

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL ECUADOR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS

Degradación de Aroclor 1260 en muestras acuosas mediante fotocatalisis empleando TiO_2
irradiado

Disertación previa a la obtención del título de Licenciado en Ciencias Químicas con Mención
en Química Analítica

LIZETH NICOLE MALEZA TOALA

Quito, 2018

CERTIFICACIÓN

Certifico que luego de revisar la disertación de Licenciatura en Ciencias Químicas con Mención en Química Analítica, de la Srta. Lizeth Nicole Maleza Toala cumple con las exigencias de la Escuela de Ciencias Químicas, por tanto, autorizo su presentación y defensa.

Dr. Patricio J. Espinoza Montero

Director de la Disertación

Quito, 01 de Octubre del 2018

Pressure makes diamonds

A Dios y a mi familia.

AGRADECIMIENTOS

Le agradezco a Dios por haberme acompañado y guiado a lo largo de mi carrera, por ser mi fortaleza en los momentos de debilidad y por brindarme una vida llena de aprendizajes, experiencias y sobre todo felicidad.

A la Pontificia Universidad Católica del Ecuador, en especial a la Escuela de Ciencias Químicas, a los profesores en general por haber sido formadores de nuestros conocimientos, esenciales para llegar a esta etapa de madurez científica y técnica, a las personas que conformamos el proyecto de investigación titulado “Degradación de PCBs mediante electro-oxidación avanzada utilizando electrodos de diamante dopados con boro” (Código: M13465), quienes de alguna manera contribuimos unos con otros para lograr cumplir los objetivos planteados.

Con mucho cariño a mis padres Marlene Toala y Diego Barragán por apoyarme en cada momento, por haberme dado la oportunidad de tener una excelente educación en el transcurso de mi vida. Sobre todo, por ser un excelente ejemplo para seguir.

A mis hermanos Jahir Barragán y Britany Barragán por ser una parte importante en mi vida, por ser mi inspiración a ser mejor cada día y poder darles un buen ejemplo como hermana mayor, gracias por llenar mi vida de alegrías y amor cuando más lo he necesitado.

A mi tía Sussie Toala por ser como una madre para mí, quien me cuidó y apoyó en cada momento de esta etapa, a mi prima Michelle Rodríguez por echarme la mano cuando lo necesité y alentarme en cada momento de mi vida.

Agradezco la confianza, apoyo y dedicación a mis profesores: Dr. Patricio Espinoza y MsC. Verónica Carrera, por haber compartido su conocimiento y destreza conmigo. De la misma manera, al grupo de investigación del Laboratorio del Ministerio de Electricidad y Energía Renovable por permitirme realizar parte de mi tesis en sus instalaciones y darme la facilidad de culminar con la misma.

A mis amigos y compañeros Dominique Aldaz, Andrea Coello, Dennise Amaguaña, Nicolay Torres y David Leiva por ser parte de esta gran aventura por confiar y creer en mí, y haber hecho de mi etapa universitaria un trayecto de vivencias que nunca olvidaré.

TABLA DE CONTENIDOS

DEDICATORIA.....	V
AGRADECIMIENTOS	VI
TABLA DE CONTENIDOS.....	VIII
LISTA DE TABLAS	XI
LISTA DE FIGURAS.....	XII
LISTA DE ANEXOS.....	XIII
1. RESUMEN	1
2. ABSTRACT	2
3. INTRODUCCIÓN	3
3.1. BIFENILOS POLICLORADOS (PCBs).....	3
3.1.1 PROPIEDADES FÍSICAS.....	4
3.1.2 USOS Y APLICACIONES.....	5
3.1.3 DESTINO AMBIENTAL DE LOS PCBs.....	6
3.1.4 PCBs EN EL ECUADOR.....	6
3.2. PROCESOS DE DEGRADACIÓN	7
3.2.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POAs)	8
3.2.2 FOTOCATALISIS HETEROGÉNEA	8
• TiO ₂ COMO CATALIZADOR.....	9
3.3. IRRADIACIÓN CON HAZ DE ELECTRONES EN EL TiO ₂	11
3.4. CROMATOLOGRAFÍA DE GASES ACOPLADO A DETECTOR DE CAPTURA DE ELECTRONES (GC-ECD).....	12

4. MATERIALES Y MÉTODOS.....	14
4.1. ANÁLISIS DE PCBs POR GC-ECD.....	14
4.1.1 ANÁLISIS DE AROCLOR 1260 POR GC-ECD.....	14
4.1.2 CURVA DE CALIBRACIÓN	15
• LINEALIDAD	15
4.2. PREPARACIÓN DE SOLUCIONES ACUOSAS	16
4.3. EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO DE AROCLOR 1260.....	17
• PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN	18
4.4. PROCESO DE IRRADIACIÓN DEL TiO ₂	18
4.5. PROCESO DE DEGRADACIÓN	20
4.5.1. REACTOR BATCH	20
4.5.2. SISTEMA DE AGITACIÓN	21
4.5.3. PROCESO DE FOTOCATÁLISIS DEL AROCLOR 1260	21
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
5.1. CARACTERIZACIÓN DE SOLUCIONES ACUOSAS DE AROCLOR 1260	23
5.1.1 PEG 400 (0,2 M) COMO AGENTE DE TRANSFERENCIA DE FASE	23
5.1.2 TRITÓN X-100 AL 10 % COMO AGENTE EMULSIFICANTE.....	24
5.2. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL AROCLOR 1260	25
5.2.1 ESTUDIO DEL EQUILIBRIO ADSORCIÓN-DESORCIÓN DEL SISTEMA FOTOCATALÍTICO	26
5.2.2 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA	27

5.2.3	ESTUDIO DE LA CINÉTICA DEL PROCESO	29
5.2.4	PORCENTAJES DE DEGRADACIÓN	33
6.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	36
6.1.	CONCLUSIONES	36
6.2.	RECOMENDACIONES	37
7.	BIBLIOGRAFÍA	38
10.	ANEXOS.....	42

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades físico-químicas del Aroclor 1260.

Tabla 2. Condiciones cromatográficas para el análisis de Aroclor 1260 por GC-ECD.

Tabla 3. Parámetros del método PRT-MEER-SCAN-DANC-LAQC-002 para la determinación de PCBs mediante GC-ECD.

Tabla 4. Propiedades físicas del Ti-Pure R-902+.

Tabla 5. Porcentajes de recuperación del Aroclor 1260, de la fase oleosa a la fase acuosa utilizando PEG-400 0,2 M como agente de transferencia.

Tabla 6. Parámetros de ajuste al modelo de pseudo-primer orden de los datos obtenidos para cada uno de los fotocatalizadores de TiO_2 empleados en la degradación del Aroclor 1260.

Tabla 7. Porcentajes de degradación del Aroclor 1260 obtenidos con TiO_2 sin irradiar e irradiado a 20 y 60 kGy.

LISTA DE FIGURAS

Figura. 1. Estructura química genérica de los bifenilos clorados.

Figura. 2. Estructura química del Aroclor 1260 (2,2',3,3',4,4'-Hexacloro de Bifenilo)

Figura 3. Esquema del proceso fotocatalítico en la superficie de la partícula de TiO_2 bajo excitación luminosa.

Figura 4. Esquema del proceso de irradiación de un acelerador lineal de electrones.

Figura 5. Esquema del reactor de fotodegradación

Figura 6. Desviación estándar de concentración de Aroclor 1260 en función del tiempo de agitación empleando PEG- 400 0,2 M como agente de transferencia.

Figura 7. Concentración de Aroclor 1260 en función del tiempo de agitación, empleando Tritón x-100 al 10 % y PEG 400 0,2 M como agentes de transferencia.

Figura 8. Concentración relativa del Aroclor 1260 en función del tiempo bajo exposición de TiO_2 sin irradiar e irradiado a 20 y 60 kGy a condiciones de oscuridad.

Figura 9. Concentración de Aroclor 1260 tratado mediante fotocátalisis con TiO_2 irradiado a 0, 20 y 60 kGy.

Figura 10. Propuesta de un posible mecanismo de la degradación del Aroclor 1260.

Figura 11. Valores experimentales de logaritmo de concentración del Aroclor 1260 frente al tiempo, tratamiento correspondiente a la degradación A) usando TiO_2 sin irradiar, B) usando TiO_2 irradiado a 20 kGy y C) usando TiO_2 irradiado a 60 kGy.

Figura 12. Porcentajes de degradación de Aroclor 1260 tratado mediante fotocátalisis con TiO_2 irradiado a 0, 20 y 60 kGy.

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1. Curva de calibración para la determinación de Aroclor 1260 mediante Cromatografía de Gases con un detector de Captura de Electrones

Anexo 2. Reactor cerrado para fotocátalisis tipo batch con agitadores magnéticos en su interior

Anexo 3. Cromatogramas del seguimiento de degradación del Aroclor 1260 mediante fotocátalisis heterogénea empleando TiO_2 sin irradiar.

Anexo 4. Cromatogramas del seguimiento de degradación del Aroclor 1260 mediante fotocátalisis heterogénea empleando TiO_2 irradiado a 60k

1. RESUMEN

Los Policloruros de Bifenilo (PCBs) son conocidos por ser utilizados como fluidos dieléctricos en capacitores y transformadores. Son químicamente estables, elevadamente tóxicos (capaces de provocar trastornos neurológicos y varios tipos de cáncer), poseen una alta capacidad de transporte y persistencia en el medio ambiente. Por su gran estabilidad y toxicidad en medio acuoso, ha sido imposible remediar los PCBs con métodos clásicos de tratamiento de aguas, es por ello que, en este trabajo de investigación se propuso aplicar fotocátalisis (oxidación avanzada) empleando como fotocatalizador al dióxido de titanio (TiO_2) irradiado previamente con diferentes dosis de irradiación por *e-beam* (0, 20 y 60 kGy). Para esto, se realizó un estudio de extracción del Aroclor 1260 contenido en el aceite de transformador a solución acuosa, usando como agentes de transferencia al PEG 400 y al Tritón X-100, de los cuales el Tritón X-100 presentó mejor resultado de recuperación. Una vez extraído el Aroclor 1260, se realizó el proceso de degradación fotocatalítica del Aroclor 1260 la misma que se realizó en presencia de luz ultravioleta (254 nm). La degradación se siguió mediante cromatografía de gases acoplado a un detector de captura de electrones (GC-ECD, por sus siglas en inglés). La mayor degradación de Aroclor 1260 se alcanzó con el TiO_2 irradiado a 60 kGy, fue del 90 % luego de dos horas de exposición, con una constante de velocidad $k= 0,8844 \text{ s}^{-1}$. Finalmente, se concluye que el TiO_2 irradiado con *e-beam* es una excelente alternativa para la degradación de este tipo de contaminantes orgánicos, además de ser efectiva es de bajo costo; según los resultados obtenidos este método puede ser considerado para futuras aplicaciones a escala piloto.

Palabras Claves: Bifenilos, degradación, dióxido, *e-beam*, fotocátalisis, irradiación, titanio.

2. ABSTRACT

Biphenyl polychlorides (PCBs) are known to be used as dielectric fluids in capacitors and transformers. Their molecular structure gives them a high chemical stability, high toxicity (capable of causing neurological disorders and various types of cancer), high capacity for transport and persistence in the environment. The stability and toxicity of PCBs makes traditional water treatments very ineffective, which is why alternative treatment processes have been proposed, as is the case of heterogeneous photocatalysis using TiO_2 irradiated with different doses of irradiation by *e-beam* (0, 20 y 60 kGy). For this, an extraction study of Aroclor 1260 was carried out, from transformer oil to aqueous solution, using as transfer agents as PEG 400 and Triton X-100, where Triton X-100 showed better recovery results. Once the Aroclor 1260 was extracted, the photocatalytic degradation process of Aroclor 1260 was carried out in the presence of ultraviolet light (254 nm). The degradation was followed by gas chromatography coupled to an electron capture detector (GC-ECD). The best degradation of Aroclor 1260 was achieved with TiO_2 irradiated at 60 kGy, 90 % after two hours of exposure ($0,8844 \text{ s}^{-1}$). Finally, it is concluded that the TiO_2 irradiated with *e-beam* is an excellent alternative for the degradation of this type of organic pollutants, besides being effective it is of lower cost; according to the results obtained, this method can be considered for future pilot scale applications.

Key Words: Biphenyls, Degradation, dioxide, , *e- beam*, irradiation, photocatalysis, titanium.

3. INTRODUCCIÓN

3.1. BIFENILOS POLICLORADOS (PCBs)

Los PCBs son compuestos orgánicos clorados, condición que les confiere ser Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs). Estos compuestos, fueron sintetizados por Carl Schmidt y Gustav Schulz en 1881, mediante cloración progresiva del bifenil ($C_{12}H_{10}$) (Schmidt & Schultz, 1881). Monsanto Chemical Company fue el principal fabricante estadounidense de PCBs hasta que en 1929 se autorizó a otras compañías su fabricación, provocando que este producto se popularice dentro y fuera de Estados Unidos (Risebrough & Brodine, 1971).

Los PCBs han sido reconocidos como los contaminantes orgánicos persistentes más importantes durante varios años por ser bioacumulables y tóxicos (Johnson-Restrepo & Kannan, 2009). Además, son química y físicamente estables y resistentes a la degradación en ambientes naturales. Las propiedades lipofílicas de los PCBs los hacen ligeramente solubles en agua y fácilmente solubles en aceites, lo que causa bioacumulación en los tejidos grasos de peces, aves, animales y seres humanos cuando lo ingieren (M. D. Erickson, 1986).

El bifenil está compuesto por dos anillos bencénicos unidos por un enlace C-C (Fiedler, Hoff, & Tolls, 2001). Cada anillo bencénico puede tener hasta 5 cloros sustituidos en las posiciones *orto*, *meta* y *para*, tal como se muestra en la Figura 1. Es por ello, los PCBs tienen 209 diferentes arreglos estructurales, llamados congéneres (Mitchell, 1997).

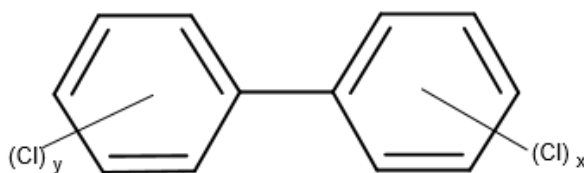
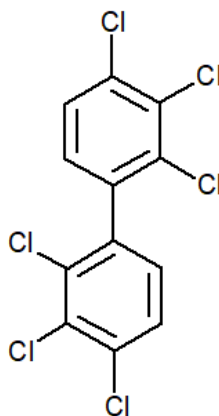


Figura. 1. Estructura química genérica de los bifenilos clorados.

Las mezclas complejas de congéneres de PCBs se agrupan según su contenido de átomos de cloro y tienen diferentes nombres comerciales, el más conocido es el Aroclor (Brouwer, Longnecker, Birnbaum, & Cogliano, 1999). Entre los más comunes: Aroclor 1242, 1248, 1254

y 1260. Los Aroclors se identifican mediante un código de numeración de cuatro dígitos (Aroclor 1260) en el que los dos primeros dígitos "12" indican que el producto se deriva del bifenilo y los dos últimos indican el contenido aproximado de cloro en porcentaje en peso. Así, el Aroclor 1260 contiene aproximadamente el 60 % de cloro (Safe, 1994) Al mismo tiempo el comportamiento físico-químico y toxicológico dependen del número y patrón de estas sustituciones de cloro en los congéneres individuales (Mackay & Shiu, 1992).

Los congéneres de PCBs con cinco o más cloros (componentes principales en Aroclor 1254 y 1260) no se degradan fácilmente y se consideran los más persistentes (Durfee, 1976), por lo que, es necesario desarrollar metodologías que sean capaces de mineralizar este tipo de compuestos persistentes. Se seleccionó para este estudio el Aroclor 1260, ya que su composición es la que mejor imita el perfil de bioacumulación en el tejido adiposo humano, debido a su número de sustituciones de cloro como se muestra en la Figura 2 (Wahlang et al., 2014)



Aroclor 1260

Figura. 2. Estructura química del Aroclor 1260 (2,2',3,3',4,4'-Hexacloro -1,1'-Bifenilo).

3.1.1 PROPIEDADES FÍSICAS

Los PCBs son estables hasta temperaturas de 800 °C, no inflamables, poseen baja conductividad eléctrica, son resistentes a los ácidos, bases y a oxidaciones, son ligeramente solubles en agua (2,7 µg/L para el Aroclor 1260). Estas propiedades los hizo útiles en una amplia variedad de aplicaciones (Afghan & Chau, 1998).

En general, el punto de fusión y la lipofilicidad aumentan con el aumento del grado de cloración; la presión de vapor y la solubilidad en agua disminuyen. Por lo tanto, el Aroclor 1260 es lipófilo y poco soluble en agua. Las constantes de Henry para los PCBs están en el rango de $1,08 \times 10^{-5}$ a $9,69 \times 10^{-10}$ mol/L a 25 °C y por lo general disminuye con el peso molecular (Dunnivant & Elzerman, 1988). Por otro lado, Shiu y Mackay han reportado un rango de valores del logaritmo del coeficiente de partición etanol/agua (K_{ow}) de 4,3 a 8,6 (Mackay & Shiu, 1992). Finalmente, se han descrito las propiedades más importantes del Aroclor 1260 en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades físico-químicas del Aroclor 1260.

Propiedad	Aroclor 1260
Color	Amarillo claro
Estado físico	Resina pegajosa
Peso molecular	357,7 g/mol
Punto de ebullición	385–420 °C
Solubilidad en Agua	0,0027 mg/L
Densidad a 25°C	1,63 g/cm ³
Log K_{ow}	6,8
Constante de Henry	$4,15 \times 10^{-4}$ mol/L atm)

Nota: Recuperado de (Koplan, 2000).

3.1.2 USOS Y APLICACIONES

La producción de PCBs alcanzó su máximo auge en 1971, con aproximadamente 52000 toneladas anuales. La producción mundial de PCBs desde 1929 a 1977 se calcula en 1,2 millones de toneladas de acuerdo con la información de la OMS en el año 1993 (M. Erickson, 2001).

Las propiedades físico-químicas, como la inflamabilidad o la conductividad eléctrica, dieron lugar a un amplio campo de aplicación, tales como: fluidos de transferencia de calor en intercambiadores térmicos industriales, aislantes en grandes condensadores y transformadores de energía eléctrica, fluidos hidráulicos, plastificadores en películas de polímeros, agentes ignífugos e impermeabilizantes en diversas formulaciones de pinturas y adhesivos, tintas de impresión, plásticos, etc. (Orozco, 2003).

Investigaciones sugieren que cerca de la mitad de la producción de PCBs (48 %) se ha utilizado para aceites de transformador, alrededor del 21% para pequeños condensadores, 10 % para otros sistemas “nominalmente cerrados” y aproximadamente 21 % para “utilizaciones abiertas” (Wagner, 2011).

3.1.3 DESTINO AMBIENTAL DE LOS PCBs

A mediados de los años sesenta, los químicos ambientales suecos comenzaron a informar sobre la presencia de PCBs en muestras ambientales, incluso las recogidas lejos de entornos industriales. Muestras de peces y aves tomadas de la naturaleza presentaban concentraciones considerables de PCBs en sus tejidos grasos (Hela et al., 2006).

Se estima que la vida media de los PCBs en el ambiente oscila entre los 15 a 20 años. A pesar de la baja solubilidad en agua, pueden ser adsorbidos en los sólidos en suspensión y en los sólidos de los fondos marinos, alcanzando concentraciones elevadas por largos periodos de tiempo (Hodgson, 2004). Por otro lado, cuando se compara con otros productos químicos, los PCBs más clorados tienen valores de K_{ow} muy altos, mayores a 6,0 (M. D. Erickson, 1986).

Los informes sobre la presencia de PCBs en peces, mejillones, focas, aves marinas y aves de presa aparecieron por primera vez en 1966 y se detectaron PCBs en el tejido adiposo humano en 1967, aunque en bajas concentraciones (Fiedler et al., 2001). Con la evidencia de la toxicidad de los PCBs los fabricantes empezaron a retirarlos del mercado. En 1976, bajo el “Acta de Control de Sustancias Tóxicas en los Estados Unidos”, se prohibió la producción, manipulación, distribución y comercialización de los PCBs en Estados Unidos (Mears, 2002).

3.1.4 PCBs EN EL ECUADOR

En Ecuador, el 7 de junio de 2004, se ratificó el Convenio de Estocolmo, cuyo objetivo es reducir y eliminar definitivamente estos contaminantes tóxicos. Se realizó un inventario preliminar en 2003, el cual dio como resultado la existencia de 382 452,64 galones de aceite dieléctrico contaminados con PCBs, los mismos que han sido producto del uso de

transformadores eléctricos. Según el Ministerio de Ambiente del Ecuador, la gestión de estos contaminantes se ha llevado de manera inadecuada; por varios años han sido desechados directamente al ambiente por actividad humana (Bravo, 2016). Estos compuestos pueden distribuirse de un compartimento ambiental a otro (suelo a agua, agua a aire, aire a agua, sedimento a agua) (Kuckuck, 2000), convirtiéndose así, en el mayor problema del país relacionado con los Contaminantes orgánicos persistentes (COPs) (Rodas, 2016).

3.2. PROCESOS DE DEGRADACIÓN

3.2.1 PROCESOS CONVENCIONALES

En los últimos años, se ha observado que los contaminantes no susceptibles de tratamientos biológicos también pueden caracterizarse por una alta estabilidad química y/o por una fuerte dificultad para ser completamente mineralizados, entre estos los PCBs (M. D. Erickson, 1986).

A lo largo del tiempo, se han encontrado diversos métodos de tratamiento de PCBs, e incluso se han constituido empresas dedicadas a la eliminación de estos contaminantes (Wagner, 2011). Sin embargo, ninguno de ellos se ha posicionado como la mejor alternativa en todos los sentidos. Algunos de los más importantes métodos de eliminación de los PCBs son los siguientes: la incineración (Buckley, 1982), la biodegradación (Mathews, 2014), la irradiación con microondas (Liu & Yu, 2006), entre otros; con la desventaja de que estos métodos tienden a ser muy largos o un tanto caros.

