

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA**



**INFORME DE SUFICIENCIA PARA OPTAR**  
**EL TÍTULO PROFESIONAL DE:**  
**LICENCIADO EN QUÍMICA**  
**TITULADA:**  
**ESTUDIOS DE MONITORES PASIVOS Y ACTIVOS**  
**DE**  
**COMPUESTOS ORGÁNICOS PERSISTENTES EN EL**  
**AIRE**

**PRESENTADA POR:**  
**MÓNICA SOLEDAD TIMANÁ CASTILLO**

**ASESOR:**  
**M.Sc. ILY MAZA MEJÍA**

**LIMA – PERÚ**

**2009**

# ÍNDICE

**JUSTIFICACIÓN**

**INTRODUCCIÓN**

**RESUMEN**

**OBJETIVOS**

## **PRIMERA PARTE: FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA**

### **CAPÍTULO 1: MARCO REFERENCIAL**

1.1	COMPUESTOS ORGÁNICOS PERSISTENTES (COPs).....	8
1.1.1	CLASIFICACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS PERSISTENTES..	10
1.1.2	CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES.....	16
1.1.2.1	CARATERÍSTICAS QUÍMICAS.....	16
1.1.2.2	CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS.....	16
1.1.3	TOXICOLOGÍA.....	27
1.2	BIFENILOS POLICLORADOS.....	34
1.2.1	CARACTERISTICAS FISICOQUÍMICAS Y USOS.....	36
1.2.2	TOXICOLOGÍA.....	37
1.2.3	COMPORTAMIENTO MEDIOAMBIENTAL.....	39
1.2.4	MONITOREO.....	40
1.3	MONITORES AMBIENTALES.....	49
1.3.1	CARACTERÍSTICAS.....	49
1.3.2	CLASIFICACIÓN DE MONITORES.....	50
1.3.3	VENTAJAS Y DEVENTAJAS DE LOS MONITORES AMBIENTALES..	59
1.4	MUESTREO Y CONSIDERACIONES.....	60
1.4.1	TIPOS DE MUESTREO.....	61
1.4.2	TÉCNICAS Y CONSIDERACIONES DE MUESTREO.....	62
1.5	TÉCNICA ANALÍTICA.....	66

## **SEGUNDA PARTE: PROPUESTA METODOLOGICA**

### **CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

2.1	ÁREA GEOGRÁFICA DE ESTUDIO.....	68
-----	---------------------------------	----

2.2	TIPO DE MUESTREO REALIZADO.....	68
2.3	MONITORES DE EVALUACIÓN.....	69
2.3.1	DISCOS DE ESPUMA DE POLIURETANO.....	69
	A. PREPARACIÓN DEL MUESTREADOR.....	70
	B. EXTRACCIÓN.....	71
	C. ANÁLISIS DEL MUESTREADOR.....	71
	D. CONDICIONES DEL EQUIPO.....	71
2.3.2	MONITORES ACTIVOS, SEGÚN NORMA ASTM N° 3686.....	72
	A. EXTRACCIÓN Y ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS.....	73
	B. CONDICIONES DEL EQUIPO.....	73

### **CAPÍTULO 3: CONCLUSIONES**

### **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

### **ANEXOS**

### **INDICE DE GRAFICOS**

### **INDICE DE TABLAS**

### **CAPITULO 1 : MARCO REFERENCIAL**

Tabla 1.	Ejemplos de COP Clorados.....	17
Tabla 2.	Propiedades físico-químicas.....	23
Tabla 3.	Características de bioacumulación y toxicologías.....	25
Tabla 4.	TEF según la OMS para algunos PCBs coplanares.....	38
Tabla 5.	Características de las diferentes técnicas de medición.....	59
Tabla 6.	Utilidad de las metodologías para vigilancia.....	63

## **CAPITULO 2 :METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

Tabla 7. Estaciones de muestreo en una zona remota fría del Peru.68

## **INDICE DE FIGURAS**

### **CAPITULO 1 : MARCO REFERENCIAL**

Fig 1. Fórmula de algunos compuestos persistentes.....	18
Fig 2. Movimiento y Depósito Global de los COP.....	20
Fig 3. Estructura de los Bifenilos Policlorados.....	34
Fig 4: Diagrama de un muestreador pasivo “PAS”. Se observa el filtro PUF en el centro del equipo, las flechas indican el flujo del aire. Tomado de Jaward et al., (2004).....	41
Fig 5. Esquema de las fuerzas de cohesión en un sólido y en un sólido con un gas adsorbido.....	42
Fig 6. Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de Adsorción.....	44
Fig 7. Algunos tipos de carbón activados.....	46
Fig 8. Representación esquemática del sistema poroso de un carbón y clasificación de los poros según el tamaño ( $d$ =densidad característica del poro). Los círculos representan las moléculas del adsorbato.....	46
Fig 9. Ejemplo como de tamaño y la geometría del poro puede influir en la adsorción de distintos adsorbatos.....	47

Fig 10. Muestreador con adsorbente solido.....	48
Fig11. Muestreador con Membrana de teflón para la medición de Dióxido de azufre .....	51
Fig 12. Dispositivo de suspensión como protección contra las influencias atmosféricas.....	52
Fig 13. Muestreador pasivo de Ozono.....	52
Fig 14. Dispositivo de protección contra la influencia atmosférica y de suspensión.....	54
Fig 15. Muestreador de alto volumen para PTS.....	54
Fig16. Mueatreador de alto volumen para PM 10.....	54
Fig 17. Muestreadores portátiles para gases y vapores.....	55
Fig 18. Estación Móvil.....	57

## **CAPITULO 2 : METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

Fig 19. Diseño de un monitor pasivo de PUF.....	70
Fig 20. Diseno de monitores de carbón.....	72

# JUSTIFICACION

Para evaluar el impacto de los compuestos orgánicos persistentes en el medio ambiente, se debe realizar monitoreos continuos y estratificados, en zonas o focos de acumulación de los mismos. De acuerdo a estudios recientes se ha identificado diversos compuestos persistentes en zonas ubicadas en alturas (cordilleras y nevados), debido al proceso de condensación fría y al transporte atmosférico de los contaminantes por las masas de aire.

La información que pueda proporcionar el Perú sobre la evaluación de sustancias tóxicas persistentes es muy escasa como lo manifiesta el informe sudamericano presentado en diciembre del 2002 al Programa de las Naciones Unidas.

El presente trabajo se va a centrar en evaluar y comparar diversos monitores pasivos (espumas de poliuretano), monitores activos (carbón activado), para un estudio estratificado de bifenilos policlorados (PCB).

# INTRODUCCION

Los Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) corresponden a un grupo de sustancias de origen natural o antropogénico, tóxicos, resistentes a la degradación fotolítica, química y biológica, por lo que presentan una elevada persistencia en el medio ambiente. Por su escasa solubilidad en el agua y su liposolubilidad, es que se bioacumulan en tejidos adiposos de mamíferos, permitiendo su biomagnificación y produciendo efectos tóxicos en la reproducción, desarrollo y en algunas funciones inmunológicas de animales y vegetales.

Entre los compuestos organoclorados encontramos: pesticidas ampliamente utilizados como: hexaclorociclohexanos (HCHs), hexaclorobenceno (HCB), diclorodifeniltricloroetano (DDT), clordanos (TC, CC, TN), endosulfanes; además productos industriales como los bifenilospoliclorados (PCBs) utilizados como refrigerantes y lubricantes en transformadores eléctricos y otros equipos electrónicos, impermeabilizantes. En 1992 se firmó el convenio de Estocolmo en el cual se limita o prohíbe el uso de de varios de estos compuestos, los cuales en varios países ya se encontraban prohibidos.

Por lo tanto la evaluación de su concentración en la atmósfera sirve para mejorar el entendimiento sobre el rol que juega la atmósfera como vía de transporte de COPs a nivel regional y global. Para lograr estos objetivos es necesario realizar mediciones simultáneas de aire en muchas regiones.

Actualmente los muestreadores activos de aire constituyen un método convencional de muestreo que utiliza electricidad por lo cual resulta muy costoso y difícil de manejar especialmente en áreas remotas. Los Muestreadores Pasivos de Aire (PAS) (utilizando discos de Poliuretano - PUF), son una alternativa de muestreo más factible, debido a sus bajos costos, fácil manejo y particularmente porque no requieren energía eléctrica para su funcionamiento, lo que permite realizar mediciones a mayor escala y en regiones remotas. Información acerca de

las características de PAS y su método de calibración han sido desarrollados y estudiados en el Servicio Meteorológico de Canadá en el departamento de Calidad de Aire en Toronto.

Debido a la amplia distribución de COPs a nivel global, en 1992 bajo el auspicio de las Naciones Unidas y la Comisión Económica Europea (UN/ECE), se estableció la Long Range Transboundary Air Pollution Convention (“LRTAP”), la cual tiene como objetivo estudiar y conocer los niveles globales y o regionales de una serie de contaminantes que pueden desplazarse largas distancias, entre ellos los COPs. Con este fin se estableció en 2001 la convención de Estocolmo sobre Compuestos Orgánicos Persistentes. Un importante componente de la convención de Estocolmo fue el de crear el programa de monitoreo global (GMP) que tiene como objetivo la recolección de datos relacionados a la distribución espacial y temporal de los COPs. Posteriormente en Diciembre de 2004 se inicio un estudio global de compuestos orgánicos persistentes utilizando muestreadores pasivos de aire (GAPS study).

# RESUMEN

Algunos de los contaminantes identificados como compuestos orgánicos persistentes son los insecticidas organoclorados, hidrocarburos policíclicos aromáticos y bifenilos policlorados que son objeto de nuestro estudio, se evaporan rápidamente y pueden escapar fácilmente desde una fuente de producción hacia el aire, debido a las características fisicoquímicas de cada una de ellas. Así se inicia su recorrido, ocasionando el movimiento o transferencia de estos compuestos orgánicos, hacia las zonas remotas frías.

Con el fin de establecer un programa de monitoreo se evaluará en este proyecto diversos monitores como espumas de poliuretano, y cartuchos de carbón activo, para determinar la presencia y distribución de compuestos orgánicos persistentes en algunas zonas de o puntos de acumulación, como lo manifiestan diversos estudios realizados anteriormente, en diversas zonas frías. Consecuentemente evaluaremos también la dispersión de estos contaminantes.

# **OBJETIVOS**

## **OBJETIVOS GENERALES**

- Estudio de diversos monitores para la determinación de bifenilos policlorados en aire.
- Propuesta de evaluación del impacto de bifenilos policlorados en el medio ambiente.
- Establecer teóricamente un plan de monitoreo para bifenilos policlorados

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Propuestas de caracterización de monitores pasivos y activos para la determinación de bifenilos policlorados,
- Propuestas de identificación y cuantificación de ciertos PCB, a través de un monitoreo.
- Estudio bibliográfico sobre metodologías analíticas para la evaluación de PCB en los distintos monitores estudiados

# CAPÍTULO 1: ASPECTOS GENERALES DE LOS COMPUESTOS ORGANICOS PERSISTENTES (COPs)

## CAPÍTULO 1: MARCO REFERENCIAL

### 1.1 COMPUESTOS ORGANICOS PERSISTENTES ( COPs )

Los Compuestos Orgánicos Persistentes (COP's o POP's por sus siglas en inglés), son químicos muy estables que se generan en la industria química (como son las empresas del sector energía, empresas mineras, etc) o se producen de manera no intencional a partir de ciertas actividades humanas (procesos de combustión o generación de electricidad, entre otros).

Las sustancias químicas tóxicas de origen antropogénico que acaban en los compartimentos ambientales y que son ajenos a la composición natural de los mismos, se consideran “**Contaminantes ambientales**”. En el caso de los CO Ps su característica fundamental es la de estar ampliamente distribuidos en el medio ambiente, y que, aún cuando puedan encontrarse en pequeñas cantidades en el mismo, son capaces de acumularse en tejidos vivos y biomagnificarse a través de las cadenas tróficas. Algunos de estos compuestos han sido emitidos durante décadas antes de que se descubriera su presencia en el medio ambiente, es el caso de los **Bifenilos Policlorados (PCBs)**, que fueron encontrados en la fauna del Mar Báltico en 1.966, 37 años después de que esa familia de compuestos se fabricara a nivel industrial.

El descubrimiento de los mismos se realizó en el momento en que las técnicas analíticas y metodologías químicas fueron **suficientemente sensibles y resolutivas** como para identificarlos. Aún hoy en día cuando nuestro interés por este tema es mayor que hace treinta o cuarenta años, el descubrimiento de nuevos contaminantes tóxicos en tan bajas concentraciones, sigue estando en función

tanto de las capacidades de observación de efectos en el medioambiente como de los desarrollos de metodologías químicas e instrumentos de análisis.

Los efectos adversos de los COPs son debidos a varias circunstancias: Su persistencia, su bioacumulación, su biomagnificación y su semivolatilidad.

- **Persistencia**- Una vez incorporados, pueden actuar sobre los organismos vivos, interfiriendo en sus procesos bioquímicos, durante prolongados periodos de tiempo debido a su *gran estabilidad química*. Son muy resistentes a la degradación física, biológica y química. Esta larga *persistencia*, significa no sólo que la sustancia en cuestión presente efectos a largo plazo, sino que durante el tiempo en que permanecen estables tienen posibilidades de dispersarse a grandes distancias y *depositarse en zonas lejanas a su emisión*. Se considera que un compuesto es persistente cuando tiene una vida media en el medio atmosférico superior a dos días que su biodegradación en el suelo o agua es superior a 28 días.

- **Bioacumulación**- El peligro de una sustancia persistente con efectos a nivel biológico, se ve aumentando por su capacidad de *almacenamiento* en tejidos vivos. Para ser bioacumulable una sustancia debe ser *biodisponible*, es decir presentarse en una forma tal que los organismos puedan incorporarla a través de *la dieta* o de su presencia en el ambiente. En el caso de los COPs su *liposolubilidad* los predispone a la bioacumulación. En efecto, las estructuras químicas de estos compuestos los hacen ser liposolubles e hidrófobos en la mayoría de los casos, lo que hace que se acumulen en los tejidos grasos de los organismos vivos.

- **Biomagnificación**.- Los animales depredadores situados en los niveles altos de las cadenas tróficas suelen presentar mayores concentraciones de COPs que sus presas u organismos inferiores. La biomagnificación debido a la incorporación de COPs por la dieta es uno de los factores considerados de mayor importancia en cuanto a los niveles de exposición a estos compuestos.

- **Semivolatilidad**.- Esta propiedad permiten a los COPs estar presente tanto en fase vapor como adsorberse en las partículas atmosféricas que les permiten viajar

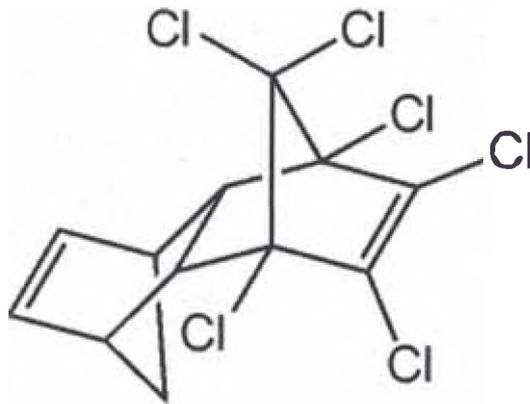
a largas distancias a través de la atmósfera, su medio de transferencia primario, y depositarse en el suelo cuando se encuentran en zonas de menos temperatura, produciendo lo que se llama “condensación fría”. Este efecto explica las altas concentraciones de COPs encontradas en latitudes árticas, Norte de Europa y Canadá, frente a las concentraciones encontradas en zonas del sur más cálidas. La dependencia de sus propiedades físicoquímicas, como la presión de vapor, de la temperatura, explica los fenómenos de evaporación, transporte y condensación/deposición característicos de estos contaminantes.

Esta movilidad entre aire, agua y suelo hace que las medidas de control y análisis deban de llevarse a cabo en cada medio, independientemente del que haya sido el emisor original y que las estrategias emprendidas para su disminución deban de tener un enfoque global e internacionalmente aceptado: se trata a menudo de contaminaciones “multifocales” y “viajeras”.

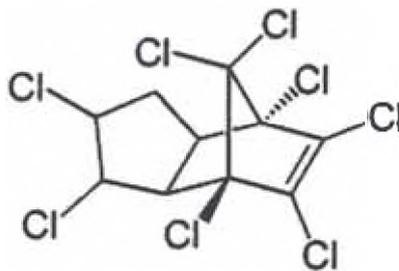
### **1.1.1 CLASIFICACION DE COMPUESTOS ORGÁNICOS PERSISTENTES**

En función de su origen, estos compuestos suelen clasificarse en:

**A. Pesticidas (DDT, Aldrín, Dieldrín) e insecticidas organoclorados (Clordano, Toxafeno, Clordano, Hexaclorociclohexano, (Lindano.-gamma-HCH)), etc.** Estos compuestos han sido utilizados ampliamente como insecticidas, fungicidas y herbicidas. Aunque el considerado como más tóxico es el DDT, cuyo uso está prohibido en Norteamérica, Europa y países pertenecientes a la antigua U.R.S.S desde principios de los años setenta, sigue siendo utilizado en Asia, Africa y Sudamérica, ya que hasta la fecha no se ha conseguido obtener ningún pesticida tan eficaz y barato por el que pueda sustituirse.



