro de hidrógeno, dibenzodioxinas policloradas (PCDD) y dibenzofuranos policlorados (PCDF), al aumentar el número de átomos de cloro aumenta su toxicidad y su viscosidad, disminuyendo su volatilidad (18).

Las Dioxinas y los Furanos son considerados los principales contaminantes de los PCBs, siendo las dioxinas las más dañinas, estos compuestos se forman espontáneamente en diversos procesos industriales en los que interviene el cloro, hasta el momento no tienen ninguna aplicación (19).

A puede ser átomos de hidrógeno o cloro.

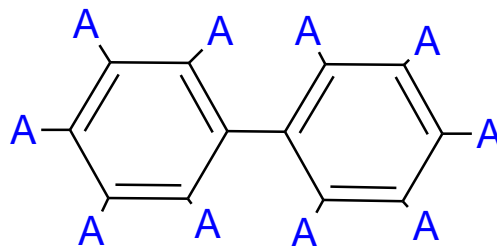


Figura 1. Estructura química general de los PCBs

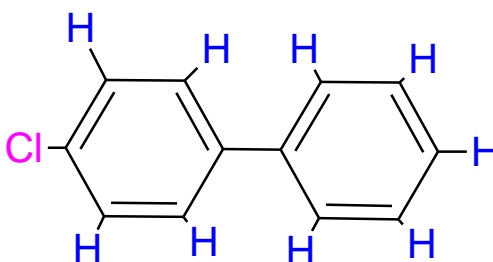


Figura 3. Bifenilo monoclorado

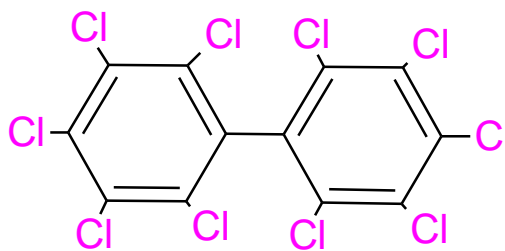


Figura 2. Bifenilo decaclorado

Tabla 1. Isómeros que constituyen los PCBs

N° Átomos Cloro	Nombre	Fórmula Química	Isómeros PCB	Isómeros PCDD	Isómeros PCDF
1	Monoclorobifenilo	$C_{12}H_9Cl$	3	2	4
2	Diclorobifenilo	$C_{12}H_8Cl_2$	12	10	16
3	Triclorobifenilo	$C_{12}H_7Cl_3$	24	14	28
4	Tetraclorobifenilo	$C_{12}H_6Cl_4$	42	22	38
5	Pentaclorobifenilo	$C_{12}H_5Cl_5$	46	14	28
6	Hexaclorobifenilo	$C_{12}H_4Cl_6$	42	10	16
7	Heptaclorobifenilo	$C_{12}H_3Cl_7$	24	2	4
8	Octaclorobifenilo	$C_{12}H_2Cl_8$	12	1	1
9	Nanoclorobifenilo	$C_{12}H_1Cl_9$	3	-	-
10	Decaclorobifenilo	$C_{12}Cl_{10}$	1	-	-
Total			209	75	135

2.1.2. Síntesis de los bifenilos policlorados

La síntesis de los PCBs ocurre en tres etapas

Etapa 1: Formación del grupo bifenilo

Etapa 2: Cloración

Etapa 3: Purificación

Etapa 1:

Los grupos bifenilos se obtienen por tratamiento térmico del benceno a 800°C dando lugar a las reacciones de condensación de los anillos bencénicos y la formación de hidrógeno.

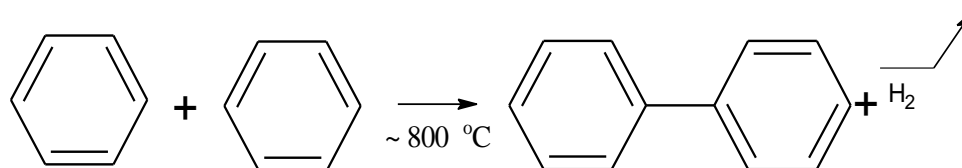


Figura 4. Formación grupo bifenilo

Fuente: Normativa para el manejo adecuado de equipos eléctricos con Bifenilos Policlorados, (Fuentes, 2007), Modificada

Luego se procede a la destilación de la mezcla para separar los subproductos no deseados como los terfenilos, antracenos etc.

Etapa 2:

Los reactantes se pasan por un lecho de catalizador formado por cloruro férrico o cloruro de antimonio.

En esta etapa se forma como subproducto no deseado el ácido clorhídrico, por lo cual se procede a la neutralización.

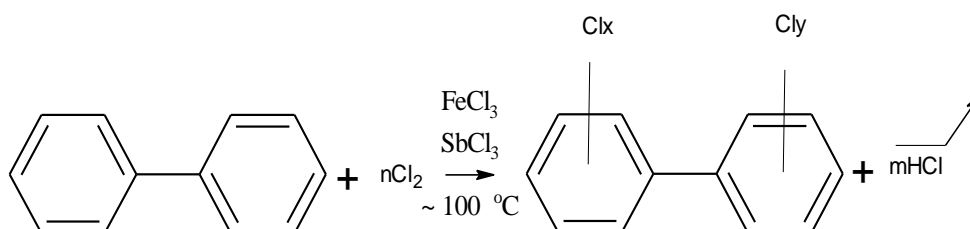


Figura 5. Cloración del grupo bifenilo

Fuente: Normativa para el manejo adecuado de equipos eléctricos con Bifenilos Policlorados, (Fuentes, 2007), Modificada

Etapa 3:

En esta etapa se realiza una destilación al vacío, obteniéndose por la cola los productos pesados y por la cabeza los bifenilos clorados (20).

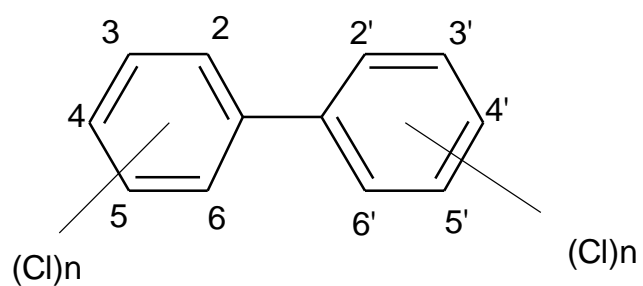


Figura 6. Bifenilos policlorados

Fuente: Normativa para el manejo adecuado de equipos eléctricos con Bifenilos Policlorados, (Fuentes, 2007), Modificada

2.1.3. Marco Legal

Debido a los efectos negativos que producen los PCBs en la salud humana y el medio ambiente, ha sido prohibido su uso, fabricación y comercialización, por lo cual se seguirá usando PCBs en los transformadores que fueron creados hace más de 20 años, hasta que terminen su tiempo de vida útil, los cuales deben tener un mantenimiento mínimo de una vez al año ya que cambiar de transformador resultaría un poco complicado por los costos que esto implica.

En 1976 en los Estados Unidos, se aprobó la Ley o Acta de Control de Sustancias Tóxicas aprobadas en 1976, en la cual se prohíbe la fabricación de los PCB. Esta ley permite a la EPA controlar la producción, el uso, y los efectos a la salud y al medioambiente de las diferentes sustancias químicas (21).

Para la gestión de sustancias químicas, Ecuador cuenta con los siguientes instrumentos legales:

- Constitución de la República del Ecuador
- Convenios:

Convenio de Basilea

Regula estrictamente el Control de los Movimientos Transfronterizos de los Desechos Peligrosos y su Eliminación, Aprobado por 116 países el 22 de marzo de 1989 Entró en vigencia a partir del 05 de mayo de 1992, y fue ratificado por el Ecuador, el 24 de mayo de 1993. Este convenio tiene como objetivo fundamental reducir al mínimo la generación de desechos peligrosos para asegurar un adecuado manejo ambiental.

Convenio de Estocolmo

El convenio de Estocolmo fue firmado en Mayo del 2001 y entró en vigencia en Mayo del 2004, establece medidas para la eliminación y el control de doce Compuestos Orgánicos Persistentes; entre los cuales cuentan 9 plaguicidas, bifenilos policlorados, dioxinas y furanos, hasta el año 2025.

Convenio de Róterdam

Establece procedimientos para garantizar la protección de la salud humana y el medio ambiente, de los peligros que abarca los plaguicidas y productos químicos altamente peligrosos.

- Ley de Gestión Ambiental
- Ley de Plaguicidas
- Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria

Libro VI Anexo 1: Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de efluentes:

Recurso Agua

Límite máximo permisible para aguas de consumo humano y uso doméstico, que únicamente requieren tratamiento convencional:

Límite Máximo permisible PCBs

Aguas de consumo humano	0,0005 $\mu\text{g.L}^{-1}$
-------------------------	-----------------------------

Criterios de calidad permisibles para la preservación de la flora y de la fauna en aguas dulces, frías o cálidas

Tabla 2. Límite máximo permisible PCBs. Recurso agua

Agua fría dulce	0,001 mg.L ⁻¹
Agua cálida dulce	0,001 mg.L ⁻¹
Agua marina y estuario	0,001 mg.L ⁻¹

Libro VI Anexo 2: Norma de la Calidad Ambiental

Recurso Suelo

Límite Máximo permisible PCBs

Agrícola	0,1 mg.L ⁻¹
----------	------------------------

Libro VI, Anexo 2: Criterios de Remediación o Restauración (Valores Máximos Permitidos), referente al uso del suelo:

Tabla 3. Límite máximo permisible PCBs. Recurso suelo**Límite máximo permisible PCBs**

Agrícola	0,5 mg.kg ⁻¹
Residencial	1,3 mg.kg ⁻¹
Comercial	33 mg.kg ⁻¹
Industrial	33 mg.kg ⁻¹

Del libro VI, Anexo 2A: Norma para la Prevención y Control de la Contaminación Ambiental del Recurso suelo en Centrales de Generación de Energía Eléctrica:

Art. 4.2.4.3 Establece que toda central hidroeléctrica o termoeléctrica con transformadores, condensadores y otros equipos que contengan PCBs, deben efectuar el retiro de los equipos y Almacenarlos en lugares adecuados e informar al Ministerio de Ambiente dicho retiro, para proteger el medio ambiente y la salud humana.

Art. 4.2.4.4 Establece que los equipos que hayan contenido PCBs no pueden ser exportados, donados o regalados, salvo que haya fines de gestión ambiental.

En el libro VI, Anexo 7, se encuentra el Listado Nacional de Productos Químicos Prohibidos y de uso restringido en Ecuador:

En el art. 2 Se Prohíbe la fabricación, uso y disposición final de diversas sustancias entre ellas los PCBs.

- Norma Técnica de Desechos Peligrosos y Especiales, la cual establece: Que para la gestión de aceites contaminados con PCBs se debe aplicar los procedimientos señalados por la Autoridad Ambiental Nacional o Autoridad Ambiental de Aplicación, considerando el Manual de Procedimientos para el Manejo de Bifenilos Policlorados (PCBs) en el Sector Eléctrico Ecuatoriano u otro instrumento legal que se dicte para el efecto.
- Norma INEN 2133, Establece los requisitos de los aceites aislantes para transformadores e interruptores.

- Norma INEN 2266, Establece los requisitos para Transporte, Almacenamiento y Manejo de Materiales peligrosos.
- Plan Nacional de Implementación para la Gestión de los Contaminantes Orgánicos persistentes en el Ecuador, establece medidas para reducir y eliminar totalmente los PCBs en el Ecuador hasta el año 2020 (22).

2.1.4. Efectos en el medio ambiente

Los PCBs no se degradan fácilmente, permaneciendo así en el ambiente por largo tiempo. Han llegado a contaminar el medio ambiente por el manejo inadecuado durante su fabricación, uso, transporte y disposición, además de fugas, incendios y derrames en los equipos que los contenían (23).

Al estar presentes en el medio ambiente se acumulan en la cadena alimentaria, es decir no solo se encuentran presentes en el agua, aire y suelo sino también en las plantas, animales y por ende en los seres humanos (24).

Los PCBs pesados se depositan preferentemente en sedimentos, mientras que los más livianos fluyen en el aire y pueden acumularse en las plantas.

Los PCBs que están presentes en el aire llegan al suelo por acción de la lluvia o nieve, estos pueden ser transportados a largas distancias llegando a contaminar lugares que se encuentran lejanos al lugar donde fueron liberados originalmente, pueden llegar a descomponerse por efecto indirecto de la luz solar en varios meses, en el agua la descomposición es más lenta puede ocurrir por acción solar o de los microorganismos y solo una muy baja proporción se disuelve en el agua.

En ríos y lagos los PCBs quedan adheridos a sedimentos en los cuales pueden quedarse por muchos años antes de ser liberados al agua y al aire.

Se acumulan especialmente en peces y en mamíferos marinos alcanzando niveles más altos que los que se encuentran en el agua (25).

2.1.5. Efectos en la salud

Las personas están expuestas a los PCBs al usar equipos eléctricos que fueron fabricados hace 30 años ya que estos pueden emanar pequeñas cantidades de PCBs cuando se sobrecalientan, o al ingerir alimentos contaminados como pueden ser el pescado, carnes y lácteos, también en el trabajo durante la reparación o mantenimiento de transformadores con PCB, en incendios y derrames

En el ser humano los PCBs pueden causar daños en el sistema inmunológico, hígado, piel, sistema reproductivo, son causantes del mal de Parkinson, diabetes, malformaciones, chloracné, labio leporino, además de ser considerados carcinogénicos (26).

Estos compuestos entran en el cuerpo humano cuando respiramos aire contaminado, se bebe agua contaminada o se ingiere alimentos contaminados especialmente los de alto contenido en grasas, una vez que ingresan al cuerpo humano, estos no se pueden eliminar por la secreción o excreción sino que se van acumulando en órganos con contenido graso como el cerebro y el hígado, debido a que los PCBs

son solubles en grasa. En los animales se ha presentado disfunción tiroidea especialmente en aves y peces, disminución de la fertilidad y deformaciones (27).

De acuerdo a la EPA:

Tabla 4. Consecuencias de PCBs en el organismo

Concentración PCB	Consecuencias
9 ng.kg ⁻¹	Pueden dañar sistemas inmunológicos
13 ng.kg ⁻¹	Disminuyen las hormonas sexuales en los hombres
47 ng.kg ⁻¹	Se observa disminución en el crecimiento de los niños

Casi todo el mundo ha estado expuesto a los PCBs y es posible que existan pequeñas cantidades de dicho compuesto en el cuerpo. Hay exámenes que miden el nivel de PCBs en la sangre, la grasa corporal y en la leche materna, pero no indican la cantidad ni el tipo de PCB sino solo su existencia (28).

