

UNIVERSIDAD DE CHILE
PROGRAMA DOCTORADO EN QUÍMICA



***“EXTRACCION CUANTITATIVA DE BIFENILOS
POLICLORADOS DESDE AGUAS Y DE SU FRACCION
BIODISPONIBLE EN SUELOS MEDIANTE SORCION EN UN
DISPOSITIVO DE DISCO ROTATORIO”***

Tesis presentada a la Universidad de Chile
para optar al Grado de Doctor en Química

Por:

CLAUDIO ANDRES LEIVA MIRANDA

Directores de Tesis

Dr. Pablo Richter Duk
MgQ. Inés Ahumada Torres

SANTIAGO- CHILE
2014

ÍNDICE DE CONTENIDO

		Página
	Capítulo I: Introducción.	1
1.1	Bifenilos policlorados.	2
1.2	Propiedades de los PCBs.	2
1.3	Usos de los PCBs.	4
1.4	Fuentes de Contaminación de PCBs.	4
1.5	Efectos sobre la salud y el medio ambiente.	6
1.6	Situación en Chile.	8
1.7	Biodisponibilidad	9
1.8	Desarrollo de métodos analíticos.	11
1.9	Extracción total desde matrices acuosas.	12
1.10	Extracción de la fracción biodisponible de PCBs en suspensión acuosa de suelo.	17
	Capítulo II.	21
II	Hipótesis.	22
III	Objetivos.	23
3.1	Objetivos generales.	23
3.2	Objetivos específicos.	23
	Capítulo III.	24
IV	Materiales y Métodos.	25
4.1	Reactivos.	25
4.2	Materiales.	25
4.3	Equipos.	26
V	Métodos.	27
5.1	Procedimiento de extracción y elución.	27
5.2	Estudio de adición de NaCl y MeOH.	27
5.3	Estudio del tiempo de agitación.	28
5.4	Estudio de volumen de muestra.	28
5.5	Determinación mediante GC-ECD.	29
5.6	Determinación mediante GC.MS.	29
5.7	Límites de detección y cuantificación.	30
5.8	Estudio de biodisponibilidad.	30
5.9	Muestras de suelo.	31

5.10	Muestras de biosólido.	31
5.11	Caracterización de suelos y biosólido.	31
5.11.1	Determinación de pH.	31
5-11.2	Determinación de carbono orgánico.	31
5.11.3	Determinación de capacidad de intercambio catiónico.	32
5.12	Ensayos de invernadero.	32
5.13	Preparación de las muestras de planta.	33
5.14	Estudio biosimulador en mezclas suelo-biosólido.	33
5.15	Extracción de PCBs desde plantas.	35
5.16	Clean-up de extractos de plantas.	36
	Capítulo IV.	38
VI	Resultados y discusión.	39
6.1	Selección de los analitos.	39
6.2	Determinación cromatográfica de los analitos.	40
6.2.1	Cromatografía gaseosa acoplada a detector de captura electrónica.	40
6.2.2	Cromatografía gaseosa acoplada a detector de masas.	41
6.3	Curva de calibración.	45
6.4	Límites de detección y cuantificación.	46
6.5	Optimización de las variables que afectan a la determinación de PCBs en muestras acuosas mediante discos recubiertos con distintas fases de extracción.	47
6.5.1	Estudio del efecto del % metanol y % NaCl.	47
6.5.2	Estudio de distintas fases de extracción.	54
6.5.3	Estudio del volumen de muestra.	69
6.6	Aplicación de RDSE en muestras reales.	75
6.7	Estudio de biodisponibilidad de PCBs en sistema suelo-biosólido.	76
6.7.1	Caracterización del suelo.	76
6.7.2	Estudio del tiempo de lixiviación.	77
6.7.3	Estudio con plantas de trigo.	81
6.7.3.1	Extracción desde las muestras de plantas.	81
6.7.3.2	Limpieza de las muestras o "Clean up".	81
6.8	Comparación de las concentraciones obtenidas por los dos métodos de determinación de biodisponibilidad de PCBs en suelos y plantas.	85