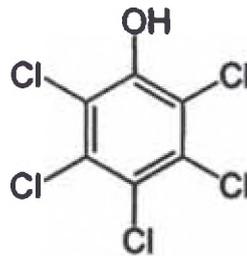
Aldrin



Clordano

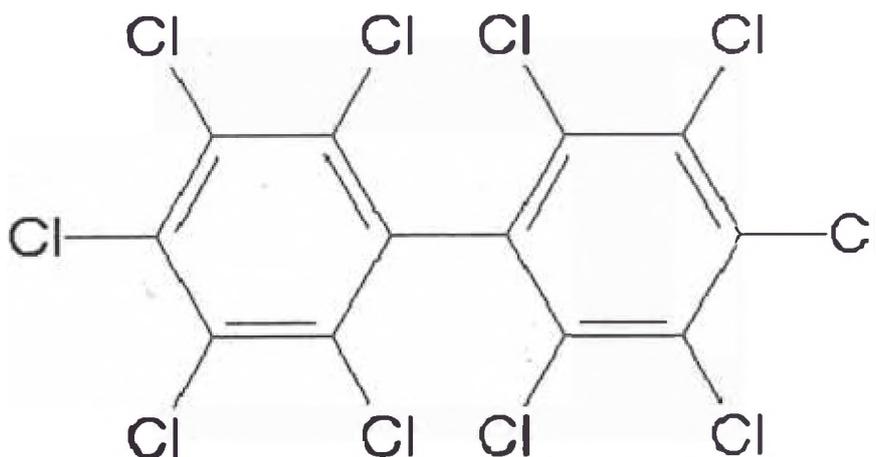
**B. Productos industriales:** son aquellos productos utilizados en la industria y que pueden, por diversas circunstancias, escaparse al medio ambiente, encontrándose en él en su fórmula inicial o bien en un estado químicamente transformado.

- El **pentaclorofenol (PCP)** aunque es un pesticida organoclorado se ha utilizado además para preservar la madera de construcción y para prevenir el crecimiento de hongos en la fabricación de pulpa. No es uno de los compuestos más persistentes es muy tóxico así como también los productos de su descomposición.



**Pentaclorofenol**

• Los PCBs son un ejemplo bien conocido de estos productos. Se trata de sustancias utilizadas en el ámbito industrial por sus propiedades estabilizantes: fluidos dieléctricos, lubricantes, aditivos, pinturas, colorantes, etc. Existen 209 congéneres, esto es, con la misma estructura básica, pero con diferente peso molecular en función del número de átomos de cloro que sustituyan a los hidrógenos del bifenilo, cada uno con un tipo de toxicidad y características fisico-químicas. En los países de la OCDE (Organización de Cooperación y Desarrollo Económico) se restringió su uso a sistemas estancos en la década de los setenta, su producción ha continuado en Europa hasta entrados los años ochenta para su exportación a diversos países de la OCDE. Actualmente, están considerados como residuos peligrosos y deben almacenarse y gestionarse como tales. Su incineración en instalaciones especiales con diseños específicos es una de las alternativas más eficaces para su desaparición definitiva.



**Bifenilos Policlorados**

- **Los policlorotrifenilos (PCTs)** se han utilizado como plastificantes y fluidos hidráulicos. Existen miles de congéneres. En los tejidos vivos se acumulan del mismo modo que los PCBs y se supone que pueden causar el mismo daño. Sin embargo, a diferencia de los PCBs, nunca se prohibió su producción. Ahora, en los estados miembros de la Unión Europea los PCTs están sujetos a las mismas restricciones que los PCBs.

- **Los policloronaftalenos, PCNs (75 congéneres)**, se han utilizado en los mismos tipos de aplicaciones que los PCBs y además como preservantes de maderas a escala limitada. Se han encontrado como subproductos en la fabricación de PCBs y es frecuente encontrarlos también como subproductos en los procesos de combustión. Su uso ha sido restringido en algunos países e incluso algunos científicos han evaluado los correspondientes factores de equivalencia tóxica en el caso de un hexa y un heptacloronaftaleno, y se han considerado semejantes al de una octadioxina.

- Otro grupo incluido en esta clasificación es el de las **cloroparafinas (CPs o CPAs)**, utilizadas como plastificantes y lubricantes de sistemas mecánicos. Las parafinas altamente cloradas se utilizan como retardantes de llama. A altas temperaturas la estructura se rompe y se libera cloro, que inhibe el proceso de combustión.

- También con esta finalidad se utilizan los **polibromobifenilos (PBBs)**, cuya toxicidad se sospecha semejante a los PCBs y los **difeniléteres policromados (PBDEs)**, (209 congéneres), utilizados en aparatos de televisión, circuitos eléctricos, etc. De entre ellos, los tetra y los penta tienen una tendencia a la bioacumulación, lo que les hace aumentar su persistencia y toxicidad. Generalmente estos compuestos suelen incorporarse en el material a ser protegido disueltos o mezclados con él, de manera que su combustión incontrolada puede convertirlos en dibenzofuranos y dibenzodioxinas polibromados.

- Pero no todos los contaminantes persistentes son halogenados. Otro grupo de productos químicos liberados al medio ambiente son los **alquilfenoles**, en particular los **nonilfenoles**. Estas sustancias no contienen halógenos pero su cadena hidrocarbonada les hace liposolubles y por tanto, persistentes aunque no suficientemente para permitirlos dispersarse a grandes distancias. Se utilizan como materia prima en la fabricación de componentes activos (etoxilatos) de muchos detergentes industriales, limpiadores y agentes desengrasantes. Cuando los etoxilatos se rompen, los nonilfenoles se reagrupan y aparecen en cantidades significativas en aguas residuales y fangos. Se ha demostrado que son tóxicos y los peces y moluscos bivalvos los acumulan. También presentan ciertas similitudes con las hormonas sexuales y las investigaciones realizadas han demostrado que pueden alterar la función sexual de algunos organismos vivos.

- Los **ftalatos** se utilizaron como plastificantes en PVC. Son tóxicos para las algas y en grandes dosis causan problemas hormonales en animales de experimentación. En los vertebrados se metabolizan tan rápidamente que no se acumulan en grado apreciable.

C. Un tercer grupo de COPs son los **subproductos** originados inintencionadamente en procesos de fabricación o en procesos de combustión. Los riesgos se elevan cuando intervienen sustancias halogenadas o aportaciones de halógenos en dichos procesos. Es el caso de los **hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs)**, **hexaclorobenceno (HCB)** y **las Dioxinas (PCDDs)** y **Furanos (PCDFs)**.

Estos compuestos abarcan una gran cantidad de diferentes y variados grupos de sustancias químicas producidas por el hombre. Aunque representan una lista bastante extensa, la mayoría tienen en común en su composición dos elementos, el cloro y el carbono, que son conocidos con el nombre de organoclorados. Su utilización es muy variada, desde su uso como pesticidas entre ellos algunos tan populares como el DDT, el lindano, o el mirex- o productos como los PCBs, pirorretardantes halogenados u organoestaños. No todos estos compuestos se generan de forma intencionada en la industria, algunos de ellos aparecen como

subproductos no deseados procedentes de procesos industriales, como las peligrosas dioxinas y los furanos.

Las Naciones Unidas han trabajado durante los últimos 25 años para alcanzar acuerdos que minimicen y eliminen los riesgos de la contaminación química. En el marco legislativo los convenios internacionales han dado prioridad en sus políticas al tratamiento de las sustancias tóxicas y peligrosas. Muchos de estos acuerdos identifican como objetivo prioritario las sustancias persistentes, tóxicas y bioacumulativas y en especial a los órganos halogenados, grupo que componen principalmente las sustancias que contienen cloro.

Los gobiernos del mundo han acordado negociar un instrumento global legalmente vinculante para proteger la salud humana y el medio ambiente de los daños provocados por los contaminantes orgánicos persistentes o COPs.

El Convenio de Estocolmo es el instrumento internacional que regula el tratamiento de las sustancias tóxicas, auspiciado por el Programa de Naciones Unidas para el Medio ambiente (PNUMA). Este convenio ha sido el resultado de largos años de negociación para obtener compromisos legales de los países que obligue de manera urgente la eliminación de todos los Compuestos Orgánicos Persistentes. El convenio determina a una docena de compuestos sobre los que es preciso emprender acciones de forma prioritaria, es la conocida como “docena sucia”, que incluye productos químicos producidos intencionalmente, tales como: pesticidas, PBCs, dioxinas y furanos.

De los doce COPs considerados peligrosos (a veces denominados “la docena sucia”), ocho son utilizados como plaguicidas: Aldrin, clordano, DDT, dieldrín, endrín, heptacloro, mirex y toxafeno. Dos son productos químicos de aplicación industrial: bifenilos policlorados (más conocidos como PCBs) y hexaclorobenceno (que también es usado como plaguicida) y dos son subproductos no deseados: dioxinas y furanos.

Se define como plaguicidas a cualquier sustancia o mezcla de sustancias, que se utilice para prevenir, controlar o destruir una plaga, que afecte previamente o durante a un cultivo agrícola, o durante el almacenamiento del producto cultivado o en su transporte.

## **1.1.2 CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES**

### **1.1.2.1 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS**

Los COP pertenecen a dos grupos: los hidrocarburos poliaromáticos y los hidrocarburos halogenados. En este último grupo, la mayoría contiene uno o más átomos de carbono. El halógeno puede ser cloro o bromo pero, por lo común, en los COP predomina el cloro. A causa de la baja polaridad y la estabilidad de los enlaces carbono-halógeno estos compuestos son poco reactivos y resistentes a la degradación biológica y fotoquímica. Las propiedades químicas y fisicoquímicas específicas de cada compuesto dependen de la estructura de la molécula y de la naturaleza de los átomos que la forman.

En general, los compuestos aromáticos clorados son más estables y, por lo tanto más persistentes que los alifáticos clorados, por lo que la mayoría de los COP clorados son aromáticos, aunque pueden tener uno o más sustituyentes de cadena lineal o ramificada. Se acepta que, a mayor número de átomos de halógeno en la molécula, la liposolubilidad, la tendencia a la bioacumulación y la estabilidad de las moléculas también son mayores. En particular, la estabilidad ha sido la base de muchos de los usos de COP pero, al mismo tiempo, es la causa de que resistan a la degradación de todo tipo y de que su vida media en el ambiente sea elevada.

### **1.1.2.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS**

Además de la persistencia, las propiedades fisicoquímicas de mayor importancia para el comportamiento ambiental de los COP son la solubilidad en

agua, la presión de vapor, la constante de la Ley de Henry (H), el coeficiente de partición octanol-agua ( $K_{ow}$ ) y el coeficiente de partición carbono-agua ( $K_{oc}$ ).

Estas propiedades varían de manera muy amplia, dependiendo de la naturaleza de la molécula. Por lo tanto, hay compuestos orgánicos clorados de persistencia y toxicidad baja y escasa movilidad ambiental, que es poco probable que representen un riesgo para el ambiente o la salud humana, así como también los hay de baja solubilidad en agua, muy solubles en lípidos y de presión de vapor relativamente alta a las temperaturas ambientales más comunes, por lo que típicamente son semi-volátiles, lo que confiere la movilidad ambiental que los caracteriza. En la tabla 1 se presenta un esquema al respecto.

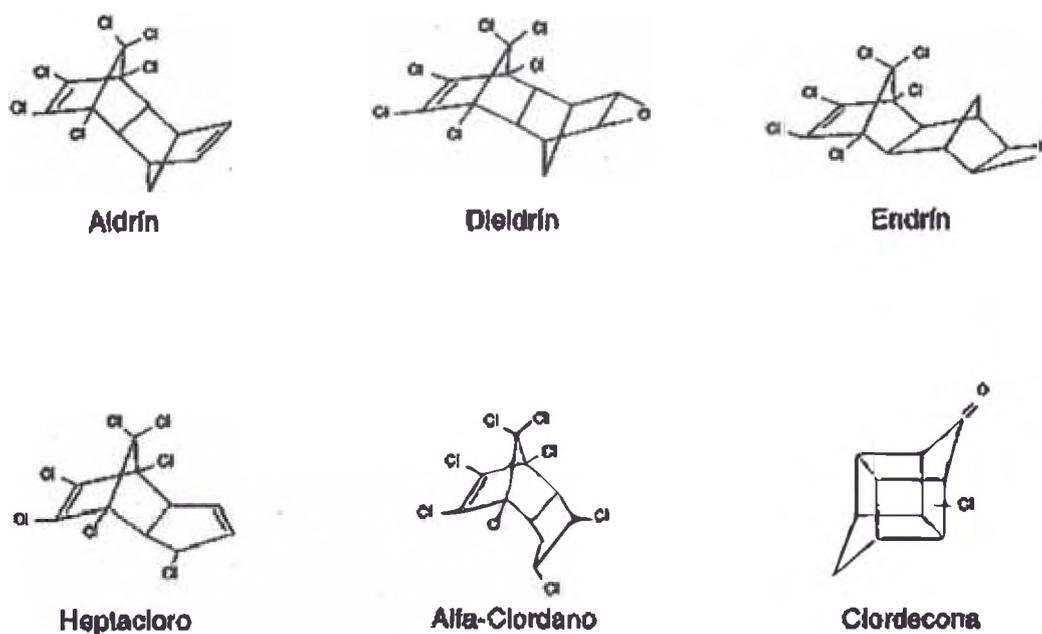
**Tabla 1. Ejemplos de COP Clorados**

<b>AROMATICOS</b>	<b>CICLODIENICOS</b>
DDT	Clordano
HCB	Endosulfán
PCB	Mirex
PBB	Heptacloro
PCDD	
PCDF	
<b>CICLOALIFATICOS</b>	<b>ALIFATICOS</b>
Lindano	EDB
B HCH	DBCP
Toxafeno	CFC

Aunque relativamente pocas de estas sustancias reúnen este conjunto de propiedades, debido a su elevada peligrosidad y a su movilidad global, actualmente se trata de mejorar el control que se tiene sobre ellas y de reducir sus aportes al ambiente o, inclusive, de llegar a lo que se conoce “descarga cero” de estos compuestos.

## A. PERSISTENCIA

El criterio para definir la persistencia varía de un país a otro; en Canadá, por ejemplo, se considera persistente cualquier compuesto cuya vida media en el agua exceda los 182 días. En cambio, la Comisión Internacional Conjunta (para el área de los grandes lagos) –de la que ese país forma parte– considera que una sustancia es persistente si permanece sin cambios en el agua por 8 semanas (56 días). Independientemente de cual sea el criterio que se aplique, todos los COP son persistentes.



**Fig 1. Fórmula de algunos compuestos persistentes**

Aunque los procesos ambientales como biotransformación, oxidación e hidrólisis abióticas y fotólisis influyen sobre la persistencia de una molécula, la importancia relativa de estos procesos depende, sobre todo, de las características de la molécula y por lo tanto, tienen poco efecto en el caso de los COP.

Las características de los ecosistemas polares aumentan el problema de contaminación por COP, ya que factores como la actividad biológica y la incidencia de la luz solar, que podrían contribuir a la degradación de los COP, son menores en esos ecosistemas. Por otra parte, los organismos típicos de estas regiones tienden a acumular altas cantidades de grasa y, por lo tanto, hay una mayor probabilidad de que acumulen sustancias lipofílicas como los COP.