2.1.6. Eliminación PCBs

Los transformadores de aceite mineral (aceite sin PCB) que se encuentran contaminados con < 500 ppm de PCBs, se pueden tratar con técnicas de retrolenado que consiste en drenar el aceite del transformador y reemplazarlo por aceite limpio (< 2 ppm PCB), en ese momento ocurre el proceso de contra lixiviado en el cual las moléculas de PCB del material poroso se mezclan con el aceite limpio hasta llegar a un equilibrio y luego de tres meses, que es el tiempo donde se completa el proceso, se verifica su concentración, en caso de tener 50 ppm o menos se lo clasifica como transformador libre de PCB.

Para aceites contaminados con 500 ppm de PCB o más, un solo retrolenado no resulta, se deben hacer varios en un intervalo de 30 - 90 días.

Para transformadores Askarel (aceite 40-80 % PCB) no se pueden tratar por la técnica de retrolenado debido a su alto contenido de PCB, en este caso el transformador queda fuera de servicio por 24 horas, el askarel es drenado y almacenado adecuadamente, el transformador se lo llena de disolvente dieléctrico (usualmente percloroetileno), luego se

acopla una unidad de destilación al transformador para destilar los PCBs del fluido. El transformador se vuelve a poner en servicio y el proceso continúa de 18 - 36 meses dependiendo de la concentración de PCBs.

Anualmente se deben realizar pruebas, para ver cómo se encuentra la concentración, si la concentración es 50 ppm durante tres años o si se llenó de silicona durante 10 años, luego de su vida útil el transformador se puede convertir en chatarra para reciclaje.

La incineración a alta temperatura destruyen los PCB, los incineradores de desechos cuentan con 2 cámaras de combustión, la primera se encuentra a 850 °C donde se volatilizan los PCBs del material alimentado, en la cámara secundaria la temperatura es de 1200°C, aquí se destruyen totalmente los PCB, en el sistema de control de contaminación del incinerador, los gases de la combustión secundaria se enfrían y se purifican, el purificador retiene el material particulado y los gases de cloro lo cuales se combinan con cáusticos para neutralizar el pH y formar sales precipitadas.

El incinerador de desechos debe tener una eficiencia de 99.9999% de destrucción y remoción.

La cámara de combustión secundaria tiene 1200°C, con un mínimo de 3% de O₂ y tiempo de residencia del gas 2 segundos (29).

Tabla 5. Requisitos emisiones atmosféricas

PCB emitido por la chimenea	1 mg.kg ⁻¹ ; eficiencia 99,9%
CO emitido máximo	100 ppm
Material particulado	50 mg.m ³
Hidrocarburos totales	100 ppm
HCl	75 mg.m ³
Mercurio	130 mg.m ³

Tabla 6. Requisitos efluentes líquidos

Descargas a aguas superficiales	1 ppt; 0,6 ng.L ⁻¹ PCDD+PCDF
Descargas al alcantarillado	5 ppb

Tabla 7. Requisitos desechos solidos

Descargas de desechos solidos	0,5 ppm; 1 ppb PCDD+PCDF
-------------------------------	-----------------------------

En el Ecuador no existen instalaciones adecuadas para eliminar PCBs, por lo cual se deben exportar estos desechos a países que cuenten con incineradores de alta tecnología, esto se realiza bajo la normativa del convenio de Basilea que regula el movimiento transfronterizo de residuos peligrosos.

2.2. Muestra en estudio

2.2.1. Aceite dieléctrico

Los aceites dieléctricos se obtienen a partir de bases nafténicas con puntos de fluidez muy bajo, libres de ceras, son aceites refinados por tratamiento ácido para mejorar su constante dieléctrica que para los transformadores oscila en 2, siendo más elevada en aceites más aromáticos.

Tienen un tiempo de vida útil largo, luego de 15 años de uso continuo estos pueden deteriorarse requiriendo ser reemplazados ya que disminuye su potencial dieléctrico.

Se denomina:

Aceite libre de PCB, cuando contiene una concentración menor a 50 ppm de PCB.

Aceite contaminado con PCB, cuando la concentración de PCB es mayor o igual a 50 y menor a 500 ppm y,

Aceite PCB, cuando la concentración de PCB es mayor o igual a 500 ppm.

Los transformadores de aceite mineral contaminado contienen concentraciones de 1000 ppm (0.1 % de PCB), ya que estos se contaminan a niveles bajos (30).

2.2.2. Propiedades y características

No contienen impurezas por lo cual son buenos aislantes, no contienen trazas de agua, son resistentes a la oxidación, por lo cual tienen un

periodo de vida largo, tienen baja viscosidad lo que le brinda una alta estabilidad química, además que facilita la transferencia de calor en los transformadores y previene la formación de lodos.

Aplicaciones

Los aceites dieléctricos pueden utilizarse en:

- Transformadores eléctricos.
- Interruptores de Potencia.
- Condensadores.
- Bobinas de arranque.
- Bombas Sumergibles.
- Máquinas para electroerosión (31).

Antiguamente los transformadores fueron diseñados para operar con askarel (aceite de transformador) con una concentración alta de PCBs (40-80%), en cambio los transformadores que usan aceite mineral no

fueron diseñados para contener PCBs, pero estos se pueden contaminar durante el mantenimiento, al usar los mismos equipos con que se dio mantenimiento a los transformadores con PCBs, es decir si se tiene un transformador askarel es seguro que todos los transformadores de aceite mineral estén contaminados con PCBs.

Para determinar si un transformador tiene askarel se debe revisar la placa, si la designación empieza con la letra O ejemplo: ONS, ONAN, ONWF el transformador contiene aceite mineral y si empieza con L: LNAM, LNAF, LNWF y fue fabricado antes de 1979 contiene askarel.

2.3. Empresas eléctricas

Las empresas eléctricas son las que tienen la mayor cantidad de transformadores instalados, por lo cual son las principales fuentes de existencias de PCBs.

De acuerdo al Manual de procedimientos para el manejo de bifenilos policlorados en el sector eléctrico ecuatoriano, se presenta un resumen de los transformadores de distribución y generación, registradas hasta diciembre del 2011.

Tabla 8. Empresas de distribución de energía

Empresa Distribuidora	Transformadores de distribución	Transformadores de Potencia
Cnel- Bolívar	647	7
Cnel- El Oro	9064	24
Cnel- Esmeraldas	5218	17
Cnel- Guayas Los Ríos	34870	26
Cnel- Los Ríos	5493	8
Cnel- Manabí	20705	34
Cnel-Milagro	6733	14
Cnel-Santa Elena	5335	15
Cnel- Santo Domingo	11449	15
Cnel-Sucumbíos	3988	22
EE Ambato	11238	24
EE Azogues	1427	1
EE Centro Sur	16002	21
EE Cotopaxi	5132	18
EE Galápagos	562	23
EE Norte	13440	27
EE Quito	33313	51
EE Riobamba	8531	20
EE Sur	12112	22
Eléctrica de Guayaquil	30320	47
TOTAL	235579	436

Fuente: Manual de procedimientos para el manejo de bifenilos policlorados en el sector eléctrico ecuatoriano

Tabla 9. Empresas generadoras de energía

Empresas Generadoras y Particulares	Transformadores de Potencia
CELEC ELECTROGUAYAS	9
CELEC HIDROAGOYÁN	4
ELEC TERMOESMERALDAS	3
CELEC TERMOPICHINCHA	5
CELEC TRANSELECTRIC	56
CELEC HIDROPAUTE	12
ADELCA	2
AGIP	14
AJECUADOR	7
ANDES PETRO	7
CARTOPEL	5
CERVECERIA NACIONAL	2
CRIDESA	1
EBC GUAYAQUIL	1
ECO ELECTRIC	1
ECO LUZ	3
ECUDOS	2
EL CAFÉ	1
ELECAUSTRO	12
ELECTROQUIL	5
EPMAPS (QUITO)	4
EMPESEC	3
ENERMAX	1
EDUCSA	3
EXPALSA	1
FAMIPRODUCT	10
GENEROCA	2
GUAPAN	1

Empresas Generadoras y Particulares	Transformadores de Potencia
HIDROABANICO	2
HIDRONACION	3
HIDROPASTAZA	2
HIDROSIBIMBE	1
HOLCIM	6
INTERAGUA	4
INTERVISA TRADE	1
LAFABRIL-LAFAVORITA	1
LAFARGE	1
MANAGENERACIÓN	2
MODERNA ALIMENTOS	3
OCP	4
PAPELERIA NACIONAL	1
PERLABÍ	1
PETROPRODUCCION	21
PICA	1
PLASTIEMPAQUES	1
PLASTIGAMA	5
PLASTILIT	2
PROMARISCO	1
PROQUIMSA	1
REPSOL	10
SÁLICA	1
SAN CARLOS	5
TERMOGAS MACHALA	2
TERMOGUAYAS	5
ULYSSEAS	1
UNIDAD ELECTRICA GUAYAQUIL-GENERACIÓN	12
TOTAL	177

Fuente: Manual de procedimientos para el manejo de bifenilos policlorados en el sector eléctrico ecuatoriano

2.4. Métodos analíticos para la determinación de PCBs

2.4.1. Métodos cualitativos

Kits de prueba rápida:

Para realizar este método se utiliza un kit de ensayo colorimétrico, entre ellos tenemos:

Clor-N-Oil 20, Clor-N-Oil 50, Clor-N-Oil 100y Clor-N-Oil 500, estos nos permiten determinar si las muestras de aceite tienen concentraciones superiores e inferiores a 20, 50,100 y 500 ppm de PCBs.

La desventaja de este método es que este Kit trabaja por el principio de detección de cloro, es decir si la muestra está contaminada con cloruro de sodio se pueden obtener datos incorrectos.

2.4.2. Métodos Cuantitativos

Análisis por cromatografía.

Análisis por cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama (FID).

Es utilizado para cuantificar PCBs en muestras de aceites que contienen altos contenidos de dicho compuesto, Este detector es muy selectivo a compuestos que presenten enlaces C-H.

Presenta elevada sensibilidad, gran estabilidad además de ser sencillo de utilizar, por lo cual es el más utilizado en cromatografía gaseosa.

Análisis por cromatografía gaseosa con detector de captura de electrones (ECD).

Es utilizado para cuantificar concentraciones bajas de PCBs, es el más utilizado para determinar estos compuestos debido a que es el detector más selectivo para compuestos clorados (32).

2.5. Validación

La validación nos permite verificar la efectividad del método analítico cromatográfico por medio de evidencias objetivas, de esta manera se garantiza la confiabilidad de los resultados,

Para nuestra validación se usará un método cuantitativo para la determinación de PCBs usando cromatografía gaseosa con detector de captura de electrones.

Los parámetros que se analizarán son los siguientes:

Selectividad. Describe la habilidad de un método para determinar exactamente y específicamente el analito de interés en presencia de otros componentes en la matriz bajo condiciones establecidas. Esta se puede probar mediante el uso de un material de referencia certificado que posee cantidades conocidas del analito, si al realizar el análisis se obtiene el valor correcto, el método es selectivo.

Linealidad. Se considera que un método es lineal cuando existe una relación directamente proporcional entre la respuesta obtenida cuando

se aplica el método y la concentración del analito en la matriz, respaldada con evaluación estadística.

Ordenada al Origen: Indica la tendencia de la curva de calibración.

$$L_0 = \bar{Y} - m\bar{x} \quad \text{Ec.1}$$

Pendiente (Sensibilidad): Variación entre la respuesta al variar la concentración, siendo directamente proporcional cuando la pendiente es positiva.

$$m = \frac{\sum\{(x - \bar{x})(y - \bar{y})\}}{\sum(x - \bar{x})^2} \quad \text{Ec.2}$$

Coefficiente de correlación: Grado de relación entre la concentración y el área del pico.

$$r = \frac{\sum\{(x - \bar{x})(y - \bar{y})\}}{\sqrt{\sum(x - \bar{x})^2}} \quad \text{Ec.3}$$

Coeficiente de determinación: Representa la fracción de la variación en la respuesta.

$$r^2 \qquad \text{Ec.4}$$

Límite de detección (LD). Expresa la concentración mínima de analito que puede ser detectada e identificada, aunque no necesariamente cuantificada con un nivel de confianza determinado.

$$LD = \bar{x} + 3 S \qquad \text{Ec.5}$$

Dónde:

\bar{x} = Media de la concentración más baja.

S= Desviación estándar de la concentración más baja.

Límite de cuantificación. Expresa la concentración más baja del analito que se puede cuantificar con un nivel de repetibilidad, precisión y exactitud aceptable.

$$LC = \bar{x} + 10 S \qquad \text{Ec.6}$$

Dónde:

\bar{x} = Media de la concentración más baja.

S= Desviación estándar de la concentración más baja.

Exactitud. Expresa la cercanía existente entre el valor encontrado en el análisis y el valor aceptado o de referencia

Precisión. La precisión refleja los errores aleatorios que se producen cuando se utiliza un método.

Las condiciones en que se mide la precisión se dividen en: repetibles y reproducibles.

La repetibilidad existe cuando el mismo analista analiza las muestras el mismo día, con los mismos materiales y en el mismo laboratorio. Cualquier cambio de estas condiciones implica que las condiciones sólo serán reproducibles.

La evaluación de la precisión se la puede realizar con el porcentaje de recuperación. Para evaluar la repetibilidad y reproducibilidad se elabora un análisis de varianza.

ANOVA

Tabla 10. Análisis de varianzas

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	GL	Varianza (cuadrados medios)
Entre días	$SC_{ED} = \sum_i (\bar{y}_i - \bar{y})^2$ Ec.8	h-1	$V_{ED} = \frac{SC_{ED}}{(h-1)}$ Ec.11
Dentro de los días	$SC_{DD} = \sum_i \sum_j (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$ Ec.9	h(n-1)	$V_{DD} = \frac{SC_{DD}}{h(n-1)}$ Ec.12
Total	$SC_T = \sum_i \sum_j (y_{ij} - \bar{y})^2$ Ec.10	Hn-1	

La prueba F es utilizada para comparar la varianza entre días y dentro de los días.

El valor F calculado se compara con el valor crítico para F.

$$F_{calculado} = \frac{V_{DD}}{V_{ED}} \quad \text{Ec.13}$$

Dónde:

h = número de días

n = número de repeticiones

Si el valor de F calculado es menor al tabulado no existe diferencia significativa entre las varianzas

V_{ED} = Variación entre días

V_{DD} = Variación dentro de los días

n = número de replicas

Intervalo de trabajo: Es el rango de concentración en el que el método puede aplicarse obteniéndose una exactitud adecuada.