	Capítulo V.	87
VII	Conclusiones.	88
	Capítulo VI.	90
VIII	Referencias.	91
	Capítulo VII.	101
	Anexos.	102

ÍNDICE DE TABLAS

		Página
Tabla 1	Fórmula molecular, masa molecular, cantidad de isómeros, solubilidad en agua y Log K_{OW} de los diversos congéneres de los PCBs.	3
Tabla 2	Cantidad de PCBs en litros por Región en nuestro país al año 2004.	8
Tabla 3	Condiciones experimentales del Diseño de Compuesto Central usado en la optimización de las variables %NaCl y %MeOH.	27
Tabla 4	Condiciones experimentales codificadas y naturales de las variables %NaCl y %MeOH estudiadas para la extracción de los PCBs en estudio desde matrices acuosas.	28
Tabla 5	iones de cuantificación y confirmación para los distintos PCBs en estudio y para el estándar interno.	30
Tabla 6	Dosis de biosólido y cantidad de macetas usadas en el estudio de biodisponibilidad.	32
Tabla 7	Número y nombre IUPAC, homólogo al que pertenecen y TEF de los 12 PCBs seleccionados para el estudio de esta tesis.	39
Tabla 8	Valores de pendiente, intercepto y coeficiente de correlación de las curvas de calibración para cada uno de los PCBs.	45
Tabla 9	Límites de detección y cuantificación y tiempos de retención para cada uno de los analitos estudiados.	46
Tabla 10	Tiempos de equilibrio para la extracción de PCBs mediante las distintas fases de extracción.	60
Tabla 11	Valores de área BET de las diferentes fases usadas en RDSE.	64
Tabla 12	Comparación de las recuperaciones (%) obtenidas mediante disco rotatorio con las distintas fases usadas para extraer.	68
Tabla 13	Comparación de los tiempos de extracción en 50 mL y 10 mL de muestra, de las distintas fases adheridas al disco rotatorio (PDMS, C18, MWCNT) y PMVQ a velocidad constante de 1250 rpm.	73
Tabla 14	Comparación de los porcentajes de recuperación de algunos PCBs para las distintas fases a los dos volúmenes de muestra estudiado.	73
Tabla 15	Precisión de la metodología utilizando distintas fases para el mismo disco (n=3) y distinto disco (n=9) expresadas como	74

	coeficiente de variación.	
Tabla 16	Concentración de los PCBs en las muestras de los afluentes de las distintas plantas de tratamiento de agua de la ciudad de Santiago.	76
Tabla 17	Caracterización del suelo y biosólido usado para el estudio de biodisponibilidad.	76
Tabla 18	Recuperaciones de los distintos PCBs después de la etapa de "Clean-up".	81
Tabla 19	Correlación entre los porcentajes de absorción obtenidos mediante planta de trigo y RDSE.	86

INDICE DE FIGURAS

		Pagina
Figura 1	Fórmula estructural de los PCBs.	3
Figura 2	Recuperaciones teóricas versus $\text{Log}K_{\text{PDMS,W}}$ a diversas razones de volumen agua sobre PDMS.	14
Figura 3	Dispositivo utilizado en RDSE.	15
Figura 4	Imágenes del sistema, vial y disco usado en RDSE.	16
Figura 5	Diagrama de la capa estacionaria de agua que se forma sobre el PDMS.	17
Figura 6	Clasificación de la planta de trigo usada en el estudio de biodisponibilidad.	31
Figura 7	Diagrama de la metodología biosimuladora mediante un método de lixiviación basado en la norma ISO/TS 21268-1 y su posterior etapa de sorción en RDSE.	34
Figura 8	Diagrama del proceso de extracción de PCBs desde las muestras de plantas de trigo basado en el método EPA 3635C.	35
Figura 9	Diagrama del método de limpieza usado para las muestras de plantas de trigo basado en el método EPA 3665A.	37
Figura 10	Cromatograma de los 12 PCBs que se han utilizado para los estudios de optimización.	40
Figura 11	A) Cromatograma TIC de los 12 PCBs en estudio y B, C, D y E corresponden a los cromatogramas extraídos de los 12 PCBs a sus correspondientes iones de cuantificación.	43
Figura 12	Espectro de masas correspondiente a los 12 PCBs en estudio agrupados de acuerdo a los iones de cuantificación de cada congénere A) TeCBp, B) PCBp, C) HCBp, D) HeCBp.	44
Figura 13	Cromatograma de una curva de calibración de los 12 PCBs a concentraciones de $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ y $30 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.	45
Figura 14.A	Diagramas de Pareto estandarizado para los PCBs 77, 114 y 118.	49
Figura 14.B	Diagramas de Pareto estandarizado para los PCBs 126, 157 y 167.	50
Figura 15.A	Superficies de respuesta estimadas para los efectos de NaCl y metanol para los PCBs 77, 81 y 114.	51
Figura 15.B	Superficies de respuesta estimadas para los efectos de NaCl y	52