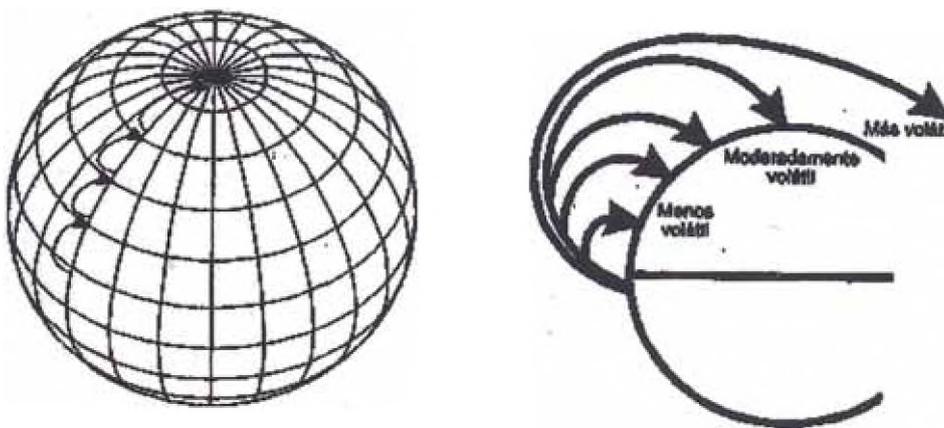
Es importante distinguir entre la desaparición aparente de una sustancia del sitio en el que entro al ambiente y su degradación real pues, en el caso de los COP, debido a su espacial persistencia y a su movilidad ambiental, pueden simplemente volatilizarse y ser transportados a otro lugar sin sufrir cambios; si en el lugar en el que se depositan alcanzan concentraciones críticas, ahí causaran efectos adversos. Un caso clásico fue el DDT: durante años, los científicos que promulgaron su uso arguyeron que desaparecía rápidamente de los ambientes tropicales y que, por lo tanto, era seguro continuar con su uso, sobre todo para el control de vectores de enfermedad endémicas. Sin embargo, actualmente se sabe que en estos ambientes se volatiliza rápidamente, entra a la atmósfera y, mediante mecanismos naturales, como el ciclo del agua o los movimientos de los vientos, se transporta a sitios muy remotos hasta llegar a los polos.

## **B. MOVILIDAD AMBIENTAL**

Esta se debe, fundamentalmente, a la volatilidad parcial de los COP, en conjunto con su persistencia. Algunas de las propiedades fisicoquímicas de los COP, en particular, la presión de vapor, la solubilidad en agua y, por lo tanto, la constante de la ley de Henry, dependen de la temperatura, por lo que, en gran medida, el movimiento ambiental de los COP también depende de ella. En cualquier caso, estos compuestos pueden participar en una serie de volatilizaciones y depósitos consecutivos que les permiten transportarse con los vientos y pasar de un ecosistema a otro a grandes distancias, y contaminar desde el ámbito local, hasta el ámbito global.

Como depende de la temperatura, la volatilización es más rápida en los climas tropicales y más lenta en los fríos. En contraste, las temperaturas bajas favorecen que los COP pasen de la fase vapor a la fase líquida y se adhieran a las partículas suspendidas en las atmósferas, lo que aumenta las probabilidades de que estos compuestos sean depositados en la superficie terrestre por la lluvia y la nieve, por lo que dicho depósito es más factible en los climas fríos y relativamente menos probable en los calidos. Como resultado, independiente de su lugar de origen, los COP tenderán a concentrarse en las zonas árticas, como se ejemplifica en la figura 3. Por lo común, esta es una propiedad de las sustancias muy halogenadas, de peso molecular entre 200 a 500 g/mol, presiones de vapor menores a 1000 Pa.

En los climas tropicales, el paso de los COP del agua hacia la atmósfera puede ser más importante que su movilización con las corrientes de agua, por lo que el tiempo de residencia de estos compuestos en los cuerpos acuáticos de los trópicos puede ser relativamente corto. Aunque esto es favorable para los organismos acuáticos de estas zonas puede, en cambio, tener implicaciones muy graves para las los de regiones remotas. Debido a que el uso y liberación de los COP continúan en muchas partes del mundo, hay una acumulación constante de estos contaminantes en las regiones polares, lo que ha sido extensamente documentado para varios COP, entre ellos PCB, DDT, HCH y clordamos.



**Fig 2. Movimiento y Depósito Global de los COP**

### **C. LIPOFILICIDAD**

Los COP son más solubles en grasas (lipofílicos) que en soluciones acuosas; de hecho, la mayoría son hidrofóbicos. La lipofilidad es característica de los hidrocarburos halogenados con pesos moleculares mayores a 236 g/mol y es justamente una de las propiedades de los COP que origina problemas ambientales y de salud más importantes. A causa de ella aumenta la biodisponibilidad de la sustancia, pues esta tiene una mayor tendencia a asociarse con la materia viva que con el medio que la rodea, por lo que, una vez que han entrado al ambiente, los COP tienden a bioacumularse en los seres vivos.

En contraste, los hidrocarburos clorados de peso molecular menor a 236 g/mol que incluyen a compuestos como cloruro de metileno, cloropicrina y cloroformo por lo común tienen vidas medias relativamente cortas en los organismos y en el ambiente, por lo que no se pueden considerar como COP.

### **D. BIOACUMULACION Y BIOMAGNIFICACION**

A causa de la lipofilidad de estas sustancias, en conjunto con su resistencia a la degradación bioquímica (biotransformación) y su lenta excreción, los COP tienden a bioacumularse en los organismos a través del tiempo y, posteriormente, a biomagnificarse y movilizarse a través de las redes tróficas, hasta alcanzar concentraciones elevadas o muy elevadas en los niveles tróficos superiores.

La velocidad de bioacumularse depende, sobre todo, de la naturaleza química del compuesto, de la cantidad que está en contacto con el organismo y la velocidad de absorción y excreción de la sustancia en cada organismo. La capacidad de bioacumulación y biomagnificación de un producto está en relación directa con su persistencia.

Por estas razones, aunque los niveles de exposición ambiental sean muy bajos, los COP pueden llegar a representar una carga corporal importante en los

organismos situados en los niveles tróficos superiores; por ejemplo, en la cadena trófica acuática se han reportado factores de bioconcentración para COP de entre  $10^3$  y  $10^7$ .

### **E. BIODISPONIBILIDAD**

Como se sabe, la concentración de una sustancia que esta disponible para su absorción por un organismo depende de las propiedades fisicoquímicas del compuesto, las condiciones del ambiente y las características morfológicas, bioquímicas y fisiológicas del organismo. En el caso de los COP, el factor determinante de la biodisponibilidad son las propiedades fisicoquímicas que ya se han descrito, en particular, la persistencia y la lipofilicidad, las cuales contribuyen a que dichas sean muy biodispensables.

En las tablas 2 y 3 que se muestran a continuación se exponen las propiedades físicas y las características toxicológicas de las doce sustancias tóxicas persistentes (docena sucia)

Tabla 2. Propiedades fisico-químicas <sup>10</sup>

PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE COMPUESTOS ORGÁNICOS PERSISTENTES					
COP	CAS	PM (g/mol)	Pv (mmHg)	Sol (µg/l)	H (atm·m <sup>3</sup> /mol)
<u>Aldrina</u>	309-00-2	364,92	$2,35 \cdot 10^{-5}$ (20 °C)	17-180 (25 °C)	$4,96 \cdot 10^{-4}$ (25 °C)
<u>Clordano</u>	57-74-9	409,78	$1 \cdot 10^{-6}$ (20 °C)	56 (25 °C)	$4,8 \cdot 10^{-5}$ (25 °C)
<u>DDT</u>	50-29-3	354,49	$1,6 \cdot 10^{-7}$ (20 °C)	1,2-5,5 (25 °C)	$1,29 \cdot 10^{-5}$ (25 °C)
<u>Dieldrina</u>	60-57-1	380,92	$1,78 \cdot 10^{-7}$ (20 °C)	140 (20 °C)	$5,8 \cdot 10^{-5}$ (25 °C)
<u>Dioxinas (TCDD)</u>	17-46-01-6	322	$1,5 \cdot 10^{-9}$ - $3,4 \cdot 10^{-5}$ (25 °C)	0,019 (25 °C)	$1,6 \cdot 10^{-5}$ - $10^{-4}$ (25 °C)
<u>Endrina</u>	72-20-8	380,92	$7 \cdot 10^{-7}$ (25 °C)	220-260 (25 °C)	$6,36 \cdot 10^{-6}$ (25 °C)
<u>Furanos (TCDF)</u>	51207-31-9	306	$1,5 \cdot 10^{-8}$ (20 °C)	0,692 (26 °C)	$8,6 \cdot 10^{-6}$ (25 °C)
<u>Heptacloro</u>	76-44-8	373,32	$3 \cdot 10^{-4}$ (20 °C)	180 (25 °C)	$2,3 \cdot 10^{-3}$ (25 °C)
<u>Hexaclorobencen</u> o	118-74-1	284,78	$1,089 \cdot 10^{-5}$ (20 °C)	40 (20 °C)	$7,1 \cdot 10^{-3}$ (20 °C)
<u>Mirex</u>	2385-85-5	545,5	$3 \cdot 10^{-7}$ (25 °C)	Insoluble	$8,3 \cdot 10^{-3}$ (25 °C)
<u>PCB</u>	1336-36-3	188,7-498,7	$7,71 \cdot 10^{-5}$ (25 °C)	57 (24 °C)	$2 \cdot 10^{-3}$ (25 °C)
<u>Toxafeno</u>	8001-35-2	413,82	$5 \cdot 10^{-6}$ - $0,4$ (20 °C)	550 (20 °C)	$6,3 \cdot 10^{-2}$ (25 °C)

En donde:

- **CAS:** identificación numérica asignada por el Chemical Abstract Service, que pertenece a la Sociedad Química Americana, que recoge más de 23 millones de compuestos químicos diferentes.
- **PM:** peso molecular (g/mol).

- **P<sub>v</sub>**: presión de vapor. Presión que ejercen las moléculas en estado vapor que han sido proyectadas fuera de la masa de la disolución en la que se encuentre la sustancia. Se mide en unidades de presión, siendo la conversión de milímetros de mercurio a pascales: presión (Pa) = 133,28 presión (mmHg). Los compuestos orgánicos persistentes presentan una presión de vapor relativamente baja, que posibilita el denominado “efecto de destilación/fraccionamiento global” que les permite moverse a grandes distancias a través de la atmósfera y distribuirse ampliamente por todo el planeta.
- **Sol**: solubilidad. Máxima concentración de un compuesto capaz de disolverse en el agua. Se mide en unidades de concentración ( $\mu\text{g/l} \diamond \text{ppb}$ ). Los COP's son poco solubles en agua, por lo que tienden a acumularse en los sedimentos, y sí son solubles en aceites, lo que hace que en los suelos resistan la dilución por el agua de lluvia y, si son absorbidas por el hombre o los animales, ingresen al tejido graso.
- **H**: constante de la ley de Henry. Describe la tendencia de un compuesto a volatilizarse, que será mayor cuanto más alto sea el valor de H. En cuanto a los compuestos orgánicos persistentes, da una idea de su capacidad para transportarse largas distancias en la atmósfera, debido a sus valores relativamente bajos. Está directamente relacionado con la presión de vapor mediante la ecuación propuesta por Henry, en donde "C" es la concentración del gas en la fase líquida en la que se encuentre:

$$P_v = H \cdot C \quad (\text{Pa})$$

Tabla 3. Características de bioacumulación y toxicologías <sup>10</sup>

CARACTERÍSTICAS DE BIOACUMULACIÓN Y TOXICOLÓGICAS DE COP					
COP	log Kow	BAF/BCF	Toxicidad aguda	Toxicidad crónica	
				Dosis de referencia (mg · kg <sup>-1</sup> · día <sup>-1</sup> )	UF
<u>Aldrina</u>	5,17-7,4	6100	DL <sub>50</sub> Oral: 38-67 mg/Kg (rata) DL <sub>50</sub> Cutánea: 98 mg/Kg (rata)	3 · 10 <sup>-5</sup>	1000
<u>Clordano</u>	6	250000	DL <sub>50</sub> Oral: 283 mg/Kg DL <sub>50</sub> Cutánea: 580 mg/Kg (conejos)	5 · 10 <sup>-4</sup>	300
<u>DDT</u>	4,89-6,914	1800000	DL <sub>50</sub> Oral: 87 mg/Kg DL <sub>50</sub> Cutánea: 1931 mg/Kg (conejos)	5 · 10 <sup>-4</sup>	100
<u>Dieldrina</u>	3,692-6,2	920000	DL <sub>50</sub> Oral: 37-87 mg/Kg DL <sub>50</sub> Cutánea: 60-90 mg/Kg	5 · 10 <sup>-5</sup>	100
<u>Dioxinas (TCDD)</u>	6,8-7,02	130000	DL <sub>50</sub> Oral: 5051 µg/Kg (hámster) DL <sub>50</sub> Oral: 22-165 µg/Kg (rata) DL <sub>50</sub> Oral: 4.2 µg/Kg (mink) DL <sub>50</sub> Oral: 0.6 µg/Kg (cerdo de guinea)	-	-
<u>Endrina</u>	3,209-5,339	7000	DL <sub>50</sub> Oral: 7-15 mg/Kg DL <sub>50</sub> Cutánea: 15 mg/Kg (hembras)	3 · 10 <sup>-4</sup>	100
<u>Furanos (TCDF)</u>	6,53	-	-	-	-
<u>Heptacloro</u>	4,4-5,5	8500	DL <sub>50</sub> Oral: 147-220 mg/Kg DL <sub>50</sub> Cutánea: 2000 mg/Kg (rata) DL <sub>50</sub> Cutánea: 119-320 mg/Kg (conejos)	5 · 10 <sup>-4</sup>	300

<u>Hexaclorobenceno</u>	3,03- 6,42	110000	DL <sub>50</sub> Oral: 3500 mg/Kg	$8 \cdot 10^{-4}$	100
<u>Mirex</u>	6,9	2400000	DL <sub>50</sub> Oral: 306 mg/Kg DL <sub>50</sub> Cutánea: 800 mg/Kg (conejos)	$2 \cdot 10^{-4}$	300
<u>PCB</u>	6,5	3000000	DL <sub>50</sub> Oral: 1010 mg/Kg	$2 \cdot 10^{-5}$	300
<u>Toxafeno</u>	3,23- 5,5	1100000	DL <sub>50</sub> Oral: 40 mg/Kg DL <sub>50</sub> Cutánea: 600 mg/Kg (conejos)	-	-

En donde:

- **log Kow:** logaritmo del coeficiente de reparto octanol-agua, que es una medida de cómo un compuesto puede distribuirse entre dos disolventes inmiscibles, agua (disolvente polar) y octanol (disolvente relativamente no polar, que representa a los lípidos). Se calcula por tanto dividiendo la concentración que presenta la sustancia en el octanol entre la que presenta en el agua. Su utilidad es estimar la distribución del compuesto en un tejido de grasa animal, cuanto mayor sea, mayor tendencia tendrá el compuesto a bioacumularse. Según el Convenio de Estocolmo se consideran compuestos bioacumulables en especies acuáticas a aquellos con log Kow mayor a 5, por tanto, todos los compuestos orgánicos persistentes lo son.
- **BAF/BCF:** relación entre el factor de bioacumulación (BAF) y el factor de bioconcentración (BCF), es una estimación de la afinidad de una sustancia a concentrarse en los tejidos de los organismos vivos respecto a la afinidad que tiene por concentrarse en el ambiente en el que se encuentra. Se consideran sustancias bioacumulables en organismos acuáticos a aquellas con BAF/BCF mayor a 5000, todos los COP's lo son.
- **Toxicidad aguda:** efecto adverso (letal o subletal) inducido sobre los organismos de ensayo en prueba durante un periodo de exposición del material de ensayo, usualmente de pocos días. Esta toxicidad es

suficientemente alta como para producir una respuesta rápida en los organismos (48 a 96 horas) y no implica necesariamente la muerte.

- **DL<sub>50</sub>**: dosis única (obtenida por estadística) de una sustancia de la que puede esperarse que produzca la muerte del 50 % de los animales a los que se haya administrado. El valor de la DL<sub>50</sub> se expresa en peso de la sustancia por unidad de peso del animal (miligramos por kilo, mg/kg).
- **Toxicidad crónica**: efectos tóxicos a largo plazo, que pueden mantenerse en alrededor de la décima parte de la vida media de la especie. Están relacionados con cambios en el metabolismo, crecimiento o capacidad de supervivencia (muerte y reducción de la capacidad reproductora).
- **Dosis de referencia**: (o RFD por sus siglas en inglés) es una cantidad aproximada de un producto químico al que se puede exponer una persona todos los días y que no se considera que pueda tener unos efectos negativos en la salud de ese individuo durante su vida.

**UF**: factor de incertidumbre. Es un índice utilizado para reflejar la incertidumbre general del conjunto de datos a partir del cual se deriva un valor límite de exposición. Se aplica como un coeficiente mediante el que se deriva un límite de exposición del correspondiente nivel sin efectos nocivos observables (NOAEL) o nivel de efectos nocivos mínimos (LOAEL). Cuanta mayor fiabilidad ofrece la base de datos en cuanto a tipo y calidad de estudios que la conforman, menor será el valor del coeficiente. Los UF se definen caso por caso y no admiten normas generales. Se aplican exclusivamente a sustancias con efectos que presentan un modelo de toxicidad de tipo umbral.

### 1.1.3 TOXICOLOGIA <sup>11</sup>

#### A. Pesticidas

**Aldrin –Dieldrin**: Está en todas partes en el ambiente, aunque en niveles muy bajos. Se está expuesto comiendo alimentos como pescados o mariscos de lagos o arroyos contaminados con cualquiera de estas sustancias químicas, o tubérculos, productos lácteos, o carnes contaminadas.