Recuperación: Relación entre la concentración del analito medida y la concentración del analito esperada o teórica.

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{\text{Valor obtenido}}{\text{Valor esperado}} \times 100 \quad \text{Ec.14}$$

El porcentaje de recuperación es aceptable entre el 70-120%, si es mayor a 100 % indica interferencias debidas a la matriz y si es menor indica perdidas de analito durante la preparación de las muestras (33).

CAPÍTULO 3

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Medidas de seguridad

Utilizar elementos de protección personal: gafas de seguridad, guantes de nitrilo, mandil y respirador con cartucho para vapores orgánicos.

Las operaciones que involucren el uso de solventes orgánicos y materiales como el florisil se deben realizar en cabina de extracción para vapores orgánicos, en un lugar con suficiente ventilación

3.2. Materiales

3.2.1. Equipo

- Balanza analítica con precisión de ± 0.001 g
- Micropipeta con rango de 100 – 1000 μ L y 20-200 μ L
- Pipetas volumétricas
- Pipetas pasteur
- Gradilla porta pipetas

- Balones aforados de vidrio clase A de 5 mL
- Tubos de ensayo con tapa rosca
- Lana de vidrio desilanzada
- Viales con capacidad de 1.5 mL
- Baño ultrasónico
- Agitador tipo vórtex
- Cabina de extracción para vapores orgánicos
- Jeringas analíticas de 10 μ L
- Cromatógrafo de gases que contenga:
 - Columna cromatográfica: columna capilar, fase estacionaria 100% dimetilpolisiloxano, diámetro interno: 0.25 mm, longitud: 30 m y espesor de película: 0.25 μ m.
 - Detector de captura de electrones (ECD)
 - Puerto de inyección Split-Splitless

3.2.2. Reactivos

- Iso-octano grado cromatográfico
- Aceite mineral o siliconado libre de PCB
- Aceite dieléctrico usado
- Acido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) grado reactivo
- Estándar analítico de aroclor 1254
- Florisil, adsorbente de impurezas electrofílicas polares de 100 mesh

3.3. Método

3.3.1. Experimentación

La presente investigación fue teórica y experimental, la parte teórica se realizó mediante investigación bibliográfica y la parte experimental se realizó en el Laboratorio de espectrometría de la Facultad de Ciencias

Naturales y Matemáticas de la Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL), Campus “Gustavo Galindo” en la ciudad de Guayaquil, Ecuador.

La muestra de aceite usado y nuevo para el proceso de validación fue procedente de la Central Termoeléctrica “Ing. Gonzalo Cevallos Guzmán”.

3.3.2. Preparación de la muestra

En una balanza previamente calibrada se pesa 0.25 g de líquido aislante libre de PCBs, reservar la muestra en un tubo con tapa rosca, y, adicionar al aceite 1 mL de iso-octano, fortificar con el estándar 1254 de concentración 1 ppm (el volumen necesario para obtener los 5 niveles de concentración se encuentran en el anexo 6.2), adicionar 1 mL de H₂SO₄ y llevar a agitación durante una hora.

3.3.3. Clean up de la muestra

Emplear una pipeta pasteur como columna y taponar la salida de ésta con lana de vidrio desilanzada, luego depositar en el fondo de la columna 200 mg de florisil previamente activado, agregar 1000 µL de

iso-octano, filtrar sin ejercer presión al vacío, posteriormente tomar 200 μL de muestra previamente preparada e incorporar a la columna y permitir su filtración en el vial de vidrio y agregar 900 μL de iso-octano Limpieza del material

Terminado el proceso de preparación de la muestra y el análisis se debe proceder inmediatamente con lavado de los materiales de vidrio reutilizable, para ello se debe emplear jabón neutro y para su enjuague agua destilada y posteriormente agua desionizada, finalizado el proceso de enjuague se purga empleando solventes, estos son acetona y hexano. Por otro lado, materiales como puntas de micropipeta, viales (Capacidad: 2 mL con tapas y septas), papel aluminio, pipetas pasteur, absorbente usado (florisil) que hayan permanecido en contacto con el líquido aislante deben ser almacenado adecuadamente hasta desecharlos.

3.3.4. Recepción y preservación de la muestra

Las muestras de líquido aislante se mantendrán a 20 °C mientras no hayan sido analizadas, y se debe evitar la exposición al calor. Por otro

lado las muestras deben ser recibidas en recipientes de vidrio de 25 mL de capacidad y sellado correctamente.

El aceite contaminado con PCB no requiere de un tratamiento especial para el análisis, si el aceite contaminado proviene de un dispositivo que funciona a la intemperie, es recomendable tratar la muestra con sulfato de sodio anhidro para eliminar la humedad.

3.4. Procedimiento analítico

3.4.1. Análisis cromatográfico

Para la determinación de PCBs en aceites dieléctricos es recomendable el uso de las siguientes condiciones cromatográficas:

- Columna: VF1-MS (30 m de Long; 0,25 mm de diámetro interno; 0,25 μm de espesor de película)
- Volumen de inyección: 1 μL para splitless
- Gas portador: Helio, flujo de 1,0 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$
- Make up: Nitrógeno, flujo de 50 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$
- Temperatura del inyector: 225 $^{\circ}\text{C}$
- Temperatura del detector: 300 $^{\circ}\text{C}$

- Duración del ensayo: 250 min
- Programación del horno: 100 °C en 1 min,
Ramp 1= Rate: 10.00 °C.min⁻¹, Temp: 300 °C, Tiempo: 4 min

3.5. Calibración del método

Se debe realizar la curva de calibración para el aroclor 1254, empleando el estándar del aroclor seleccionado y como solvente de disolución iso-octano, se contará con 4 puntos diferentes de concentración, los niveles de concentración de mayor importancia según este método se encuentran en el rango de 2.5 a 25 ppm. Una vez inyectados los diferentes niveles de calibración se debe analizar el perfil característico del aroclor.

3.6. Análisis de PCBs

Para la cuantificación de los PCBs se usó un cromatógrafo de gas marca Thermo Scientific, modelo Trace GC Ultra equipado con un detector de captura de electrones y una columna 30 m de longitud, 0.25 mm de diámetro interno y 0.25 µm de espesor de película.

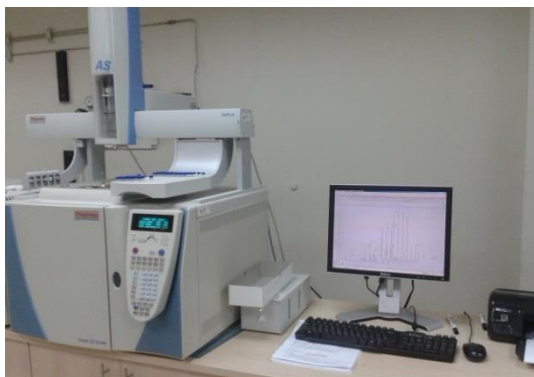


Figura 7. Cromatógrafo de gas Thermo Scientific, modelo Trace GC Ultra

Tabla 11. Condiciones del cromatógrafo

Parámetro	Especificación
Columna	VF1-MS
Gas de arrastre	Helio
Flujo de Gas de arrastre	1 ml/min
Temperatura del inyector	225 °C
Volumen de Inyección	1 μ l
Modo de inyección	Splitless
Temperatura del detector	300 °C
Gas Auxiliar	Nitrógeno
Programación del horno	100 °C en 1 min

Elaborado por : Katherine Naula Peralta

CAPÍTULO 4

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

A continuación se muestran los resultados obtenidos para cada nivel de concentración:

En la Figura 7 se encuentra el cromatograma obtenido para la muestra de 5 ppm, donde se observa la elusión de varios picos cromatográficos, 5 de los cuales fueron escogidos para evaluar los parámetros de validación.

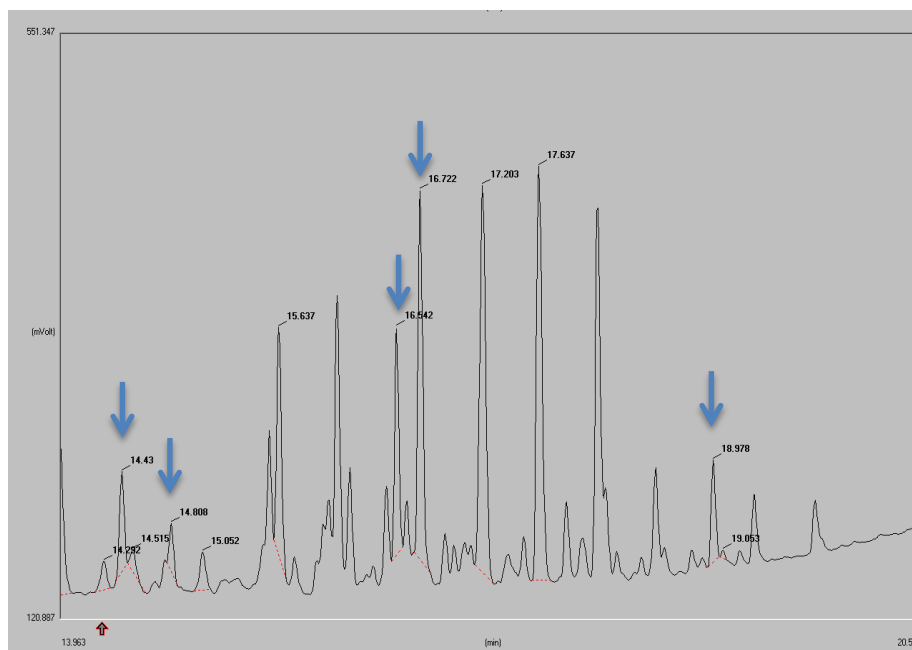


Figura 8. Cromatograma muestra 5 ppm

Se escogieron esos picos debido a que no se cruzan con los picos correspondientes al aroclor 1260.

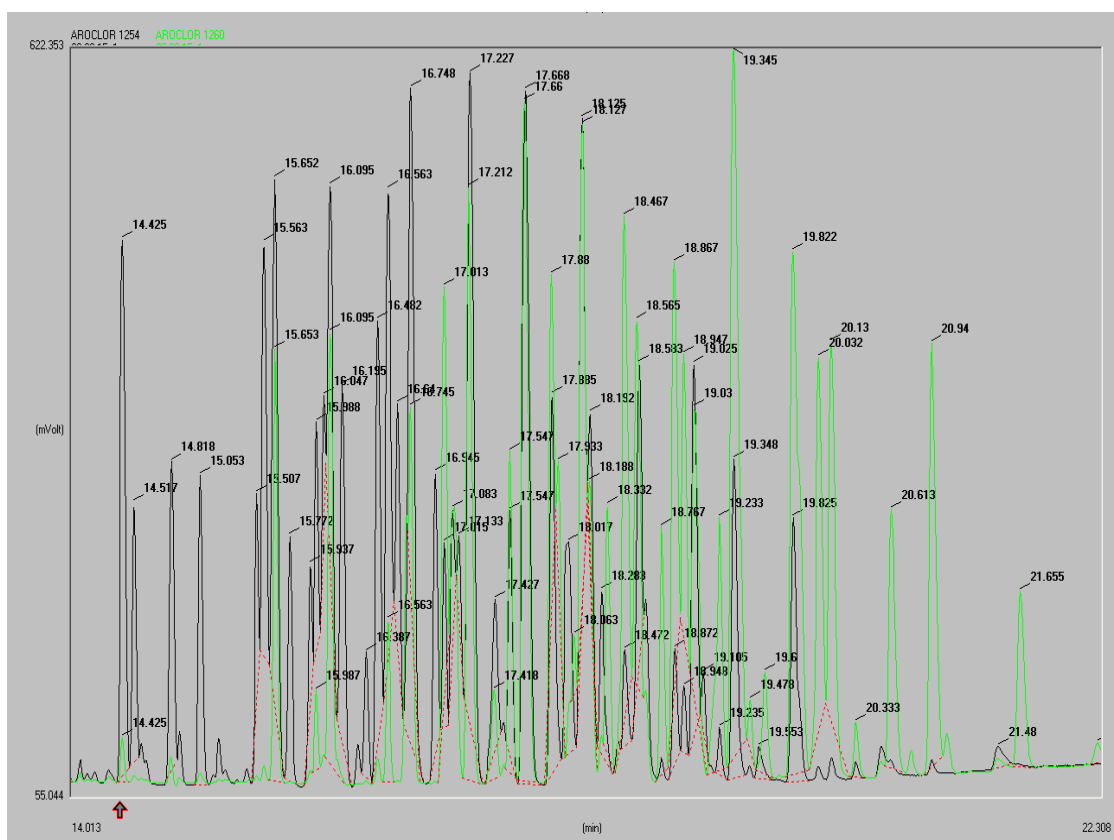


Figura 9. Superposición aroclor 1254 y aroclor 1260

4.1 Selectividad

Tabla 12. Estándar puro aroclor 1254

Concentración Teórica (ppm)	% Recuperación	Concentración Real
1	100,21	1,00

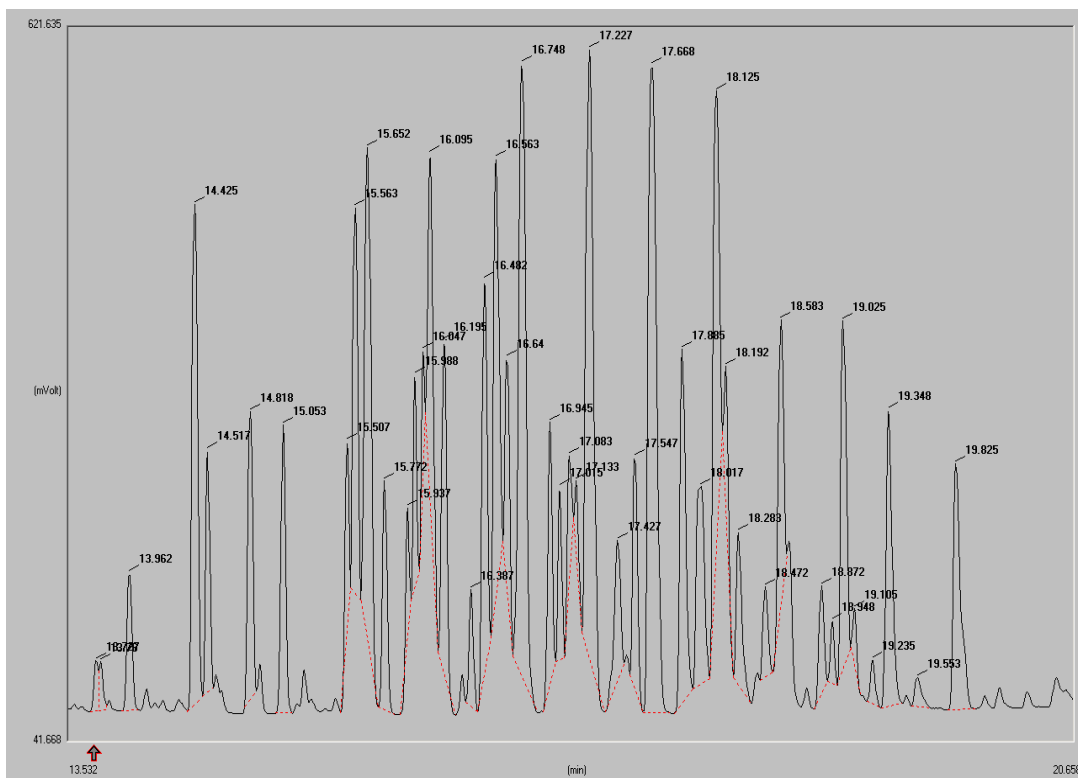


Figura 10. Cromatograma Aroclor 1254 1 ppm

La selectividad se puede evaluar por el porcentaje de recuperación por lo cual podemos observar que el método resulta selectivo para el aroclor 1254.