Por otra parte, en el Ecuador, la Pontificia Universidad Católica del Ecuador ya ha incursionado en aplicar un método para remediación de PCBs, que se realizó mediante procesos microbiológicos, obteniendo resultados bastante aceptables; los porcentajes de degradación bacteriana con *Pseudomonas fluorescens* fue del 53 % para Aroclor 1260 (Portero, 2007).

Finalmente, los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) han surgido como una alternativa para mitigar este problema, ya que se conoce que es una tecnología no selectiva y

rápida, la degradación se puede lograr en cuestión de minutos u horas hasta su total mineralización (Parsons, 2004).

3.2.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POAs)

Los POAs se caracterizan por ser procesos muy agresivos frente a la materia orgánica en medios acuosos, tienen la capacidad de oxidar compuestos orgánicos recalcitrantes hasta su total mineralización (dióxido de carbono, agua, fosfatos o ácidos fosfóricos, etc.) (Aieta et al., 1988).

El concepto fue inicialmente establecido por Glaze (1987), quien definió a los POAs como procesos que involucran la generación y uso de especies altamente oxidantes, principalmente el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), que es el segundo oxidante más fuerte que existe en la naturaleza después del flúor (C. Huang, Dong, & Tang, 1993).

El fácil manejo y la escasa complejidad tecnológica, junto con el bajo costo, son algunas de las ventajas que se destacan de estos métodos (Barrera, 2014). Además, esta tecnología es conocida por su eficiencia para eliminar los contaminantes de las aguas residuales sin involucrar ningún subproducto peligroso (Foua, Mokhtari, & Akrouf, 2014). Una de las tecnologías más relevantes para la eliminación de contaminantes tóxicos, dentro de los POAs, es la fotocatalisis heterogénea (Herrmann, 1999), la cual ha despertado interés en los investigadores a partir de los finales de la década de los 60 (Fujishima, Zhang, & Tryk, 2007).

3.2.2 FOTOCATALISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis es una técnica que aprovecha la energía radiante, visible o UV, su proceso describe la absorción directa o indirecta de esta energía, excita a un semiconductor o catalizador, el cual es capaz de acelerar una reacción química de óxido-reducción, En términos de "degradación fotocatalítica" generalmente se refiere a la oxidación fotocatalítica completa o fotomineralización de diversos contaminantes orgánicos, esencialmente a CO_2 , H_2O , NO_3^- , etc. (Gaya & Abdullah, 2008). La fotocatalisis heterogénea apareció con variadas aplicaciones y ha

sido ampliamente investigada en los últimos tiempos (Schneider et al., 2014). Después de una ardua investigación, se determinó que este método, a través de la iluminación de suspensiones acuosas de TiO_2 , ofrece una tecnología de oxidación avanzada capaz de purificar aguas residuales (Herrmann, 1999).

- **TiO_2 COMO CATALIZADOR**

Los polvos de TiO_2 se han usado comúnmente como pigmentos blancos desde la antigüedad. Son baratos, químicamente estables e inofensivos, sin embargo, la estabilidad química del TiO_2 se mantiene solo en la oscuridad. En cambio, es activo bajo irradiación con luz UV, induciendo algunas reacciones químicas (Hashimoto, Irie, & Fujishima, 2005). En la naturaleza se lo puede encontrar en tres formas cristalográficas: rutilo, anatasa y brokita. En condiciones ambientales, el rutilo es la forma más estable termodinámicamente; sin embargo, cuando el tamaño de partícula es 10-20 nm, la fase más estable es anatasa (H. Zhang & Banfield, 2014).

Una de las más reconocidas aplicaciones del TiO_2 es mejorar la eficiencia de las reacciones fotocatalíticas, las mismas que dependen de los mecanismos de transferencia de masa, cargas y iones. (Nevárez, Espinoza, Quiroz, & Ohtani, 2017). Investigaciones previas han demostrado que el semiconductor TiO_2 podría activarse bajo irradiación UV que tenga una longitud de onda inferior a 390 nm, debido a su gran “band gap” o banda de separación a 3,0-3,2 eV (Mills & Le Hunte, 1997). Tal óxido absorbe solo una pequeña fracción de la luz solar (menos del 5 % de la energía solar se emite como radiación UV) (Ren et al., 2007). Este importante parámetro limita la aplicación de TiO_2 . Debido a los resultados exitosos a escala de laboratorio, el TiO_2 ha merecido múltiples investigaciones, en particular en aplicaciones ambientales a gran escala (R Daghrir, Drogui, & Robert, 2012).

En el proceso de fotocatálisis heterogénea, el TiO_2 , durante la iluminación, actúa como un fuerte agente oxidante que reduce la energía de activación para la descomposición de compuestos orgánicos e inorgánicos (Herrmann, 1999). Las reacciones que suceden en la superficie del TiO_2 permiten generar especies reactivas como electrones (e^-) y huecos (h^+), que

a su vez son capaces de provocar reacciones de reducción y oxidación del agua, generando radicales libres como el $\cdot\text{OH}$ (Fernando et al., 2003). Los h^+ en la banda de valencia son fuertes agentes oxidantes y los e^- en la banda de conducción actúan como reductores. Estos pares cargados pueden: recombinarse y disipar su energía en forma de radiación electromagnética y calor, o a su vez migrar a la superficie del TiO_2 para reaccionar con moléculas adsorbidas como se muestra en la Figura 3 (Nevárez et al., 2017)

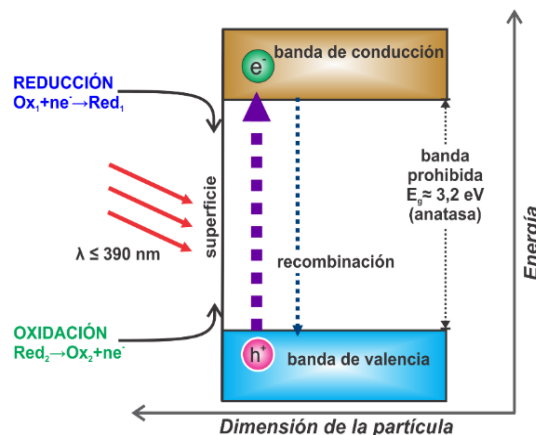


Figura 3. Esquema del proceso fotocatalítico en la superficie de la partícula de TiO_2 bajo excitación luminosa (Nevárez et al., 2017)

A pesar de la gran cantidad de estudios realizados durante la última década sobre la descomposición de productos químicos orgánicos a base de TiO_2 , existe una cantidad muy limitada de datos publicados relevantes para los PCBs. Hong, Wang, y Bush (1998), demostraron que el 2-clorobifenilo puede ser completamente mineralizado en suspensiones acuosas de TiO_2 (Hong, Wang, & Bush, 1998) y Zhang (1993) informaron la descomposición catalítica de los PCBs promovidos por la luz solar en una solución acuosa. Casi el 80 % de los PCBs totales se destruyeron después de 4 horas de irradiación (P.-C. Zhang, Scudato, Pagano, & Roberts, 1993).

Por otro lado, varios investigadores han confirmado una serie de desventajas en la utilización de TiO_2 como fotocatalizador tales como, la estabilidad a largo plazo (Kralchevska, Milanova, Tsvetkov, Dimitrov, & Todorovsky, 2012), la aplicación del TiO_2 a escala industrial se ve limitada por el largo tiempo de exposición cuando se usa lámparas UV-Vis como fuente

de irradiación (Rimeh Daghrir, Drogui, & Robert, 2013). Además, se demostró que el TiO_2 es un semiconductor de banda ancha, que solo puede activarse con energía lumínica mayor que su “band gap”. Esto limita su aplicación dentro de la región UV del espectro solar (Carp, Huisman, & Reller, 2004). Por estas razones, que se ha desarrollado alternativas para mejorar el rendimiento del catalizador tales como: modificación de su superficie con metales de transición, mediante dopado con no metales o mediante acoplamiento del TiO_2 con semiconductores de banda estrecha o con modificación radiactiva, esta última alternativa es muy prometedora, es por tal, que se han desarrollado varios estudios acerca de la modificación de TiO_2 con radiación de electrones acelerados (Lamo & Nowotny, 2009).

3.3. IRRADIACIÓN CON HAZ DE ELECTRONES EN EL TiO_2

La irradiación con haz de electrones o *e-beam* es una forma de energía ionizante que generalmente se caracteriza por su baja penetración y altas tasas de dosificación. El tratamiento con haz de electrones se basa principalmente en la aceleración de electrones, que transportan una gran cantidad de energía para la excitación o ionización de moléculas (Brewer, 2012). La dosis de radiación en cualquier punto de un producto expuesto a un haz de electrones, se define como la cantidad de energía depositada por el haz por unidad de masa del material absorbente, comúnmente las unidades utilizadas para definir estas dosis es el Gy (gray) (Becker, Bly, Cleland, & Farrell, 1979).

Por varios años, se ha conocido a la irradiación con *e-beam* como un método eficaz para mejorar la estabilidad y el rendimiento de los electrodos al variar las propiedades químicas y físicas de los materiales. Se ha informado que la morfología de la superficie, el estado de oxidación, las propiedades ópticas y las propiedades electroquímicas, se pueden modificar mediante irradiación con haz de electrones (Hou & Liu, 2008). Esta área no ha sido bien explorada, sin embargo, existen estudios acerca de esta alternativa tal como se realizó en el 2013, después de varias pruebas realizadas por investigadores en Corea, concluyeron que la exposición del TiO_2 a la irradiación con haz de electrones puede modificar sus propiedades ópticas, extendiendo su absorción óptica de incolora a azul profundo con un máx. de 540 nm. Además, comprobaron que la morfología y la estructura de la superficie de TiO_2 no se vieron

afectadas por la irradiación, pero el estado de oxidación de la superficie de Ti varió de Ti^{4+} a Ti^{3+} (Kim et al., 2013). Por otro lado, Jun y otros investigadores, en el 2016, realizaron un estudio del efecto de la radiación de *e-beam* sobre TiO_2 en la degradación del azul de metileno. Observaron un aumento de la fotoactividad de TiO_2 solo para las muestras tratadas con *e-beam* con una dosis de 0,5 MGy (500 kGy) y las muestras de TiO_2 irradiadas a dosis más altas fueron menos fotoactivas. En general, afirmaron que el tratamiento superficial del TiO_2 utilizando irradiación *e-beam* conduce a un aumento del estado de Ti^{3+} y de las vacantes de oxígeno, lo que resulta en la reducción de la tasa de recombinación del par electrón-hueco, la contracción de la banda prohibida de TiO_2 y finalmente la eliminación del carbono en la superficie para aumentar la fotoactividad. (Jun, Dhayal, Shin, Kim, & Getoff, 2006).

Estos estudios son unos de los pocos que se han realizado, ya que la investigación de este tipo de aplicación aún no ha sido explorada, por este motivo, el objetivo de la presente investigación es degradar Aroclor 1260 en medio acuoso mediante fotocatalisis empleando TiO_2 irradiado, con la finalidad de determinar la eficiencia del proceso.

3.4. CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADO A DETECTOR DE CAPTURA DE ELECTRONES (GC-ECD)

Hay una variedad de tipos de detectores para el análisis mediante cromatografía de gases, y la elección depende del tipo de componente para detectar y medir por cromatografía de gases. Los detectores más comunes son: detector de ionización de llama (FID), detector de conductividad térmica (TCD), foto detector de ionización (PID) y detector de captura de electrones (ECD) (Sevcik, 2011). El ECD en cromatografía de gases es una técnica usada para el análisis de compuestos halogenados, tales como los PCBs. (Zlatkis & Poole, 1981)

Los métodos analíticos para el análisis de los PCBs están ampliamente disponibles y son el resultado de una gran cantidad de desarrollo de métodos de análisis del ambiente, y la investigación sobre los contaminantes orgánicos persistentes (COPs) en los últimos 30-40 años (Muir & Sverko, 2006). Existe una variedad de técnicas analíticas convencionales, sin embargo, no todas resultan ser adecuadas para la detección de PCBs, debido a que es particularmente

difícil separar PCBs de las interferencias derivadas del aceite mineral, sus características físicas y químicas son muy similares. Las técnicas analíticas con sensibilidad alta, como GC, requieren un tratamiento previo que utiliza técnicas de separación más avanzadas, por otro lado, GC-ECD solo es aplicable a algunos tipos de PCBs, ya que presenta gran sensibilidad frente a bifenilos con alto contenido de cloro (Kodba & Voncina, 2009). Es por ello, que se ha elegido esta técnica para lograr valorar soluciones acuosas contaminadas artificialmente con Aroclor 1260, preparadas con polietilenglicol 400 y Tritón X-100 como agentes de transferencia de fase.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Degradar Aroclor 1260 en medio acuoso mediante fotocatalisis empleando TiO_2 irradiado, con la finalidad de determinar la eficiencia del proceso.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

-Objetivo Específico 1:

Preparar soluciones acuosas de Aroclor 1260 empleado polietilenglicol 400 y Tritón X-100 como agentes de transferencia de fase, y cuantificar mediante cromatografía de gases acoplado a un detector de captura de electrones (GC-ECD).

-Objetivo específico 2:

Establecer el tiempo de equilibrio adsorción-desorción para el sistema fotocatalítico en presencia de TiO_2 sin irradiar e irradiado, para conocer la concentración inicial de Aroclor 1260 y a su vez el poder adsortivo del TiO_2 irradiado.

-Objetivo Específico 3:

Determinar la dosis de irradiación y condiciones del TiO_2 con la que se obtenga mayor degradación de Aroclor 1260 en el proceso fotocatalítico.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. ANÁLISIS DE PCBs POR GC-ECD

4.1.1 ANÁLISIS DE AROCLOR 1260 POR GC-ECD

Las muestras que contenían Aroclor 1260 fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Agilent serie 6890 con un detector de captura de electrones Agilent serie 6890A bajo el método descrito en la en la Norma ASTM D 4059-96 (Larsen, Bowadt, & Tilio, 1991). Las condiciones cromatográficas se describen en la Tabla 2:

Tabla 2. Condiciones cromatográficas para el análisis de Aroclor 1260 por GC-ECD.

Equipo	Agilent 6890 Gas Chromatograph			
Inyección	Modo:	Split/splitless		
	Temperatura:	225 °C		
	Gas Portador (He):	15 mL/min		
	Volumen de inyección:	1 µL		
Columna	Agilent HP-5ms 30m x 0,25mm x 25 µm			
	Temperatura Inicial:	60 °C		
	Tiempo Inicial:	3,00 min		
Rampa de temperatura	N°	Velocidad (mL/min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
	1	20,00	180	1,00
	2	5,00	250	3,00
	3	10,00	270	6,00
	4	0,00		
Detector ECD	Temperatura:	325 °C		
	Gas de reposición (N ₂) flujo:	60 mL/min		

4.1.2 CURVA DE CALIBRACIÓN

Una curva de calibración establece la relación entre la medición del sistema, en este caso área y los valores aceptados de los estándares de calibración (Barwick, 2003). Para la elaboración de la curva de calibración de Aroclor 1260, primero se deben definir los parámetros propios del método, los cuales se presentan en la Tabla 3, estos parámetros se definieron bajo la validación del método PRT-MEER-SCAN-DANC-LAQC-002 realizado por el Laboratorio de Análisis Químico de Contaminantes Orgánicos (LAQC) del Ministerio de Electricidad y Energía Renovable.

Tabla 3. Parámetros del método PRT-MEER-SCAN-DANC-LAQC-002 para la determinación de PCBs mediante GC-ECD.

Parámetro	Valor
Límite de Detección	3 µg Aroclor 1260/g muestra
Límite de Cuantificación	9 µg Aroclor 1260/g muestra
Intervalo de trabajo	10 – 150 (µg Aroclor 1260/g muestra)
Linealidad	Coefficiente de correlación, $R^2 > 0,995$

La curva de calibración se realizó a partir soluciones estándar de diferentes concentraciones (0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0) mg/L, las cuales se prepararon a partir de una solución madre de 10 mg/L de Aroclor 1260. Los estándares de la curva de calibración se aforaron con isooctano (Fisher Sci., grado cromatografía): aceite mineral (GTM, grado reactivo) con una relación de 100:1.

- **LINEALIDAD**

La linealidad de la curva de calibración es un requerimiento importante en cuanto a análisis químico, es el rango de intervalo de concentraciones necesarias para un método analítico obteniendo una pendiente de la recta (Harris, 2001). La linealidad está basada en la regresión lineal y coeficiente de correlación. Los puntos de la curva deben cumplir con una linealidad específica de $\geq 0,995$ para ser considerada lineal (Fajgelj & Ambrus, 2007). Este análisis permite

medir el grado de respuesta analítica a la concentración o cantidad del analito que se ajusta a una función lineal (Besterfield & González, 2009).

La ecuación general de una línea recta viene dada de la siguiente manera:

$$y = mx + b \quad (\text{ec. 1})$$

Dónde:

y = señal de respuesta del equipo, en este caso la señal es el área de pico

m = pendiente

x = concentración del compuesto de análisis

b = intercepto

Dado el concepto, se determinó la Linealidad del método establecido con los estándares preparados de concentraciones de Aroclor 1260 (0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0) mg/L, obteniendo un valor de R^2 , los resultados obtenidos de la curva de calibración y linealidad se observan en el Anexo 1.

4.2. PREPARACIÓN DE SOLUCIONES ACUOSAS

Los ensayos descritos a continuación se realizaron con material de vidrio volumétrico previamente lavado y secado, para evitar contaminación e interferencias cruzadas. Las muestras de aceites dieléctricos contaminados con Aroclor 1260 fueron donadas por Laboratorio de Análisis Químico de Contaminantes Orgánicos (LAQC) del Ministerio de Electricidad y Energía Renovable, quienes indicaron los riesgos de la manipulación de este tipo de contaminantes. Las muestras entregadas (dos en total) fueron muestras conocidas, es decir, muestras analizadas previamente, puesto que ya se conocía el contenido de Aroclor 1260 cuando fueron entregadas; se seleccionaron muestras con altas concentraciones de Aroclor 1260, una muestra contenida de 250 y otra de 375 mg/L.

A nivel de laboratorio, se realizaron pruebas para definir la transferencia del Aroclor 1260 a un medio acuoso, con el objetivo de facilitar la fotodegradación. Para esto, se probaron

dos agentes de transferencia, Polietilenglicol 400 (Merk Millipore) y el tensoactivo Tritón X-100 (pureza > 99.0 %, Sigma Chemical Co.).

Inicialmente, se preparó una solución de PEG 400 a una concentración de 0,2 M y luego otra de Tritón X-100 al 10 % V/V, las soluciones se aforaron con agua destilada.

Estas pruebas se realizaron con la muestra que contenía 250 mg/L de concentración inicial del Aroclor 1260 comercial. Inicialmente, se mezcló aceite dieléctrico (muestra) y PEG 400 0,2 M en una relación 1:70 y se agitó durante 3, 6, 9 y 18 horas, con ayuda de un agitador magnético TYFSF SH-2, a una velocidad de 120 r.p.m. Se tomaron alícuotas de 1 mL en cada uno de estos tiempos para evaluar la transferencia de Aroclor 1260 a la solución acuosa y determinar la cantidad del compuesto recuperado en cada uno de los tiempos propuestos.

Una vez observado el efecto del tiempo de agitación en la recuperación de Aroclor a la fase acuosa y determinado el mejor tiempo, se replicó el mismo experimento usando el agente de transferencia Tritón X-100 al 10 % V/V con la misma proporción de aceite/solvente 1:70 y agitando durante el mejor tiempo determinado en el proceso anterior. Las alícuotas obtenidas anteriormente, en cada uno de los estudios, fueron llevadas a extracción líquido-líquido para ser analizadas por GC-ECD para determinar la cantidad de Aroclor 1260 recuperado (el proceso se detalla más adelante).

4.3. EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO DE AROCLOR 1260

La extracción de Aroclor 1260 de las soluciones acuosas a analizar fue realizado con isooctano (Fisher Sci. grado cromatografía) con la finalidad de preparar la muestra para su posterior análisis por GC-ECD. Para este proceso se tomó 100 µL de muestra que contiene Aroclor 1260 y se agregó 1 mL del solvente isooctano, la solución se colocó en tubos de ensayo de vidrio de borosilicato con tapa y se llevó a agitación con ayuda de un vortex (Scientific Industries, modelo G-560) por un lapso de 1 min.

Posteriormente, las muestras se sometieron a centrifugación durante 15 min en una centrifuga International Equip. modelo HN-SII, para separar la fase, el Aroclor pasa a la fase

orgánica de isooctano. El solvente es decantado o removido con una pipeta Pasteur. En este punto, el extracto de Aroclor 1260 generalmente estará lo suficientemente limpio como para analizarlo directamente por GC-ECD. Sin embargo, en varias ocasiones se vio la formación de emulsiones en las muestras por la presencia del Tritón X-100, por lo cual se añadió metanol (Fisher Sci., grado HPLC) a la solución para que solubilice el emulsionante y así obtener soluciones puras y listas para el análisis por GC-ECD.

- **PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN**

Luego de analizar las soluciones acuosas por medio de GC-ECD, se determinó el porcentaje de recuperación del Aroclor 1260 en la fase acuosa, estos valores se determinaron con la ecuación 2, para los dos agentes de transferencia.

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{c_f}{c_o} \times 100 \quad (\text{ec. 2})$$

Donde C_o es la concentración inicial del Aroclor 1260 contenido en el aceite sin ser sometido a extracción con el agente de transferencia.

C_f es la concentración final del Aroclor 1260 contenida en la solución acuosa, después de ser sometida a agitación con el agente de transferencia.

4.4. PROCESO DE IRRADIACIÓN DEL TiO_2

Los estudios se realizaron con TiO_2 comercial Ti-Pure R-902, las propiedades de este se definen en la Tabla 4.

Tabla 4. Propiedades físicas del Ti-Pure R-902+.