	metanol para los PCBs 126, 157 y 167.	
Figura 16	Superficie de respuesta múltiple estimada para la extracción de PCBs desde matrices acuosas.	54
Figura 17	Diversas fases adheridas al disco de teflón, de izquierda a derecha, C18, PDMS y MWCNT.	55
Figura 18.A	Perfiles de extracción para PCB 77 en las diversas fases de extracción.	57
Figura 18.B	Perfiles de extracción para PCB 118 en las diversas fases de extracción.	58
Figura 18.C	Perfiles de extracción para PCB 167 en las diversas fases de extracción.	59
Figura 19	Diseño del nuevo dispositivo de RDSE para el uso con MWCNT.	61
Figura 20.A	Perfiles de extracción de los distintos PCBs (77, 114, 118/123) representativos mediante el nuevo dispositivo de disco rotatorio con MWCNT.	62
Figura 20.B	Perfiles de extracción de los distintos PCBs (126, 157, 167) representativos mediante el nuevo dispositivo de disco rotatorio con MWCNT.	63
Figura 21.A	Perfiles de extracción para algunos PCBs representativos (77, 114, 118) mediante el uso de la fase PVMQ sobre disco rotatorio.	65
Figura 21.B	Perfiles de extracción para algunos PCBs representativos (126, 157, 167) mediante el uso de la fase PVMQ sobre disco rotatorio.	66
Figura 22	Micrografías SEM de las fases PDMS (Izquierda) PMVQ (derecha) usadas en RDSE aumentadas 100X, 500, 1000X y 3000X.	67
Figura 23.A	Perfiles de extracción para el PCB 77 usando las diversas fases de extracción a 10 mL. de muestra.	70
Figura 23.B	Perfiles de extracción para el PCB 118 usando las diversas fases de extracción a 10 mL. de muestra.	71
Figura 23.C	Perfiles de extracción para el PCB 77 usando las diversas fases de extracción a 10 mL. de muestra.	72
Figura 24	Comparación de las extracciones de PCBs en agua potable y MilliQ ambas enriquecidas a $1,5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ a un tiempo de extracción de 200 minutos.	75
Figura 25	Perfiles de tiempo de lixiviación de los distintos PCBs mediante el	78

	uso de la metodología de extracción basado en la norma ISO/TS 21268-1 y su posterior extracción mediante RDSE.	
Figura 26	Concentraciones en $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de los PCBs obtenidos mediante RDSE en lixiviados de suelos.	79
Figura 27	Extracción de PCBs desde los lixiviados de las distintas mezclas suelo-biosólidos mediante RDSE.	80
Figura 28	Limpieza de los extractos de plantas mediante el uso de ácido sulfúrico concentrado (método EPA3665A).	82
Figura 29	Cromatograma del extracto de una muestra de raíz de trigo en suelo enriquecido a $200 \text{ Mg}\cdot\text{ha}^{-1}$.	83
Figura 30	Concentración $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de los diversos PCBs en raíz de las plantas de trigo, cultivadas en el suelo Taqueral enmendado con 0, 30, 90 y $200 \text{ Mg}\cdot\text{ha}^{-1}$ de biosólido.	84
Figura 31	% de PCBs sorbidos por las raíces de las plantas de trigo.	85