4.2. Evaluación de Linealidad

Para evaluar la linealidad se realizó la curva de calibración de cada uno de los patrones previamente preparados (2.5, 5, 10, 25 y 50 mg.kg⁻¹) con tres replicas para cada concentración.

Para realizar la curva de calibración con el aroclor 1254 se seleccionaron cinco picos los cuales fueron integrados manualmente, mostrando así como señal analítica el área bajo la curva para la obtención de la curva de calibración.

En la Figura 7 se muestran los picos seleccionados con sus respectivos tiempos de retención.

La Tabla 13 muestra los datos obtenidos para la realización de la curva de calibración correspondiente al primer pico con un rango de tiempo de retención de 14.4617-14.3733, así mismo se realizó para el resto de picos.

La Figura 11 muestra la curva de calibración obtenida en función del área de los picos frente a la concentración, la cual corresponde una línea recta con un coeficiente de correlación de 0.1271, lo cual nos indica que no existe linealidad en ese intervalo.

Tabla 13. Datos experimentales para pico 1. Conc. 2.5 a 50 ppm

Tr: 14.4617-14.3733

Replica 1	
Conc. (ppm)	Área
2,5	2033432
5	2538489
10	4076319
25	9947630
50	3983412

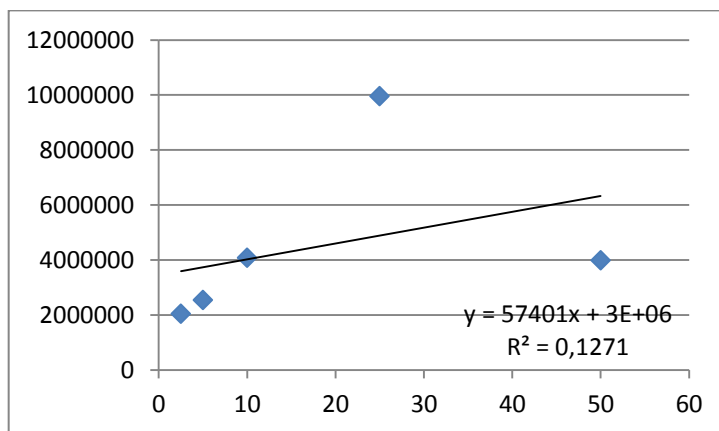


Figura 11. Curva de calibración Pico 1. Conc. 2.5 a 50 ppm

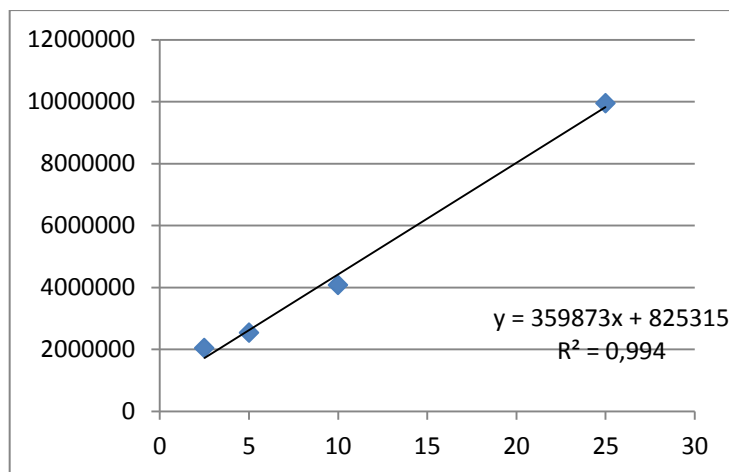
Se descartó la concentración de 50 ppm, debido a que el método deja de ser lineal, por lo cual se siguió trabajando en el rango donde los valores son lineales es decir de 2.5 a 25 ppm.

La Figura 12 muestra la curva de calibración obtenida en función del área de los picos frente a la concentración, la cual corresponde una línea recta cuya ecuación es $y = 359873x + 825315$ con un coeficiente de correlación de 0.994, lo cual nos indica que existe una fuerte relación entre el área y la concentración.

Tabla 14. Datos experimentales para pico 1. Conc. 2.5 a 25 ppm

Tr: 14.4617-14.3683

Replica 1	
Conc. (ppm)	Área
2,5	2033432
5	2538489
10	4076319
25	9947630

**Figura 12.** Curva de calibración pico 1. Conc. 2.5 a 25 ppm

4.3. Datos experimentales de áreas de picos a diferentes niveles de concentración.

Las Tablas 15, 16, 17, 18 y 19 muestran los tiempos de retención y áreas de los picos para cada nivel de concentración.

Tabla 15. Datos experimentales concentración 2.5 ppm

Pico	Répica 1	
	TR	área
1	14,3683	2033432
2	14,7350	320152
3	16,4667	3279504
4	16,6467	6506932
5	18,8933	1728200

Tabla 16. Datos experimentales concentración 5 ppm

Pico	Répica 1	
	TR	área
1	14,4067	2538489
2	14,7857	1035505
3	16,5150	4358098
4	16,6950	7945106
5	18,9483	2271929

Tabla 17. Datos experimentales concentración 10 ppm

Pico	Répica 1	
	TR	área
1	14,3533	4076319
2	14,7417	2239481
3	16,4733	5667394
4	16,6650	9042292
5	18,9233	3223686

Tabla 18. Datos experimentales concentración 25 ppm

Pico	Répica 1	
	TR	área
1	14,4617	9947630
2	14,8450	7079537
3	16,5733	9644954
4	16,7533	15271810
5	19,0067	7491596

Tabla 19. Datos experimentales concentración 50 ppm

Pico	Replica 1	
	TR	Área
1	14,3467	3983412
2	14,7367	2307377
3	16,4767	6037263
4	16,6600	10737190
5	18,9350	3224924

Elaborado por: Katherine Naula Peralta

4.4. Límite de detección, cuantificación y sensibilidad del método

El límite de detección calculado fue de $3,22 \text{ mg.kg}^{-1}$ y el de cuantificación de $4,90 \text{ mg.kg}^{-1}$. El límite de cuantificación indica que solo se pueden cuantificar los PCBs desde $4,90 \text{ mg.kg}^{-1}$ en adelante, con un alto nivel de confianza.

Para estimar la estabilidad del tiempo de retención se debe evaluar la variabilidad, el cual debe ser cero o cercano a cero, ya que diferencias mayores a 0.02 implican que el aroclor presenta gran movilidad y que su cuantificación no es representativa.

Para la realización de este parámetro se evaluaron las concentraciones de 5 y 10 ppm por tres días con tres repeticiones cada una.

En la Tablas 20, 21, 22, 23, 24 y 25 se muestran las desviaciones estándar del tiempo de retención.

Al observar los resultados podemos notar que la desviación del tiempo de retención cumple con los criterios fijados ya que los valores son cero o cercanos a este valor por lo cual se puede decir que la movilidad del tiempo de retención es consistente y muestra una baja movilidad.

Tabla 20. Estabilidad Tiempo de retención. Conc. 5 ppm Día 1

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3		Desv TR	CV (%)
TR	área	TR	área	TR	área		
14,4100	2213712	14,4050	2203952	14,4050	2341758	0,00	0,02
14,7917	926956	14,7867	927633	14,7867	948067	0,00	0,02
16,5217	4018008	16,5167	3929951	16,5167	4110050	0,00	0,01
16,7017	7486679	16,6983	7553943	16,6983	7541524	0,00	0,01
18,9550	2024184	18,9533	2008908	18,9500	2059048	0,00	0,01

Tabla 21. Estabilidad Tiempo de retención. Conc. 5 ppm Día 2

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3		Desv TR	CV (%)
TR	área	TR	área	TR	área		
14,4083	2480838	14,4067	2603328	14,4033	2626493	0,00	0,01
14,7883	1036533	14,7867	1040537	14,7817	1069238	0,00	0,02
16,5167	4165758	16,5150	4265672	16,5100	4203158	0,00	0,02
16,6983	7816360	16,6950	7780148	16,6917	7961131	0,00	0,02
18,9500	2114209	18,9483	2151367	18,9450	2182473	0,00	0,01

Tabla 22. Estabilidad Tiempo de retención Conc. 5 ppm Día 3

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3		Desv TR	CV (%)
TR	área	TR	área	TR	área		
14,3233	3441768	14,3283	3192406	14,3250	3341758	0,00	0,01
14,7067	1406389	14,7100	1262512	14,7067	1348067	0,00	0,01
16,4350	4725138	16,4350	4433717	16,4267	4110050	0,00	0,02
16,6183	9572502	16,6150	8140324	16,6183	7541524	0,00	0,01
18,8633	3304847	18,8667	3540100	18,8600	3059048	0,00	0,01

Tabla 23. Estabilidad tiempo de retención. Conc. 10 ppm Día 1

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3		Desv TR	CV (%)
TR	área	TR	área	TR	área		
14,3533	4076319	14,3583	3851569	14,3600	4110048	0,00	0,02
14,7417	2239481	14,7433	2040098	14,7433	2180560	0,00	0,01
16,4733	5667394	16,4733	5436863	16,4750	5595070	0,00	0,00
16,6650	9042292	16,6567	9644892	16,6567	9870030	0,00	0,02
18,9233	3223686	18,9150	2969543	18,9133	3286188	0,00	0,02

Tabla 24. Estabilidad tiempo de retención. Conc. 10 ppm Día 2

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3		Desv TR	CV (%)
TR	área	TR	área	TR	área		
14,3567	3930340	14,3583	3934031	14,3633	3914359	0,00	0,02
14,7383	2148068	14,7333	2131114	14,7367	2108081	0,00	0,01
16,4717	5528753	16,4733	5593628	16,4767	5537226	0,00	0,01
16,6517	9727488	16,6550	9750598	16,6583	9703468	0,00	0,02
18,9117	3106604	18,9133	3122067	18,9161	3059991	0,00	0,01

Tabla 25. Estabilidad Tiempo de retención. Conc. 10 ppm Día 3

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3		Desv TR	CV (%)
TR	área	TR	área	TR	área		
14,4200	4255090	14,4233	4776339	14,4267	4678541	0,00	0,02
14,8117	2332401	14,8083	2196744	14,8117	2091025	0,00	0,01
16,5417	5448844	16,5433	5814030	16,5483	5721453	0,00	0,02
16,7250	8868926	16,7250	8252734	16,7300	7940384	0,00	0,01
18,8633	3071392	18,8600	3172630	18,8667	3336754	0,00	0,01

4.5. Precisión (Repetibilidad en la inyección)

En las Tablas 26, 27, 28, 29, 30 y 31 se observan que los coeficientes de variación correspondientes a las áreas de cada uno de los picos tomados para la calibración son menores al 5%, por lo que se considera una buena repetibilidad en la inyección, debido a que valores mayores implicarían serios errores en la determinación de PCBs.

Tabla 26. Repetibilidad en la Inyección. Conc. 5 ppm. Día 1

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3		Desv St	CV (%)
TR	área	TR	área	TR	área		
14,4100	2213712	14,4050	2203952	14,4050	2341758	62788,47	2,79
14,7917	926956	14,7867	927633	14,7867	948067	9796,15	1,05
16,5217	4018008	16,5167	3929951	16,5167	4110050	73531,11	1,83
16,7017	7486679	16,6983	7553943	16,6983	7541524	29224,52	0,39
18,9550	2024184	18,9533	2008908	18,9500	2059048	20983,79	1,03

Tabla 27. Repetibilidad en la Inyección. Conc. 5 ppm Día 2

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3		Desv St	CV (%)
TR	área	TR	área	TR	área		
14,4083	2480838	14,4067	2603328	14,4033	2626493	63906,00	2,49
14,7883	1036533	14,7867	1040537	14,7817	1069238	14565,55	1,39
16,5167	4165758	16,5150	4265672	16,5100	4203158	41217,00	0,98
16,6983	7816360	16,6950	7780148	16,6917	7961131	78191,22	1,00
18,9500	2114209	18,9483	2151367	18,9450	2182473	27905,14	1,30

Tabla 28. Repetibilidad en la Inyección. Conc. 5 ppm Día 3

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3		Desv St	CV (%)
TR	área	TR	área	TR	área		
14,3567	2918482	14,3517	3009684	14,3533	3258938	143896,43	4,70
14,7383	1222506	14,7333	1211846	14,7333	1272093	26251,36	2,12
16,4650	4576312	16,4600	4436877	16,4583	4727684	118754,80	2,59
16,6467	8177754	16,6417	8108264	16,6267	8222520	47007,43	0,58
18,8983	2462085	18,8917	2380072	18,8883	2405346	34293,22	1,42

Tabla 29. Repetibilidad en la inyección. Conc. 10 ppm Día 1

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3		Desv St	CV (%)
TR	área	TR	área	TR	área		
14,3533	4076319	14,3583	3851569	14,3600	4110048	114727,50	2,86
14,7417	2239481	14,7433	2040098	14,7433	2180560	83636,01	3,88
16,4733	5667394	16,4733	5436863	16,4750	5595070	96266,27	1,73
16,6650	9042292	16,6567	9644892	16,6567	9870030	349438,29	3,67
18,9233	3223686	18,9150	2969543	18,9133	3286188	136934,38	4,33

Tabla 30. Repetibilidad en la inyección. Conc. 10 ppm Día 2

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3		Desv St	CV (%)
TR	área	TR	área	TR	área		
14,3567	3930340	14,3583	3934031	14,3633	3914359	8537,52	0,22
14,7383	2148068	14,7333	2131114	14,7367	2108081	16387,38	0,77
16,4717	5528753	16,4733	5593628	16,4767	5537226	28793,79	0,52
16,6517	9727488	16,6550	9750598	16,6583	9703468	19241,94	0,20
18,9117	3106604	18,9133	3122067	18,9161	3059991	26384,56	0,85

Tabla 31. Repetibilidad en la inyección. Conc. 10 ppm Día 3

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3		Desv St	CV (%)
TR	área	TR	área	TR	área		
14,3233	4441768	14,3183	4377796	14,3183	4399016	26605,01	0,60
14,7067	2466389	14,7	2454013	14,7	2510083	24051,28	0,97
16,435	5725138	16,4317	5649920	16,4283	5573138	62054,84	1,10
16,6183	9572502	16,6133	9856494	16,61	9750738	117191,14	1,20
18,8733	3304847	18,87	3307079	18,87	3210274	45117,43	1,38

4.6. Precisión (Reproducibilidad)

En las Tablas 32 y 33 se muestran los resultados obtenidos para la precisión evaluados por un mismo analista en diferentes días, usando el criterio de Fisher.