Propiedad	R-902+
Color	Blanco
Tamaño medio de partículas, μm	0,405
Absorción de aceite	16,2
pH	7,9
TiO ₂ , wt%, mín.	93
Alúmina	Si
Sílice Amorfa	Si

Nota: Recuperado de (DuPont, 2006)

El proceso de irradiación del TiO₂ se realizó con un acelerador lineal de electrones (Techxabexport) perteneciente al departamento de Ciencias Nucleares de la Escuela Politécnica Nacional; el proceso de irradiación fue continuo con potencia de 7 MeV. El procedimiento se inició colocando la cantidad de TiO₂ en bolsas de plásticos con cierre hermético, la bolsa se colocó en una bandeja de metal o soporte por debajo de la cámara de escaneo para recibir el haz de electrones que proviene de la fuente. El esquema de la irradiación de haz de electrones se muestra en la figura 4.

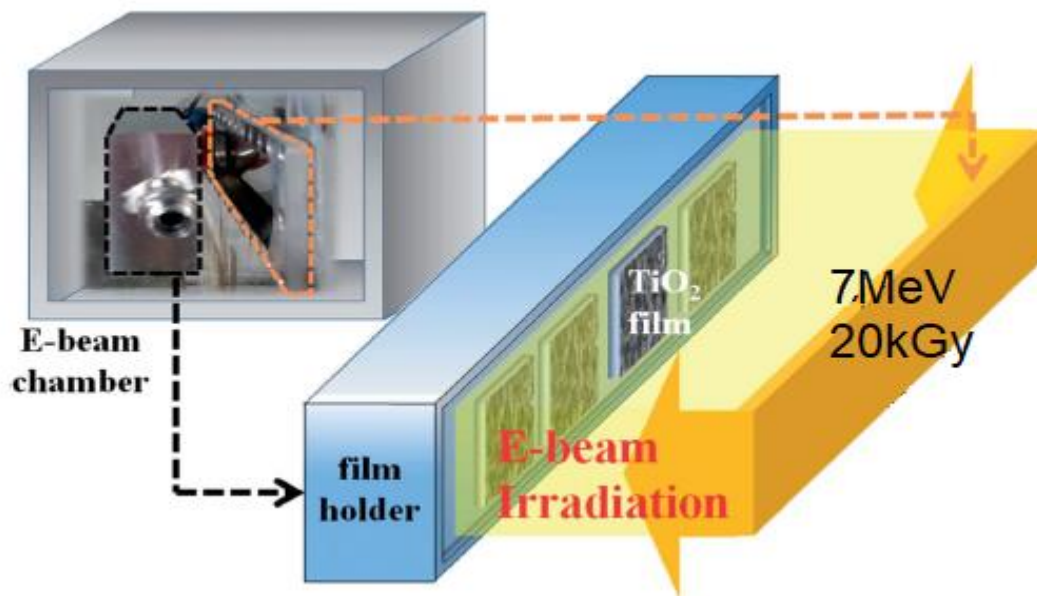


Figura 4. Esquema del proceso de irradiación de un acelerador lineal de electrones (Latthe, An, Jin, & Yoon, 2013)

Las dosis requeridas se monitorearon desde una computadora acoplada al equipo, el tiempo de irradiación fue de 30 min en cada dosis aplicada, las dosis a las que se bombardeó el TiO₂ fueron de 20 y 60 kGy. Luego del proceso de irradiación se retiró la funda plástica de la bandeja metálica y se dejó reposar por unos minutos, finalmente estuvo listo el TiO₂ para ser utilizado.

4.5. PROCESO DE DEGRADACIÓN

4.5.1. REACTOR BATCH

El reactor empleado es representado en detalle en la Figura 5. El reactor fue construido en su totalidad de madera, con vidrio espejo en su interior con el propósito de aprovechar al máximo la intensidad de la luz emitida por la lámpara, fue de geometría rectangular con dimensiones de 60 cm x 30 cm, dentro del mismo se colocó una lampara ultravioleta germicida de 15 cm con 15 W y salida espectral de 254 nm.

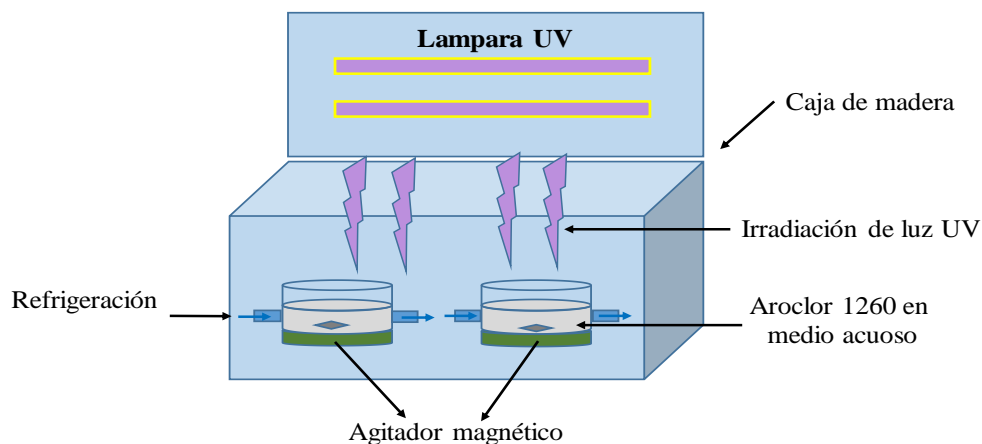


Figura 5. Esquema del reactor de fotodegradación

La parte externa del reactor obtenía dos puertas deslizantes, que permitían tomar la muestra, regular la temperatura y medir el pH, el equipo no tuvo marca ni modelo ya que fue fabricado por el mismo analista, revisar Anexo 3.

4.5.2. SISTEMA DE AGITACIÓN

Para asegurar la mezcla de las soluciones acuosas que contiene Aroclor 1260 y TiO_2 suspendido, se utilizaron agitadores magnéticos (TYFSF SH-2) regulando la velocidad de agitación a 120 r.p.m. Estos agitadores se colocaron: uno dentro del reactor, con la distancia suficientemente adecuada para recibir la emisión de la luz UV, y el otro fuera del reactor en la oscuridad para realizar las pruebas de equilibrio de adsorción-desorción.

4.5.3. PROCESO DE FOTOCATÁLISIS DEL AROCLOR 1260

Una vez definido el medio de las soluciones acuosas que contienen Aroclor 1260, se procedió a realizar nuevas soluciones acuosas que contengan Aroclor 1260 para experimentar la degradación fotocatalítica usando TiO_2 irradiado a 0 kGy, 20 kGy y 60 kGy. Las reacciones fotocatalíticas se realizaron en la celda tipo batch, mencionada anteriormente. En cuanto a la preparación de las soluciones, se procedió añadiendo 100 mg/L de TiO_2 a las soluciones acuosas que contenían concentraciones elevadas de Aroclor 1260, estas soluciones se sometieron a ultrasonicación por 30 min en un ultrasonido Branson modelo 2510. Luego, se tomó 25 mL de

la solución y se colocó una caja Petri, la misma que fue ingresada al reactor batch y puesta en agitación, tal como se menciona anteriormente, para luego ser sometida a luz UV durante 4 horas, se tomó alícuotas de 2 mL cada 20 minutos. Antes del ensayo de degradación, se efectuó el experimento a oscuras, este experimento se realizó siguiendo el mismo procedimiento de las pruebas anteriores con la diferencia que fueron sin exposición a luz UV, con el fin de diferenciar el efecto de la adsorción-desorción del TiO_2 irradiado y sin irradiar.

Al final, se obtuvo una serie de alícuotas las cuales se llevaron a centrifugación por 10 min para separar los sólidos de TiO_2 suspendido y tomar la fase líquida de las alícuotas, estas fases se almacenaron en frascos de vidrio ámbar y bajo refrigeración hasta ser analizadas por GC-ECD.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. CARACTERIZACIÓN DE SOLUCIONES ACUOSAS DE AROCLOR 1260

5.1.1 PEG 400 (0,2 M) COMO AGENTE DE TRANSFERENCIA DE FASE

Utilizando polietilenglicol 400 como agente de transferencia, de fase oleosa a fase acuosa, del Aroclor 1260, se estudió el efecto del tiempo de agitación, se cuantificó el PCB recuperado en fase acuosa mediante GC-ECD. Se obtuvieron resultados no reproducibles y concentraciones de Aroclor 1260 muy bajas como se observa en la Tabla 5.

Tabla 5. Porcentajes de recuperación del Aroclor 1260, de la fase oleosa a la fase acuosa utilizando PEG-400 0,2 M como agente de transferencia.

Tiempo de Agitación / h	% de Recuperación del Aroclor 1260 en medio acuoso			%Promedio de recuperación	Desviación Estándar
	Repetición 1	Repetición 2	Repetición 3		
3	3,68	2,25	2,65	2,86	0,74
6	0,21	0,40	1,80	0,80	0,87
9	5,64	1,21	4,04	3,63	2,24
18	2,31	1,63	1,87	1,94	0,34

Los porcentajes de recuperación están por debajo del 6 % en todos los casos; cuando el periodo de agitación es de 9 horas, se alcanza la máxima de recuperación del 3,63 %, seguido de 2,86 % cuando se agita por 3 horas. Por otro lado, en la Figura 6, se observa que a las 3 horas de agitación los resultados presentan menor desviación, lo que significa que los resultados son más reproducibles a este tiempo, por lo que, se considera que la agitación por 3 horas es la más adecuada para realizar este ensayo. Como los resultados obtenidos no fueron los esperados se procedió a probar otro agente de transferencia (fase oleosa a fase acuosa).

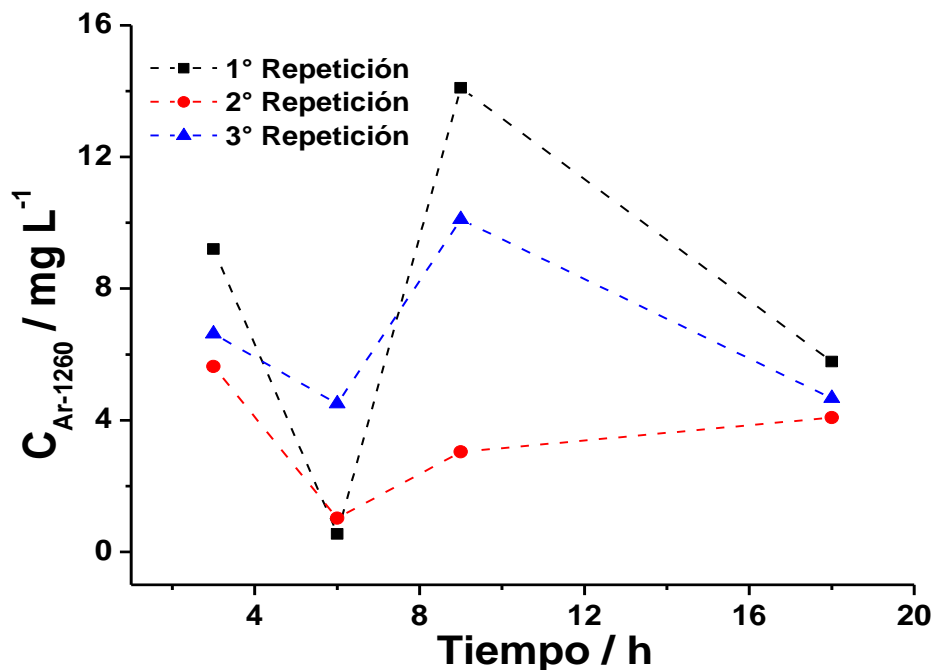


Figura 6. Desviación estándar de concentración de Aroclor 1260 en función del tiempo de agitación empleando PEG- 400 0,2 M como agente de transferencia.

5.1.2 TRITÓN X-100 AL 10 % COMO AGENTE EMULSIFICANTE

Se realizaron pruebas usando Tritón X-100 en solución acuosa al 10 % V/V y PEG-400 0,2 M. Se tomaron alícuotas cada hora durante 3 horas de agitación del aceite de transformador que contenía Aroclor 1260 con cada uno de los agentes de transferencia.

Como se muestra en la Figura 7 la concentración de Aroclor 1260 aumenta con el tiempo de agitación, en los dos casos, sin embargo, se obtuvieron mayores concentraciones de Aroclor 1260 en la fase acuosa cuando se empleó Tritón X-100 al 10 % como agente de transferencia, los porcentajes de recuperación alcanzan un máximo de 89,06 %, mientras que con el PEG 400 0,2 M fue del 3,90 %. Finalmente, se determinó que usando Tritón X-100 al 10 %, la mayor parte del Aroclor 1260 diluido en el aceite de transformador pasó a la fase acuosa, formando una emulsión estable capaz de ser sometida a fotocatalisis heterogénea.

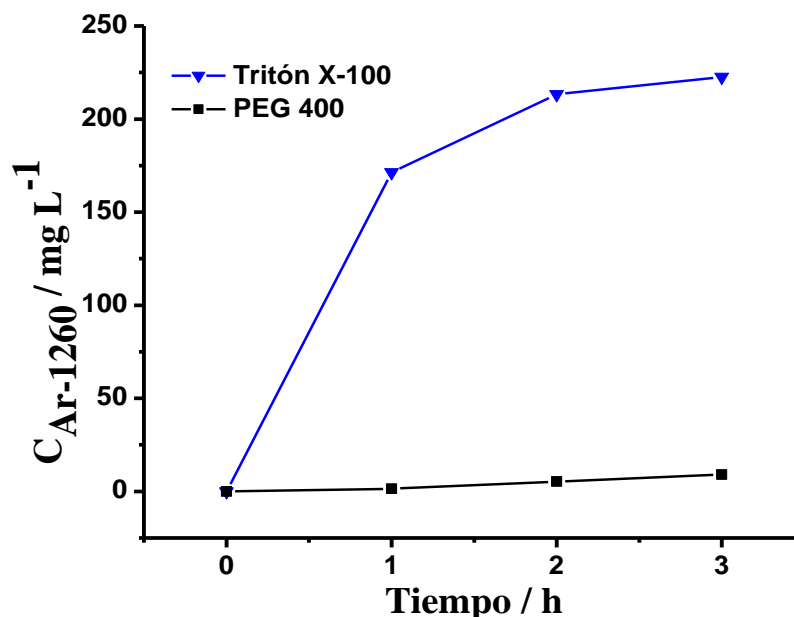


Figura 7. Concentración de Aroclor 1260 en función del tiempo de agitación, empleando Tritón x-100 al 10 % y PEG 400 0,2 M como agentes de transferencia.

Un estudio realizado por Marcos Frías en el 2014, de la recuperación del Aroclor 1260 desde un medio oleoso hacia un medio acuoso, muestra que el Tritón X-100 es un excelente agente de transferencia de fase. Además, en este estudio se reporta que el porcentaje de recuperación del medio oleoso hacia el medio acuoso depende de la concentración inicial del Aroclor 1260 presente en el aceite dieléctrico; cuando menor es la concentración inicial, mayor es la recuperación del Aroclor 1260 hacia el medio acuoso. Frías utilizó una concentración inicial de 500 mg/L, con la cual obtuvo una recuperación máxima de Aroclor 1260 del 72 % (Frías Sánchez, 2014). La concentración inicial que se empleó en este estudio fue de 250 mg/L, para la cual se alcanzó una recuperación del 89,06 % de Aroclor 1260, siguiendo la metodología de Frías.

5.2. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL AROCLOR 1260

La eficiencia del proceso fotocatalítico depende de varios factores. En este estudio, para aumentar la eficiencia del proceso, se llevó a cabo la modificación del semiconductor (TiO_2) con irradiación *e-beam* a 0, 20 y 60 kGy, con la finalidad favorecer la separación de los

electrones y hueco y evitar su recombinación, de esta manera promover la formación de $\cdot\text{OH}$ por la oxidación del agua. Consecuentemente estos $\cdot\text{OH}$ atacan a la materia orgánica provocando la degradación del Aroclor 1260. Inicialmente, fue necesario realizar un estudio del equilibrio de adsorción-desorción que permita determinar el tiempo de equilibrio, con lo cual ya se puede tener valores reales de degradación el momento de monitorear el proceso fotocatalítico. Conocido esto se procedió a realizar pruebas de degradación del Aroclor 1260 con el TiO_2 irradiado y sin irradiar a una concentración de 100 mg/L en medio acuoso, empleando como fuente de energía radiación UV, por un periodo de 4 h.

5.2.1 ESTUDIO DEL EQUILIBRIO ADSORCIÓN-DESORCIÓN DEL SISTEMA FOTOCATALÍTICO

En este estudio, inicialmente se extrajo el Aroclor 1260 del aceite, y se cuantificó mediante GC-ECD para conocer la concentración inicial del analito en la muestra. Posteriormente, se realizó el estudio del equilibrio de la adsorción-desorción del Aroclor 1260 en TiO_2 , este estudio se efectuó con el TiO_2 irradiado y sin irradiar en agitación constante y en ausencia de luz. Se obtuvieron resultados de la adsorción de acuerdo con la Figura 8:

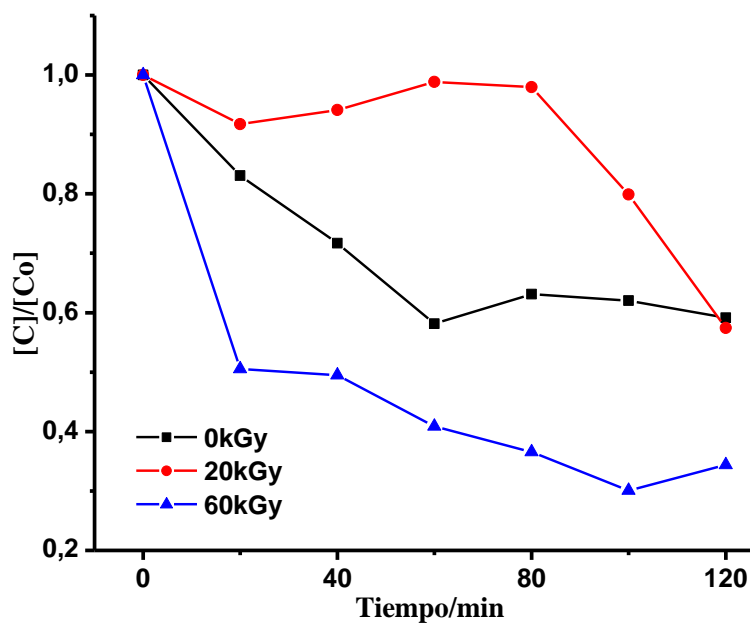


Figura 8. Concentración relativa del Aroclor 1260 en función del tiempo bajo exposición de TiO_2 sin irradiar e irradiado a 20 y 60 kGy a condiciones de oscuridad.

En la Figura 8 se muestran los resultados de adsorción obtenidos para el Aroclor 1260 en función del tiempo. Para el caso del TiO_2 irradiado a 20 kGy no se puede apreciar el tiempo de equilibrio, ya que existe competencia entre adsorción-desorción. A pesar de su complejidad, se estima que entre 60-80 minutos se alcanza un ligero equilibrio. Por otro lado, en el ensayo con el TiO_2 sin irradiar, se alcanza un equilibrio a los 60 min, y luego ocurre la desorción. Finalmente, los resultados indican que la adsorción del Aroclor 1260 con el TiO_2 irradiado a 60 kGy aumenta drásticamente desde el tiempo inicial hasta los 20 min, luego se mantiene en un proceso de adsorción lenta hasta los 100 min y a partir de ese tiempo se da inicio al proceso de desorción, estos resultados muestran que alrededor de los 100 min se alcanza el equilibrio de adsorción-desorción cuando se aplica TiO_2 irradiado a 60 kGy.

Según investigaciones realizadas en el 2016, se afirma que en la etapa inicial de adsorción, los sitios de la superficie activa del adsorbente (en este caso TiO_2) son más activos, y la concentración de soluto (Aroclor 1260) alrededor del sitio activo también es más alta (Liang, Xing, Xuan, & Xue, 2016). Es decir, en la etapa inicial de adsorción las moléculas hidrofóbicas tienen más probabilidades de unirse a las moléculas de TiO_2 , por lo que, la velocidad de adsorción es relativamente rápida al inicio, luego se satura provocando la disminución de la velocidad de adsorción; en este caso el TiO_2 irradiado a 60 kGy llega a adsorber a una gran velocidad, a los 30 minutos adsorbe alrededor del 60 % del Aroclor 1260, tal comportamiento trae como consecuencia que sitios activos de la superficie adsorbente se saturen gradualmente, y las disposiciones de la superficie del adsorbente tiendan a estabilizarse. Comparando con la etapa inicial, tanto la velocidad como la intensidad de la adsorción de superficie disminuyen, y cambia para entrar en la etapa de adsorción lenta, por tal razón, se dificulta definir el tiempo de equilibrio adsorción-desorción en todos los casos estudiados, con TiO_2 irradiado y sin irradiar.

5.2.2 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

Para optimizar las condiciones de la degradación de Aroclor 1260 mediante fotocatalisis usando dióxido de titanio como fotocatalizador, se realizaron una serie de experimentos.

Primero, la solución acuosa del Aroclor 1260 se recirculó durante el tiempo suficiente para estabilizar los procesos de adsorción-desorción, tiempo que fue determinado anteriormente; por consiguiente, se realizó el proceso de degradación obteniendo resultados de la concentración del Aroclor 1260 en función del tiempo de exposición del contaminante a la lámpara UV. Dentro de los parámetros se mantuvo fija la concentración de fotocatalizador (100 mg/L) y se buscó determinar el efecto de la irradiación del fotocatalizador y eficiencia de degradación de los contaminantes. La Figura 9 muestra los resultados obtenidos.