El aire, agua de superficie, o el suelo cerca de sitios de desechos pueden contener niveles más altos. Habitando viviendas que alguna vez fueron tratadas con aldrín o dieldrín para controlar termitas.

Personas que han ingerido intencionalmente o accidentalmente cantidades grandes de aldrín o de dieldrín han sufrido convulsiones y algunas fallecieron. Efectos sobre la salud también pueden ocurrir después de un período de exposición prolongado a cantidades menores porque estas sustancias químicas se acumulan en el cuerpo.

Algunos trabajadores expuestos por largo tiempo a niveles moderados en el aire experimentaron dolores de cabeza, mareo, irritabilidad, vómitos y movimientos musculares sin control. Los trabajadores que fueron removidos de la fuente de exposición se recuperaron rápidamente de la mayoría de estos efectos. Los animales expuestos a cantidades altas de aldrín o dieldrín también sufrieron efectos del sistema nervioso. En animales, la exposición oral prolongada a niveles más bajos también afectó el hígado y disminuyó su capacidad para combatir infecciones. No sabemos si el aldrín o el dieldrín afectan la capacidad de seres humanos para combatir enfermedades.

Los estudios en animales han proporcionado resultados contradictorios acerca de si el aldrín o el dieldrín afectan la reproducción en machos o si estas sustancias químicas pueden dañar los espermatozoides. No sabemos si el aldrín o dieldrín afectan la reproducción en seres humanos.

**Clordano:** Se esta expuesto comiendo cosechas cultivadas en terrenos que contienen clordano. Comiendo pescados o mariscos cocidos en aguas contaminadas con clordano. Respirando aire contaminado o tocando tierra cerca de viviendas tratadas con clordano para controlar termitas. Respirando aire contaminado o por contacto de la piel con tierra cerca de vertederos o de sitios de desechos peligrosos.

El clordano afecta el sistema nervioso, el sistema digestivo y el hígado en seres humanos y en animales. En gente que respiró aire con altos niveles de clordano, o que tragaron accidentalmente pequeñas cantidades de clordano se observaron dolores de cabeza, irritabilidad, confusión, debilidad, problemas de la vista, vómitos, calambres estomacales, diarrea e ictericia. En seres humanos, ingerir grandes cantidades de clordano puede producir convulsiones y causar la muerte.

Un individuo que tuvo contacto prolongado a través de la piel con altos niveles de clordano en tierra contaminada sufrió convulsiones. En Japón, algunos trabajadores que utilizaron clordano por largo tiempo sufrieron alteraciones leves del hígado. Animales a los que se les administró brevemente altas cantidades de clordano en forma oral fallecieron o sufrieron convulsiones. En animales de laboratorio, la exposición prolongada causó daño del hígado. No sabemos si la exposición a clordano afecta la capacidad para reproducirse o si produce defectos de nacimiento en seres humanos. En animales expuestos antes de nacer o a través de la leche materna se observaron alteraciones en el comportamiento más adelante.

## **B. PRODUCTOS INDUSTRIALES**

**DDT, DDE, DDD:** Se está expuesto comiendo alimentos contaminados, tales como hortalizas, y carne, pescado y aves grasosas, aunque los niveles en estos productos son muy bajos. Comiendo alimentos contaminados importados de países que aun permiten el uso de DDT para controlar plagas. Respirando aire contaminado o tomando agua contaminada cerca de sitios de desechos o vertederos que pueden contener niveles más altos de estas sustancias químicas. Los niños pueden exponerse al ser alimentados con leche materna de madres que han estado expuestas. Respirando o tragando partículas del suelo cerca de sitios de desechos o vertederos que contienen estas sustancias químicas.

El DDT (diclorodifeniltricloroetano) afecta el sistema nervioso. Gente que tragó accidentalmente grandes cantidades de DDT se puso excitable y sufrió temblores y convulsiones. Estos efectos desaparecieron después que la exposición terminó. En gente que ingirió pequeñas dosis diarias de DDT en cápsula por 18 meses no se observó ningún efecto. Un estudio en seres humanos demostró que mujeres que tenían cantidades elevadas de una forma de DDE (diclorodifenildicloroetileno) en la leche materna fueron incapaces de lactar a sus bebés por el mismo período de tiempo que mujeres que tenían poco DDE en la leche. Otro estudio en seres humanos demostró que mujeres que tenían grandes cantidades de DDE en la leche tenían mayores posibilidades de tener bebés prematuros. En animales, la exposición breve a grandes cantidades de DDT en los alimentos afectó el sistema nervioso, mientras que la exposición prolongada a cantidades menores afectó el hígado. También en animales, la exposición breve a pequeñas cantidades de DDT o sus productos de degradación puede afectar adversamente la reproducción.

### C. SUBPRODUCTOS ORIGINADOS ININTENCIONALMENTE

**Dioxinas:** La exposición breve del ser humano a altas concentraciones de dioxinas puede causar lesiones cutáneas, tales como acné clórico y manchas oscuras, así como alteraciones funcionales hepáticas. La exposición prolongada se ha relacionado con alteraciones inmunitarias, del sistema nervioso en desarrollo, del sistema endocrino y de la función reproductora. La exposición crónica de los animales a las dioxinas ha causado varios tipos de cáncer. El Centro Internacional OMS de Investigaciones sobre el Cáncer (CIIC) realizó el 1997 una evaluación de la TCDD. De acuerdo con los datos de las investigaciones en animales y los datos epidemiológicos humanos, el CIIC ha clasificado la TCDD como «carcinógeno humano». Sin embargo, no afecta al material genético, y hay un nivel de exposición por debajo del cual el riesgo de cáncer podría ser insignificante.

Como las dioxinas están omnipresentes, todos tenemos una exposición de fondo y una cierta concentración de dioxinas en el organismo: la llamada carga corporal. En general, no es de suponer que la exposición de fondo normal actual tenga efectos en la salud humana. No obstante, debido al gran potencial tóxico de esta clase de compuestos, son necesarias medidas para reducir la exposición de fondo actual.

**Endrinas:** Usted puede exponerse a la endrina en el aire, agua o el suelo si vive cerca de un sitio de desechos peligrosos. Usted puede exponerse comiendo alimentos que contienen endrina. Los niños que viven cerca de sitios de desechos peligrosos pueden exponerse a la endrina en tierra contaminada si comen tierra.

La endrina puede acumularse en los tejidos de organismos acuáticos.

La leche materna puede constituir una ruta de exposición para los niños que lactan.

La exposición a la endrina puede producir una variedad de efectos nocivos entre los que se incluyen lesiones graves al sistema nervioso (cerebro y médula espinal) y la muerte. Tragar grandes cantidades de endrina puede producir convulsiones y la muerte en unos pocos minutos u horas.

El envenenamiento con endrina puede producir síntomas tales como dolores de cabeza, mareo, nerviosidad, confusión, náusea, vómitos y convulsiones.

Trabajadores expuestos a la endrina al respirar o tocar esta sustancia no han experimentado efectos de larga duración.

Estudios en animales han confirmado que el principal lugar de acción de la endrina es el sistema nervioso.

En algunos estudios en animales se han observado defectos de nacimiento, especialmente formación anormal de ciertos huesos.

**Furanos:** El Sistema Nervioso Central es el blanco de la acción produciéndose malestar, cefalea, vomito, mareo, temblores, excitación, convulsiones recurrentes, depresión severa de los sistemas respiratorio y nervioso central y coma. La mayoría de los datos acerca de efectos adversos sobre la salud proviene de estudios en personas expuestas accidentalmente a través del consumo de alimentos contaminados, a concentraciones mucho más altas que las que probablemente ocurren por exposición en el ambiente o a través de una dieta normal (Yuso/ Japón- 1968, Yu-Cheng/Taiwán- 1979).

Los síntomas y signos más comunes en ambos episodios fueron: cloracné, engrosamiento de la piel de pies y manos, ennegrecimiento de las uñas, sudoración de las palmas, coloración negruzca de las encías y la piel, irritación y supuración de los ojos, hinchazón y enrojecimiento de los párpados. También se observaron afecciones respiratorias e inmunológicas y alteraciones sensoriales, tales como adormecimiento, debilidad, reducción de la visión y de la audición.

**Heptacloro:** Es altamente tóxico para los humanos y causa hiperexcitación del sistema nervioso central y daños al hígado. Estudios retrospectivos en trabajadores y rociadores de heptacloro han demostrado significantes incrementos de muertes por enfermedades cerebro vascular. Se ha encontrado que el heptacloro tiene efectos significativos en la progesterona y en los niveles de estrógeno en ratas de laboratorio. Otros estudios animales muestran alteración del sistema nervioso y daños al hígado. De preocupación particular es su demostrada respuesta carcinogénica en roedores de laboratorio y su potencial impacto para la salud humana por la difundida contaminación medioambiental en la cadena alimentaría.

El heptacloro es potencialmente de muy alta toxicidad sea para las especies de peces de agua templada que de agua fría. Es también altamente tóxico para los invertebrados de agua dulce y las aves. La característica del heptacloro para bioacumular podría producir efectos crónicos secundarios en organismos expuestos y posible biomagnificación en la cadena alimentaría.

**Hexaclorobenceno:** Tiene toxicidad crónica y causa porfiria cutánea. Es hepatotóxico. Es un tóxico acumulativo con una vida media de 2 años.

**Mirex:** Es tóxico por vía oral, por contacto con la piel (especialmente las formulaciones líquidas) y por inhalación del polvo de las concentraciones en polvo. Actúa como estimulante del sistema nervioso central. A continuación de una ingestión accidental o sobre exposición, los síntomas que pueden aparecer son dolor de cabeza, mareo, náusea, vómito, debilidad en las piernas y convulsiones. Los organoclorados pueden causar depresión respiratoria. También sensibiliza el corazón a la catecolamina endógenas ocasionando fibrilación ventricular y paro cardíaco en casos graves. La depresión respiratoria puede llevar a acidosis metabólica y, si necesario, deberían controlarse los gases en la sangre.

Estudios en animales han demostrado que ingestión de altos niveles de mirex puede dañar el estómago, los intestinos, el hígado, los riñones, los ojos, la tiroides y los sistemas nervioso y reproductivo.

**Bifenilos policlorados:** Estudios realizados en animales indican que los PCBs son oncogénicos (causan tumores) y también en las personas se ha determinado la probabilidad de que el PCB y mezclas que contiene PCB sean carcinogénicas.

La piel adsorbe el PCB produciendo sequedad y enrojecimiento, en algunos casos se puede producir cloroacné (lesiones dérmicas severas) en el personal expuesto a PCB en el lugar de trabajo; los casos severos de cloroacné son dolorosos y desfigurantes, pudiendo ser persistentes. El contacto con la vista produce enrojecimiento y dolor. La ingesta, produce dolor de cabeza y fiebre.

Se han detectado cambios en pacientes relacionados con desordenes funcionales en el sistema nervioso, especialmente en la corteza cerebral, causando dolor de cabeza, vértigo, depresión, nerviosismo y fatiga.

**Toxafeno:** Respirar, comer o tomar altos niveles de toxafeno puede causar daño a los pulmones, al sistema nervioso, y los riñones y puede aun causar la muerte. Sin embargo, como el toxafeno ya no se usa en los Estados Unidos, es improbable que la mayoría de la gente se exponga a altos niveles de toxafeno.

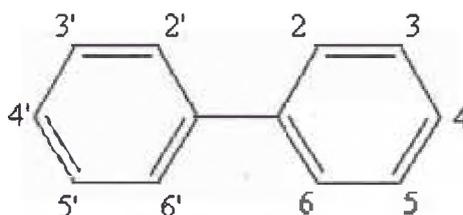
Gente puede exponerse a niveles más bajos; sin embargo, no hay información acerca de efectos de bajos niveles en seres humanos.

Estudios en animales que comieron alimentos o que tomaron agua con toxafeno describieron efectos al hígado, a los riñones, la glándula adrenal y el sistema inmunitario.

No se sabe si el toxafeno puede afectar la reproducción o si causa defectos de nacimiento en seres humanos. En estudios en animales se ha observado que el toxafeno afecta el desarrollo de crías recién nacidas cuando las madres estuvieron expuestas durante la preñez.

## 1.2 BIFENILOS POLICLORADOS

Los PCB o bifenilos policlorados (polychlorinated biphenyls) son una serie de compuestos organoclorados, los cuales forman una serie de 209 congéneres, los cuales se forman mediante la cloración de diferentes posiciones del biofenilo, 10 en total.



**Fig 3. Estructura de los Bifenilos Policlorados**

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

Los PCBs coplanares tienen importancia medioambiental y analítica debido a su toxicidad, parecida a la de las dibenzodioxinas policloradas (PCDD) y dibenzofuranos policlorados (PCDF), posiblemente debido a la coplanaridad de la molécula.

Las propiedades fisicoquímicas de estos compuestos dependen del grado de cloración y de si son no-orto, mono-orto o no coplanares. Así, la presión de vapor disminuye con el grado de cloración, y lo mismo con su estabilidad en el medio ambiente. El periodo de semivida puede variar desde 10 días a un año y medio; por lo general estos compuestos son termoestables, no los ataca la luz y son difícilmente biodegradables.

La primera síntesis de PCBs fue realizada por Schmitt-Schulz en Alemania en 1881, iniciándose su producción a nivel industrial por la empresa Monsanto en 1929. El máximo de producción tuvo lugar a final de la década de 1970, con unas 610.000 toneladas anuales estimadas.

Las principales aplicaciones de estos compuestos son como intercambiadores de calor y fluidos dieléctricos en sistemas eléctricos, como transformadores o estaciones rectificadoras. En principio, estos compuestos fueron bienvenidos debido a su alta estabilidad térmica y a su ininflamabilidad, por lo cual su uso se fue extendiendo.

La toxicidad de los PCBs coplanares es sensiblemente mayor que la de los PCBs no coplanares, debido a su estructura, por lo tanto su determinación analítica es importante. Además, existe la dificultad añadida de su baja concentración con respecto al resto de PCBs no coplanares. Por ejemplo, en una mezcla de PCBs, los coplanares pueden representar sobre un 5% o menos del total.

A partir de estas investigaciones, los fabricantes de PCBs reconocieron su toxicidad ambiental, pero debido a la forma de uso y sus aplicaciones industriales, reconocieron además la imposibilidad práctica de controlar las emisiones al medio de estos productos. Debido a esto, los PCBs se encuentran hoy ampliamente difundidos en el medio ambiente, ya sea por vertido directo a partir de industrias que los utilizan o por combustión y vertido a ríos y aguas marinas de desechos contaminados.

Debido a su amplia difusión ambiental, se han encontrado PCBs en diferentes productos como leche y sus derivados, tejido adiposo (humano y animal) y otros órganos con contenido graso como el cerebro y el hígado.

### 1.2.1 CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS Y USOS

Físicamente, los PCBs presentan desde aspecto aceitoso hasta resinas duras y transparentes o cristales blancos, dependiendo del grado de cloración de la molécula. Casi siempre se presentan como mezclas (Aroclor®, Kanechlor®).

- Datos fisicoquímicos
  - Masa molecular relativa: 189-499 g/mol
  - Densidad: 1.2-1.6 g/cm<sup>3</sup>
  - Punto de ebullición: 320-420°C
  - Presión de vapor:  $0.2-1.33 \cdot 10^{-3}$  Pa
  - Solubilidad: Ligeramente solubles en agua, muy liposolubles, se disuelven en la mayoría de disolventes orgánicos.
  
- Propiedades físicas
  - Baja polaridad
  - Baja volatilidad
  - Alta constante dieléctrica
  - Alta viscosidad
  - Alta estabilidad química y térmica
  - Ininflamabilidad
  
- Aplicaciones industriales
  - Se usan como fluidos dieléctricos e hidráulicos, como modificadores de aceite (adelgazadores), como fluido de intercambio de calor y en bombas de vacío. También como impregnadores de resistencias de carbón y como selladores en agentes impregnantes en sistemas eléctricos.

## 1.2.2 TOXICOLOGIA

Las principales vías de ingestión de PCBs en los humanos son la inhalación y la comida, sobre todo en alimentos propensos a estar contaminados como pescados y mariscos, sobre todo en los productos hidrobiológicos ya que estos desechos poseen gran adhesión en el agua y los animales orgánicos.

- Inhalación: Debido a la baja presión de vapor de estos compuestos, sólo un 25% aproximadamente del total ingerido es por esta vía.

- Cadena alimenticia: La entrada en la cadena alimenticia se da en el mar, cuando el plancton puede asimilar PCBs desde los sedimentos marinos. Como ocurre con la mayoría de contaminantes, mediante el proceso de bioamplificación o biomagnificación se va incrementando la concentración de PCBs a lo largo de la cadena alimenticia (plancton, marisco, pescado pequeño, mamíferos marinos), y usualmente el hombre, al ser el último de la cadena, es el que recibe mayores cantidades de PCBs. Debido al origen marino, la principal fuente de ingestión de PCBs en la dieta humana es el pescado en general y especialmente el expuesto a mayores concentraciones, el cual puede llegar a ser el 4-5% del total.