De la comparación de los valores F obtenidos se evidencia que para un nivel de confianza de 95% no existe diferencias significativas entre los factores estudiados, y que no existe variación del método entre los días, lo que demuestra que el método analítico GC-ECD para la determinación de PCBs es preciso en las condiciones estudiadas.

Tabla 32. ANOVA para concentración 5 ppm

Origen de las Variaciones	Suma de cuadrados	GL	Varianza cuadrados	F calculado	F crítico (0.05)
Entre Días	8,67443E+13	2	4,33722E+13	0,97934487	5.14
Dentro de los días	2,54858E+14	6	4,24763E+13		

Tabla 33. ANOVA para concentración 10 ppm

Origen de las Variaciones	Suma de cuadrados	GL	Varianza cuadrados	F calculado	F crítico (0.05)
Entre Días	9,95904E+13	2	4,97952E+13	1,00474015	5.14
Dentro de los días	3,00187E+14	6	5,00312E+13		

4.7. Evaluación de exactitud

La evaluación de exactitud se realizó a partir del porcentaje de recuperación.

La Tabla 34 muestra los porcentajes de recuperación para cada una de las concentraciones.

Tabla 34. % Recuperación

Concentración	% Recuperación	Concentración Real
2,5	104,16	2,60
5	107,00	5,35
10	100,00	10,00
25	96,20	24,05

Al tener una concentración entre el rango de 70 a 120% se encuentra dentro de los límites aceptables.

4.8. Determinación de PCBs en muestra

La muestra utilizada para la determinación de PCBs fue procedente de la Central Termoeléctrica “Ingeniero Gonzalo Zevallos Guzmán”.

Tuvo una concentración de -13.03 , lo que nos indica que esta muestra tiene una concentración por debajo de nuestro límite de detección que es de 3.22 , se puede decir que esa muestra cae dentro de la denominación aceite libre de PCBs.

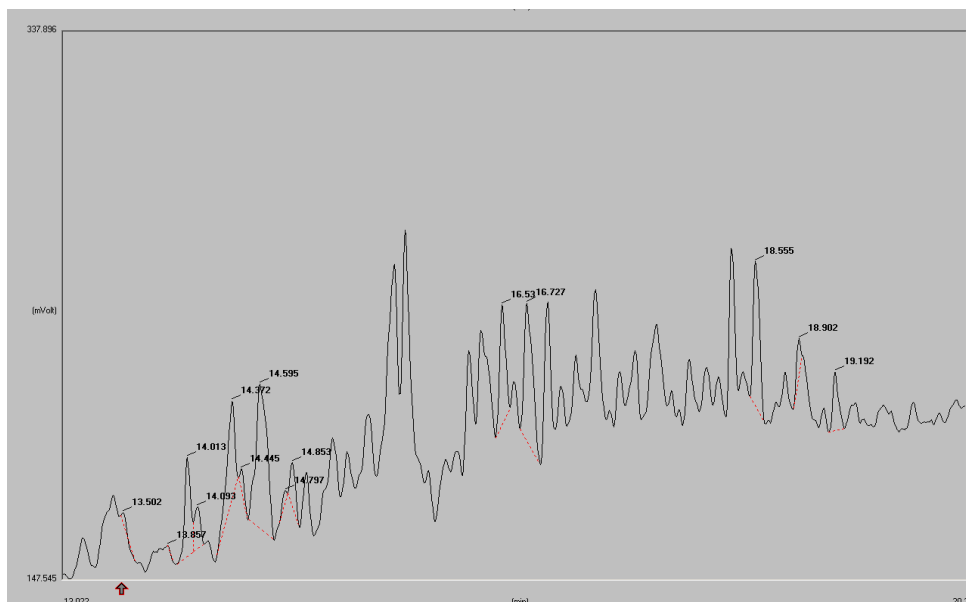


Figura 13. Cromatograma muestra de aceite usado

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.2. Conclusiones

El método para la determinación de PCBs en aceites dieléctricos fue validado y se verificaron los siguientes parámetros:

1. Selectividad / Especificidad.

El método cromatográfico es selectivo y específico para el aroclor 1254, ya que no existen interferencias. Se muestra en la Tabla 12.

2. Linealidad.

Se descartó la concentración de 50 ppm debido a que a esa concentración el método dejó de ser lineal, por lo cual sólo se trabajó en el intervalo de 2.5 a 25 ppm.

Se obtuvo una recta del tipo $y = a x + b$ como función respuesta del método, con un coeficiente de determinación superiores a 0.99, lo que nos indica que existe una fuerte relación entre el área y la concentración. Se muestra en la Tabla 14.

3. Límite de detección.

El límite de detección para este método es 3.22 mg.kg^{-1} .

4. Límite de cuantificación.

El límite de cuantificación para este método es 4.90 mg.kg^{-1} .

5. Sensibilidad.

La sensibilidad para este método es la pendiente de la curva de calibración.

6. Precisión.

La precisión para este método se muestra en las Tablas 26, 27, 28, 29, 30 y 31.

7. Exactitud.

La exactitud se evaluó con el porcentaje de recuperación el cual se encuentra en el rango aceptable de 70 a 120%. Se muestra en la Tabla 34.

8. Intervalo de trabajo.

Para este método el intervalo de trabajo es de 2.5 a 25 ppm de concentración de PCBs.

9. Recuperación.

El porcentaje de recuperación se encuentra en el rango de 70 a 120% como se muestra en la Tabla 34, por lo cual la recuperación es aceptable, si el % de recuperación es menor que el 100% nos indica posibles pérdidas del analito durante la preparación de las muestras y si es mayor nos indica interferencias en la matriz.

Se utilizaron hojas de cálculo de Excel para la realización de los cálculos. Cumpliendo así con el objetivo planteado

10. El método para la determinación de aroclor 1254 en aceites dieléctricos cumplió con todos los parámetros fijados, las condiciones del cromatógrafo fueron las idóneas para la determinación de este compuesto.

11. El método una vez validado se utilizó para determinar la concentración de aroclor 1254 presente en la muestra de aceite dieléctrico de un transformador en desuso, al obtenerse una concentración negativa nos indica que la concentración de PCB de esa muestra se encuentra por debajo de nuestro límite de detección, es decir la muestra de aceite se encuentra dentro de la denominación libre de PCB.

En la Figura 20 se encuentra superpuesta el cromatograma de la muestra con el cromatograma de la concentración de 2.5 ppm, se puede observar las diferencias de las áreas, por lo cual podemos notar que presenta una concentración más baja.

12. Se logró identificar los picos que están presentes en el aroclor 1254 y no interfieren con el aroclor 1260, sin embargo no se alcanzó a realizar las intercomparaciones con otros laboratorios.

5.2. Recomendaciones

- Ampliar la presente investigación para la determinación de PCBs con aroclor 1254, realizando intercomparaciones de análisis efectuados con otros métodos.
- Para cumplir con el proceso de acreditación del Laboratorio de Espectrometría se debe realizar la validación para la determinación de PCBs con los arocloros 1242 y 1260, desarrollando investigaciones e intercomparaciones de los resultados obtenidos.
- Investigar métodos analíticos para concentraciones superiores a 25 ppm de PCBs.
- Difundir los resultados de la presente investigación para el proceso de acreditación del Laboratorio de Espectrometría.

6. ANEXOS

6.1. Cromatogramas

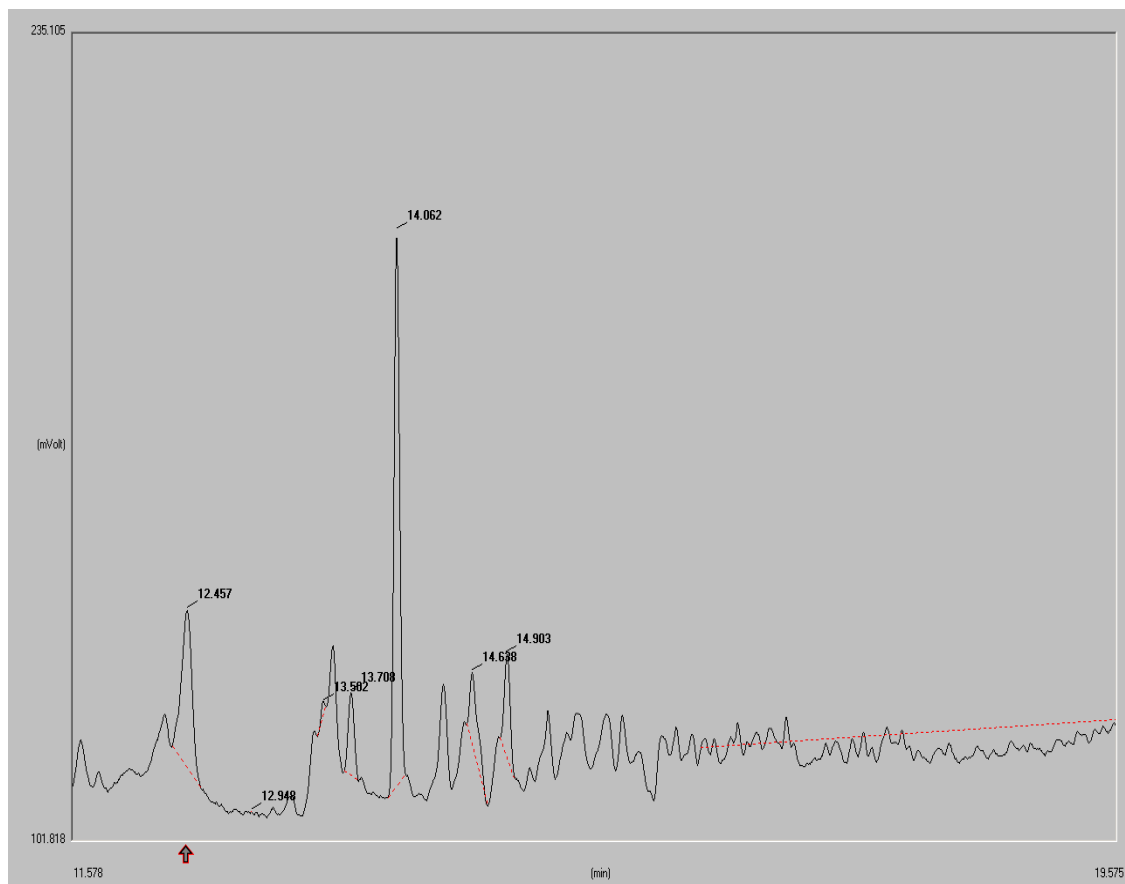


Figura 14. Cromatograma blanco (Muestra de aceite nuevo)