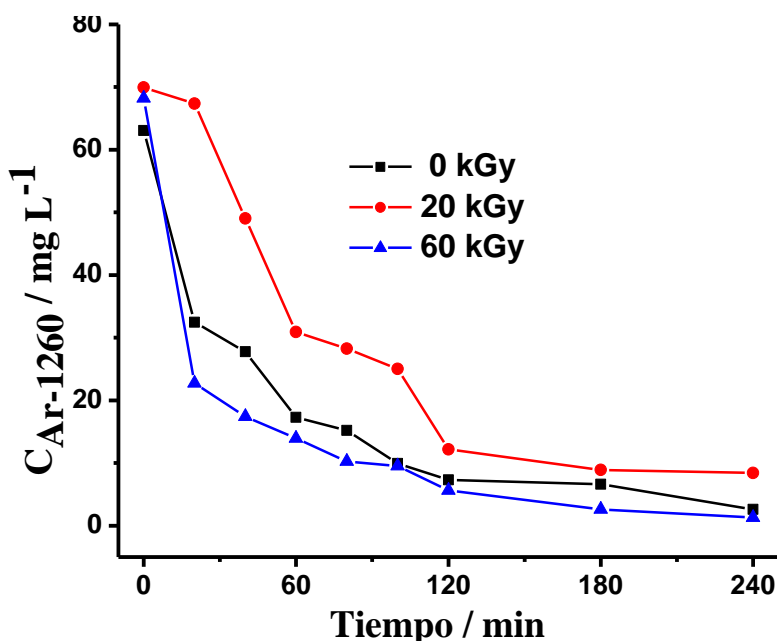


Figura 9. Concentración de Aroclor 1260 tratado mediante fotocatalisis con TiO₂ a 0, 20 y 60 kGy.

Los datos muestran que la concentración del Aroclor 1260 disminuye conforme aumenta el tiempo de exposición del contaminante a la lámpara UV, además se observa en la Figura 9 una diferencia en la velocidad a la que se degrada el Aroclor 1260 con cada uno de los fotocatalizadores estudiados. La mejor degradación ocurre cuando se emplea TiO₂ irradiado a 60 kGy, dado que, a los 40 min alcanza a degradar una gran parte de la concentración inicial. Sin embargo, con el paso del tiempo, las concentraciones alcanzadas con cada catalizador convergen llegando a resultados finales muy similares, bajo este criterio se determina que la velocidad de degradación disminuye a medida que el Aroclor 1260 desaparece, pues esta

velocidad es directamente proporcional a la concentración de materia orgánica. Para corroborar este argumento más adelante se realizará el estudio de la cinética de reacción.

5.2.3 ESTUDIO DE LA CINÉTICA DEL PROCESO

La fotodegradación de los PCBs en la superficie del TiO_2 es compleja y no se conoce en la actualidad el mecanismo detallado de la ruta de degradación del Aroclor 1260, lo que se sabe, es que el proceso ocurre por la presencia de las especies oxidantes generadas en la superficie del TiO_2 , por ej., $\cdot\text{OH}$, H_2O^\cdot , h^+ , entre otros. Estas especies por su naturaleza oxidante atacan a los anillos de fenilo provocando el inicio de la degradación de los PCBs (I.-W. Huang, Hong, & Bush, 1996). Sin embargo, los productos de la degradación del Aroclor 1260 han sido muy bien estudiados (Akhondi & Dadkhah, 2018). Con base en esto, y algunos intermediarios encontrados en estudios previos, en este trabajo se propuso una posible ruta de degradación del Aroclor 1260, Figura 11.

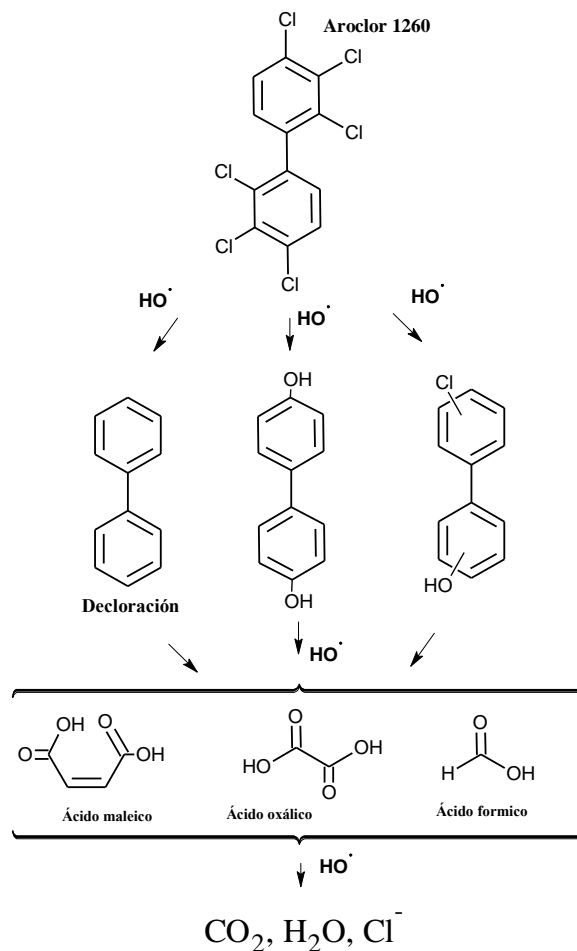


Figura 10. Propuesta de un posible mecanismo de la degradación del Aroclor 1260.

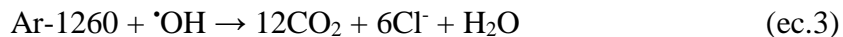
Se realizó el ajuste de los datos experimentales de la degradación del Aroclor 1260, y se encontró que en los tres casos, éstas corresponden a una cinética de pseudo- primer orden (Wang, Mosley, Stewart, & Yu, 2008).

Varios investigadores han intentado describir de forma adecuada la cinética de la degradación de diferentes compuestos mediante fotocatalisis heterogénea, sin embargo, no se puede describir exactamente el comportamiento de un contaminante a lo largo de una reacción, es por tal, que se realiza aproximaciones (Hu et al., 2008).

Con los datos experimentales obtenidos de la degradación de Aroclor 1260 con TiO_2 irradiado y sin irradiar, se construyeron curvas que se ajustan a un comportamiento cinético de

pseudo-primer orden, ($\ln (Co/C)$ vs. tiempo), para determinar la constante de velocidad de la degradación.

La reacción de mineralización completa del Aroclor 1260 (Ar-1260) se muestra a continuación:



Por lo tanto, la velocidad de reacción propuesta se expresa de la siguiente manera:

$$V = k[\text{Ar} - 1260]^\alpha [\cdot\text{OH}]^\beta \quad (\text{ec.4})$$

En catálisis Heterogénea el reactivo en exceso es:

$[\cdot\text{OH}]^\beta \gg [\text{Ar} - 1260]^\alpha$ Por lo tanto:

$$k [\cdot\text{OH}]^\beta = k' \quad (\text{ec.5})$$

La velocidad de reacción se expresa en función al reactivo limitante siguiendo una cinética de pseudo- primer orden:

$$V = k'[\text{Ar} - 1260]^{\alpha=1} \quad (\text{ec.6})$$

La ecuación diferencial integrada de la velocidad de pseudo- primer orden se expresa de la siguiente manera:

$$V(t) = -\frac{d[\text{Ar}-1260]}{dt} = k'[\text{Ar} - 1260] \quad (\text{ec.7})$$

$$\ln \frac{[\text{Ar}-1260]}{[\text{Ar}-1260]_0} = -k't \quad (\text{ec.8})$$

A continuación, se muestran las curvas de la cinética de degradación de pseudo-primer orden (ec.8) para los tres casos de estudio.

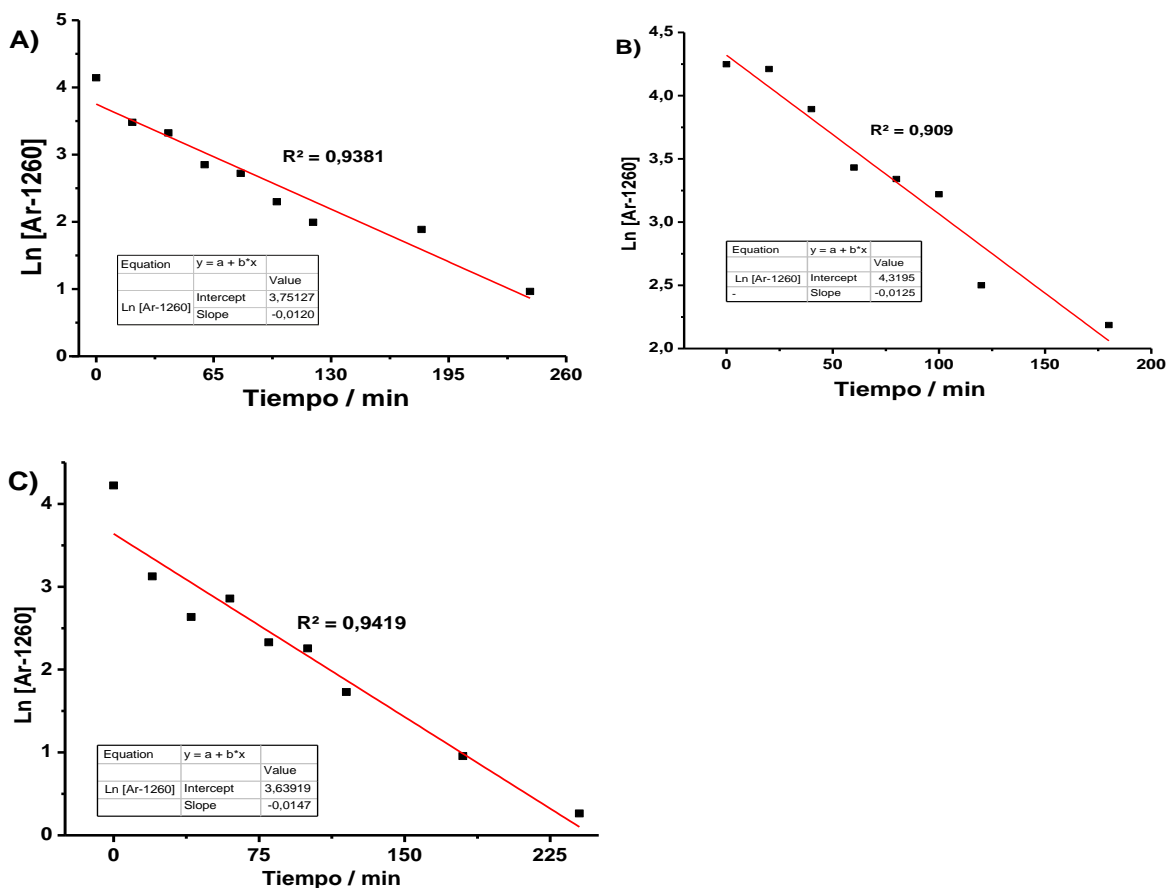


Figura 11. Valores experimentales de logaritmo de concentración del Aroclor 1260 frente al tiempo, tratamiento correspondiente a la degradación A) usando TiO₂ sin irradiar, B) usando TiO₂ irradiado a 20 kGy y C) usando TiO₂ irradiado a 60 kGy.

De acuerdo con la Figura 11A, B, C, en los tres casos la degradación del Aroclor 1260 muestran un comportamiento que se ajusta a una cinética de pseudo-primer orden. Además, se puede evidenciar que la constante de velocidad para TiO₂ sin irradiar, es la más baja (0,7216 s⁻¹, R= 0.9381), Tabla 7, lo que corresponde a la degradación más lenta, por otro lado, la degradación con TiO₂ irradiado a 60 kGy presenta la mayor constante de velocidad (0,8844 s⁻¹, R₂ = 0,9419), Tabla 7, lo que se traduce que en estas condiciones se tendrá la degradación más rápida respecto de las otras condiciones.

Es importante indicar que en la actualidad no existen reportes de la degradación de PCBs con semiconductores irradiados con *e-beam*, sin embargo, existe un reporte reciente de la

degradación del Aroclor 1260 empleando nanopartículas de TiO_2 soportado en carbono, donde la constante de velocidad de degradación fue de $k = 0,3238 \text{ min}^{-1}$ y $R^2 = 0,9952$ (Shaban et al., 2016).

Tabla 6. Parámetros de ajuste al modelo de pseudo-primer orden de los datos obtenidos para cada uno de los fotocatalizadores de TiO_2 empleados en la degradación del Aroclor 1260.

Dosis de irradiación del TiO_2	0 kGy	20 kGy	60 kGy	Unid.
Constante de velocidad (k)	0,0120	0,0125	0,0147	1/min
	0,7216	0,7528	0,8844	1/s
R^2	0.9381	0,9090	0,9419	-

5.2.4 PORCENTAJES DE DEGRADACIÓN

Los porcentajes de degradación del Aroclor 1260 alcanzados en este estudio son mayores al 80 %. Analizando los resultados obtenidos en la Figura 12 y la Tabla 6, en el caso del TiO_2 irradiado a 20 kGy se alcanza un máximo de degradación del 87,27 % manteniéndose constante desde los 180 minutos (3 horas), con una velocidad de $0,7528 \text{ s}^{-1}$ luego de 240 minutos (4 horas) de irradiación. Por otro lado, cuando se empleó TiO_2 sin irradiar se alcanza un máximo de degradación del 99,02 % con una velocidad de $0,7216 \text{ s}^{-1}$ luego de 240 minutos (4 horas) de irradiación. Finalmente, en caso del TiO_2 irradiado a 60 kGy el porcentaje de degradación aumenta considerablemente, se alcanzan porcentajes de degradación del 90 % en 120 minutos (2 horas) y a los 240 minutos alcanza un máximo de 98,09 % con una velocidad de $0,8844 \text{ s}^{-1}$. Es muy notable que la degradación del Aroclor 1260 empleando TiO_2 irradiado a 60 kGy es la más rápida, razón por la cual se determina como la mejor condición de degradación para este tipo de contaminantes, a pesar de que con el TiO_2 sin irradiar se haya alcanzado mayor porcentaje a los 240 minutos.

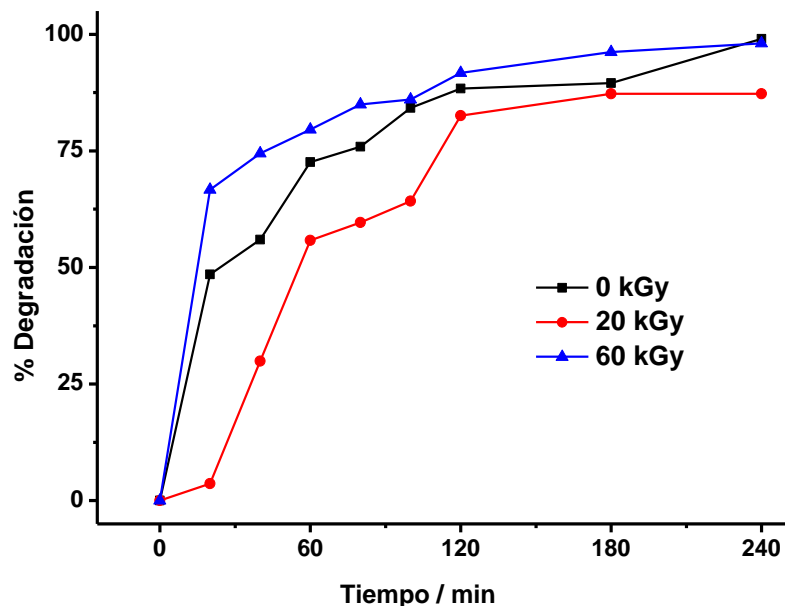


Figura 12. Porcentajes de degradación de Aroclor 1260 tratado mediante fotocátalisis con TiO_2 irradiado a 0, 20 y 60 kGy.

Adicionalmente, es importante indicar que, a pesar de que con el TiO_2 irradiado a 60 kGy no se alcanza un 100% de la degradación luego de 240 min de tratamiento, con esta dosis en tiempos cortos se logra porcentajes altos de degradación comparado con los otros casos propuestos en este estudio, por ej., a 20 minutos con el TiO_2 irradiado a 60 kGy, la degradación es del 66.66 %, mientras que a 20 kGy y 0 kGy la degradación es de 3.66 % y 48.50 % respectivamente. Este comportamiento se presume es debido a la adsorción del Aroclor 1260 en la superficie del fotocatalizador; con TiO_2 irradiado a 60 kGy se logra la mayor adsorción en menor tiempo, mientras que a 0 kGy y 20 kGy la adsorción es menor respectivamente, Figura 8. Es decir, que en este caso se presume que la adsorción favorece el proceso de degradación debido a que las moléculas Aroclor 1260 se encuentran directamente dispuestas en la superficie activa del TiO_2 , sin que exista limitación por transferencia de masa.

Tabla 7. Porcentajes de degradación del Aroclor 1260 obtenidos con TiO₂ sin irradiar e irradiado a 20 y 60 kGy.

Tiempo / min	% de Degradación del Aroclor 1260		
	0 kGy	20 kGy	60 kGy
0	0,00	0,00	0,00
20	48,50	3,66	66,66
40	55,99	29,88	74,46
60	72,60	55,82	79,56
80	75,92	59,62	84,96
100	84,22	64,23	86,01
120	88,38	82,59	91,73
180	89,54	87,27	96,19
240	99,02	87,27	98,09

Es importante mencionar que en estudios previos de la degradación de PCBs, la Pontificia Universidad Católica del Ecuador ya ha incursionado mediante procesos microbiológicos. Ellos emplearon *Pseudomonas fluorescens* en tratamiento, y alcanzaron el 53 % de degradación de Aroclor 1260 (Portero, 2007). En el 2018, se realizó un estudio de deoloración del mismo empleando descomposición catalizada por medios alcalinos (BCD, Base Catalyzed Decomposition) utilizando hidróxido de sodio, glicerol y hierro para la deoloración de PCBs en aceites de transformadores, alcanzaron un degradación del 97,4 % de Aroclor 1260 después de 4 horas a 250°C (Akhondi & Dadkhah, 2018). En el 2016, se empleó fotocátalisis para la degradación del Aroclor 1260, pero con nanopartículas de TiO₂ modificado sobre carbono, en este estudio se alcanzó la degradación completa del Aroclor 1260 en 15 minutos, mientras que con el TiO₂ sin modificar se alcanzó el 50,8 % de degradación (Shaban et al., 2016). Para concluir, de los pocos estudios que se ha realizado en cuanto a este tema, se determina que la presente investigación ofrece un método de potencial desintoxicación de agua contaminada con Aroclor 1260. Este estudio se sitúa entre una de las mejores opciones ya que se alcanza porcentajes de degradación similares y hasta mejores en algunos casos.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. CONCLUSIONES

El mejor agente de transferencia de fase para la extracción del Aroclor 1260 desde la fase oleosa fue el Tritón X-100 10 % V/V en un tiempo de agitación de 3 horas, obteniéndose 89.06 % de Aroclor 1260 en la fase acuosa.

En el estudio de adsorción se encontró que, para los tres casos, el tiempo de equilibrio de adsorción-desorción en ausencia de luz es diferente; para el TiO₂ irradiado a 60 kGy fue de 100 minutos, para el TiO₂ irradiado a 20 kGy se reportó entre 60-80 minutos y el TiO₂ sin irradiar fue de 60 minutos, por lo que, en el caso de 60 kGy se alcanzó una mayor adsorción-desorción en menor tiempo.

La eficiencia del proceso de degradación del Aroclor 1260 mediante fotocátalisis empleando TiO₂ irradiado fue: del 87,27 % para el irradiado a 20 kGy, 98,09 % para el irradiado con 60 kGy y 99,02 % para el caso sin irradiar. A pesar de que a 60 kGy y sin irradiar se alcanza remociones mayores al 98 %, con el TiO₂ irradiado a 60 kGy el proceso de degradación es más rápido ($k = 0,8844 \text{ s}^{-1}$ para el irradiado, y $k = 0,7216 \text{ s}^{-1}$ para el sin irradiar), en un periodo de fotodegradación de 4 horas.

Finalmente, el TiO₂ irradiado con e-beam a 60 kGy, se presume que sufre una modificación superficial que altera su capacidad de adsorción, lo que favorece la degradación de los compuestos en la fotocátalisis heterogénea con una mayor velocidad. A pesar de ello, los resultados de este trabajo permiten inferir que el efecto de la irradiación del TiO₂ favorece a la degradación debido a que las moléculas Aroclor 1260 se encuentran directamente dispuestas en la superficie activa del TiO₂, sin que exista limitación por transferencia de masa

6.2. RECOMENDACIONES

Se recomienda continuar con este estudio, de tal manera que se pueda conocer con claridad lo que ocurre a nivel superficial con el fotocatalizador cuando este es irradiado.

Además, se podría realizar pruebas de degradación cambiando las condiciones del TiO_2 o la fuente de la irradiación UV, (por ej., luz solar).

7. BIBLIOGRAFÍA

- Afghan, B., & Chau, A. (1998). *Analysis of trace organics in the aquatic environment*. California, EEUU: CRC Press.
- Aieta, E. M., Reagan, K. M., Lang, J. S., McReynolds, L., Kang, J.-W., & Glaze, W. H. (1988). Advanced oxidation processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE: Pilot-scale evaluations. *Journal (American Water Works Association)*, 7(3), 64-72.
- Akhondi, M., & Dadkhah, A. A. (2018). Base-catalysed decomposition of polychlorinated biphenyls in transformer oils by mixture of sodium hydroxide, glycerol and iron. *Royal Society Open Science*, 5(6), 172401.
- Barrera, C. (2014). *Aplicaciones electroquímicas al tratamiento de aguas residuales*. México D.F: Reverté Ediciones, S.A.
- Barwick, V. (2003). *Preparation of calibration curves: a guide to best practice*. Teddington, UK: VAM
- Becker, R., Bly, J., Cleland, M., & Farrell, J. (1979). Accelerator requirements for electron beam processing. *Radiation Physics and Chemistry*, 14(3-6), 353-375.
- Besterfield, D. H., & González, V. (2009). *Control de calidad*, México D.F: Pearson Educación.
- Bravo, M. A. (2016). *Gestión ambiental de suelos, agua y sedimentos contaminados con bifenilos policlorados (PCB's) y su potencial aplicación en el Ecuador* (Tesis de pregrado). Escuela Politécnica Nacional del Ecuador, Quito, Ecuador.
- Brewer, G. (2012). *Electron-beam technology in microelectronic fabrication*. New York, EEUU: Elsevier.
- Brouwer, A., Longnecker, M., Birnbaum, L., & Cogliano, J. (1999). *Characterization of potential endocrine-related health effects at low-dose levels of exposure to PCBs*. Washington, EEUU: Health Perspect.
- Buckley, E. (1982). Accumulation of airborne polychlorinated biphenyls in foliage. *Science Direct*, 216(8), 520-522.
- Carp, O., Huisman, C. L., & Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in solid state chemistry*, 32(1-2), 33-177.
- Daghrir, R., Drogui, P., & Robert, D. (2012). Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 238(1), 41-52.
- Daghrir, R., Drogui, P., & Robert, D. (2013). Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(10), 3581-3599.
- Dunnivant, F. M., & Elzerman, A. W. (1988). Aqueous solubility and Henry's law constant data for PCB congeners for evaluation of quantitative structure-property relationships (QSPRs). *Chemosphere*, 17(3), 525-541.
- DuPont. (2006). Ti-Pure® R-902+, DuPont™, EEUU, from https://www.chemours.com/Titanium_Technologies/es_US/products/902plus/R902plus_product_information.pdf
- Durfee, R. (1976). *Production and usage of PCB's in the United States*. In: *Proceedings of the National Conference on Polychlorinated Biphenyls, Chicago, 1975*. EPA-560/6-75-004. Washington, DC: EEUU: Environmental Protection Agency,.