Los PCBs, una vez ingeridos, se acumulan principalmente en tejidos ricos en lípidos, como puede ser el tejido adiposo, el cerebro, hígado, etc. Se produce una transferencia de la madre al feto durante la gestación, y esta contaminación del feto puede dar lugar a una ralentización del neurodesarrollo y afectar a la función tiroidea al situarse en receptores específicos para estas hormonas. Se especula con la posibilidad de efectos adversos incluso en niveles no tóxicos para el resto de la población adulta.

El grado de toxicidad de los PCBs es directamente proporcional al grado de cloración de la molécula, y dentro de esta escala los PCBs coplanares son más tóxicos que sus congéneres no coplanares, como se indica en la tabla 1, donde PCBs coplanares con menos átomos de cloro (126 y 169) son más tóxicos que un congéner no coplanar con 7 cloros (PCB 170).

Se define el TEF como el Toxic Equivalency Factor o Factor de Equivalencia tóxica. Estos factores se refieren al compuesto de referencia 2,3,7,8-T4CDD, una tetraclorodibenzodioxina. Un factor de toxicidad de, por ejemplo, 0,5 indica que para un determinado compuesto el efecto tóxico producido por 10 ng es el mismo que el producido por 5 ng de 2,3,7,8-T4CDD.

**Tabla 4. TEF según la OMS para algunos PCBs coplanares**

PCB	Fórmula	TEF (OMS, 1994)
PCB-77	3,3',4,4'-Tetraclorobifenilo	0.005
PCB-126	,3',4,4',5-Pentaclorobifenilo	0.1
PCB-169	3,3',4,4',5,5'-Hexaclorobifenilo	0.01
PCB-170	2,2',3,3',4,4',5-Heptaclorobifenilo	0.00001

Los síntomas derivados de una intoxicación por PCBs son náuseas, vómitos, pérdida de peso, dolores en el bajo vientre, incremento de secreciones oculares, ictericia, edemas, cansancio, pigmentación de las uñas, etc., además de efectos hepatotóxicos a medio y largo plazo. También se está investigando su relación con trastornos del desarrollo en niños expuestos a los PCBs de forma prenatal, con la observación de coeficientes de inteligencia menores frente a niños sometidos a menores niveles de PCBs.

En la fauna los PCBs pueden producir carcinogénesis y efectos mutagénicos y teratogénicos (malformaciones del feto).

En las plantas, los efectos se refieren principalmente a una disminución de la velocidad de la división celular y la fijación de CO<sub>2</sub> en algas, además de una inhibición del crecimiento.

### 1.2.3 COMPORTAMIENTO MEDIOAMBIENTAL

El carácter más o menos volátil de los PCBs permite su paso desde el suelo a la atmósfera, donde pueden volver otra vez al suelo o a la hidrosfera, o pasar a formar parte de la cadena alimenticia por inhalación. Su estabilidad permite que se difundan grandes distancias antes de ser asimilados o degradados.

- **Hidrosfera:** Los PCBs pueden llegar a la hidrosfera por solubilización de restos en sedimentos, excreción de organismos marinos y por deposición húmeda o seca desde la atmósfera.
- **Atmósfera:** Estos compuestos llegan a la atmósfera por evaporación desde el suelo en zonas contaminadas, donde pueden adherirse a la superficie de aerosoles y dispersarse o volver al suelo o a la hidrosfera. El grado de evaporación depende del tipo de suelo y de su humedad, normalmente a suelo más seco se evaporan más rápidamente.
- **Suelo:** Se acumulan en el humus debido a su carácter lipófilo, desde donde pueden movilizarse con dificultad hacia la atmósfera o el agua. Su persistencia aumenta con el grado de cloración.

Estos compuestos son muy estables, por lo que no son modificados químicamente por la acción de ácidos ni bases fuertes. En la atmósfera, pueden ser atacados por radicales hidroxilo dando lugar a compuestos de degradación, y si son irradiados con UV de la longitud de onda adecuada pueden perder sus cloros, aumentando su velocidad de degradación.

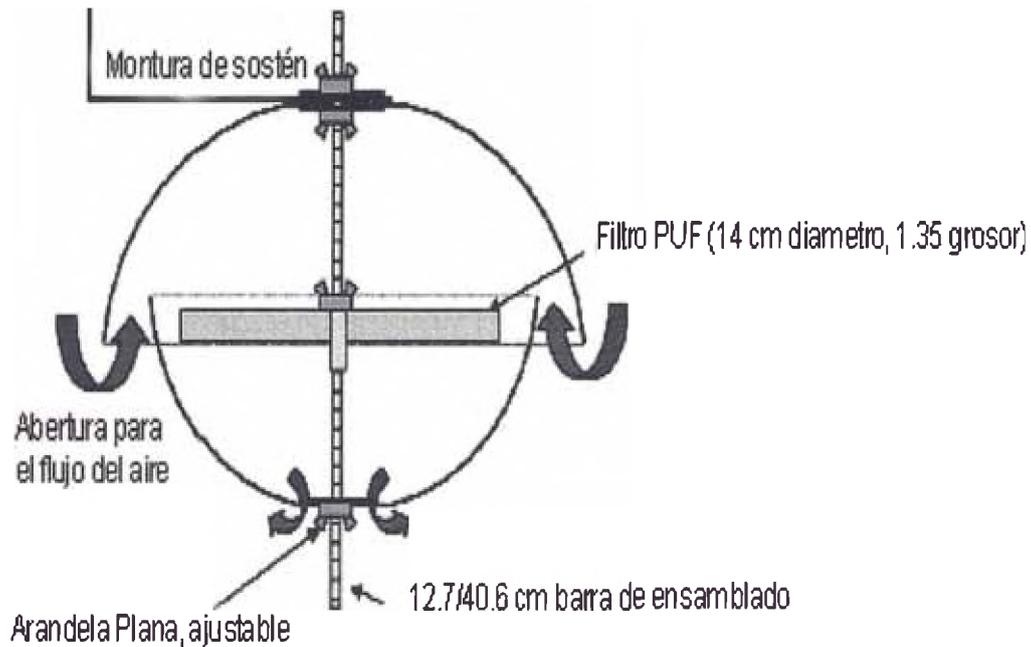
Dentro de los productos de descomposición tenemos compuestos oxigenados (alcoholes), productos de desdoblamiento y clorobenzoatos. El final de la degradación es el HCl, el agua y el CO<sub>2</sub>.

## 1.2.4 MONITOREO <sup>7</sup>

### A. DESCRIPCIÓN DEL MUESTREADOR PASIVO DE AIRE (PAS) Y EL DISCO DE POLIURETANO (PUF)

Los muestreadores pasivos de aire se instalan en áreas abiertas sin la obstrucción de flujo del aire. Los discos PUF se colocan dentro de muestreadores de acero inoxidable (Figura 4). Los discos de Poliuretano tienen 14cm de diámetro, 1,35 cm de grosor, área superficial de  $365\text{cm}^2$ , masa de 4,40g, volumen de  $207\text{ cm}^3$  y densidad de  $0,0213\text{g cm}^{-3}$ , (PacWill Environmental, StoneyCreek, Ontario, Canada). El muestreador se compone externamente de dos domos de acero inoxidable, el domo externo más grande es de 30 cm, y el domo más pequeño interno es de 20 cm. Hay un espacio entre ambos domos, que permite al aire fluir a través del filtro que es de 2,5 cm, además de que existen agujeros en la parte inferior del muestreador. El filtro PUF (Poliuretano), de los dos platos se conecta vía un eje central. El muestreador se conecta con un brazo posicionado a  $90^\circ$ , conectado con abrazaderas (o tornillos) a una barra o a un poste (Figura 4).

De esta forma el muestreador protege al disco PUF de la precipitación, los rayos UV y la deposición de partículas. Además reduce el efecto del viento, provocando que la tasa de muestreo sea equivalente a lo largo del muestreo, típicamente muestrean en una proporción de  $3\sim 4\text{ m}^3$  por día.



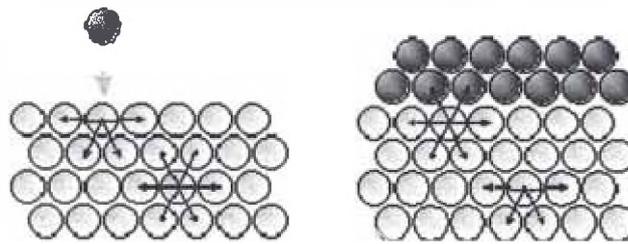
**Fig 4: Diagrama de un muestreador pasivo “PAS”. Se observa el filtro PUF en el centro del equipo, las flechas indican el flujo del aire.**

**Tomado de Jaward et al., (2004).**

## **B. MONITOR ACTIVO DE CARBÓN ACTIVADO**

### **Fundamentos del proceso de adsorción**

La superficie de los sólidos es una región singular, que es responsable o al menos condiciona muchas de las propiedades. Los átomos que se encuentran en ella no tienen las fuerzas de cohesión compensadas, como ocurre en los átomos situados en el seno del sólido, tal y como se demuestra en la misma figura 13, que es, en definitiva, responsable de las propiedades de adsorción de los sólidos.



**Fig 5. Esquema de las fuerzas de cohesión en un sólido y en un sólido con un Gas adsorbido**

Cuando una molécula se aproxima a la superficie de un sólido se establece un balance entre las fuerzas atractivas y fuerzas repulsivas. El resultado de este balance, en condiciones adecuadas de presión y temperatura, es el fenómeno de la adsorción.

Desde el punto de vista macroscópico, la adsorción puede definirse como el aumento de la concentración de uno o varios de los componentes de un fluido (gas o líquido) en la interfase entre dicho fluido y un sólido (es decir, en la superficie del sólido). A este sólido se le denomina adsorbente. Por convenio, la sustancia adsorbida se denomina adsorbato, mientras que cuando permanece en la fase fluida es el adsorbtivo. La adsorción puede realizarse, por ejemplo, para limpiar una corriente de aire de los bifenilos policlorados que la contaminan. Así, al hacer pasar dicha corriente a través de un lecho de material adsorbente, puede conseguirse que el contaminante quede retenido sobre la superficie del sólido.

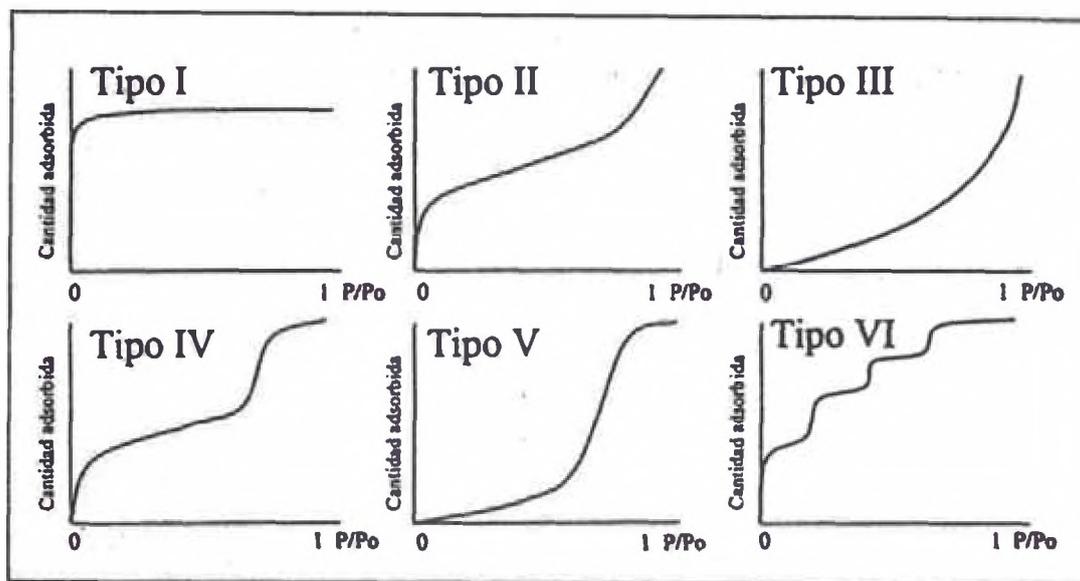
Existen dos tipos de adsorción: fisisorción y quimisorción. La diferencia fundamental entre ambas es que en el caso de la fisisorción la especie adsorbida (fisisorbida) conserva su naturaleza química mientras que durante la quimisorción la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación más o menos intensa para dar lugar a una especie distinta. Como consecuencia existen otras diferencias tales como:

- Que en la fisisorción, el gas se adsorbe formando capa sucesivas (adsorción en multicapas) mientras que en el caso de la quimisorción, y debido al enlace químico que existe entre la superficie del sólido y el gas adsorbido, la adsorción queda restringida a una monocapa.
- El hecho de que en la quimisorción ocurra una transformación química origina que la energía de adsorción sea importante, pudiendo alcanzar valores similares a las energías de reacción. Por el contrario la fisisorción es más débil y siempre exotérmica. Debido a esto la temperatura de desorción de las especies fisisorbidas es generalmente menor que la de las especies quimisorbidas.
- La fisisorción es un fenómeno más general y menos específico.
- La transformación química de las especies adsorbidas (quimisorción) requiere una cierta energía de activación, que no es necesaria en la fisisorción, por lo que esta última suele ocurrir a temperaturas menores. En algunos casos no es sencillo distinguir entre ambos tipos de adsorción, ocurriendo, en algunas ocasiones, situaciones intermedias a las que hemos descrito.

La expresión cuantitativa más utilizada del fenómeno de adsorción es la llamada isoterma de adsorción, que se define como la relación a temperatura constante, entre la cantidad adsorbida,  $n_{ads}$ , y la presión,  $p$ :

$$n_{ads} = f(p)_T$$

La IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) clasifica las isotermas de adsorción en seis tipos, que se representan en la figura 16.



**Fig 6. Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción**

La isoterma tipo I se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas baja. Característica de los sólidos microporosos.

La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como negros de carbón.

La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. Ejemplo: adsorción de agua en negros de carbón grafitizados.

La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.

La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico.

La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Ejemplo: adsorción de gases nobles en carbón grafitizado.

## CARBONOS ACTIVADOS

El carbón activado, o carbón activo, es un material de carbón poroso. Un material carbonizado que se ha sometido, a reacción con gases oxidantes (como CO<sub>2</sub> o aire), o con vapor de agua; o bien a un tratamiento con adición de productos químicos como el H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, durante (o después) de un proceso de carbonización, con el objeto de aumentar su porosidad. Los carbonos activados poseen una capacidad de adsorción elevada y se utilizan para la purificación de líquidos y gases. Mediante el control adecuado de los procesos de carbonización y activación se puede obtener una gran variedad de carbonos activados que posean diferentes distribuciones de tamaño de poros.

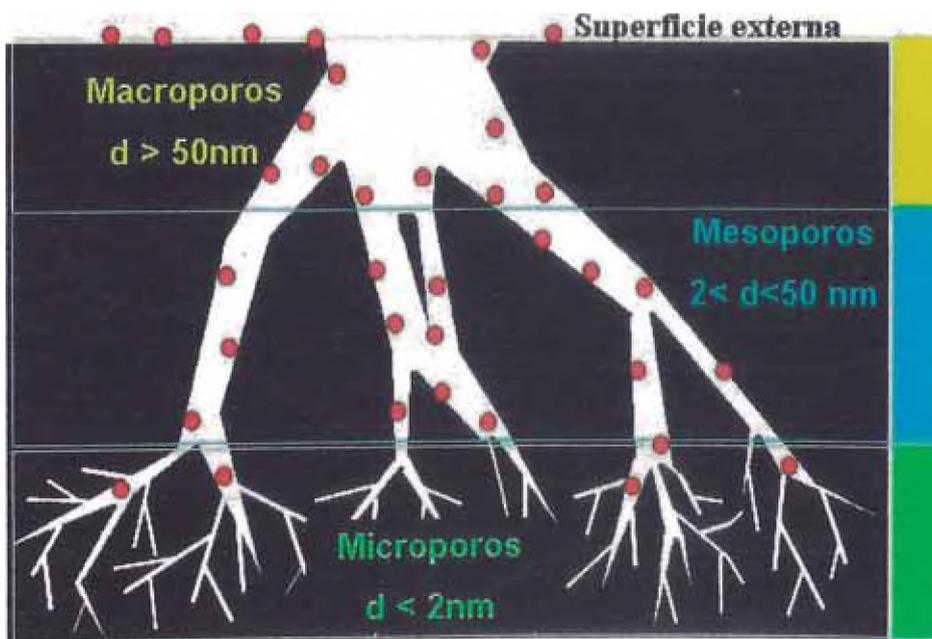
Los carbonos activados pueden clasificarse atendiendo al tamaño de las partículas en **carbón activado en polvo (CAP)** y **carbón activado granular (CAG)**. Los CAP presentan tamaños menores de 100 µm, siendo los tamaños típicos entre 15 y 25 µm. Los CAG presentan un tamaño medio de partícula entre 1 y 5 mm. Los CAG pueden dividirse en dos categorías: (i) **carbón activado troceado** (o sin forma) y (ii) **carbón activado conformado** (o con una forma específica, cilindros, discos, etc.).