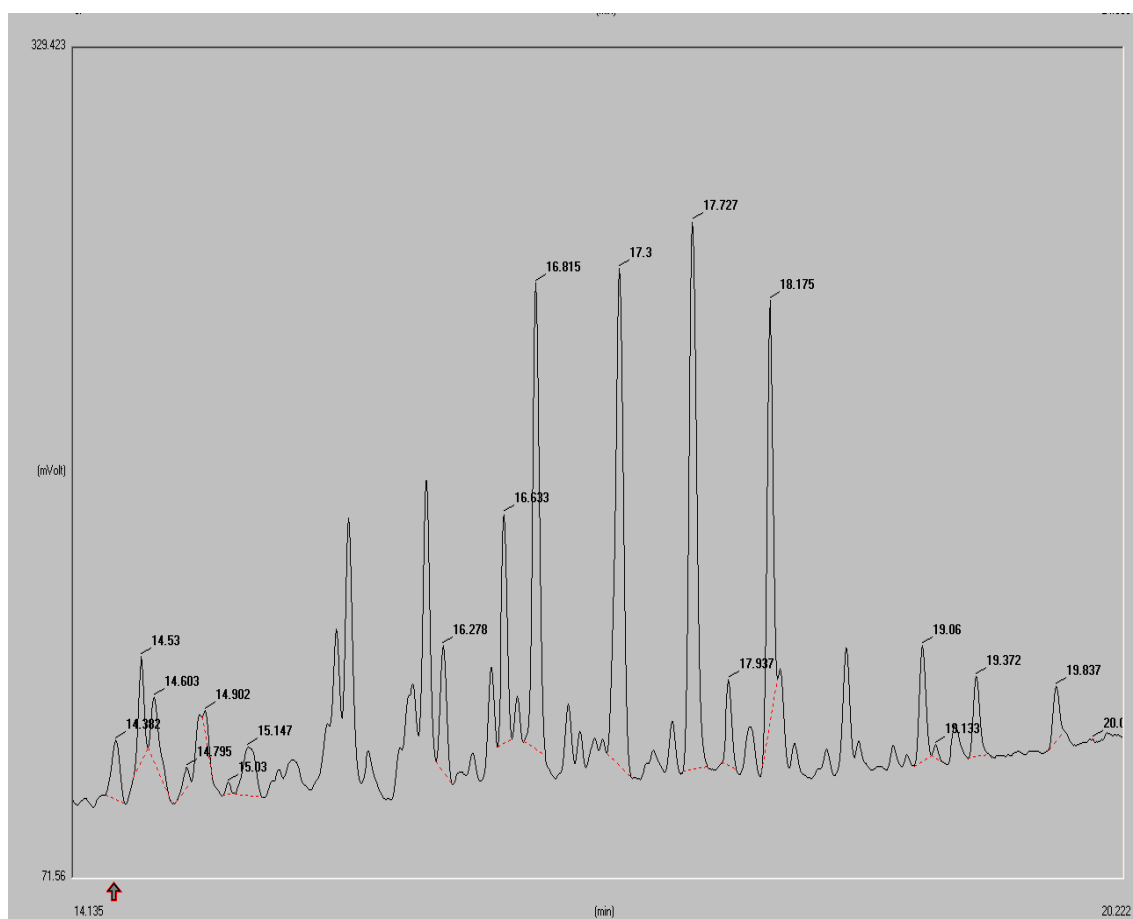


Figura 15. Cromatograma muestra 2.5 ppm

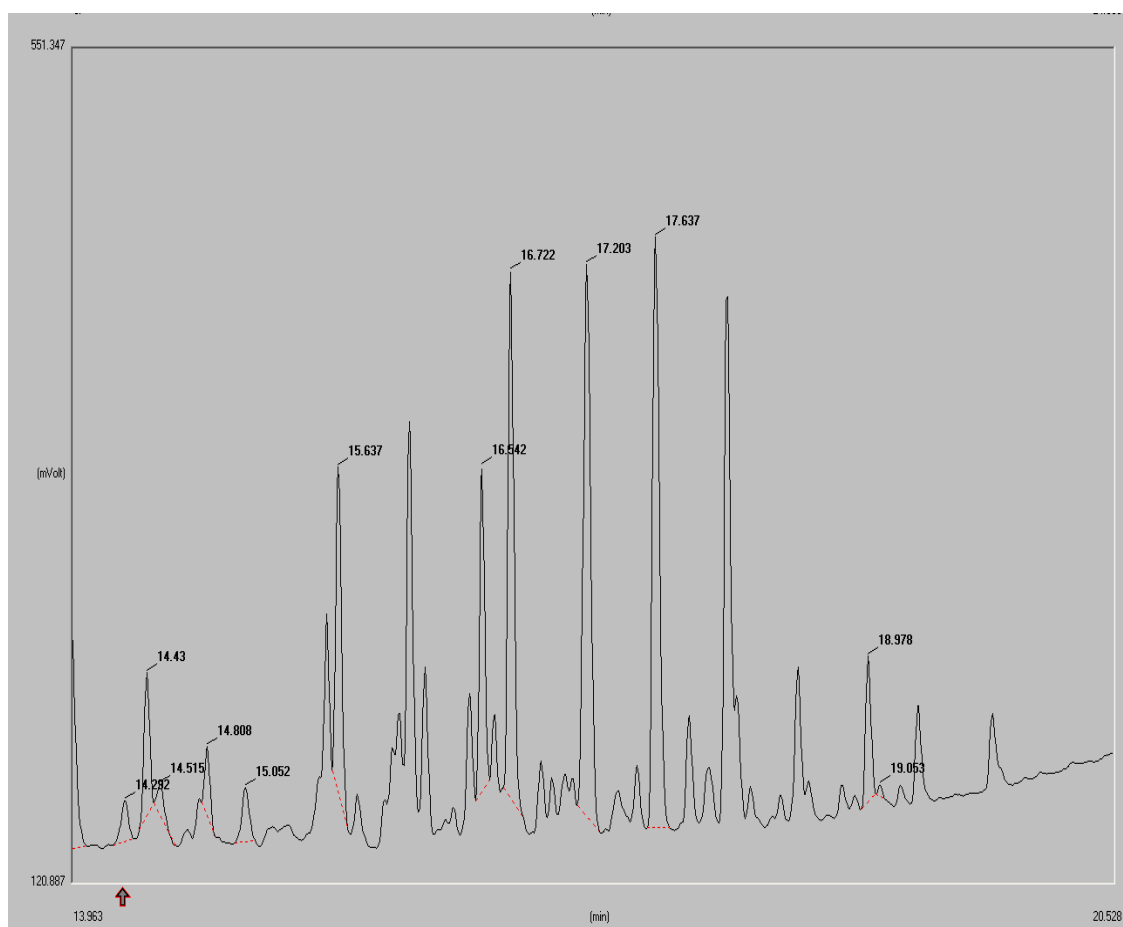


Figura 16. Cromatograma muestra 5 ppm

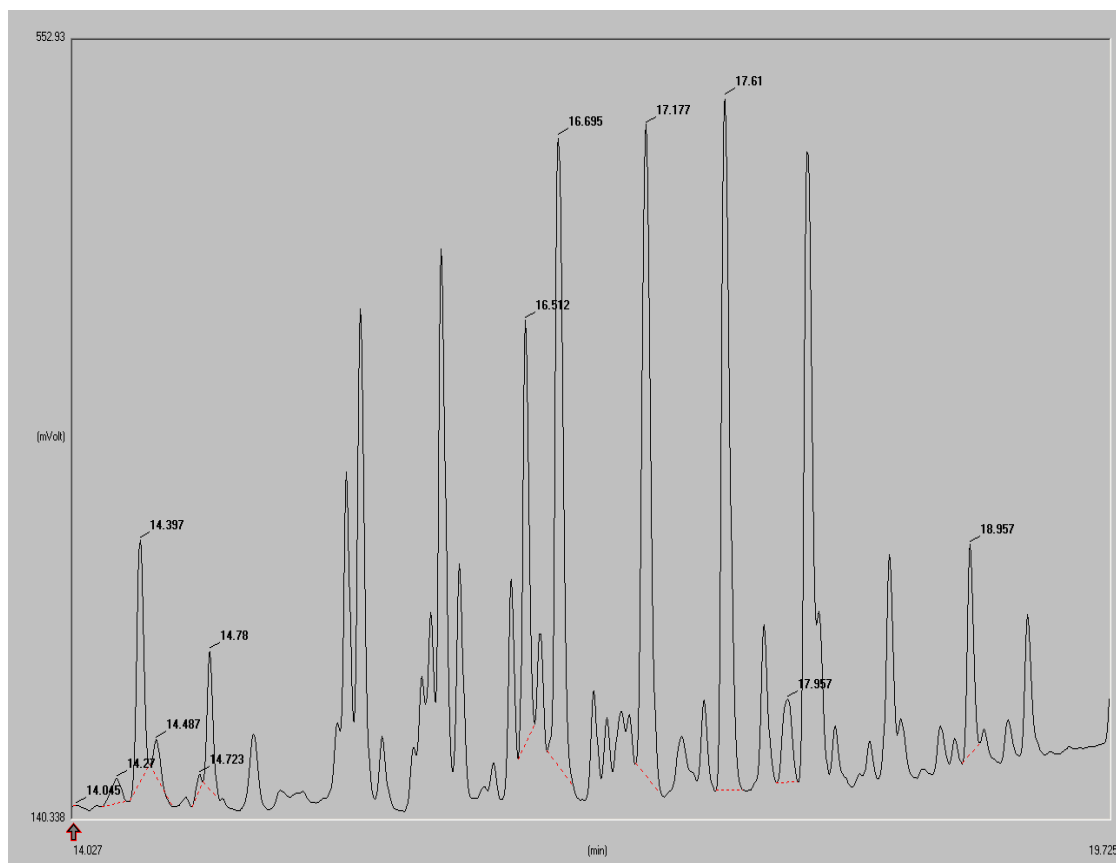


Figura 17. Cromatograma muestra 10 ppm

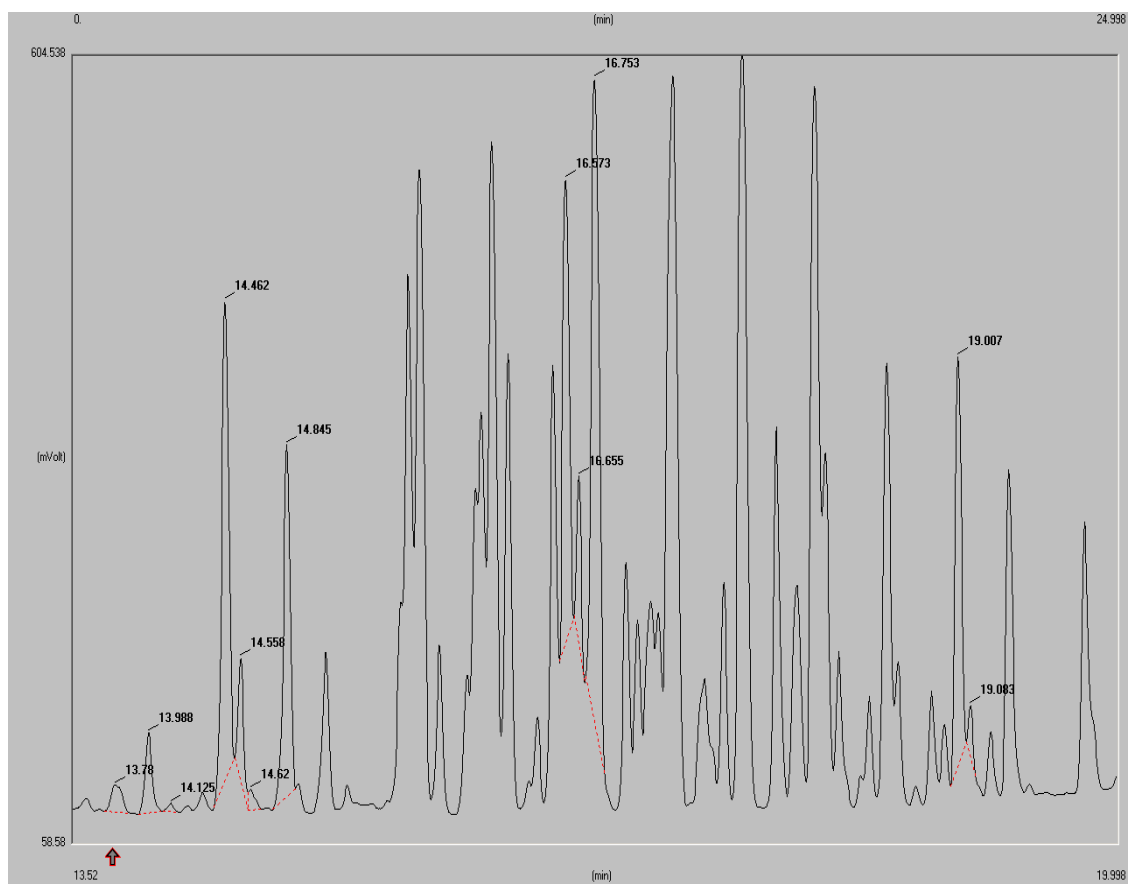


Figura 18. Cromatograma muestra 25 ppm

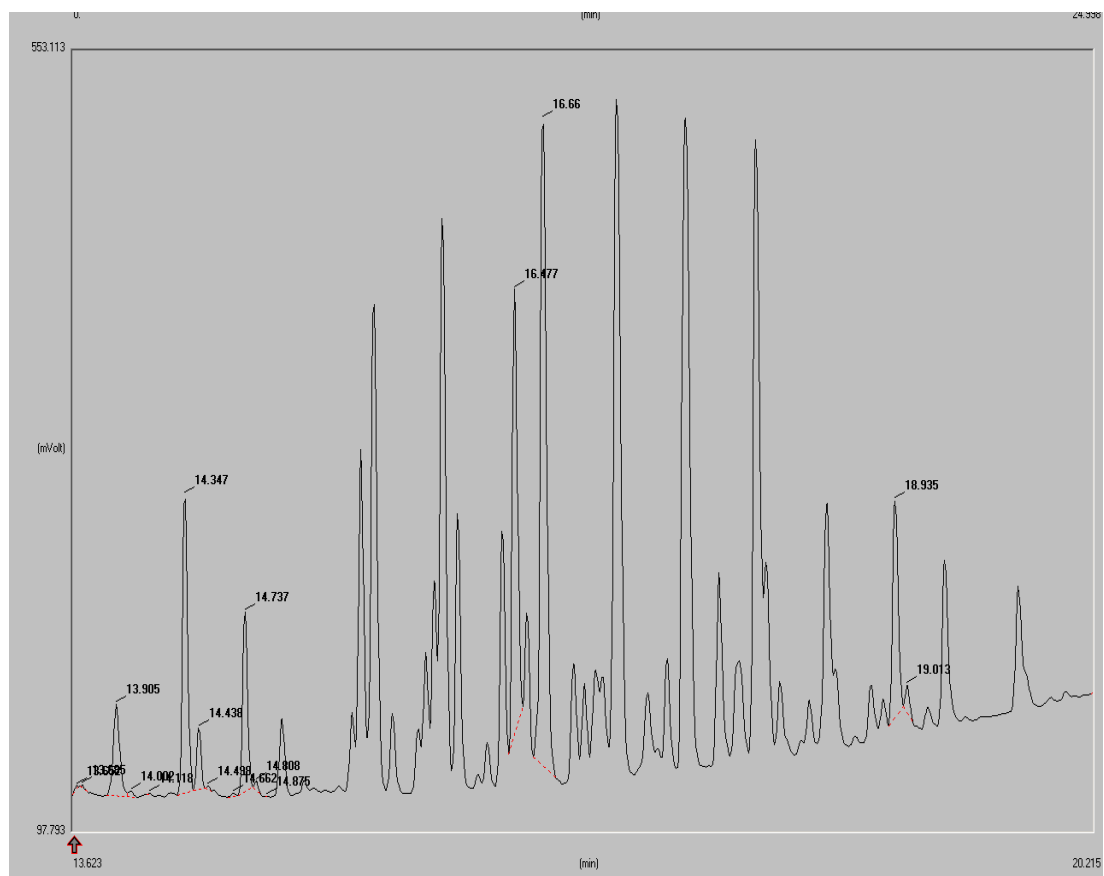


Figura 19. Cromatograma muestra 50 ppm

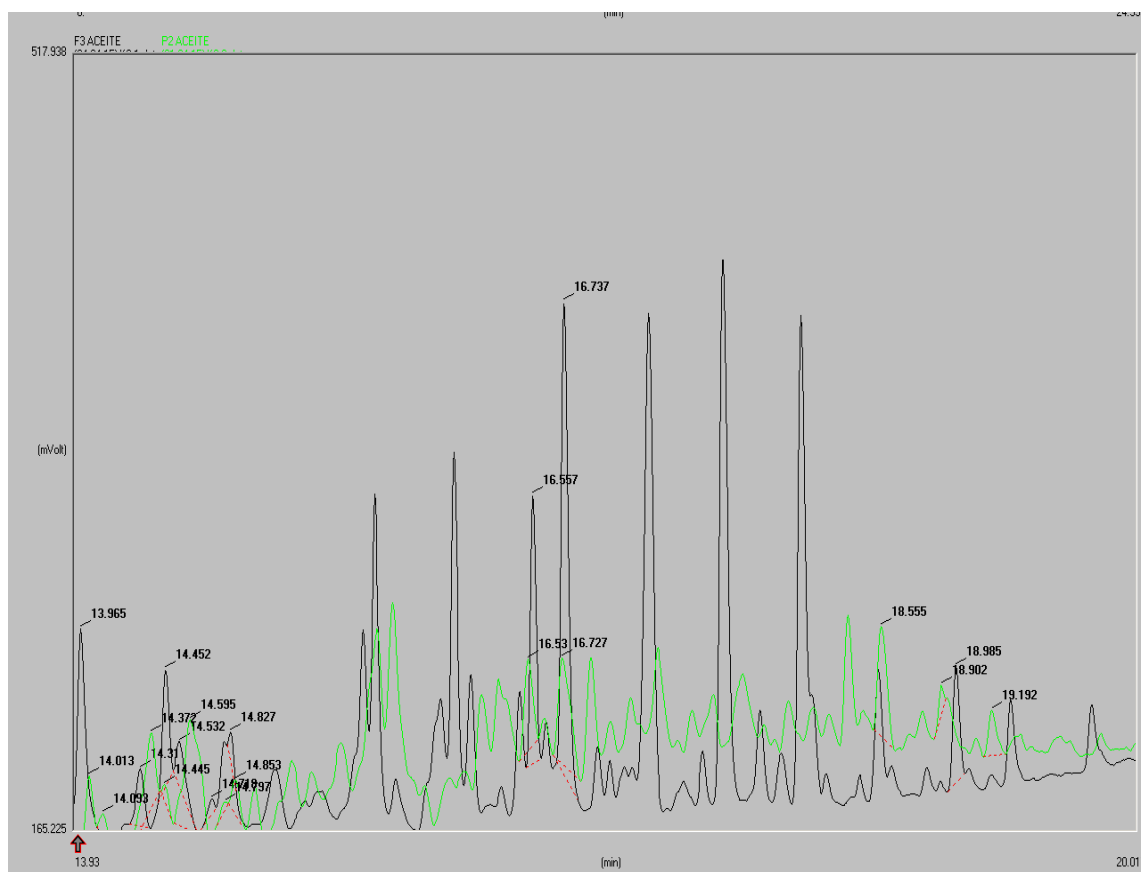


Figura 20. Cromatograma de muestra de aceite usado superpuesto con cromatograma muestra 2.5 ppm

6.2. Cálculos para fortificación

$$2.5 \frac{mg}{kg} \times \frac{1 kg}{1000 g} \times 0.25 g \times \frac{1000 \mu g}{1 mg} \times \frac{1000 \mu L}{1 \mu g} = 625 \mu L$$

$$5 \frac{mg}{kg} \times \frac{1 kg}{1000 g} \times 0.25 g \times \frac{1000 \mu g}{1 mg} \times \frac{1000 \mu L}{1 \mu g} = 1250 \mu L$$

$$10 \frac{mg}{kg} \times \frac{1 kg}{1000 g} \times 0.25 g \times \frac{1000 \mu g}{1 mg} \times \frac{1000 \mu L}{1 \mu g} = 2500 \mu L$$

$$25 \frac{mg}{kg} \times \frac{1 kg}{1000 g} \times 0.25 g \times \frac{1000 \mu g}{1 mg} \times \frac{1000 \mu L}{1 \mu g} = 6250 \mu L$$

$$50 \frac{mg}{kg} \times \frac{1 kg}{1000 g} \times 0.25 g \times \frac{1000 \mu g}{1 mg} \times \frac{1000 \mu L}{1 \mu g} = 12500 \mu L$$

Tabla 35. Volumen para fortificación

Concentración	μL estándar 1 ppm
2.5	625
5	1250
10	2500
25	6250
50	12500

6.3. Linealidad

Tabla 36. Datos Experimentales para pico 1. Conc. 2.5 a 25 ppm

Tr: 14.4617-14.3683

Réplica 1	
Conc. (ppm)	Área
2,5	2033432
5	2538489
10	4076319
25	9947630

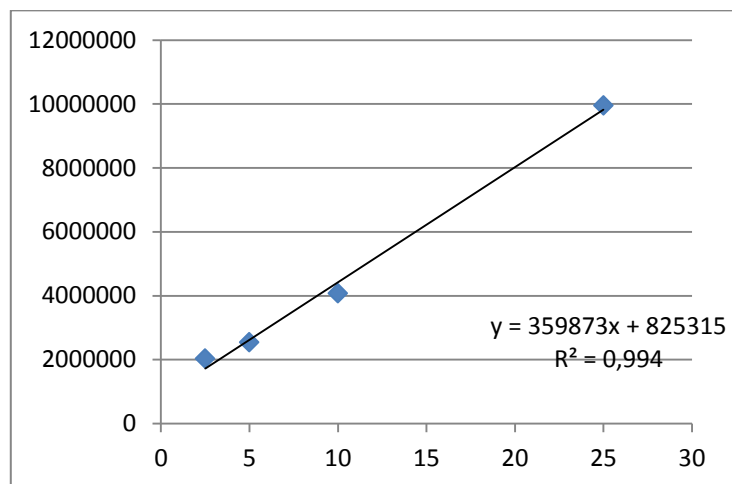