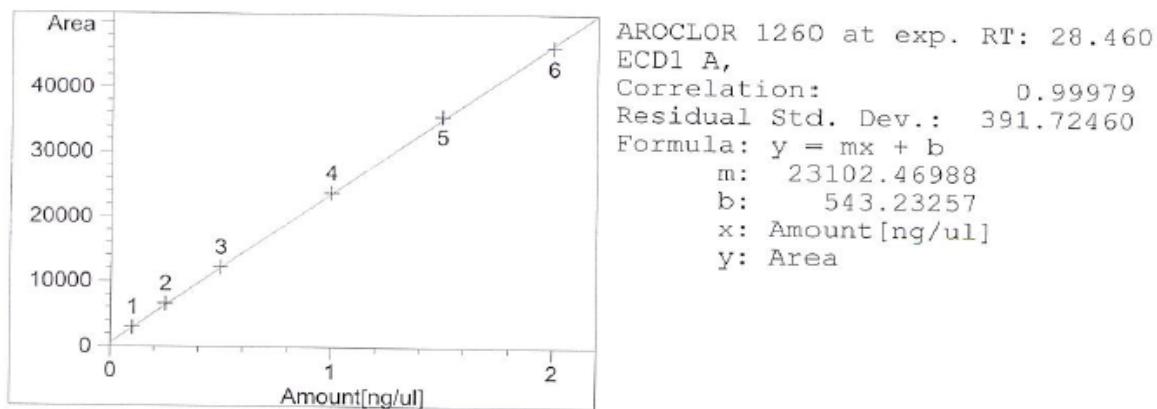
- Erickson, M. (2001). Introduction: PCB Properties, Uses, Occurrence, and Regulatory History. *PCBs: Recent Advances in Environmental Toxicology and Health Effects*. New York, EEUU: The University Press of Kentucky.
- Erickson, M. D. (1986). *Analytical Chemistry of PCBs*. Stoneham, Massachusetts: Butterworth Publishers.
- Fajgelj, A., & Ambrus, A. (2007). *Principles and practices of method validation*: Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry.
- Fernando, L., Giraldo, G., Alejandro, E., Franco, M., Julián, J., & Arango, S. (2003). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista De Investigación*, 1(1), 83–92.
- Fiedler, H., Hoff, H., & Tolls, C. (2001). *Polychlorinated Biphenyls (PCB's)*. Illinois, EEUU: ECO-INFORMA Press.
- Foua, G., Mokhtari, M., & Akrouf, H. (2014). Electrochemical degradation of malachite green with BDD electrodes: Effect of electrochemical parameters. *Science Direct*, 67(4), 125.
- Frías Sánchez, M. (2014). *Descomposición del Bifenilo Policlorado (PCB) Aroclor 1260 en aceites dieléctricos, por radiólisis del agua, inducida por radiación gamma del isótopo de cobalto 60* (Tesis de Posgrado). Universidad Central del Ecuador, Quito, Ecuador.
- Fujishima, A., Zhang, X., & Tryk, D. (2007). Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(14), 2664–2672.
- Gaya, U., & Abdullah, A. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9(1), 1-12.
- Harris, D. C. (2001). *Análisis químico cuantitativo*. California, EEUU: Prentice-Hall Hispanoamericana,.
- Hashimoto, K., Irie, H., & Fujishima, A. (2005). TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects. *Japanese journal of applied physics*, 44(12R), 8269.
- Hela, D., Konstantinou, I., Sakellarides, T., Lambropoulou, D., Akriotis, T., & Albanis, T. (2006). Persistent organochlorine contaminants in liver and fat of birds of prey from Greece. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 50, (4), 603-613.
- Herrmann, J. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53(1), 115–129.
- Hodgson, E. (2004). *A textbook of modern toxicology*. North Carolina, EEUU: Trends in Pharmacological Sciences.
- Hong, C.-S., Wang, Y., & Bush, B. (1998). Kinetics and products of the TiO₂, photocatalytic degradation of 2-chlorobiphenyl in water. *Chemosphere*, 36(7), 1653-1667.
- Hou, X.-G., & Liu, A.-D. (2008). Modification of photocatalytic TiO₂ thin films by electron beam irradiation. *Radiation physics and chemistry*, 77(3), 345-351.
- Hu, Q., Zhang, C., Wang, Z., Chen, Y., Mao, K., Zhang, X., . . . Zhu, M. (2008). Photodegradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by UV/H₂O₂ and UV/TiO₂. *Journal of hazardous materials*, 154(1-3), 795-803.
- Huang, C., Dong, C., & Tang, Z. (1993). Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste management*, 13(5-7), 361-377.
- Huang, I.-W., Hong, C.-S., & Bush, B. (1996). Photocatalytic degradation of PCBs in TiO₂ aqueous suspensions. *Chemosphere*, 32(9), 1869-1881.

- Johnson-Restrepo, B., & Kannan, K. (2009). An assessment of sources and pathways of human exposure to polybrominated diphenyl ethers in the United States. *Chemosphere*, *76*(4), 542-548.
- Jun, J., Dhayal, M., Shin, J.-H., Kim, J.-C., & Getoff, N. (2006). Surface properties and photoactivity of TiO₂ treated with electron beam. *Radiation physics and chemistry*, *75*(5), 583-589.
- Kim, M. S., Jo, W. J., Lee, D., Baeck, S.-H., Shin, J. H., & Lee, B. C. (2013). Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ modified by e-beam irradiation. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, *34*(5), 1397-1400.
- Kodba, Z., & Voncina, D. (2009). Validation of an improved European standard method for the determination of PCBs in oil samples. *Applied Natural Sciences*, *9*(3), 249.
- Koplan, J. (2000). Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Toxicological Profile For Polychlorinated Biphenyls (PCBs)*. EEUU. Retrieved from <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp17-c4.pdf>
- Kralchevska, R., Milanova, M., Tsvetkov, M., Dimitrov, D., & Todorovsky, D. (2012). Influence of gamma-irradiation on the photocatalytic activity of Degussa P25 TiO₂. *Journal of Materials Science*, *47*(12), 4936-4945.
- Kuckuck, R. (2000). *Envirement, safety and health manual: management of polychlorinated biphenyls*. California, EEUU: Department of energy.
- Lamo, M. B., & Nowotny, J. (2009). Water purification using solar energy: effect of sulphur on photocatalytic properties of TiO₂. *Energy Materials*, *4*(3), 150-158.
- Larsen, B., Bowadt, S., & Tilio, R. (1991). Standard Test Method for Analysis of Polychlorinated Biphenyls in Insulating Liquids by Gas Chromatography, ASTM D 4059-96. *Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials.*, 390-397.
- Lathe, S. S., An, S., Jin, S., & Yoon, S. S. (2013). High energy electron beam irradiated TiO₂ photoanodes for improved water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, *1*(43), 13567-13575.
- Liang, P., Xing, L., Xuan, H., & Xue, W. (2016). Research of Adsorption on PCBs: Isotherm Modeling and Influencing Factors. *EDP Science*, *67*(1), 6030
- Liu, X., & Yu, G. (2006). Combined effect of microwave and activated carbon on the remediation of polychlorinated biphenyl-contaminated soil. *Chemosphere*, *63*(2) 228-235.
- Mackay, D., & Shiu, W. (1992). *Illustrated Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals: Volume I; Monoaromatic hydrocarbons, chlorobenzenes and PCBs*. Washington, EEUU: CRC Press.
- Mathews, S. (2014). Biodegradation of Polychlorinated Biphenyls (PCBs), Aroclor 1260. *Wastewater by Isolate MD2*, *53*(1), 2.
- Mears, R. (2002). Toxic Substances Control Act (TSCA). *Agriculture: laws & Policies*. (12)3, 2601-2692.
- Mills, A., & Le Hunte, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *108*(1), 1-35.
- Mitchell, D. (1997). *Analytical Chemistry of PCBs, Second Edition*. Illinois, EEUU: CRC Press.
- Muir, D., & Sverko, E. (2006). Analytical methods for PCBs and organochlorine pesticides in environmental monitoring and surveillance: a critical appraisal. *Analytical and bioanalytical chemistry*, *386*(4), 769-789.

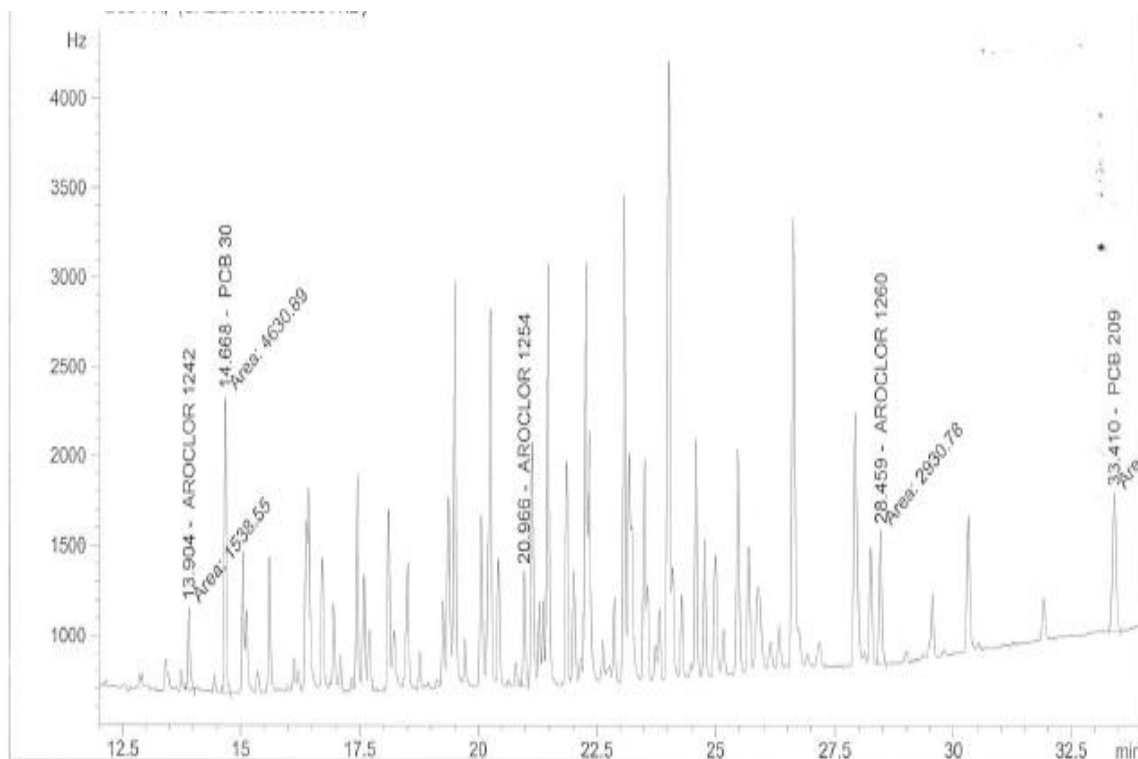
- Nevárez, M. C., Espinoza, P. J., Quiroz, F. J., & Ohtani, B. (2017). Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂. *Avances en Química*, 12(2), 45-59.
- Orozco, C. (2003). *Contaminación Ambiental, primera edición*. Madrid, España: Thompson Editores.
- Parsons, S. (2004). *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. Wells, UK: IWA Publishing.
- Portero, P. (2007). "Selección y adaptación de bacterias aerobias biodegradadoras de PCBs". (Tesis de pregrado). Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito, Ecuador.
- Ren, W., Ai, Z., Jia, F., Zhang, L., Fan, X., & Zou, Z. (2007). Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 69(3-4), 138-144.
- Risebrough, R., & Brodine, V. (1971). Our World In Peril: An Environment Review. *Fawcett Publications*. 24(2), 243-255.
- Rodas, M. (2016). Proyecto K016. Proyecto de Gestión Integrada y Ambientalmente Racional de Bifenilos Policlorados (PCB) en el Ecuador. Quito, Ecuador.
- Safe, S. (1994). Polychlorinated Biphenyls (PCBs) :Environmental Impact, Biochemical and Toxic Responses, and Implications for Risk Assessment. *Critical Reviews in Toxicology*, 16(1), 5
- Schmidt, H., & Schultz, G. (1881). Einwirkung von Fiinffach-Chlorphosphor auf das y-diphenol. *Ann. Chim*, 207(33), 7.
- Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., & Bahnemann, D. W. (2014). Understanding TiO₂ Photocatalysis : Mechanisms and Materials. *Chem. Rev*, 114(7) 9919–9986.
- Sevcik, J. G. (2011). *Detectors in gas chromatography* (Vol. 4): New York, EEUU: Elsevier.
- Shaban, Y. A., El Sayed, M. A., El Maradny, A. A., Al Farawati, R. K., Al Zobidi, M. I., & Khan, S. U. (2016). Photocatalytic removal of polychlorinated biphenyls (PCBs) using carbon-modified titanium oxide nanoparticles. *Applied Surface Science*, 365, 108-113.
- Wagner, K. (2011). Red para la Eliminación de los Bifenilos Policlorados – Intercambio de información sobre PCB Overview. *Open Magazine*. 2(3), 2-121.
- Wahlang, B., Falkner, K. C., Clair, H. B., Al-Eryani, L., Prough, R. A., States, J. C., . . . Cave, M. C. (2014). Human receptor activation by aroclor 1260, a polychlorinated biphenyl mixture. *Toxicological Sciences*, 140(2), 283-297.
- Wang, S., Mosley, C., Stewart, G., & Yu, H. (2008). Photochemical reaction of a dye precursor 4-chloro-1, 2-phenylenediamine and its associated mutagenic effects. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 197(1), 34-39.
- Zhang, H., & Banfield, J. F. (2014). Structural characteristics and mechanical and thermodynamic properties of nanocrystalline TiO₂. *Chemical reviews*, 114(19), 9613-9644.
- Zhang, P.-C., Scudato, R. J., Pagano, J. J., & Roberts, R. N. (1993). Photodecomposition of PCBs in aqueous systems using TiO₂ as catalyst. *Chemosphere*, 26(6), 1213-1223.
- Zlatkis, A., & Poole, C. F. (1981). *Electron capture: theory and practice in chromatography* (Vol. 20): New York, EEUU: Elsevier.

10. ANEXOS

Anexo 1. Curva de calibración para la determinación de Aroclor 1260 mediante Cromatografía de Gases con un detector de Captura de Electrones



Curva de calibración del Aroclor 1260 mediante de GC-ECD.



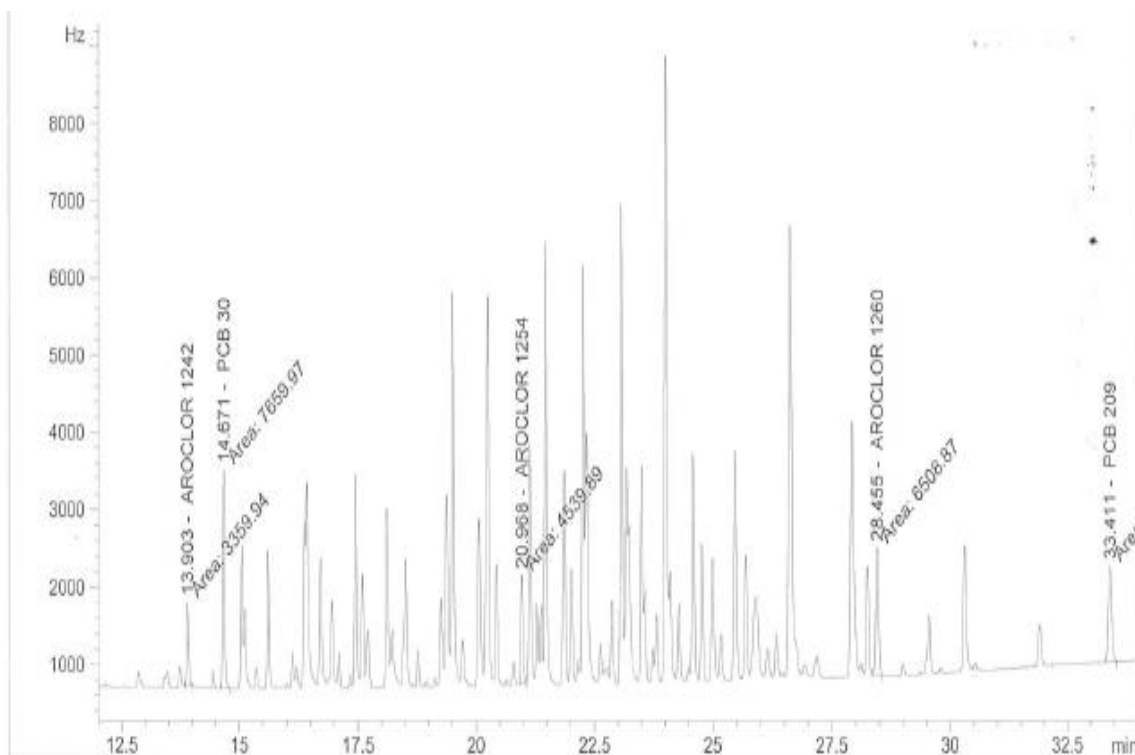
External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : 5/11/2017 9:17:13 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000

Signal 1: ECD1 A,

RetTime [min]	Type	Area [Hz*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
13.904	MM	1538.54675	6.87595e-5	1.05790e-1		AROCLOR 1242
14.668	MM	4630.88525	2.12960e-6	9.86193e-3		PCB 30
20.966	VV	2172.18359	5.04020e-5	1.09482e-1		AROCLOR 1254
28.459	MM	2930.77979	3.52623e-5	1.03346e-1		AROCLOR 1260
33.410	MM	4018.59204	1.86847e-6	7.50862e-3		PCB 209

Cromatograma del estándar de 0.1 mg/L de la curva de calibración



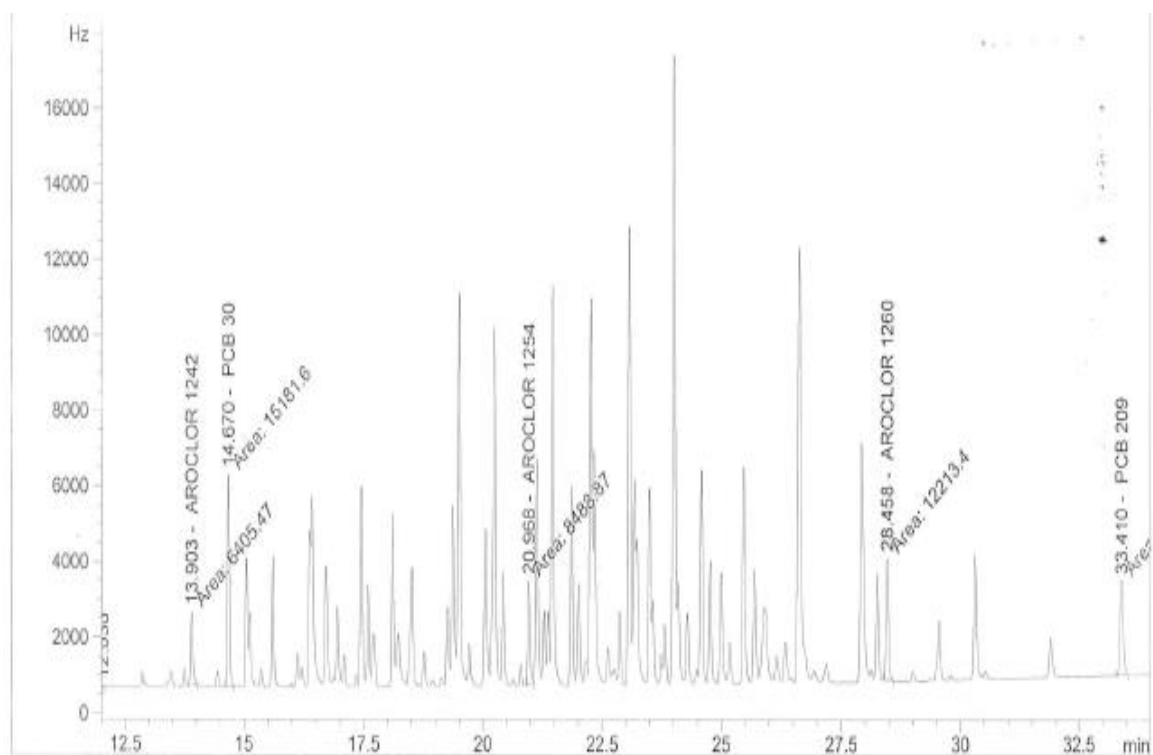
External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : 5/11/2017 9:17:13 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000

Signal 1: ECD1 A,

RetTime [min]	Type	Area [Hz*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
13.903	MM	3359.94458	7.56163e-5	2.54067e-1		AROCLOR 1242
14.671	MM	7659.96631	2.07438e-6	1.58897e-2		PCB 30
20.968	MM	4539.88721	5.67100e-5	2.57457e-1		AROCLOR 1254
28.455	MM	6508.87207	3.96728e-5	2.58225e-1		AROCLOR 1260
33.411	MM	6381.57715	2.00249e-6	1.27791e-2		PCB 209