Los carbonos activados troceados se obtienen por molienda, tamizado y clasificación de briquetas de carbón o de trozos más grandes. Los carbonos conformados pueden obtenerse por peletización o por extrusión de carbón en polvo mezclado con distintos tipos de aglomerantes. Existen además otras formas de adsorbentes de carbón, como las fibras de carbón activadas, las telas y los filtros de carbón activadas, las estructuras monolíticas, las membranas de carbón, etc. La figura 7 muestra algunos tipos de carbón activado.



**Fig 7. Algunos tipos de carbón activados**

**IMPORTANCIA DE LA TEXTURA POROSA DE LOS CARBONOS ACTIVADOS**



**Fig 8. Representación esquemática del sistema poroso de un carbón y clasificación de los poros según el tamaño (d=densidad característica del poro). Los círculos representan las moléculas del adsorbato.**

Los carbonos activados, pueden presentar elevadas superficies específicas, del orden de  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  e incluso llegar a los  $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ . Los elevados valores de superficie específica se deben en gran medida a la porosidad que presentan los materiales carbonosos, siendo los microporos los que mayor contribución tienen en la superficie específica. En principio, cabría pensar que a mayor superficie específica mejores serán las características como adsorbente del carbón activado, puesto que también deberíamos tener un mayor número de centros para adsorber el adsorbato. Sin embargo, esto no siempre es cierto, ya que hemos de tener en cuenta el posible “efecto de tamiz molecular”.

Así, dependiendo del tamaño de las moléculas del adsorbato, puede suceder que éstas sean mayores que algunos de los poros y por tanto no toda la superficie sea accesible a dichas moléculas. Por otro lado también hay que tener en cuenta tanto la geometría del poro como la del adsorbato. Así, por ejemplo, determinadas moléculas pueden penetrar en poros con geometría del “tipo rendija” y no hacerlo en poros de dimensiones similares y geometría cilíndrica



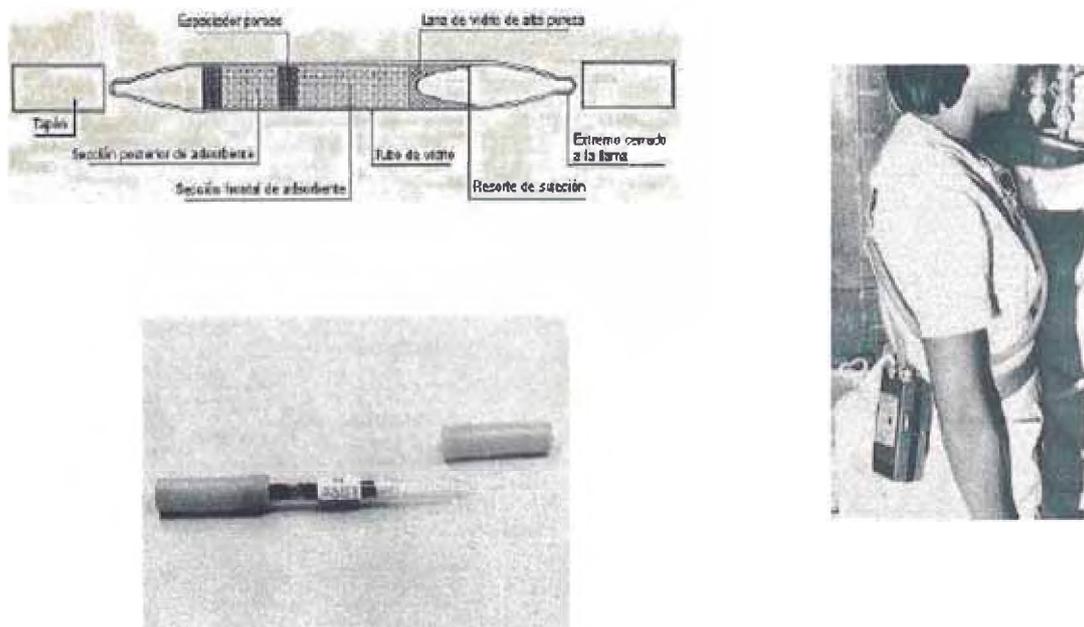
**Fig 9. Ejemplo como de tamaño y la geometría del poro puede influir en la adsorción de distintos adsorbatos**

En numerosas ocasiones también se ha observado que determinados compuestos se adsorben muy bien en un cierto carbón activado, mientras que la adsorción es mucho menor en otros carbonos activados, a pesar de poseer éstos una textura porosa, una distribución de tamaños de poros y superficie específica, muy similar. Esto se debe al importante hecho de que una

elevada superficie específica, con una buena distribución de tamaños de poros que la hagan fácilmente accesible al adsorbato, es una condición necesaria, pero no suficiente, para optimizar la preparación de un carbón activado.

Según las características de carbones anteriormente mencionados se utilizan como muestreadores o monitores de aire para distintas sustancias o contaminantes, como por ejemplo tenemos el adsorbente sólido para Aire dispuesto en unos cartuchos de vidrio, el diseño fue extraído de las normas ASTM 3686 (anexo 1) que a continuación se presenta en la figura 10.

#### TOMA DE MUESTRA CON ABSORBENTES SÓLIDOS



**Fig 10. Muestreador con adsorbente sólido**

## 1.3 MONITORES AMBIENTALES

Se define como monitoreo atmosférico a todas las metodologías diseñadas para muestrear, analizar y procesar en forma continua las concentraciones de sustancias o de contaminantes presentes en el aire en un lugar establecido y durante un tiempo determinado.

### 1.3.1 CARACTERISTICAS

El monitoreo del aire es una fase fundamental de cualquier programa de control de la contaminación, porque permite determinar en donde están presentes los contaminantes, cuales son ellos y cuales son sus concentraciones.

Los datos del monitoreo atmosférico son útiles para:

- Determinar a lo largo del tiempo los niveles de la calidad del aire.
- Evaluar el avance en el cumplimiento de las normas de calidad del aire.
- Determinar las líneas basales de la calidad del aire antes del inicio de operación de nuevas fuentes de emisión.
- Desarrollar y evaluar los modelos de dispersión.
- Identificar episodios atmosféricos y así activar los programas de control.
- Establecer correlaciones entre la contaminación atmosférica y los efectos en la salud humana.

Los actuales sistemas de monitoreo se basan en diferentes consideraciones, siendo las mas relevantes las características químicas, el estado físico y la concentración esperada de los contaminantes. Mediante técnicas de control y seguridad de calidad desde la toma de muestra, hasta la validación de los datos, se garantiza la utilidad de los datos. El punto fundamental del control de calidad es la calibración, la cual permite asegurar que los procedimientos y el equipo son confiables en el muestreo y analiza con precisión los contaminantes. La “seguridad de la calidad” se refiere fundamentalmente al “control de calidad sobre el control de calidad” y verifica fundamentalmente la precisión de la calibración. Así como la calibración es la parte mas importante del control de

calidad, la auditoria es la parte mas importante de la seguridad de la calidad. El carácter esencial de la Auditoria consiste en comparar datos de muestra de aire con datos de muestra estandarizadas, o bien compara diferentes análisis de la misma muestra.

### 1.3.2 CLASIFICACION DE MONITORES

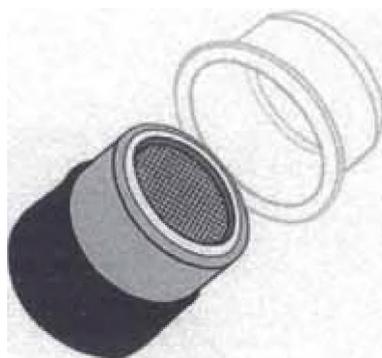
Las técnicas de medición pueden ser divididas en 5 grupos, con marcadas diferencias de costos y desempeño. Estos grupos son, los muestreadores pasivos, los activos, los analizadores automáticos, los sensores remotos y los bioindicadores.

**A. Monitores Pasivos:** Ofrecen una manera sencilla y económica de evaluar la calidad del aire en un área. Se basan en el principio de absorción molecular. Permiten recolectar una muestra, integrada en un periodo definido (por lo general de una semana a un mes), por difusión molecular en un material absorbente, especifico para cada contaminante. El bajo costo de cada muestreador permite desplegarlos en grandes números en un área de interés. Eso es muy útil cuando se trata de identificar lugares críticos, de alta concentración de contaminantes, cerca de vías de alto tráfico o de áreas industriales, donde estudios mas detallados pueden ser necesarios. Para obtener el mayor provecho de esta técnica se necesita una cuidadosa planeación de las mediciones y mucha atención al control y aseguramiento de calidad al proceso de análisis de muestras en el laboratorio de análisis de muestras. Los métodos de medición integral como los muestreadores pasivos, aunque en esencia limitados por su baja resolución temporal, serán adecuados para evaluar la exposición a largo plazo y muy útiles para los estudios de diagnostico y diseño de red de vigilancia de la calidad de aire (RVCA), por su poca demanda de recursos operativos y su bajo costo. Pese a lo anterior, como los muestreadores pasivos, se han trabajado bajo diferentes condiciones culturales, climáticas y geográficas, se requiere que antes de ser utilizados en estudios a gran escala, sea necesario efectuar ajustes menores al muestreador o al protocolo de muestreo, especialmente cuando las condiciones difieren de aquellas de las cuales el muestreador fue inicialmente diseñado y probado.

Por ejemplo:

- El muestreador pasivo para dióxido de azufre como se muestra en la figura 11 y 4 está basado en el principio de difusión de las moléculas de dióxido de azufre hacia un medio absorbente, en este caso una mezcla de carbonato de y glicerina. La cantidad total de dióxido de azufre es extraída y determinada por cromatografía iónica.

Los muestreadores pasivos están compuestos de un contenedor de polipropileno con una apertura de 20 mm de diámetro. Para reducir la interferencia se ha agregado una membrana de fibra de vidrio, sujeta por una malla. Para proteger el muestreador de las influencias climáticas, así como la minimización de la influencia del viento, se recomienda un dispositivo de protección especialmente diseñado.



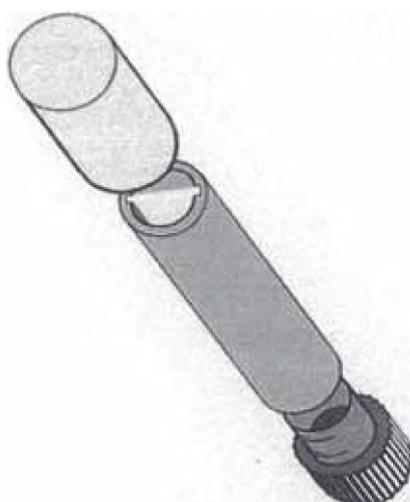
**Fig11. Muestreador con Membrana de teflón  
para la medición de Dióxido de azufre**



**Fig12. Dispositivo de suspensión como protección  
contra las influencias atmosféricas**

-El muestreador difuso para ozono como el que se muestra en la figura 13 y 14 consiste en un tubo de polipropileno. En el extremo cerrado hay un filtro de fibra de vidrio embebido en una solución de DPE en ácido acético.

Para proteger los muestreadores de las condiciones climáticas y para eliminar el efecto de la luz en el DPE, se ha desarrollado un protector especial.



**Fig 13. Muestreador pasivo de Ozono**



**Fig 14. Dispositivo de protección contra la influencia atmosférica y de suspensión**

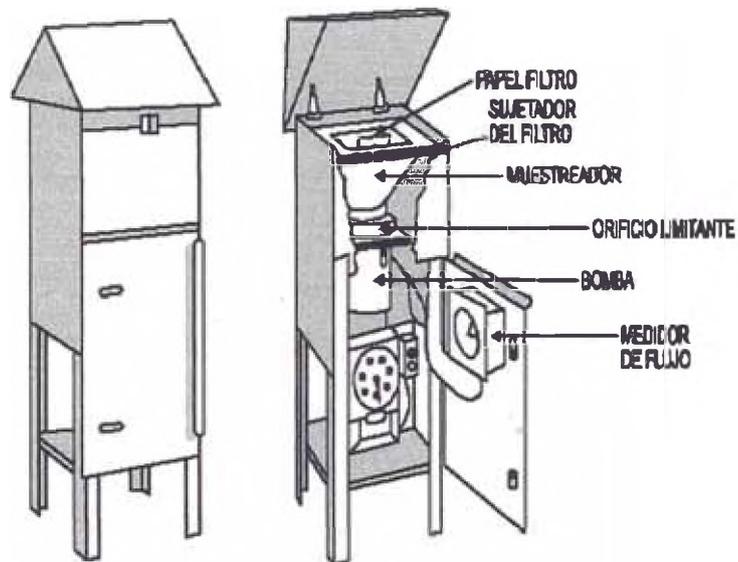
**B. Monitores Activos:** Estos equipos recolectan las muestras de contaminantes por métodos físicos o químicos para un posterior análisis en el laboratorio. Por lo general toman un volumen conocido de aire y lo bombean a través de un colector (un filtro en el caso de las partículas o una solución química para los gases), por un periodo de tiempo determinado. Después el colector es retirado y llevado al laboratorio para su análisis. Esta técnica ha sido empleada por mucho tiempo alrededor del mundo, por lo cual existen disponibles datos valiosos para la comparación de tendencias con otros lugares. Los factores que determinan la calidad de los datos obtenidos a través de esta técnica son los sistemas de muestreo (para los gases), el acondicionamiento de la muestra, los sistemas de gravimétrica (para partículas) y los procedimientos en el laboratorio para gases como SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub>

Por ejemplo:

- Muestreador de Altos Volúmenes: En este método de muestreo (más comúnmente utilizado), el aire es obligado a pasar por un filtro de baja resistencia (generalmente de fibra de vidrio o celulosa) con un flujo de cerca de 1,5 m<sup>3</sup>/min (aprox.2 000 m<sup>3</sup>/día). La entrada al ducto y el medio de colección miden alrededor

de 25 - 30 cm. En la figura 15 y 16 se muestra los muestreadores de alto volumen para PTS y PM10.

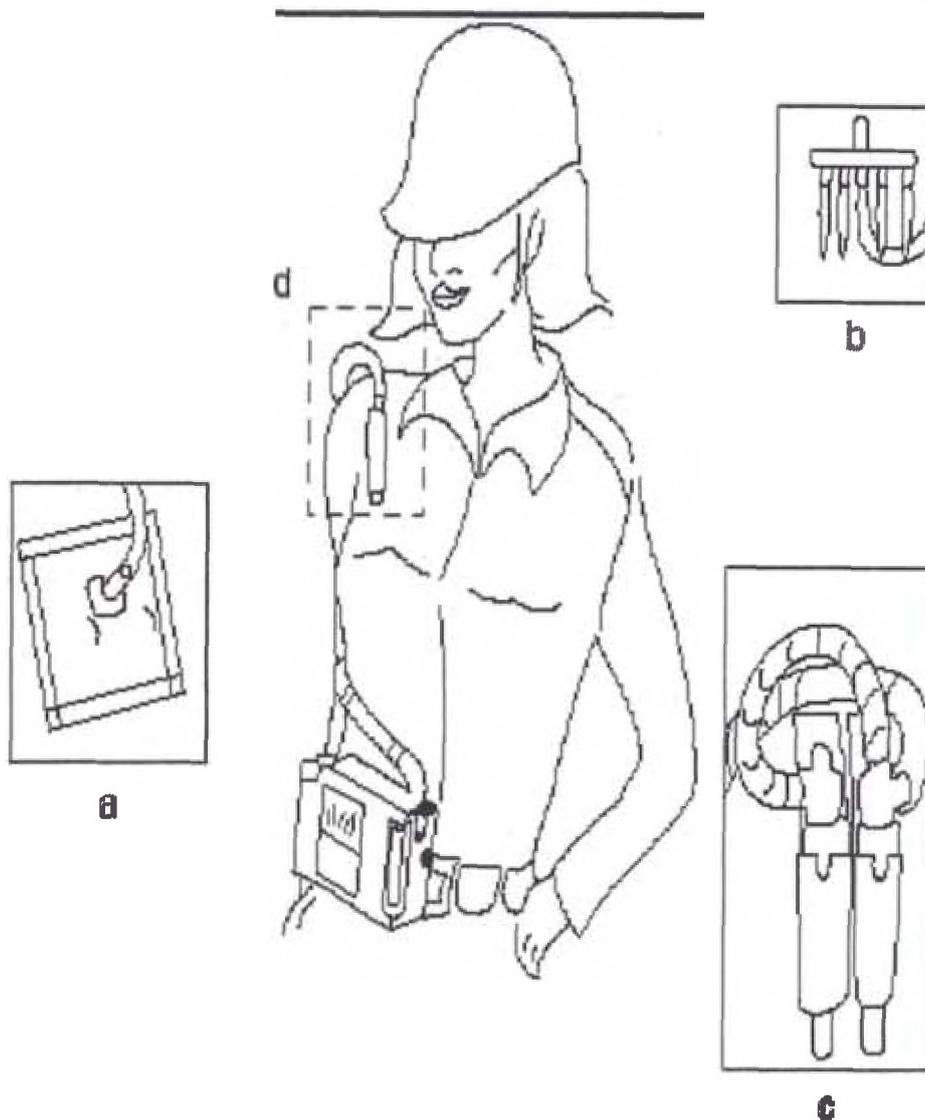
En estos equipos es muy importante la calibración del dispositivo para medir el flujo y el acondicionamiento del filtro antes y después de ser expuesto al muestreo. Estos filtros ya acondicionados por lo menos por 24 horas, se pesan en una microbalanza bajo condiciones estables de temperatura (entre 20 y 25 °C) y humedad relativa (entre 40 y 45 %). En la figura 17 se muestran los muestreadores portátiles para gases y vapor.