Figura 21. Curva de calibración pico 1. Conc. 2.5 a 25 ppm

Tabla 37. Datos experimentales para pico 2. Conc. 2.5 a 25 ppm

Tr: 14.8450-14.7350

Réplica 1	
Conc. (ppm)	Área
2,5	320152
5	1035505
10	2239481
25	7079537

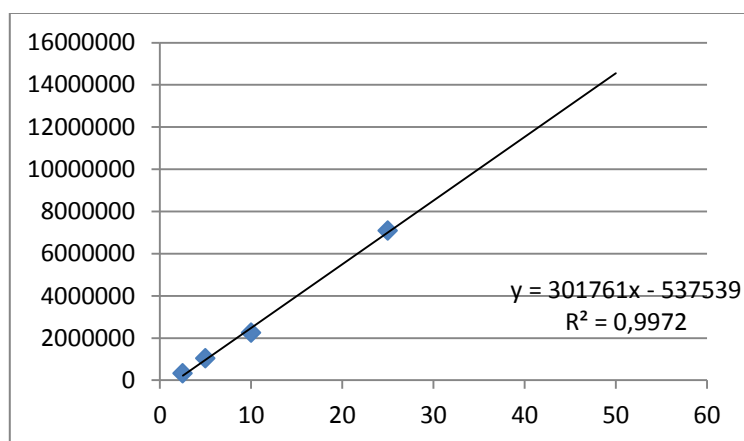
**Figura 22.** Curva de calibración pico 2. Conc. 2.5 a 25 ppm

Tabla 38. Datos experimentales para pico 3. Conc. 2.5 a 25 ppm

Tr: 16.5733- 16.4667

Répica 1	
Conc. (ppm)	Área
2,5	3279504
5	4358098
10	5667394
25	9644954

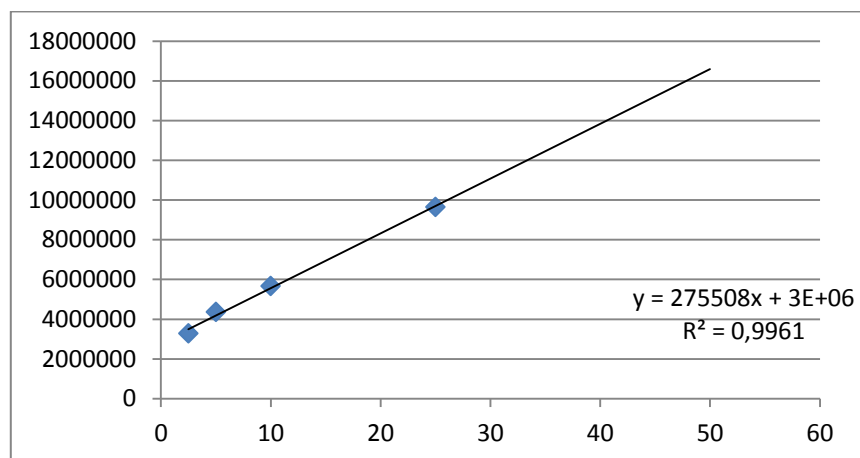
**Figura 23.** Curva de calibración pico 3. Conc. 2.5 a 25 ppm

Tabla 39. Datos experimentales para pico 4. Conc. 2.5 a 25 ppm

Tr: 16,7533- 16,6950

Répica 1	
Conc. (ppm)	Área
2,5	6506932
5	7945106
10	9042292
25	15271810

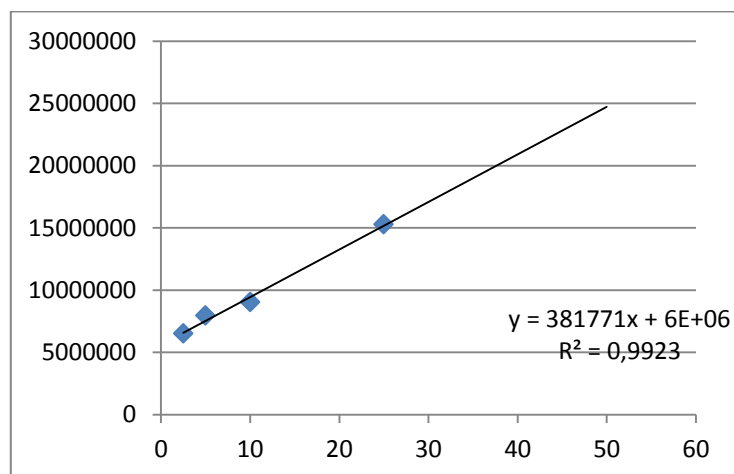
**Figura 24.** Curva de calibración pico 4. Conc. 2.5 a 25 ppm

Tabla 40. Datos experimentales para pico 5. Conc. 2.5 a 25 ppm

Tr: 19,0067-18,8933

Réplica 1	
Conc. (ppm)	Área
2,5	1728200
5	2271929
10	3223686
25	7491596

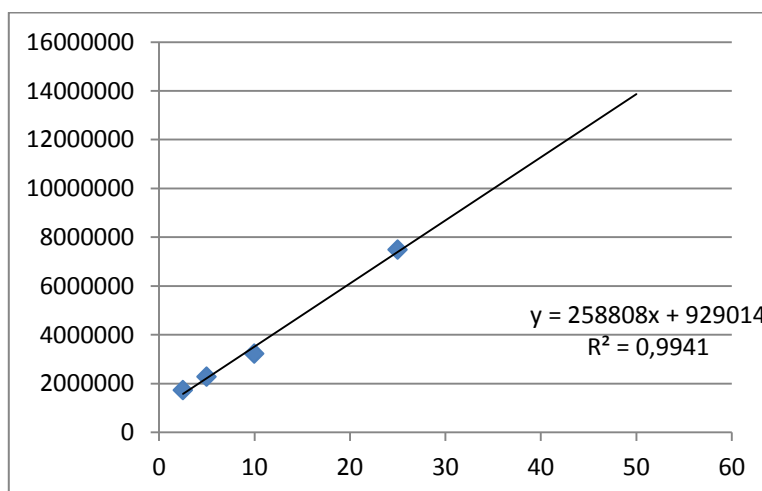
**Figura 25.** Curva de calibración pico 5. Conc. 2.5 a 25 ppm

Tabla 41. Datos experimentales para pico 1. Conc. 2.5 a 50 ppm

Tr: 14.4617-14.3733

Replica 1	
Conc. (ppm)	Área
2,5	2033432
5	2538489
10	4076319
25	9947630
50	3983412

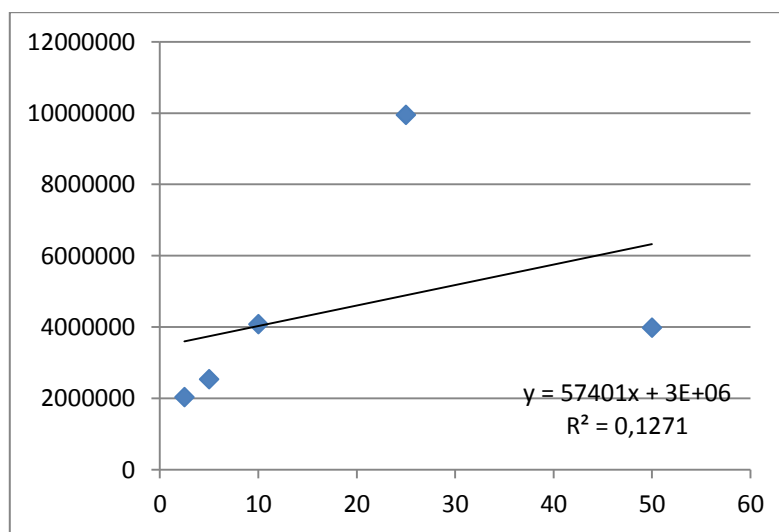
**Figura 26.** Curva de Calibración pico 1. Conc. 2.5 a 50 ppm

Tabla 42. Datos experimentales para pico 2. Conc. 2.5 a 50 ppm

Tr: 14.8450-14.7500

Replica 1	
Conc. (ppm)	Área
2,5	320152
5	1035505
10	2239481
25	7079537
50	2307377

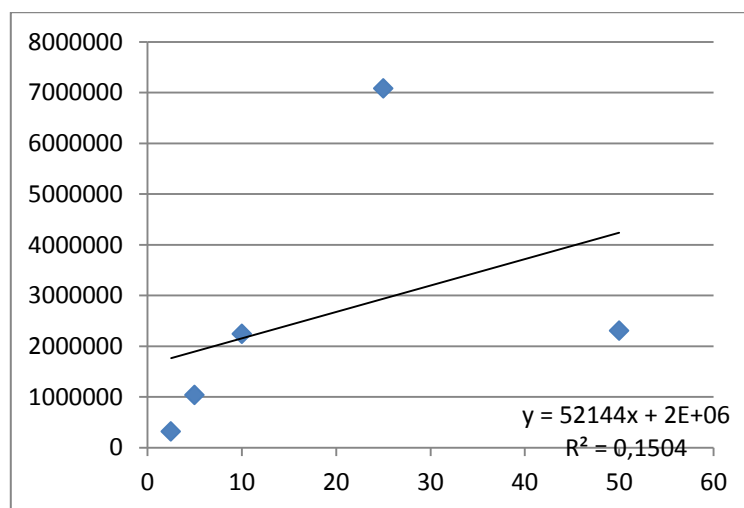
**Figura 27.** Curva de calibración pico 2. Conc. 2.5 a 50 ppm