Cromatograma del estándar de 0.25 mg/L de la curva de calibración



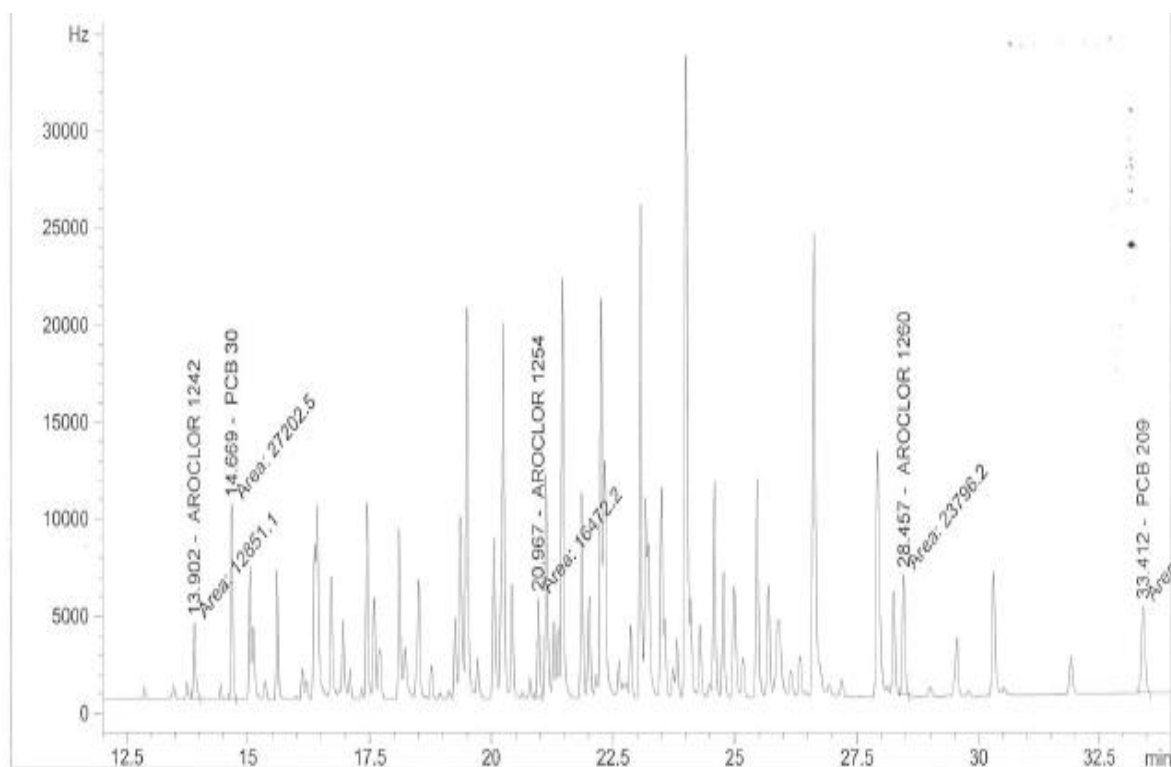
External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : 5/11/2017 9:17:13 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000

Signal 1: ECD1 A,

RetTime [min]	Type	Area [Hz*s]	Ant/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
13.903	MM	6405.46680	7.83701e-5	5.01997e-1		AROCLOR 1242
14.670	MM	1.51816e4	2.03255e-6	3.08573e-2		PCB 30
20.968	MM	8488.87012	5.94022e-5	5.04257e-1		AROCLOR 1254
28.458	MM	1.22134e4	4.13602e-5	5.05150e-1		AROCLOR 1260
33.410	MM	1.23928e4	2.11305e-6	2.61865e-2		PCB 209

Cromatograma del estándar de 0.5 mg/L de la curva de calibración



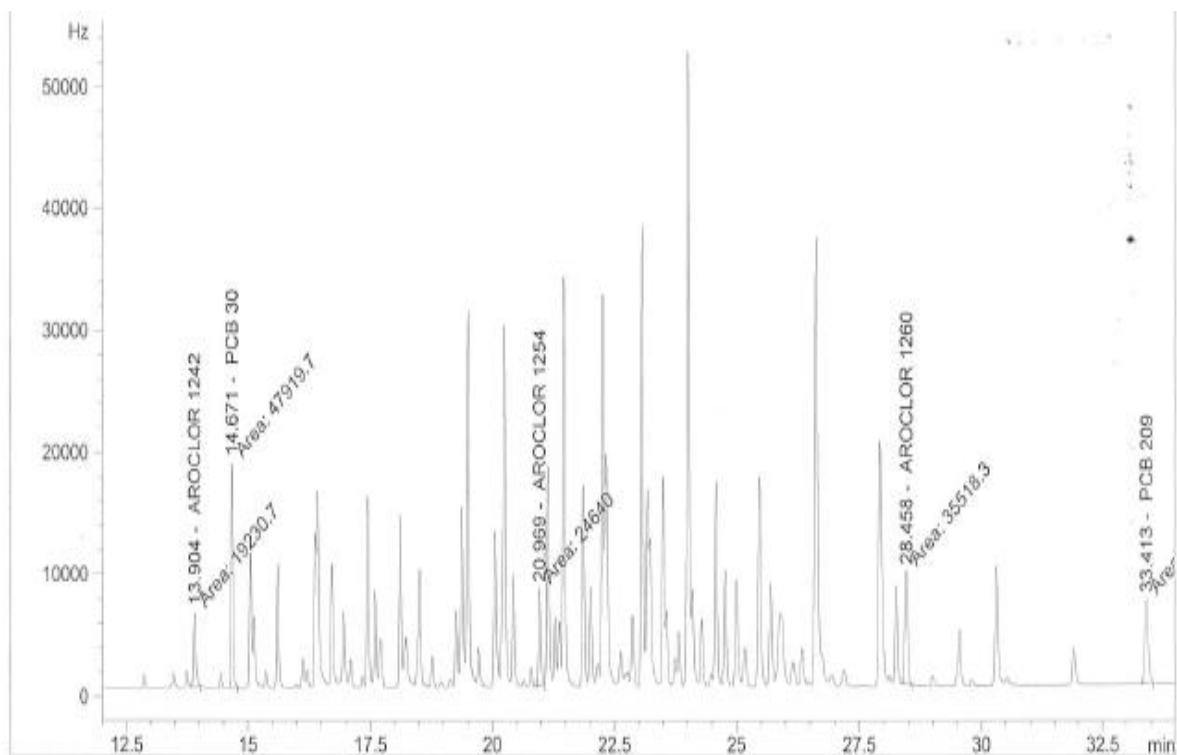
External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : 5/11/2017 9:17:13 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000

Signal 1: ECD1 A,

RetTime [min]	Type	Area [Hz*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
13.902	MM	1.28511e4	7.98940e-5	1.02673		AROCLOR 1242
14.669	MM	2.72025e4	2.01373e-6	5.47785e-2		PCB 30
20.967	MM	1.64722e4	6.09022e-5	1.00319		AROCLOR 1254
28.457	MM	2.37962e4	4.22973e-5	1.00652		AROCLOR 1260
33.412	MM	2.19860e4	2.16426e-6	4.75834e-2		PCB 209

Cromatograma del estándar 1.0 mg/L de la curva de calibración



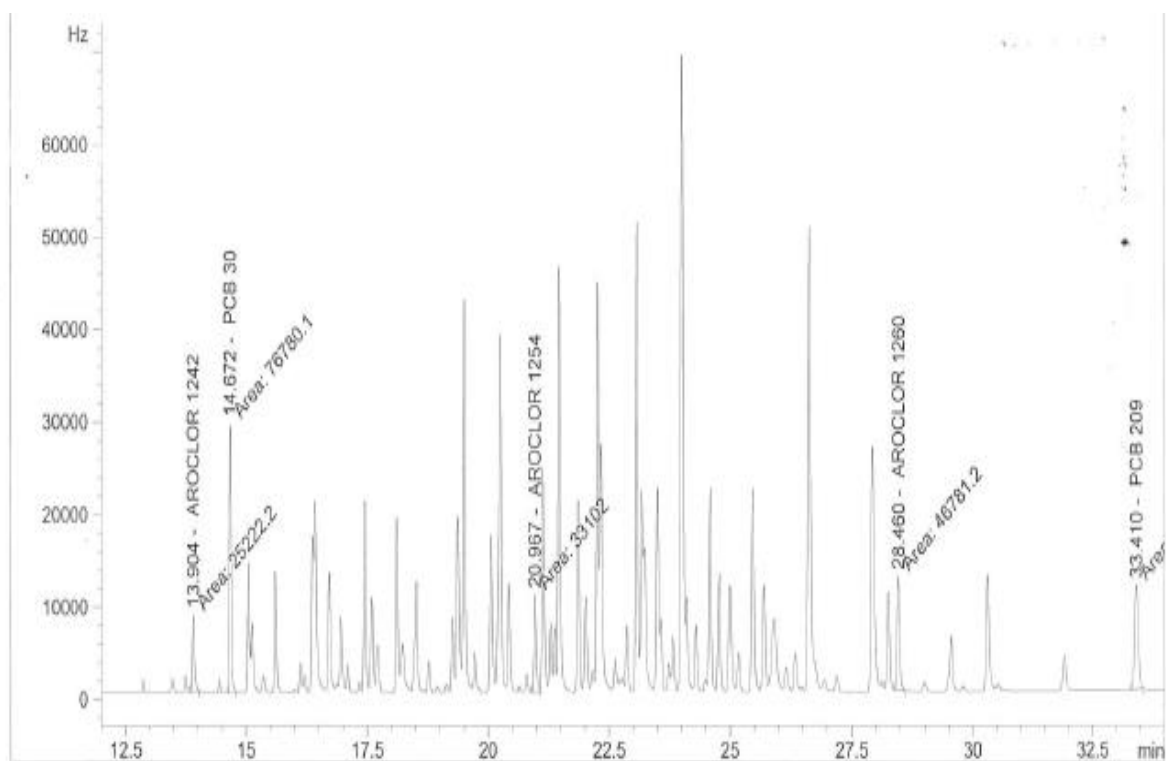
=====
 External Standard Report (Sample Amount is 0!)
 =====

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : 5/11/2017 9:17:13 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000

Signal 1: ECD1 A,

RetTime [min]	Type	Area [Hz*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
13.904	MM	1.92307e4	8.03963e-5	1.54607		AROCLOR 1242
14.671	MM	4.79197e4	2.00345e-6	9.60049e-2		PCB 30
20.969	MM	2.46400e4	6.14309e-5	1.51365		AROCLOR 1254
28.458	MM	3.55183e4	4.26234e-5	1.51391		AROCLOR 1260
33.413	MM	3.34035e4	2.18688e-6	7.30493e-2		PCB 209

Cromatograma del estándar 1.5 mg/L de la curva de calibración



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : 5/11/2017 9:17:13 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000

Signal 1: ECD1 A,

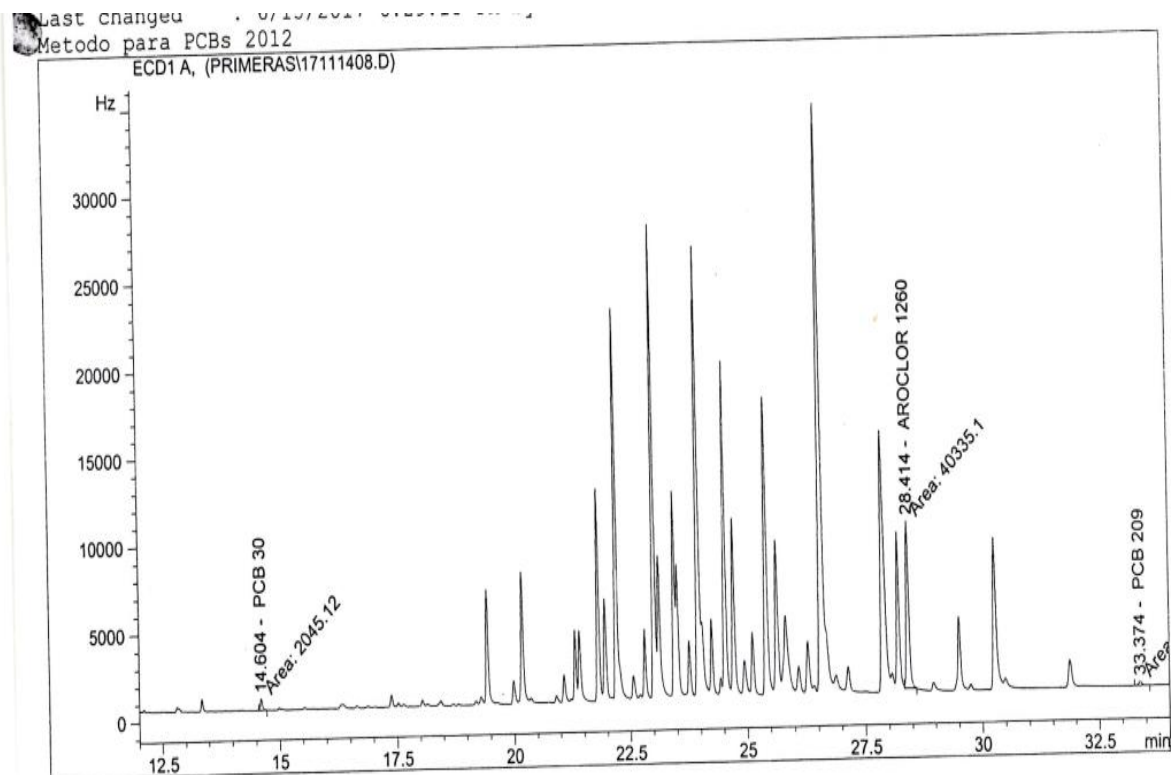
RetTime [min]	Type	Area [Hz*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
13.904	MM	2.52222e4	8.06367e-5	2.03384		AROCLOR 1242
14.672	MM	7.67801e4	1.99838e-6	1.53436e-1		PCB 30
20.967	MM	3.31020e4	6.17035e-5	2.04251		AROCLOR 1254
28.460	MM	4.67812e4	4.27828e-5	2.00143		AROCLOR 1260
33.410	MM	5.51745e4	2.20406e-6	1.21608e-1		PCB 209

Cromatograma del estándar 2.0 mg/L de la curva de calibración

Anexo 2. Reactor cerrado para fotocatalisis tipo batch con agitadores magnéticos en su interior



Anexo 3. Cromatogramas del seguimiento de degradación del Aroclor 1260 mediante fotocatalisis heterogénea empleando TiO_2 sin irradiar.



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
Calib. Data Modified : 5/11/2017 9:17:13 AM
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000

Signal 1: ECD1 A,

RetTime [min]	Type	Area [Hz*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
13.904		-	-	-		AROCLOR 1242
14.604	MM	2045.12048	2.30616e-6	4.71637e-3		PCB 30
20.967		-	-	-		AROCLOR 1254
28.414	MM	4.03351e4	4.27024e-5	1.72241		AROCLOR 1260 → 63,07 ng PCB/ul muestra
33.374	MM	1248.20447	1.06512e-6	1.32949e-3		PCB 209

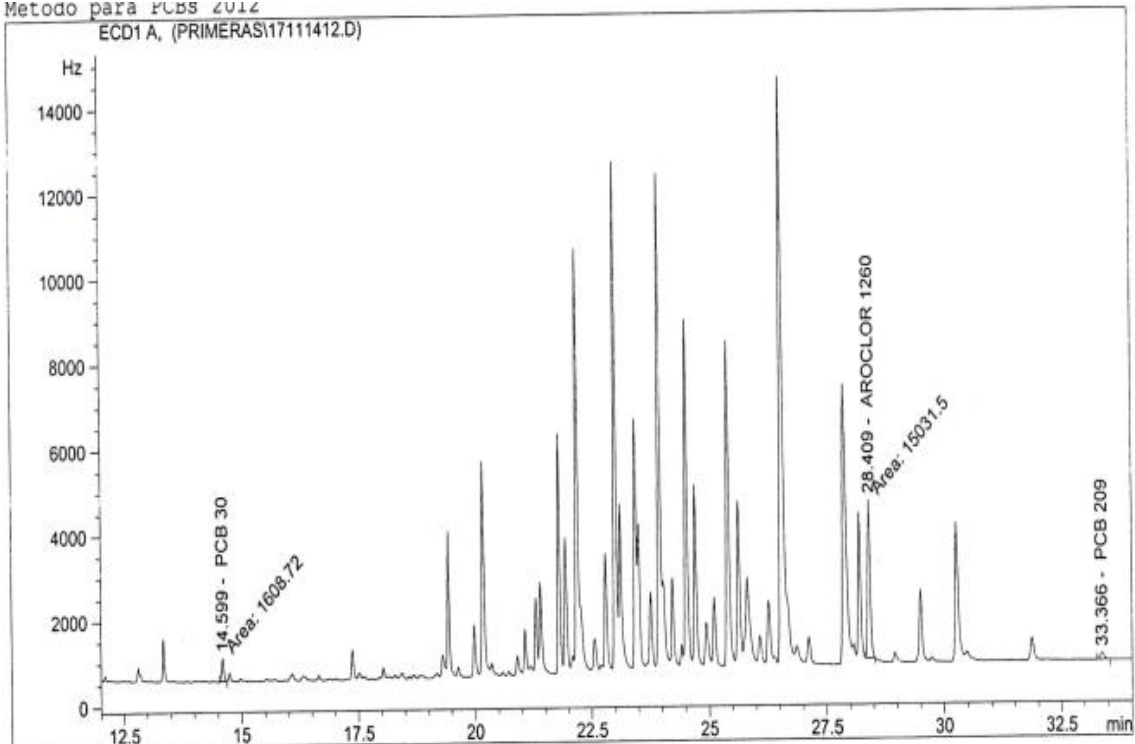
metale .

1.72845

Cromatograma concentración inicial de Aroclor 1260

Metodo para PCBs 2012

ECD1 A, (PRIMERAS17111412.D)



=====
 External Standard Report (Sample Amount is 0!)
 =====

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : 5/11/2017 9:17:13 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000

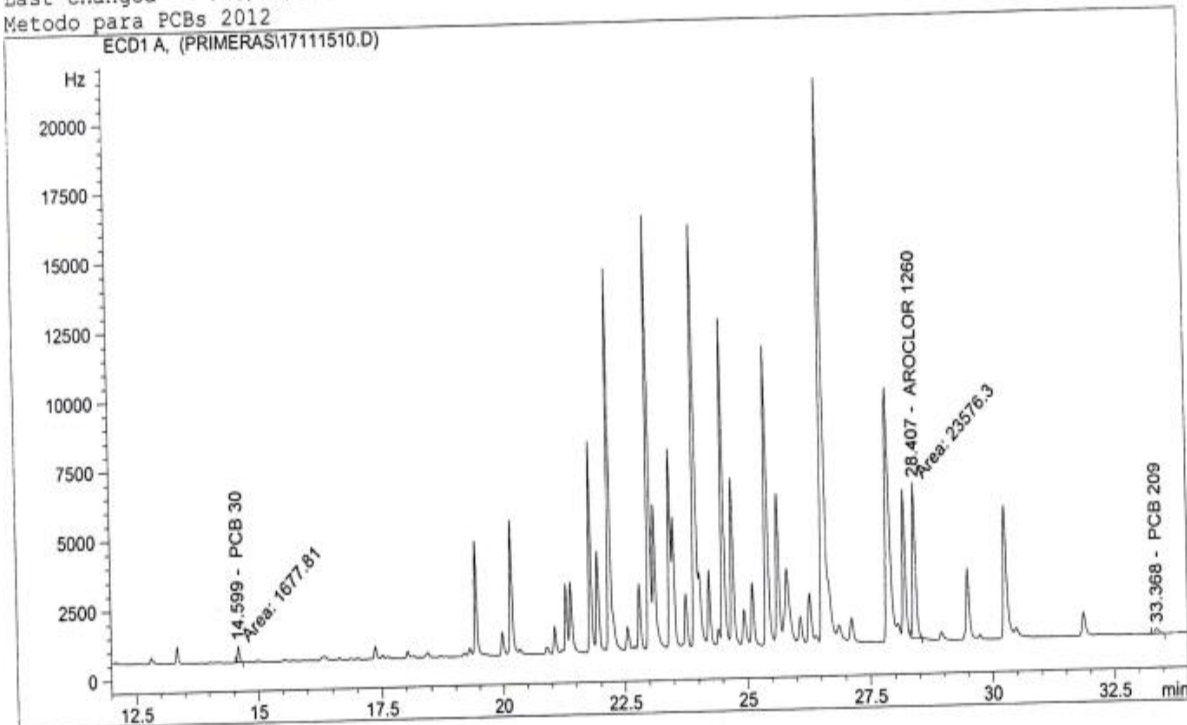
Signal 1: ECD1 A,

RetTime [min]	Type	Area [Hz*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
13.904		-	-	-		AROCLOR 1242
14.599	MM	1608.72314	2.39193e-6	3.84796e-3		PCB 30
20.967		-	-	-		AROCLOR 1254
28.409	MM	1.50315e4	4.17211e-5	6.27132e-1		AROCLOR 1260 → 32,48 ng PCB / ul muestra
33.366	PB	844.21417	5.07481e-7	4.28423e-4		PCB 209

Totals : 6.31409e-1

Cromatograma de Aroclor 1260 sometido a 20 min de degradación.