**Fig 15. Muestreador de alto volumen para PTS**



**Fig 16. Muestreador de alto volumen para PM 10**



**Fig 17. Muestreadores portátiles para gases y vapores**

Donde:

- **a** : Bolsa plástica
- **b** : Tubos Adsorbentes
- **c** : Burbujeadotes
- **d** : Tubo Indicador

**c. Monitores Automáticos:** La información que genera este sistema de vigilancia, permite evaluar el comportamiento de los contaminantes atmosféricos, tanto en el tiempo como en el espacio. Además por la confiabilidad y oportunidad

de los datos que genera, se emplea para definir políticas y estrategias de prevención y control de la contaminación, al igual que para evaluar la eficacia de los programas que se implanten. Pueden proporcionar mediciones de tipo puntual con alta resolución (promedios horarios, o mejores), para la mayoría de los contaminantes criterio ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ , CO, TSP, PM10), como para otros especies importantes (HCT, HCM/HCNM, COV, etc.). Estas muestras pueden ser analizadas en línea usualmente por métodos electro- ópticos (Absorción UV, o de IRND, fluorescencia o quimioluminiscencia), y los datos pueden ser transmitidos en tiempo real. Para obtener datos exactos, precisos y confiables con esta técnica, debe alcanzarse un estándar alto de mantenimiento y de operación además de un ajustado programa de aseguramiento y control de calidad.

Si se desea implementar una estrategia de medición continua, los analizadores automáticos proporcionarán un cubrimiento temporal muy amplio y con relativamente poco esfuerzo operacional. Si se logra ajustar adecuadamente un programa de aseguramiento y control de calidad, estos analizadores son muy adecuados para obtener datos con un alto cubrimiento temporal y disponibilidad inmediata.

Considerar métodos como los equipos DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy. Esta técnica se aplica a casi todos los contaminantes gaseosos) que pueden medir en el mismo equipo varios contaminantes. Es un método de medición abierto el cual consiste en tomar un volumen dado en la atmósfera, entre el emisor de la radiación y del receptor, que es variable de acuerdo a las necesidades del seguimiento. Está basado en la ley de Beer y Lambert pero con la ventaja que mediante el mismo haz de radiación se mide varias sustancias contaminantes y darse diferentes niveles de representatividad

Por ejemplo:

Para gases se tienen diferentes criterios:

- Monitor de Ozono por absorción UV
- Monitor de  $\text{SO}_2$  por fluorescencia UV
- Monitor de CO por correlación IR

- Monitor de NO, NO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> por quimiluminiscencia



**Fig 18. Estación Móvil**

**D. Monitores Remotos:** Estos equipos usan técnicas espectroscópicas de largo paso. Obtienen datos integrados a lo largo del paso entre un emisor de luz y un receptor, o entre un emisor, un espejo y un receptor. Estos sistemas de medición pueden ser muy útiles en varias situaciones, en particular en cercanía de fuentes las fuentes de emisión, en las plumas de las chimeneas y para mediciones verticales de contaminantes gaseosas y aerosoles en la atmósfera. Debe mantenerse un alto nivel de operación, calibración, y validación de datos para sacar provecho de esta técnica.

Algunos de estos monitoreos remotos se han llevado a cabo por medio de instrumentos montados en aviones o en satélites, o en móviles (figura 18) cuyos

métodos incluyen el uso de correlaciones espectrométricas, el reflejo de la luz solar en las partículas de los aerosoles, absorción infrarroja y emisión espectroscópica, láser de color y de inducción infrarroja fluorescente y la aplicación de técnicas astronómicas

**E. Bioindicadores:** Estas técnicas pueden ocasionalmente proporcionar una manera barata y flexible de identificar la presencia de niveles de contaminación y/o áreas donde se necesitan mediciones más detalladas, sin embargo, estas técnicas son muy específicas de cada región y no han sido desarrolladas al punto en que pueden ser aplicadas en programas de vigilancia regulares.

Actualmente se ha mostrado gran interés en el uso de bioindicadores para estimar algunos factores ambientales, entre los que se incluyen la calidad del aire, particularmente en la investigación de sus efectos. El termino biomonitoreo (el cual implica generalmente el uso de plantas para monitorear aire) cubre una multitud de muy diferentes muestreos y enfoques de análisis con muy diferentes grado de sofisticación y desarrollo. Los métodos incluyen:

Uso de la superficie de las plantas como receptoras de los contaminantes, como el uso del perejil para el plomo y el musgo para hidrocarburos poliaromáticos. Esencialmente la planta es un muestreador y debe de ser colectada y analizada en el laboratorio por medio de métodos clásicos.

Uso de la capacidad de la planta para acumular contaminantes o sus metabolitos en el tejido de la planta, como en el caso de las agujas del abeto para el azufre total y de los pastos para fluoruros, azufre y algunos metales pesados. Nuevamente el tejido de la planta deberá ser colectado y analizado por métodos clásicos.

Estimación de los efectos de los contaminantes en el metabolismo o en la información genética de las plantas, como el efecto del ozono en los cloroplastos del abeto. En este caso la colección y análisis requiere de técnicas muy sofisticadas.

Estimación de los efectos de los contaminantes en la apariencia de las plantas, como el efecto del SO<sub>2</sub> en los líquenes, el efecto del ozono en las

plantas de tabaco y en algunas especies de pino, cuyas agujas presentan bandas cloróticas cuando están expuestas a concentraciones episódicas de ozono. La estimación puede llevarse a cabo en el campo por expertos y no se necesitan análisis de laboratorio.

Distribución y análisis de las plantas específicas como indicadores de calidad de aire, como el tipo y distribución de líquenes para estimar los efectos fitotóxicos totales de la calidad del aire. La estimación se lleva a cabo en el campo por expertos y no requiere de análisis de laboratorio.

### 1.3.3 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE MONITORES

Debido a que las tecnologías que se ofrecen en el mercado cubren una gran gama de costos en capital y operación, se recomienda escoger la tecnología disponible más simple y barata que cumpla con los objetivos de monitoreo especificado. Estas tecnologías pueden agruparse en cinco metodologías, que se describieron en el capítulo 1.5, y cuyas ventajas y desventajas se resumen en la tabla 4.

**Tabla 5. Características de las diferentes técnicas de medición <sup>9</sup>**

METODOLOGIA	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Muestreadores Pasivos	Muy bajo costo Muy simple Útiles para cribados y estudios de base.	No probado para algunos contaminantes. En general sólo proveen promedios semanales y mensuales. Requieren análisis de laboratorio.
Muestreadores Activos	Bajo costo Fáciles de operar Confiable en operación y funcionamiento. Historia de base de datos.	Proporciona concentraciones pico o de alerta. Trabajo intensivo. Requieren análisis de laboratorio

Mediciones Automáticas	Alto funcionamiento comprobado. Datos horarios Información on line y bajo costos directos.	Operación Compleja. Costosos. Requieren técnicos calificados. Altos costos periódicos de operación.
Sensores Remotos	Proporcionan patrones de resolución de datos. Útiles cerca de fuentes y para mediciones verticales en la atmosfera. Mediciones de multicomponentes.	Muy complejos y caros. Difíciles de operar, calibrar y validar. No son siempre comparables con los analizadores convencionales
Bioindicadores	Baratos Útiles para identificar la presencia de algunos contaminantes.	Problemas en la estandarización de sus metodologías y otros inherentes a los Procedimientos. Algunos requieren análisis de laboratorio.

## 1.4 MUESTREO Y CONSIDERACIONES

La estrategia de muestreo ó forma en que se ejecutará el programa a seguir con la red de vigilancia de la calidad del aire, esta estrechamente ligada al alcance de los objetivos propuestos. Por tal razón, la definición de la metodología de muestreo, del tiempo dispuesto para las mediciones y la frecuencia de las mismas, actividades componentes básicas de la estrategia, dependerán del tipo de muestreo que se pretenda llevar a cabo. Por tal razón, lo primero que se tendrá que definir

para cualquier tipo de programa de vigilancia, ya sea de muestreo continuo o discontinuo, será la duración del mismo.

El objetivo de cualquier actividad de muestreo es obtener una muestra que puede servir para al objetivo del estudio comisionado por el cliente. En esta actividad se considera indispensable asegurar la representatividad e integridad de la muestra durante todo el proceso de muestreo. Adicionalmente, son indispensables los requisitos de calidad en términos de equipamiento, transportación, normalización y trazabilidad. Es importante que todos los procedimientos de muestreo estén acordados y documentados antes de comenzar una campaña de muestreo. Dependiendo del objetivo del muestreo, deben ser determinados el analito (= COP de interés), la matriz, sitio de muestreo, tiempo ó frecuencia y las condiciones de muestreo. Aunque puede ser demasiado costoso obtener la acreditación total para el muestreo, deben ser establecidos los procedimientos de aseguramiento de la calidad/control de la calidad (AC/CC) para el muestreo.

Los procedimientos generales de muestreo incluyen:

- Preparación de equipo(s) de muestreo(s), envío de muestreadores eventualmente;
- Establecimiento de criterios para la aceptación de muestras en el laboratorio;
- Establecimiento de procedimientos normalizados de operación para el muestreo;
- Establecimiento de procedimientos de aseguramiento de la calidad, Ej. blancos de campo, la cadena de custodia.

#### **1.4.1 TIPOS DE MUESTREO**

##### **A. MUESTREO ALEATORIO SIMPLE**

Es el método conceptualmente más simple. Consiste en extraer todos los individuos al azar de una lista (marco de la encuesta). En la práctica, a menos que se trate de poblaciones pequeñas o de estructura muy simple, es difícil de llevar a cabo de forma eficaz.

## **B. MUESTREO SISTEMÁTICO**

En este caso se elige el primer individuo al azar y el resto viene condicionado por aquél. Este método es muy simple de aplicar en la práctica y tiene la ventaja de que no hace falta disponer de un marco de encuesta elaborado. Puede aplicarse en la mayoría de las situaciones, la única precaución que debe tenerse en cuenta es comprobar que la característica que estudiamos no tenga una periodicidad que coincida con la del muestreo (por ejemplo elegir un día de la semana para tomar muestras en un matadero, ya que muchos ganaderos suelen sacrificar un día determinado).

## **C. MUESTREO ALEATORIO ESTRATIFICADO**

Se divide la población en grupos en función de un carácter determinado y después se muestrea cada grupo aleatoriamente, para obtener la parte proporcional de la muestra. Este método se aplica para evitar que por azar algún grupo de animales este menos representado que los otros.

El muestreo estratificado tiene interés cuando la característica en cuestión puede estar relacionada con la variable que queremos estudiar. Cuando se realiza un muestreo cuya unidad sean las granjas, la estratificación se aplica frecuentemente en relación al tamaño de granja o a la aptitud de los animales, ya que muchas enfermedades presentan prevalencias diferentes en función del tamaño de la granja o a si se trata por ejemplo de razas de aptitud lechera o cárnica. Si la unidad son los animales, se suele estratificar en función de la edad ya que ésta suele influir en muchas enfermedades.

### **1.4.2 TÉCNICAS Y CONSIDERACIONES DE MUESTREO**

Las técnicas de muestreo descritas en el capítulo 1.5, tienen diverso grado de utilización, según los objetivos del muestreo, según los recursos económicos disponibles y según la infraestructura disponible. En la Tabla 5, se muestran los

usos más comunes de estas metodologías, de acuerdo al objetivo de vigilancia de la calidad del aire. Los valores del 1 al 3 indican la utilidad de la metodología. Correspondiendo el número 3 a la tecnología más recomendada para cumplir con el objetivo propuesto para la RVCA (red de vigilancia de la calidad de aire), la ausencia de valor implica que esta tecnología no es recomendable para cumplir con el objetivo establecido. Existe una clara proporcionalidad entre la complejidad, el costo, confiabilidad y desempeño. Equipos mas sofisticados, proveen datos más refinados pero usualmente son más complejos y más difíciles de operar. Los muestreadores manuales ó semiautomáticos, no son necesariamente menos exactos que los analizadores automáticos. Por ejemplo datos provenientes de un analizador de NO/NO<sub>2</sub> por quimioluminiscencia, y un tubo de difusión localizados en un mismo punto, pueden mostrar una concordancia entre  $\pm 10\%$ , sujetos ambos a altos estándares de operación y aseguramiento de calidad.

**Tabla 6. Utilidad de las metodologías para vigilancia <sup>9</sup>**

OBJETIVOS	METODOLOGIAS				
	MUESTREADORES PASIVOS	MUESTREADORES ACTIVOS	MUESTREADORES AUTOMATICOS	SENSORES REMOTOS	BIOINDICADORES
Vigilar el cumplimiento de las normas de calidad de aire	1	3	3	1	1
Implementación de planes de contingencia	1	3	3	2	
Alertas ambientales: vigilancia de valores Máximos	1	2	3	2	

Investigación del transporte de contaminantes atmosféricos	2	2	1	3	2
Barrido de contaminantes en una trayectoria	2	3			
Rastreo de tendencias temporales de calidad de aire.	2	1	3	3	1
Medición del impacto de las medidas de control en la calidad del aire.	3	2	3	2	1
Calibración y evaluación de modelos de Dispersión	1	1	3	3	
Efectos de la contaminación atmosférica global. Inventario de efectos	2	2	2	1	3
Estudios de Salud Pública	3	3	1	1	
Medición de concentraciones de fondo	3	1	1	3	
Medición perimetral a industrias riesgosas	1	2	3	3	1

Con base en la experiencia a nivel internacional, se observa que en algunos casos, puede implementarse una estrategia combinada utilizando muestreadores pasivos, activos y automáticos dentro de una misma red, con el objeto de implementar la resolución espacial y temporal de las mediciones de calidad de aire, siempre y cuando se lleven a cabo los estudios de validación pertinentes de los diferentes instrumentos, y se tome en cuenta que algunos de ellos presentarán dosis acumuladas y no detectarán eventos episódicos.

Lo más recomendable es siempre escoger la instrumentación más simple, que usualmente es también la más barata, que permita lograr datos confiables, con la periodicidad deseada. Equipos no apropiados, muy complejos, o propensos a fallas pueden resultar en una pobre recuperación de datos, en datos de muy limitada utilidad y en consecuencia en pérdida de los recursos invertidos. Para decidirse por un equipo en especial, se deben considerar primero los objetivos de vigilancia, luego la disponibilidad de recursos para implantación y operación, y por último la de recurso humano capacitado.

El muestreo de aire requiere las siguientes condiciones: (1) muestreadores de aire pasivos y activos, (2) personal capacitado en la estación para operar y mantener los muestreadores de alto volumen, (3) una preparación meticulosa de medios de muestreo puros en los laboratorios donde se realizan los procedimientos de extracción y los análisis químicos. Los métodos de muestreo y los procedimientos de garantía y control de calidad deberían, en la medida de lo posible, tomarse de programas de vigilancia del aire existentes para COP, pero será necesaria su adaptación y validación para aplicarlos a las condiciones, los niveles de concentración y la temperatura específicas de los sitios de muestreo. A continuación se definen los métodos de muestreo de alto volumen y muestreo pasivo. Se prevén otras estrategias de muestreo que pueden generar datos comparables para informes nacionales y regionales y que también deberían tomarse en consideración. Aunque algunos métodos indirectos como el muestreo de vegetación y de deposiciones constituyen parámetros válidos para evaluar las cargas ambientales, no se deberían utilizar para evaluar cuantitativamente las concentraciones en aire.

## 1.5 TECNICA ANALITICA<sup>7</sup>

Los PCBs se determinan principalmente por técnicas cromatográficas, por lo que se requiere un tratamiento previo de la muestra.