Tabla 43. Datos experimentales para pico 3. Conc. 2.5 a 50 ppm

Tr: 16.5733- 16.4833

Replica 1	
Conc. (ppm)	Área
2,5	3279504
5	4358098
10	5667394
25	9644954
50	5879901

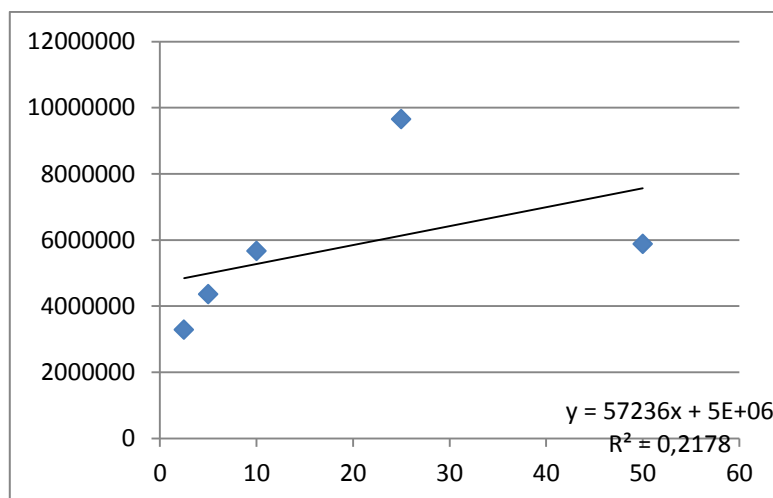
**Figura 28.** Curva de calibración pico 3. Conc 2.5 a 50 ppm

Tabla 44. Datos experimentales para pico 4. Conc. 2.5 a 50 ppm

Tr: 16,7533- 16,6650

Replica 1	
Conc. (ppm)	Área
2,5	6506932
5	7945106
10	9042292
25	15271810
50	10737190

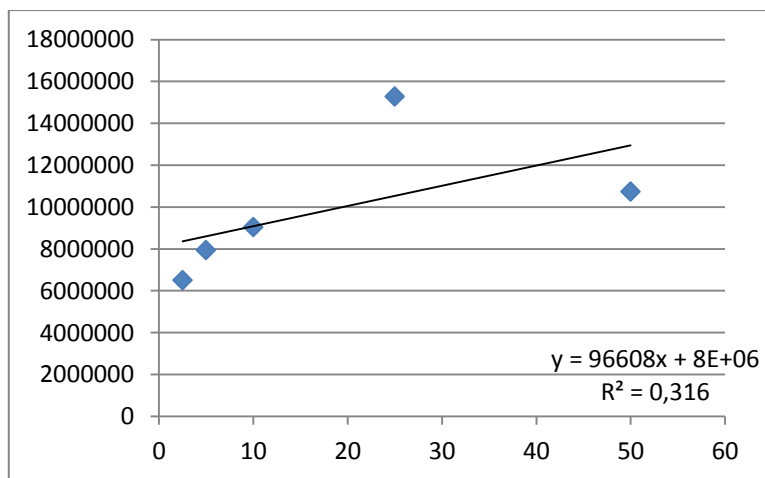
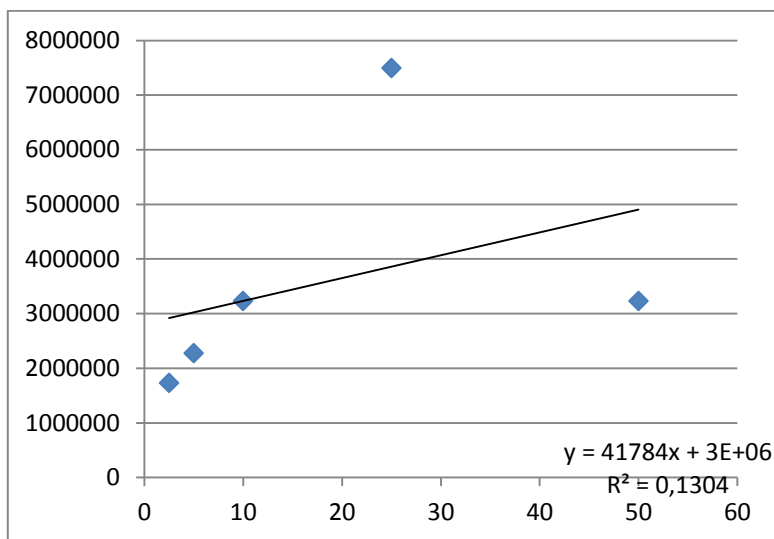
**Figura 29.** Curva de calibración pico 4. Conc. 2.5 a 50 ppm

Tabla 45. Datos experimentales para pico 5. Conc. 2.5 a 50 ppm

Tr: 19,0067-18,9233

Replica 1	
Conc. (ppm)	Área
2,5	1728200
5	2271929
10	3223686
25	7491596
50	3224924

**Figura 30.** Curva de calibración pico 5. Conc. 2.5 a 50 ppm

6.4. Datos para el cálculo del límite de detección y cuantificación

Estándar 2.5 ppm	% Recuperación	Conc. Real
1	95,22	2,38
	85,19	2,13
	83,92	2,10
	88,68	2,22
	79,22	1,98
2	97,04	2,43
	116,46	2,91
	102,76	2,57
	101,08	2,53
	98,15	2,45
3	96,65	2,42
	81,42	2,04
	87,04	2,18
	93,04	2,33
	82,11	2,05
4	106,66	2,67
	93,13	2,33
	105,36	2,63
	106,84	2,67
	109,87	2,75
5	99,46	2,49
	87,93	2,20
	93,03	2,33
	92,31	2,31
	88,86	2,22

Estándar 2.5 ppm	% Recuperación	Conc. Real
6	107,21	2,68
	88,63	2,22
	103,85	2,60
	106,63	2,67
	110,45	2,76
7	88,80	2,22
	113,37	2,83
	104,63	2,62
	102,01	2,55
	102,09	2,55
8	97,89	2,45
	104,42	2,61
	106,75	2,67
	102,71	2,57
	106,82	2,67
9	109,95	2,75
	113,88	2,85
	109,00	2,72
	104,08	2,60
	113,50	2,84
10	101,13	2,53
	115,59	2,89
	103,67	2,59
	102,63	2,57
	108,93	2,72
Promedio		2,37
Desviación Estándar		0,24

6.5. Datos de muestra de aceite dieléctrico usado

Tabla 46. Datos experimentales para muestra de aceite

Tr	Área
14,3717	1520420
14,8533	442818
16,5300	1366364
16,7267	2271498
18,9017	277271

Tabla 47. Concentración de aroclor 1254 en muestra de aceite

Curva	Concentración
1	1,931528623
2	3,248786291
3	-5,929541066
4	-9,766331125
5	-2,518249049
Total	-13,03380633

6.6. Fotografías

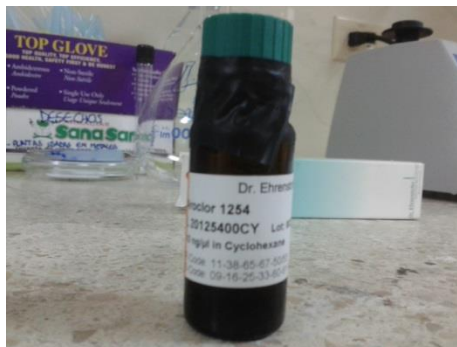


Figura 31. Estándar aroclor 1254

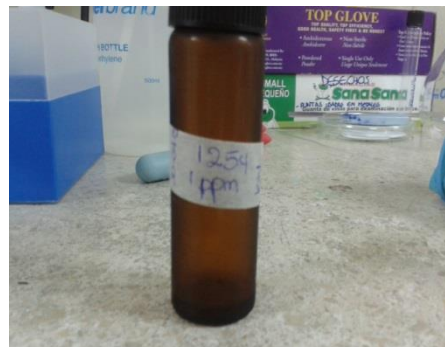


Figura 32. Estándar aroclor 1254 1ppm

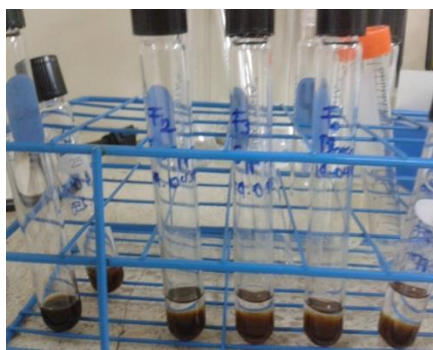


Figura 31. Muestras



Figura 32. Florisisil

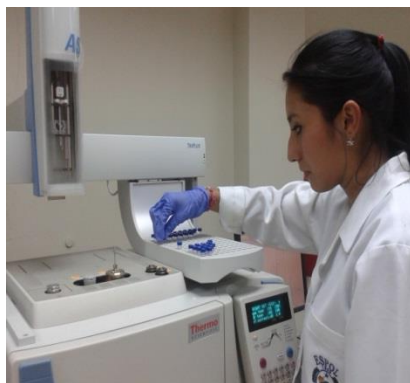


Figura 35. Colocación de viales en el GC

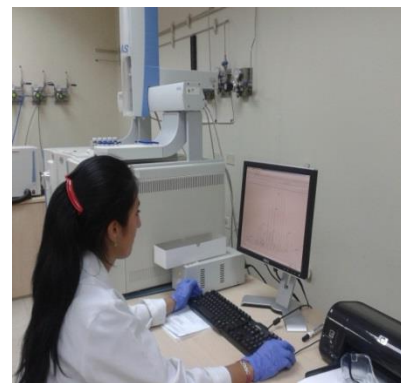


Figura 36. Identificación de picos

6.7. Certificados de calibración

BIBLIOGRAFÍA

(1,33) Duffau, B. (2010). *Aspectos generales sobre la validación de métodos*. Santiago.

(2) Korte, N. (1999). Polychlorinated Semivolatile Compounds: Biphenyls and Dioxins/Furans. *A Guide for the Technical Evaluation of Environmental Data* (pág. 89). Pennsylvania: Technomic publishing Company, Inc

(3) EPA. (2009). *Solid waste disposal*. Recuperado el 3 de Diciembre de 2014, de:

http://www.epa.sa.gov.au/xstd_files/Waste/Public%20consultation/info_solid_waste.pdf

(4) Okun, J. (19 de Diciembre de 2011). *PCBs: Aroclors, Homologs and Congeners*. Recuperado el 3 de Diciembre de 2014, de <http://oto-env.com/blog/pCBS-aroclors-homologs-and-congeners/#>

(5) Medical, N. (24 de Abril de 2007). *PCBs no coplanares y sustancias químicas relacionadas merecen una atención seria por motivos de salud*. Recuperado el 3 de Diciembre de 2014, de <http://www.news-medical.net/news/2007/04/24/17/Spanish.aspx#>

(6) García, F. (2007). *Informe alternativo sobre el cumplimiento del Convenio 169 de la Organización Internacional del Trabajo* (pág. 53).

(7) Sieckhaus, J. F. (2009). Identifying Chemical Hazards. *Chemicals, Human Health and Environment* (pág. 167). New York: Xlibris Corporation.

(8,9) Pereira, R. C. Regulación Legal de Contaminantes Orgánicos. *Estudio de Comportamiento del Hexaclorociclohexano en e de fitocorrecciónl sistema Suelo-Planta para su aplicación en técnicas* (pág. 40). España.

(10,11) Briones, M. (2005). *Análisis técnico y económico de la recuperación de los aceites dieléctricos con tierra fuller y desludificación de bobinados en transformadores*. Tesis de Ingeniería, ESPOL, Guayaquil, Ecuador.

(12) Judis, O. (2010). *La Gestión de los PCB en Argentina*. Recuperado el 3 de Diciembre de 2014, de <http://www.ambiente.gov.ar/?IdArticulo=353>

(13) Erickson, M. D. (1997). Levels of PCDFs in Commercial PCBs. *Analytical Chemistry of PCBs* (pág.42). Florida: CRC press LLC.

(14) Saenz, F. (2012). PCB's. *La Nutrición y alimentación en piscicultura* (pág. 446). España: Cima Press.

(15) Baird, C. (2001). Propiedades y aplicaciones de los PCB's. *Química Ambiental* (pág. 348). Barcelona: Reverté, S.A.

(16,21) S. E. Manahan , (2007). Bifenilos Policlorados. En S. E. Manahan, *Introducción a la Química Ambiental* (págs. 190-191). Mexico: Reverte.

(17) Rimblas, M. (2004). *Los compuestos químicos en los alimentos*. Murcia: Regional.

(18) Erickson, M. D. (1997). *Analytical Chemistry of PCBs* (pág. 155). Florida: CRC press LLC.

(19) Fuentes, C. (2007). Normativa para el manejo adecuado de equipos eléctricos con bifenilos policlorados. Guatemala.

(20) *Bifenilos Policlorados*. (s.f.). Recuperado el 15 de Febreo de 2015, de http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/consolidado/publicacionesdigitales/40-543_tecnicas_de_preencion_en_la_generacion_de_suelos_contaminados_la_gestion_de_los_residuos_peli/40-543/2_bifenilos_policlorados.pdf

(22) CIER. (2011). *Marco Normativo Ambiental*. Obtenido de <https://sites.google.com/site/marconormativoambiental/home>

(23) Secretaria de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación. *Gestión de PCBs*. Argentina.

(24) Green Facts. (2003). *Bifenilos Policlorados*.

(25,28) Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2000). *Bifenilos Policlorados*. Atlanta

(26) Tokar, B. (1998). Monsanto: Una historia en entredicho. *The Ecologist* (pág. 8).

(27) L. V. Rodriguez (2011). Dioxina, Furanos y Bifenilos Policlorados, *Salud y Proteinas* (págs. 90-93). España.

[29] Recalde, P. (2008). *Evaluacion de PCBs en transformadores de potencia, distribucion y servicio en Guayaquil*. Recuperado el 23 de enero de 2015, de <http://repositorio.ug.edu.ec/bitstream/reduq/1614/1/1001.pdf>

(30) J. Garfias. Manejo de Solvente y Aceites gastados. *Residuos Peligrosos* (pág. 27). Mexico.

(31) Qiminet. (9 de Abril de 2007). *Aceites Dielectricos*. Recuperado el 15 de Febrero de 2015, de <http://www.quiminet.com/articulos/los-aceites-dielectricos-20189.htm>

(32) J. Gutierrez. (2012). *Tendencia en el manejo y analisis de policloruros de bifenilos (PCBs)* Tesis de Grado, Universidad Tecnologica de Pereira, Pereira, Colombia.