Last changed : 6/15/2017 6:29:18 PM BY RC
 Metodo para PCBs 2012



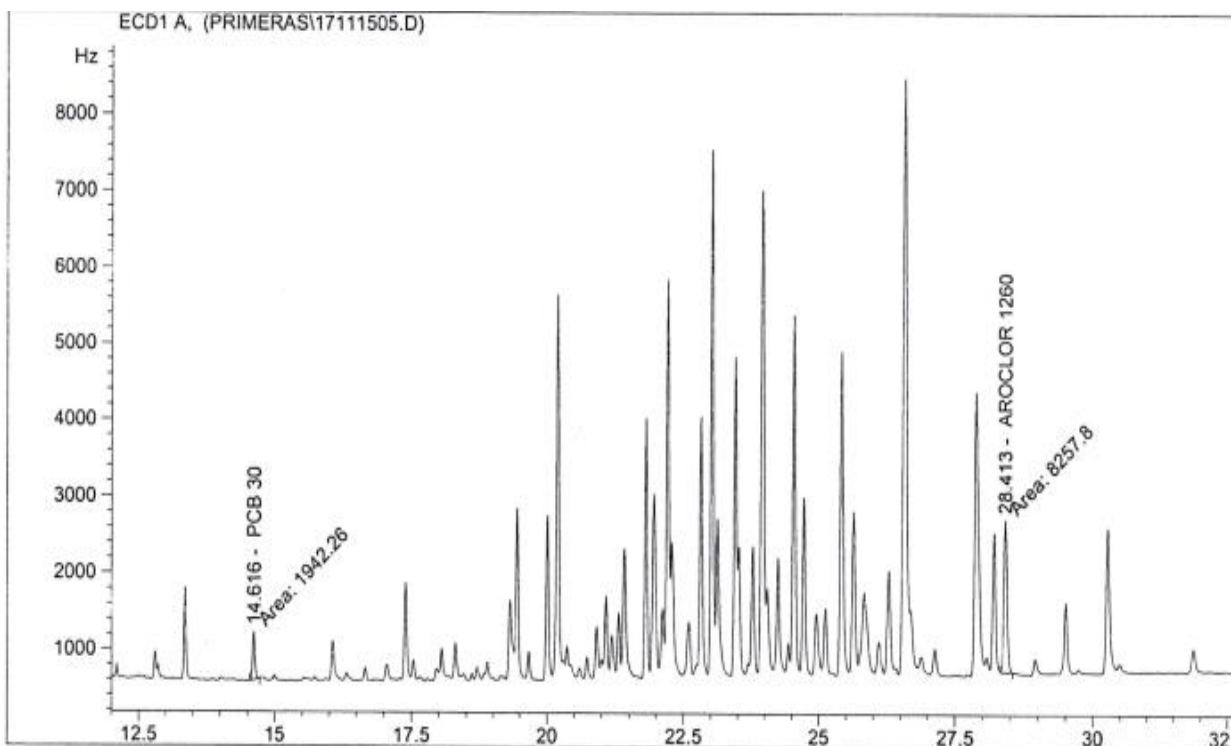
=====
 External Standard Report (Sample Amount is 0!)
 =====

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : 5/11/2017 9:17:13 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000

Signal 1: ECD1 A,

RetTime [min]	Type	Area [Hz*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
13.904	-	-	-	-	-	AROCLOR 1242
14.599	MM	1677.81458	2.37538e-6	3.98544e-3	-	PCB 30
20.967	-	-	-	-	-	AROCLOR 1254
28.407	MM	2.35763e4	4.22881e-5	9.96995e-1	-	AROCLOR 1260 → 36,3 ng PCB/ul muestra
33.368	PB	966.63660	7.25687e-7	7.01476e-4	-	PCB 209
Totals :				1.00168		

Cromatograma de Aroclor 1260 sometido a 40 min de degradación.



=====
 External Standard Report (Sample Amount is 0!)
 =====

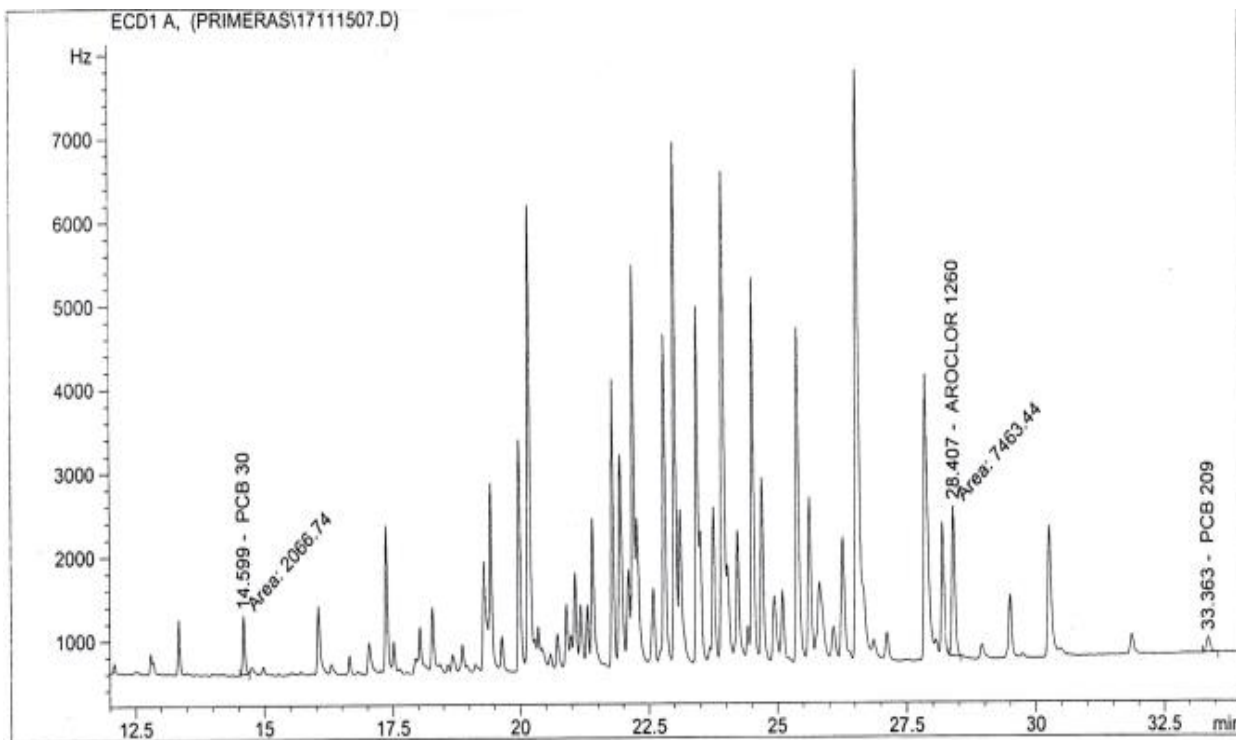
Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : 5/11/2017 9:17:13 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000

Signal 1: ECD1 A,

RetTime [min]	Type	Area [Hz*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
13.904		-	-	-		AROCLOR 1242
14.616	MM	1942.26343	2.32290e-6	4.51169e-3		PCB 30
20.967		-	-	-		AROCLOR 1254
28.413	MM	8257.80176	4.04379e-5	3.33928e-1		AROCLOR 1260 → 17,28 ng PCB/ul muestra
33.373	PB	925.49194	6.58791e-7	6.09706e-4		PCB 209

Totals : 3.39050e-1

Cromatograma de Aroclor 1260 sometido a 60 min de degradación.



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

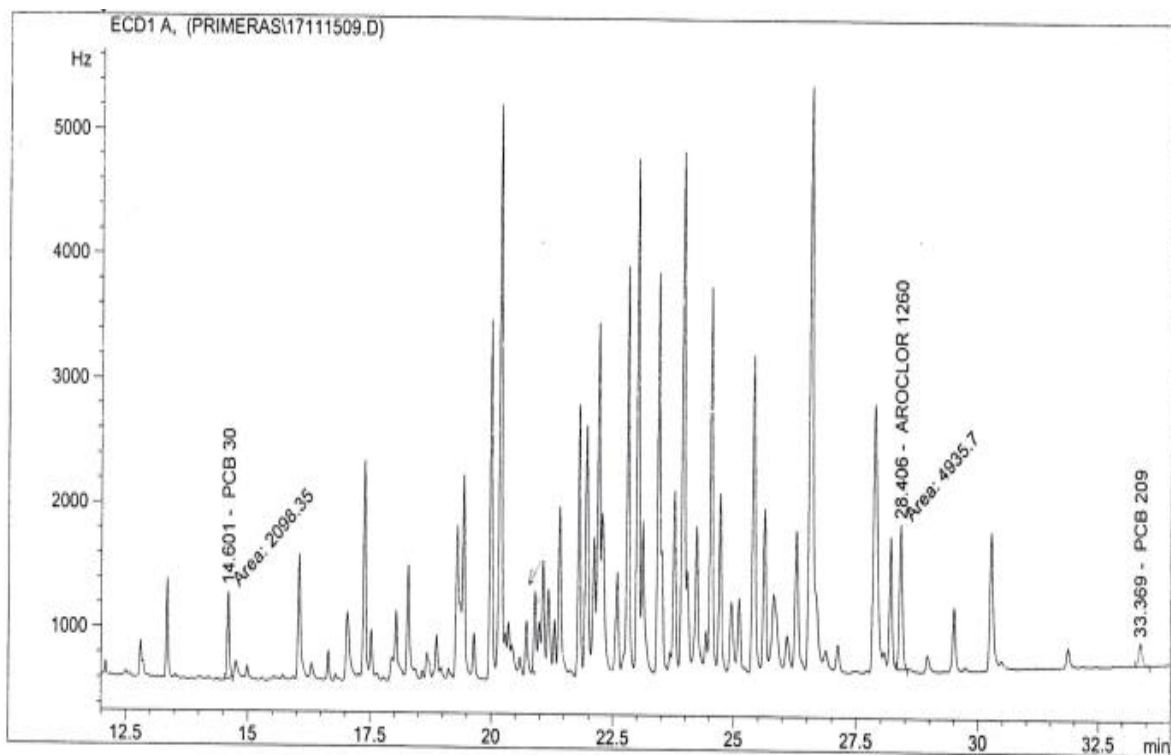
Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : 5/11/2017 9:17:13 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000

Signal 1: ECD1 A,

RetTime [min]	Type	Area [Hz*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
13.904		-	-	-		AROCLOR 1242
14.599	MM	2066.73730	2.30285e-6	4.75938e-3		PCB 30
20.967		-	-	-		AROCLOR 1254
28.407	MM	7463.44336	4.01349e-5	2.99544e-1		AROCLOR 1260 → 15.19 ng PCB/ul muestra
33.363	PB	984.72772	7.53332e-7	7.41827e-4		PCB 209

Totals : 3.05045e-1

Cromatograma de Aroclor 1260 sometido a 80 min de degradación.



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

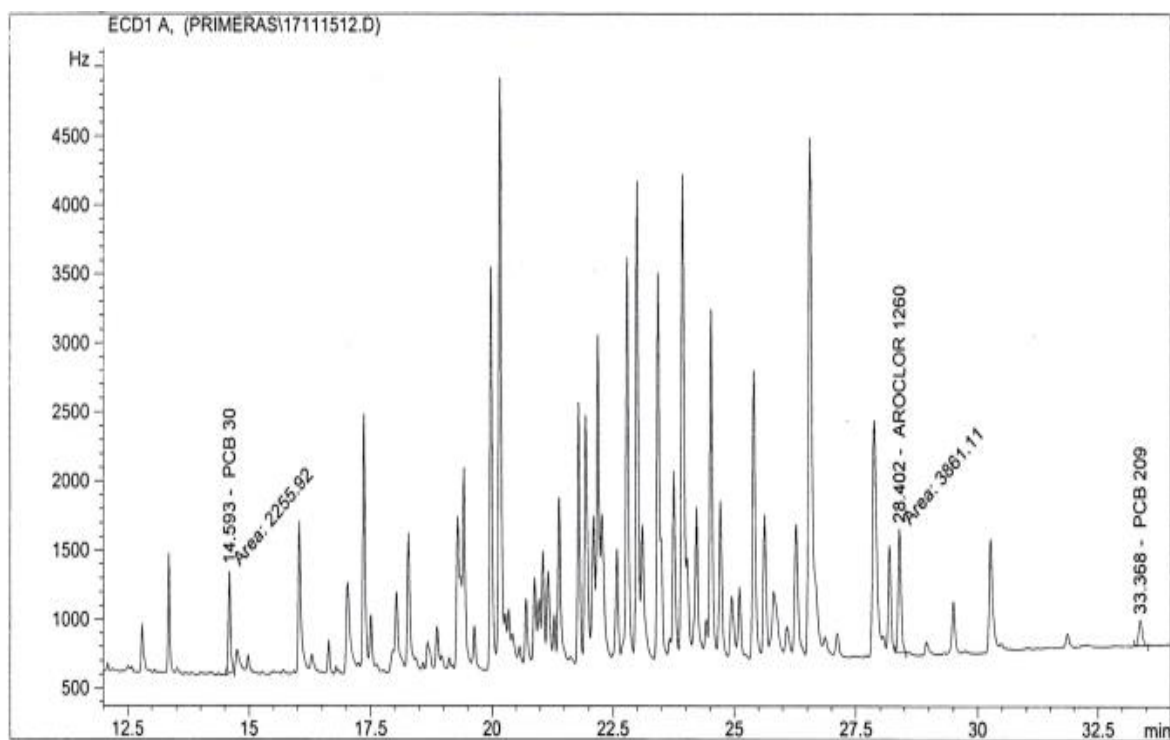
Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : 5/11/2017 9:17:13 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000

Signal 1: ECD1 A,

RetTime [min]	Type	Area [Hz*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
13.904		-	-	-		AROCLOR 1242
14.601	MM	2098.35181	2.29813e-6	4.82230e-3		PCB 30
20.967		-	-	-		AROCLOR 1254
28.406	MM	4935.70068	3.85213e-5	1.90130e-1		AROCLOR 1260 → 9.95 ng PCB / μl muestra
33.369	PB	981.22986	7.48066e-7	7.34025e-4		PCB 209

Totals : 1.95686e-1

Cromatograma de Aroclor 1260 sometido a 100 min de degradación.



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

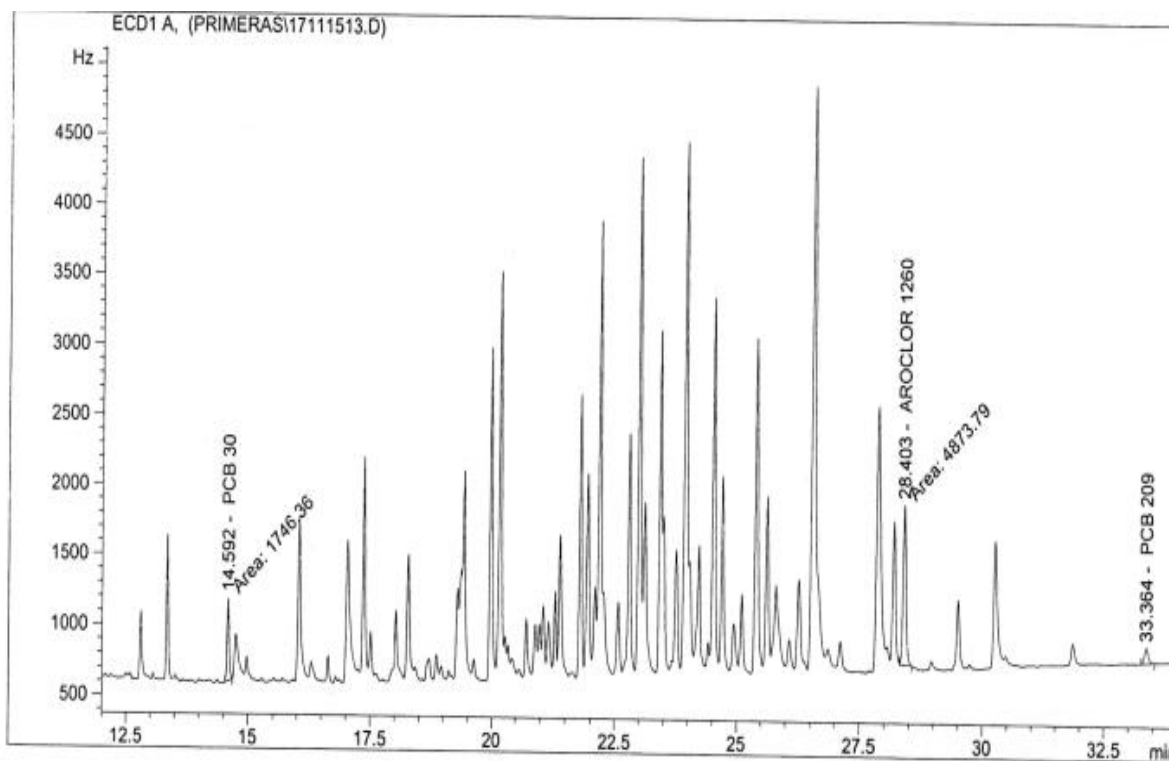
Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : 5/11/2017 9:17:13 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000

Signal 1: ECD1 A,

RetTime [min]	Type	Area [Hz*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
13.904		-	-	-		AROCLOR 1242
14.593	MM	2255.92334	2.27661e-6	5.13586e-3		PCB 30
20.967		-	-	-		AROCLOR 1254
28.402	MM	3861.11182	3.71954e-5	1.43616e-1		AROCLOR 1260 → 7,33 ng PCB / μl muestra
33.368	PB	1002.64777	7.79731e-7	7.81796e-4		PCB 209

Totals : 1.49533e-1

Cromatograma de Aroclor 1260 sometido a 120 min de degradación.



=====
 External Standard Report (Sample Amount is 0!)
 =====

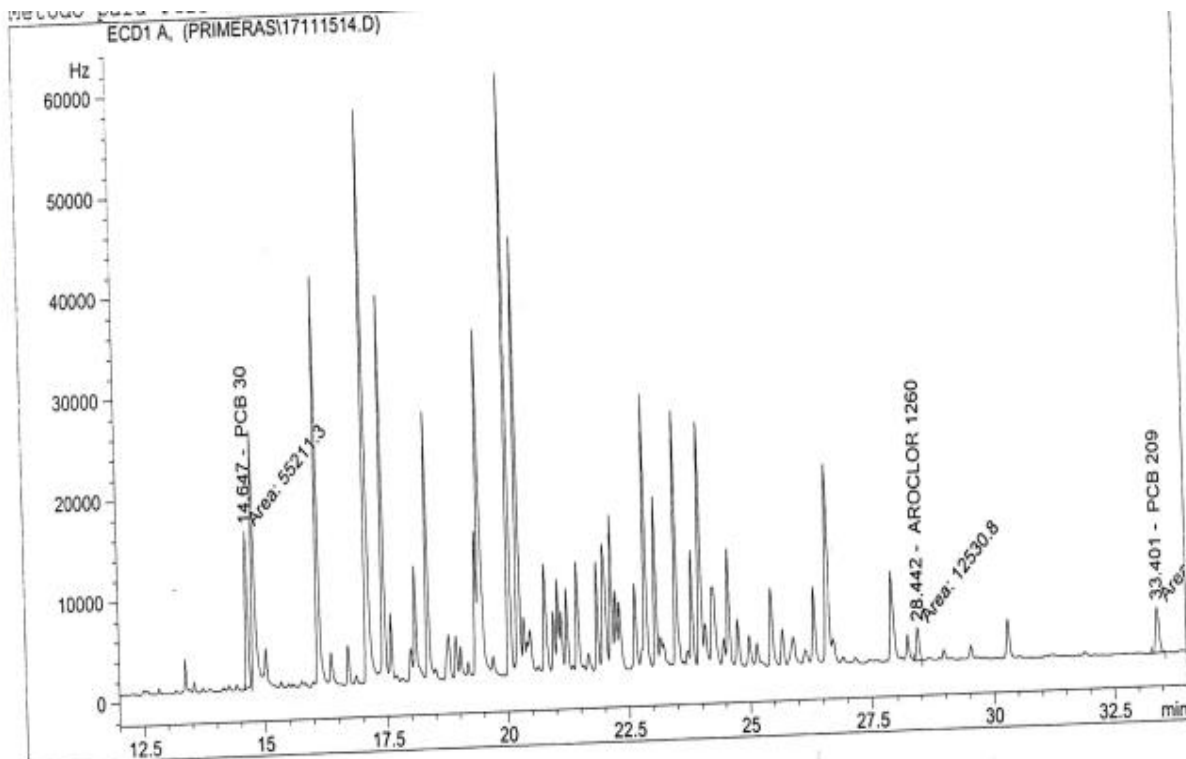
Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : 5/11/2017 9:17:13 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000

Signal 1: ECD1 A,

RetTime [min]	Type	Area [Hz*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
13.904		-	-	-		AROCLOR 1242
14.592	MM	1746.36279	2.36025e-6	4.12185e-3		PCB 30
20.967		-	-	-		AROCLOR 1254
28.403	MM	4873.79102	3.84608e-5	1.87450e-1		AROCLOR 1260 → 6,6 ng PCB/ul muestra
33.364	PB	603.44476	0.00000	0.00000		PCB 209

Totals : 1.91572e-1

Cromatograma de Aroclor 1260 sometido a 3 horas de degradación.



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

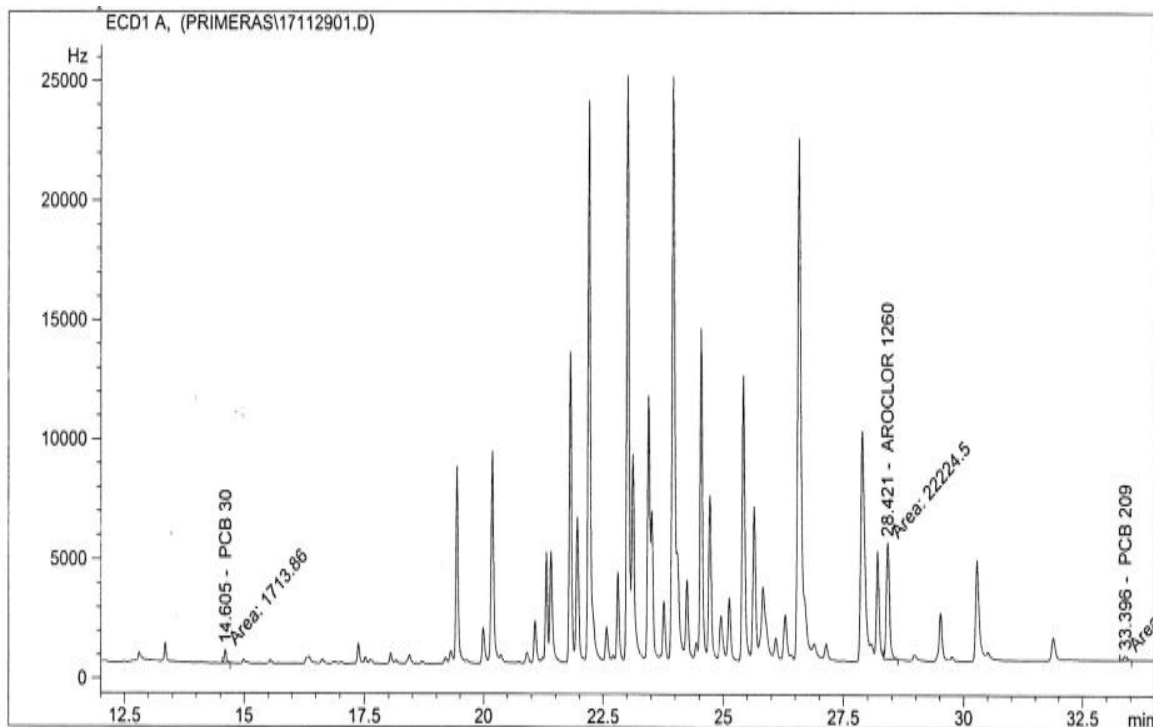
Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : 5/11/2017 9:17:13 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000

Signal 1: ECD1 A,

RetTime [min]	Type	Area [Hz*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
13.904		-	-	-		AROCLOR 1242
14.647	MM	5.52113e4	2.00167e-6	1.10515e-1		PCB 30
20.967		-	-	-		AROCLOR 1254
28.442	MM	1.25308e4	4.14089e-5	5.18888e-1		AROCLOR 1260 → 0,62 ng PCB / ul muestra
33.401	MM	2.31183e4	2.16750e-6	5.01089e-2		PCB 209

Cromatograma de Aroclor 1260 sometido a 4 horas de degradación.