El primer paso consiste en un procedimiento de extracción a partir de la muestra de la parte lipófila, procedimiento que puede llevarse a cabo mediante micro extracción en fase sólida, extracción sólido-líquido, Soxhlet, disco de fase sólida o microondas.

Posteriormente se requiere un proceso de clean-up para eliminar los interferentes. Dicho proceso puede llevarse a cabo mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), Florisil o ácido sulfúrico concentrado.

El proceso de análisis propiamente dicho se lleva a cabo mediante un cromatógrafo de gases con detector de captura electrónica (GC-ECD), con detector de masas (GC-MS) o HPLC.

Si interesa determinar también los PCBs coplanares se requiere un paso previo de fraccionamiento, debido a la menor concentración de estos compuestos respecto a sus congéneres no coplanares y para evitar interferencias.

El paso de fraccionamiento se puede efectuar aprovechando la coplanaridad de la molécula, como es el caso del fraccionamiento mediante columna de carbón grafitizado poroso (tratado en este informe), donde se retienen selectivamente los PCBs coplanares en la estructura en capas del carbón grafitizado y luego pueden ser eluidos selectivamente con disolventes de tipo aromático. También se usa separación en columnas Carbowack C/Celite, Florisil, alúmina, o columna pyrenyl-silica.

Todo lo discutido anteriormente sobre sus efectos perjudiciales y su alta difusión ambiental han hecho aumentar mucho el interés en su determinación en muchos tipos de muestras (tejidos, sedimentos, alimentos, etc.), pero debido a su baja concentración (del orden de ng/g en la mayoría de matrices) se requiere un

procedimiento lento y costoso de tratamiento previo de la muestra, además de la necesidad de usar instrumental relativamente caro como pueden ser los cromatógrafos de gases y líquidos. Todo ello ha llevado a la necesidad de buscar métodos más simples de análisis, como pueden ser técnicas biológicas como bioensayos e inmunoensayos.

A principios de los años 30 tuvieron lugar las primeras evidencias de efectos tóxicos de estos compuestos, e investigadores suecos que estudiaban los efectos biológicos del DDT y sus metabolitos, ya a finales de la década de 1960, encontraron concentraciones apreciables de PCBs en órganos, sangre, tejido adiposo y pelo de diferentes especies animales salvajes, lo cual indicaba una gran difusión de estos compuestos en el medio ambiente. A raíz de estos hechos, se profundizó en la investigación de los efectos tóxicos de estos compuestos, y durante las décadas de 1960 y 1970 se hallaron evidencias de la carcinogenicidad de este tipo de compuestos, junto con otros organoclorados aromáticos como los PCDD y PCDF. También se relacionaron estos compuestos con alteraciones del sistema reproductor, del sistema inmunológico y trastornos del desarrollo.

## SEGUNDA PARTE: PROPUESTA METODOLÓGICA

### CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Este estudio presenta una comparación de las características y propiedades de los dos medios empleados como monitores pasivos y los monitores. Los datos establecidos a continuación se basaron en estudios anteriormente realizados y son tomados para poder desarrollar y cumplir con los objetivos del estudio.

#### 2.1 ÁREA GEOGRÁFICA DE ESTUDIO

La zona de estudio será aquella plenamente identificada como zona remota fría del país, como por ejemplo los andes peruanos, esta elección está estrechamente relacionada con la problemática y el tipo de dispersión del contaminante según sus características fisicoquímicas. Una propuesta para este informe podría considerarse el Huascaran o los nevados de ticlio.

#### 2.2 TIPO DE MUESTREO REALIZADO

Se recomienda un muestreo aleatorio estratificado, es decir colocar los monitores a una respectiva altura aproximada sobre el nivel del suelo y a diferentes altitudes sobre el nivel del mar, y el tiempo de exposición será de 120 días donde se tomarán muestras cada 30 días e ir midiendo la concentración de estos compuestos orgánicos persistentes para delimitar su máxima capacidad adsorbente de cada uno de ellos. Este límite nos permitirá establecer el coeficiente de partición de equilibrio. Para tal fin en cada punto de muestreo se deberá colocar 03 monitores. En la siguiente tabla se propone el plan de monitoreo a seguir.

Tabla N 7. Estaciones de muestreo en una zona remota fría del Perú.

Estación de muestreo cada 500 m.s.n.m.	Días de exposición	Monitores Pasivos	Monitores Activos
		Espuma de poliuretano	Carbón activo
Estación 1	0	01	01
	30	01	01
	60	01	01
	90	01	01
	120	01	01
Estación 2	0	01	01
	30	01	01
	60	01	01
	90	01	01
	120	01	01
Estación 3	0	01	01
	30	01	01
	60	01	01
	90	01	01
	120	01	01

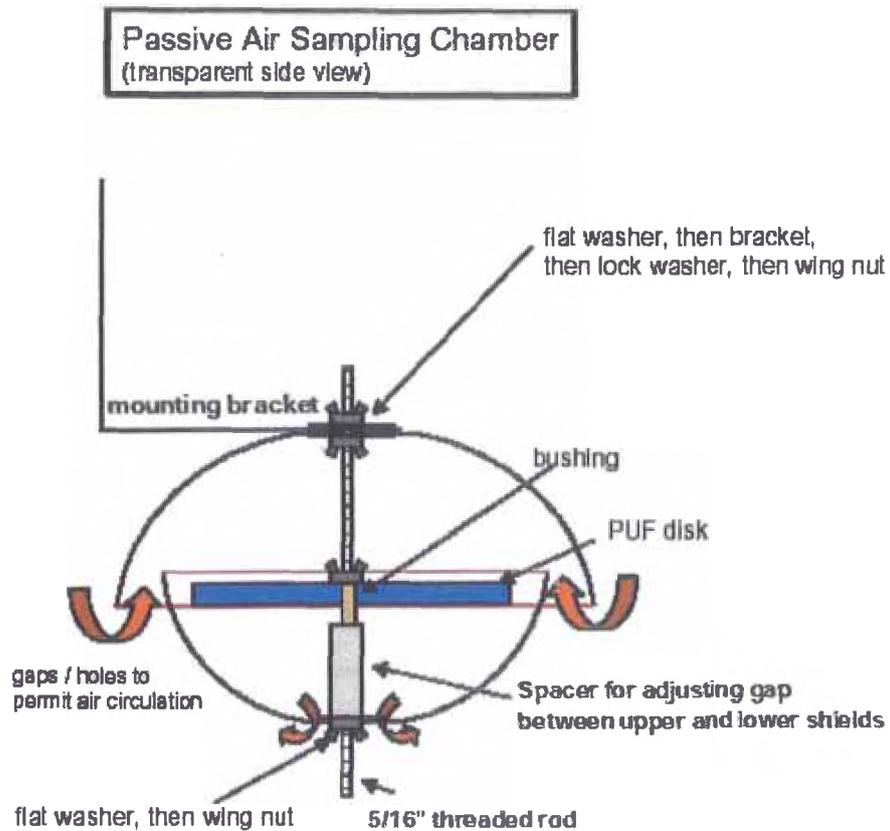
## 2.3 MONITORES DE EVALUACIÓN

### 2.3.1 DISCOS DE ESPUMAS DE POLIURETANO

El diseño del muestreador comprende de un soporte tipo tripode, abierto 0 para que el aire ingrese por todos lados, minimiza la restricción para flujos generalmente bajos (tipo indoor), en cambio el tipo outdoor previene de algún

tipo de precipitación gravitacional de deposición de partículas, de efectos de precipitación, partículas de aerosoles, y radiación ultravioleta.

Los discos de PUFs son de 14cm de diámetro, 1.35cm de espesor,  $365\text{cm}^2$  de área superficial, densidad  $0.0213\text{ g cm}^{-3}$ . El diseño se muestra en la siguiente figura 19.



**Figura 19. Diseño de un monitor pasivo de PUF.**

### A. PREPARACIÓN DEL MUESTREADOR

Los discos de PUFs serán individualmente extraídos por Soxhlet con acetona y posteriormente dos extracciones con eter de petróleo por soxhlet. Seguidamente se secan al vacío en el desecador y se guardan en frascos ámbar para almacenar hasta su utilización.

## **B. EXTRACCIÓN**

Los discos de PUFs serán extraídos en éter de petróleo por soxhlet por 24 horas. El extracto será concentrado hasta 0.5mL y transferido a isooctano por evaporación con un rota vapor y nitrógeno. Algunas muestras que contengan partículas serán filtradas, la muestra que contenga agua se deberá pasar por sulfato de sodio anhidro. El Mirex es adicionado como estándar interno (10 $\mu$ L de 10ng/  $\mu$ L ) para corrección del volumen, ajuste de la variación de respuesta de variación del instrumento.

## **C. ANÁLISIS DEL MUESTREADOR**

Luego estos extractos serán analizados por un cromatógrafo de gases con un detector de captura de electrones.

El gas de arrastre será el Helio, la columna del tipo DB-560 m , i.d. 0.25 mm, la temperatura de inyección de 250°C y el volumen de 2  $\mu$ L. Los compuestos serán identificados y cuantificados por comparación de una serie de soluciones de estándares de concentración conocida.

## **D. CONDICIONES DEL EQUIPO**

El extracto seran analizado por cromatografía de gases equipado con un inyector spilt/splitless, una columna capilar de 30 m x 250  $\mu$ m i.d. (5% fenil, 95% dimetilpolisiloxano) con 0,25  $\mu$ m de espesor y un detector con captura de electrones  $^{63}\text{Ni}$  . Solo un microlitro del extracto será inyectado a una temperatura de inyección inicial de 250 °C.

El He será usado como el gas portador fase móvil. El análisis se llevará a acabo a condiciones temperatura programada se mantendrá a 80 °c por dos minutos, luego la rampa consiste en 10 °C por minuto hasta 110 °C y luego a

3°C por minuto hasta 280 °C y mantener por cinco minutos. La temperatura del detector sera de 350 °C.

### 2.3.2. MONITORES ACTIVOS, SEGÚN NORMA ASTM N° 3686<sup>8</sup>

Debido al inconveniente de desorción a grandes temperaturas según la norma EPA se propone trabajar con los monitores propuestos por la norma N° 3686 ASTM.

Consiste en un tubo de vidrio de 7 cm. De longitud, 6 mm de diámetro externo y 4 mm de diámetro interno, cuyos extremos están sellados y donde se colocarán después del muestreo tapones plásticos herméticos. La sustancia adsorbente colocada en el tubo puede ser de una o de dos porciones (figura 20), cuando es de dos porciones la parte frontal (o entrada inicial del contaminante) es el doble de la segunda porción y se separan mediante una capa de poliuretano de 2 mm. (material inerte). Para muchos casos se plantea en utilizar solo una porción, con dos capas de poliuretano de 2 mm una al inicio y la otra al final del tubo de vidrio.

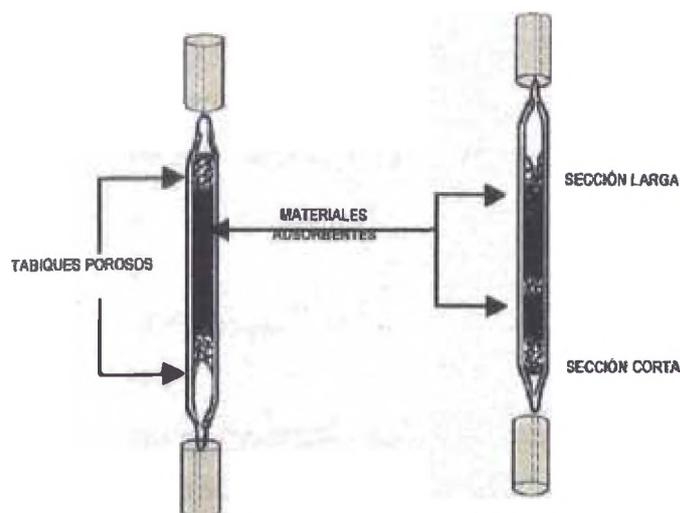


Figura 20. Diseño de monitores de carbón.

El material adsorbente debe cumplir las siguientes características:

- a) Con tamaño de mallas 20/40.
- b) Posibilidad de captar pequeñas concentraciones del contaminante y de retenerlas con un alto porcentaje hasta su análisis.
- c) Que permita Desorción o extracción eficaz del contaminante retenido.
- d) El material de adsorbente debe ser inerte a los contaminantes.

## **A. EXTRACCIÓN Y ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS**

Se prepara un estándar en un vial de 5 mL, la solución consta de 0.05% (v/v) de benceno en disulfuro de carbono que nos servirá como referencia química.

Para el análisis de las muestras, una vez obtenido el cartucho de carbón con la muestra de aire adsorbido, se procede a eluir el contaminante, existe dos formas de desorber esta muestra, la primera consiste en una desorción térmica de acuerdo a los carbones utilizados, y la segunda en desorber gracias a un eluyente característico de cada contaminante que se desee analizar, para tal caso se presenta una tabla en el anexo 2, reportado en las normas ASTM norma 3686. Generalmente para hidrocarburos aromáticos se tiene que la elusión se realiza en 4 mL de disulfuro de carbono.

Seguidamente se prepara nuevamente una solución de 0.05% v/v del compuesto de interés (que ya se tiene en disolución, después de eluir en CS<sub>2</sub>) en disulfuro de carbono. Seguidamente esta solución es inyectada al cromatógrafo de gases.

## **B. CONDICIONES DEL EQUIPO**

Las condiciones del equipo generalmente dependerán del tipo de compuesto a analizar, lo que recomienda la norma es utilizar una columna del tipo Chromosorb W7 y una columna no polar de contenido de 10% metilsilicona o alternativamente 35 % difenil, 65 % dimetilpolisiloxano y Carbowax 20 M8 que son columnas capilares.

## CAPITULO 3: CONCLUSIONES

Son numerosos los contaminantes persistentes, que una vez liberados a la atmósfera u otro medio ambiental, se transportan a grandes distancias, así como hacia y desde la región. Las distancias recorridas dependen de diversos factores, incluidas las características físicas y químicas del contaminante, la ubicación y la altura de las fuentes emisoras y los patrones de viento y clima.

Las fuentes principales de contaminación para los bifenilos policlorados son las plantas generadoras de electricidad; los sistemas de calefacción; el uso de equipos hidráulicos; el uso de solventes de la tinta en papel de calco sin carbón; formulación de aceites lubricantes; plastificante en pinturas; adhesivos y selladores y retardadores de llama en plásticos.

Del estudio bibliográfico realizado con las membranas de poliuretano se puede concluir que teóricamente se podrían utilizarse para un monitoreo de bifenilos policlorados.

También se puede concluir que las membranas del carbón activado tiene que ser microporosas y de gran tamaño superficial para una mejor adsorción y así poder utilizarlas como adsorbentes de bifenilos policlorados.

## REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

1. Frank Wania and Donald Mackay. Tracking The Distribution of Persistent Organic Pollutants. Environmental Science Technology, 1996, Vol. 30, N°9: 390-396.
2. Sudamérica Oriental y Occidental, “Evaluación regional sobre sustancias toxicas persistentes”. Fondos para el medio Ambiente Mundial- Naciones Unidas. Argentina, Bolivia, Brasil, Chile, Ecuador, Paraguay, Perú, Uruguay. Diciembre 2002
3. Frank Wania Assessing The Potencial of Persistent Organic Chemical for Long-Range Transport and Accumulation in Polar Regions. Environmental Science Technology, 2003, Vol. 37, N°7: 1344-1351.
4. Jacek Namies'nik & Bożena Zabiega, Agata Kot-Wasik Monika Partyka Andrzej Wasik. Passive Sampling and/Or Extraction Techniques in Environmental Analysis: a review. Anal Bioanal Chem , 2005 Vol . 38: 279–301
5. Jules M. Blais. Accumulation of Persistent Organic Chlorine Compounds in Mountains of Western Canada. Nature, Octubre 1998, Vol. 395: 585-591.
6. Elena Jurado, Foday M. Jarward. Atmospheric Dry Deposition of Persistent Organic Pollutants To The Atlantic and Inferences for the global Oceans. Environmental Science Technology, 2004, Vol. 38, N°21: 5505-5513.
7. Bryony H. Wilford, Tom Harner, Jiping Zhu, Mahiba Shoeib and Kevin C, Jones. Environmental Science Technology, 2004, Vol. 38, N°7: 5312-5318.
8. Taju Jaranfil and Seyed A. Dastgheib. Environmental Science Technology, 2004, Vol. 38, N°7: 5834-5841.
9. Protocolo para la vigilancia y seguimiento del modulo Aire del sistema de información Ambiental. Instituto de hidrología, meteorología y estudios ambientales-IDEAM
10. Fuentes Tablas: United Status Enviromental Protection Agency (USEPA)  
<http://www.miliarium.com/Paginas/Prontu/Tablas/Quimicas/CaracteristicasCOP.htm>.
11. Environmental Toxicology. Ming-Ho Yu. Editorial Lewis Punlishers. Pag 187-208.