Anexo 4. Cromatogramas del seguimiento de degradación del Aroclor 1260 mediante fotocatalisis heterogénea empleando TiO₂ irradiado a 60kGy.



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

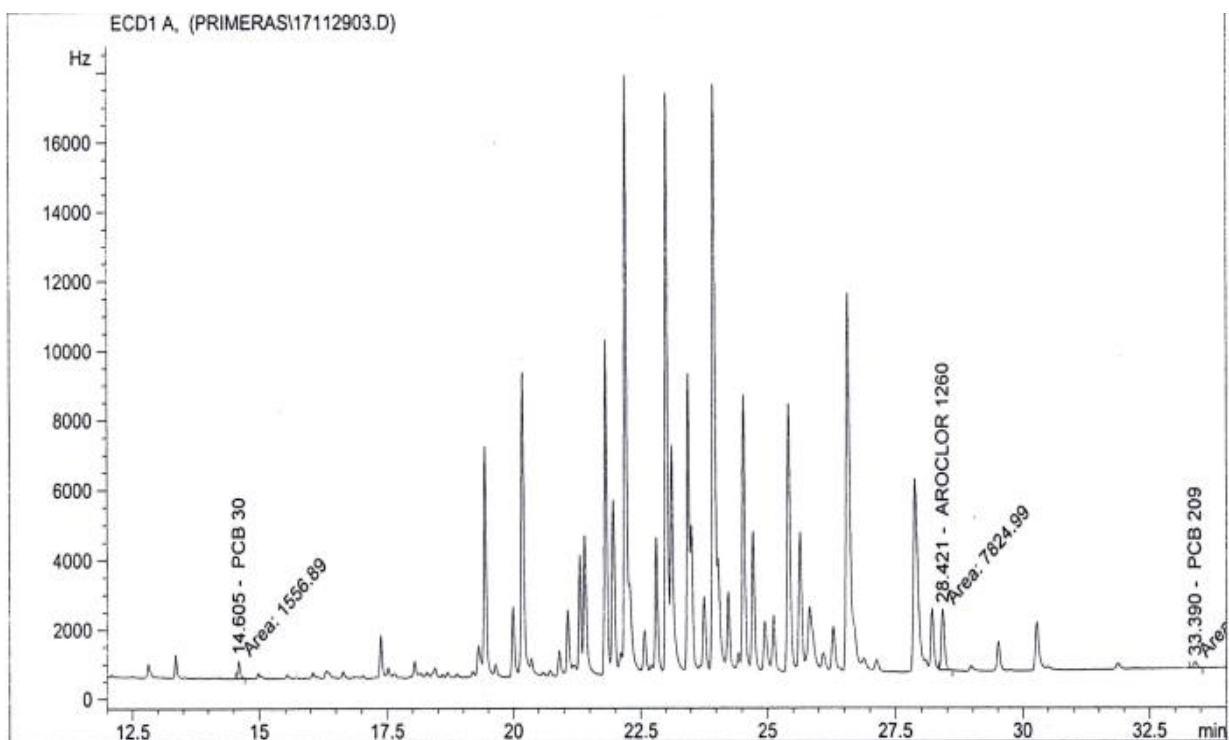
Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : 5/11/2017 9:17:13 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000

Signal 1: ECD1 A,

RetTime [min]	Type	Area [Hz*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
13.904		-	-	-		AROCLOR 1242
14.605	MM	1713.85645	2.36727e-6	4.05717e-3		PCB 30
20.967		-	-	-		AROCLOR 1254
28.421	MM	2.22245e4	4.22274e-5	9.38484e-1		AROCLOR 1260 → 34,1 ng PCB/ul MUESTRA.
33.396	MM	1108.11487	9.17804e-7	1.01703e-3		PCB 209

Totals : 9.43558e-1

Cromatograma concentración inicial de Aroclor 1260



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

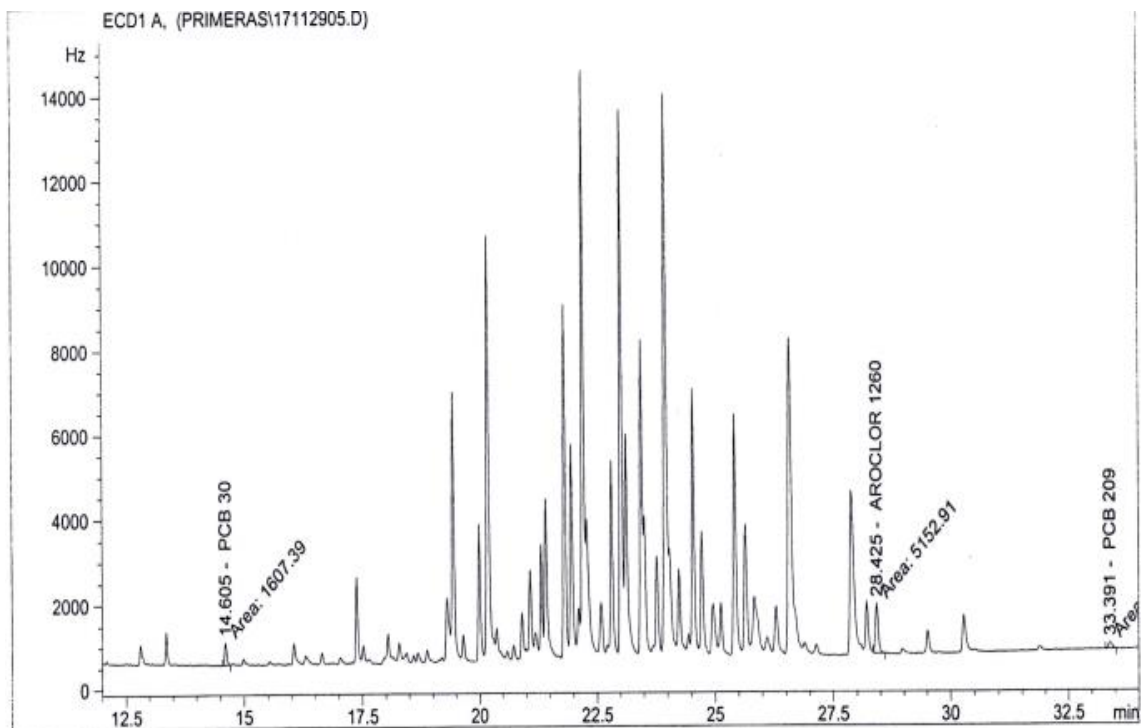
Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : 5/11/2017 9:17:13 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000

Signal 1: ECD1 A,

RetTime [min]	Type	Area [Hz*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
13.904		-	-	-		AROCLOR 1242
14.605	MM	1556.89294	2.40531e-6	3.74482e-3		PCB 30
20.967		-	-	-		AROCLOR 1254
28.421	MM	7824.99121	4.02804e-5	3.15194e-1		AROCLOR 1260 → 11,37 ng PCB / UL MUESTRA
33.390	MM	903.49072	6.20520e-7	5.60634e-4		PCB 209

Totals : 3.19499e-1

Cromatograma de Aroclor 1260 sometido a 20 min de degradación.



=====
 External Standard Report (Sample Amount is 0!)
 =====

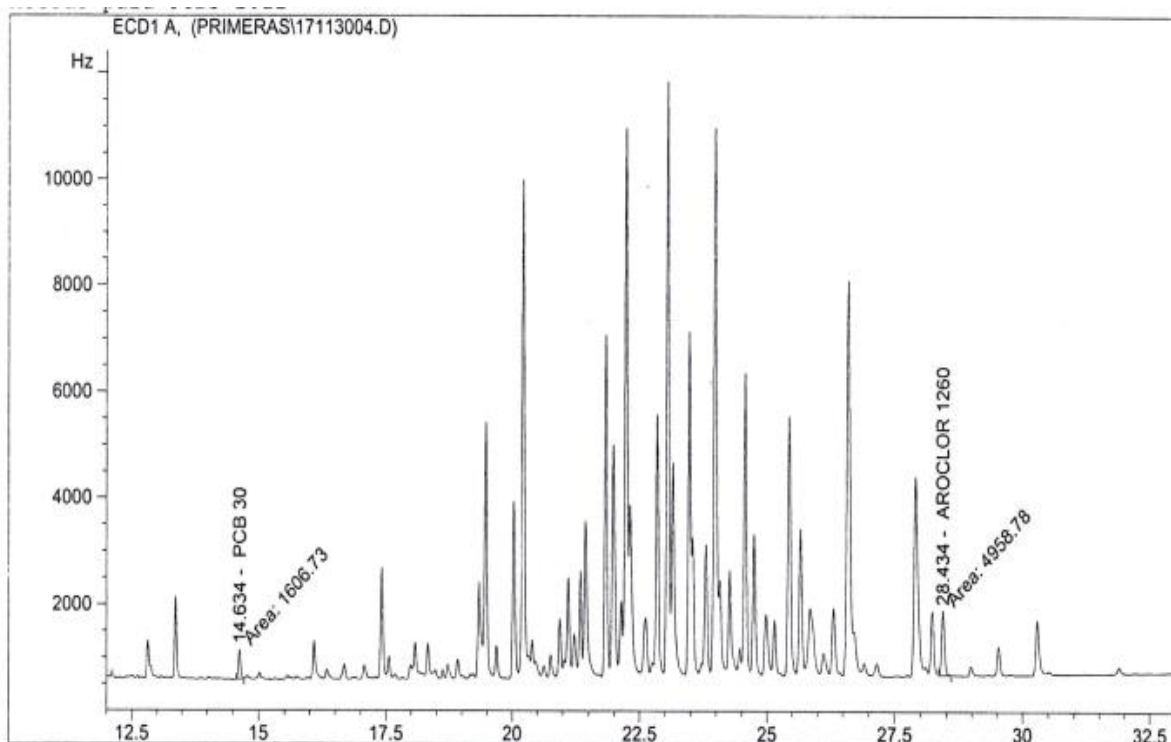
Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : 5/11/2017 9:17:13 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000

Signal 1: ECD1 A,

RetTime [min]	Type	Area [Hz*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
13.904		-	-	-		AROCLOR 1242
14.605	MM	1607.39478	2.39226e-6	3.84531e-3		PCB 30
20.967		-	-	-		AROCLOR 1254
28.425	MM	5152.91113	3.87222e-5	1.99532e-1		AROCLOR 1260 → 6,97 ng PCB/ul MUESTRA
33.391	MM	842.87817	5.04750e-7	4.25443e-4		PCB 209

Totals : 2.03803e-1

Cromatograma de Aroclor 1260 sometido a 40 min de degradación.



=====
 External Standard Report (Sample Amount is 0!)
 =====

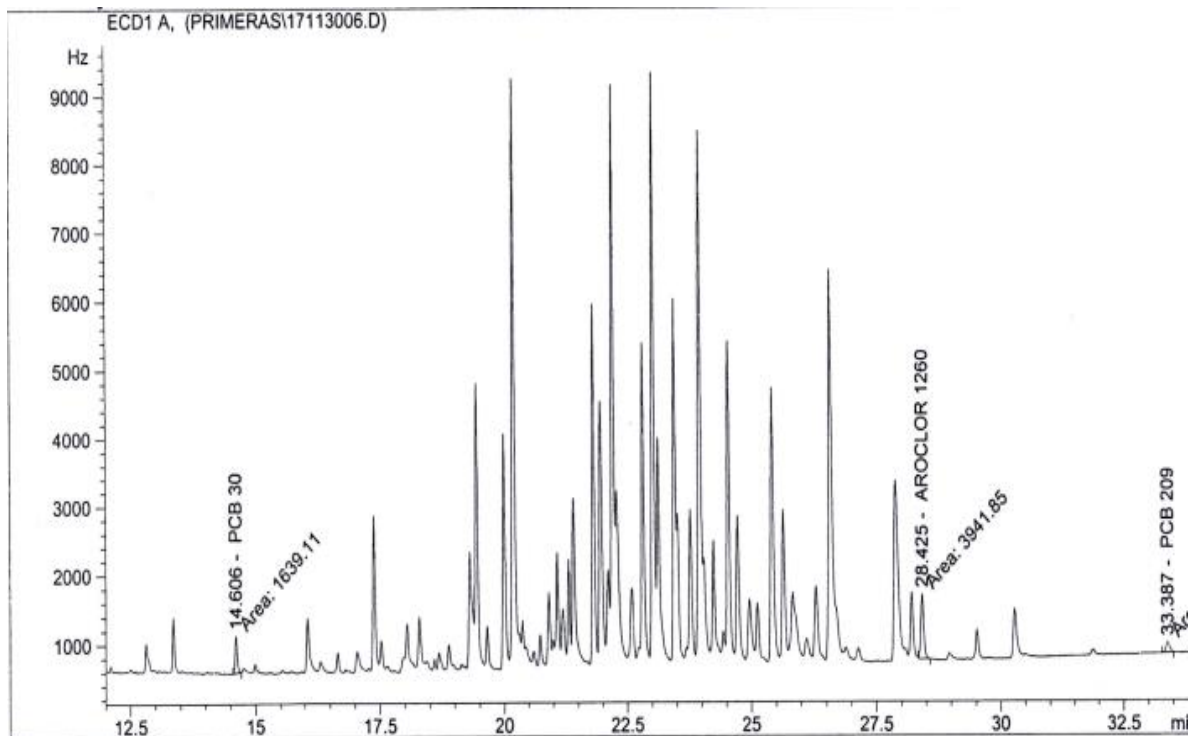
Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : 5/11/2017 9:17:13 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000

Signal 1: ECD1 A,

RetTime [min]	Type	Area [Hz*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
13.904		-	-	-		AROCLOR 1242
14.634	MM	1606.73352	2.39243e-6	3.84400e-3		PCB 30
20.967		-	-	-		AROCLOR 1254
28.434	MM	4958.78027	3.85435e-5	1.91129e-1		AROCLOR 1260 → 8,71 ng PCB/UL MUESTRA
33.399	MM	832.37781	4.82981e-7	4.02023e-4		PCB 209

Totals : 1.95375e-1

Cromatograma de Aroclor 1260 sometido a 60 min de degradación.



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : 5/11/2017 9:17:13 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000

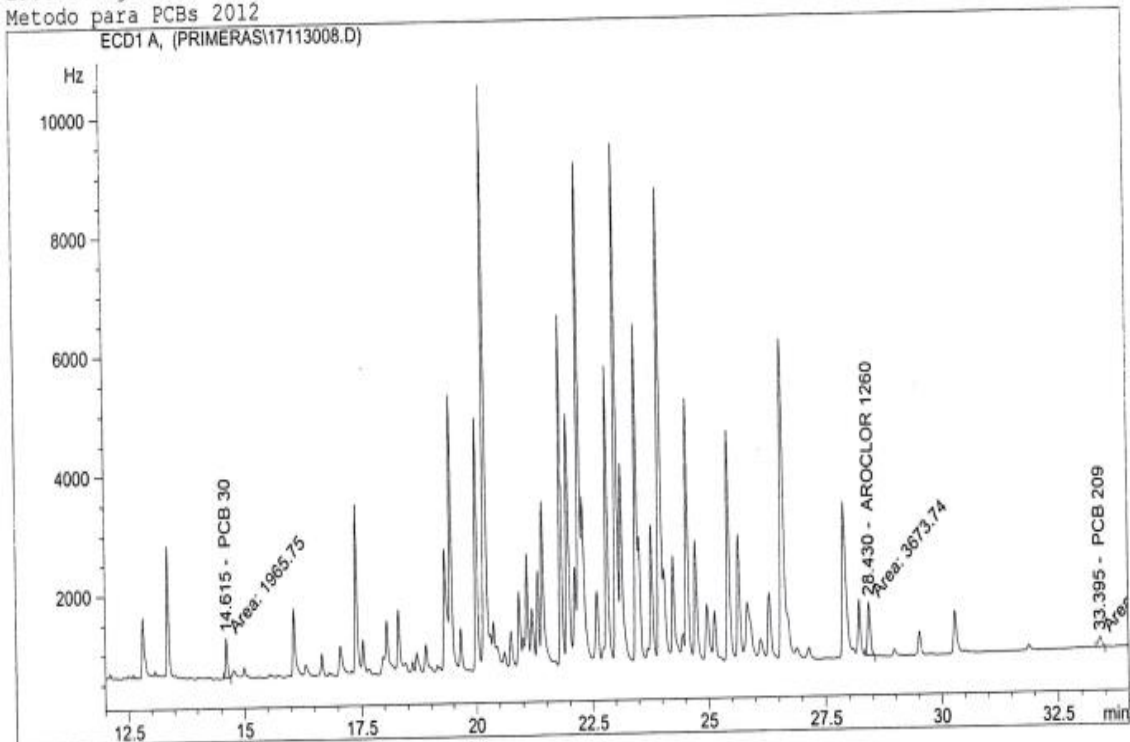
Signal 1: ECD1 A,

RetTime [min]	Type	Area [Hz*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
13.904		-	-	-		AROCLOR 1242
14.606	MM	1639.11096	2.38448e-6	3.90843e-3		PCB 30
20.967		-	-	-		AROCLOR 1254
28.425	MM	3941.85474	3.73202e-5	1.47111e-1		AROCLOR 1260 → 5,13 ng PCB/ul MUESTRA
33.387	MM	809.30768	4.33168e-7	3.50566e-4		PCB 209

Totals : 1.51370e-1

Cromatograma de Aroclor 1260 sometido a 80 min de degradación.

Metodo para PCBs 2012



=====
 External Standard Report (Sample Amount is 0!)
 =====

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : 5/11/2017 9:17:13 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000

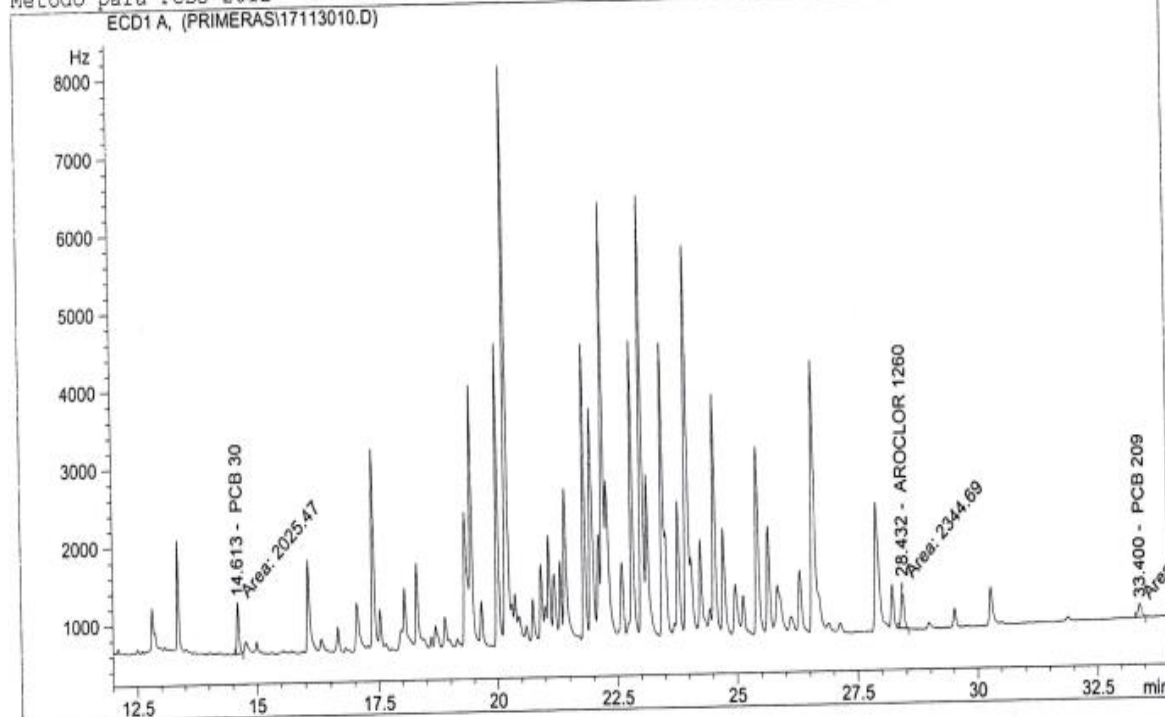
Signal 1: ECD1 A,

RetTime [min]	Type	Area [Hz*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
13.904		-	-	-		AROCLOR 1242
14.615	MM	1965.74634	2.31892e-6	4.55842e-3		PCB 30
20.967		-	-	-		AROCLOR 1254
28.430	MM	3673.74170	3.68848e-5	1.35505e-1		AROCLOR 1260 → 4.77 ng PCB/ul MUESTRA
33.395	MM	870.63885	5.59774e-7	4.87361e-4		PCB 209

Totals : 1.40551e-1

Cromatograma de Aroclor 1260 sometido a 100 min de degradación.

Metodo para PCBs 2012



=====
 External Standard Report (Sample Amount is 0!)
 =====

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : 5/11/2017 9:17:13 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000

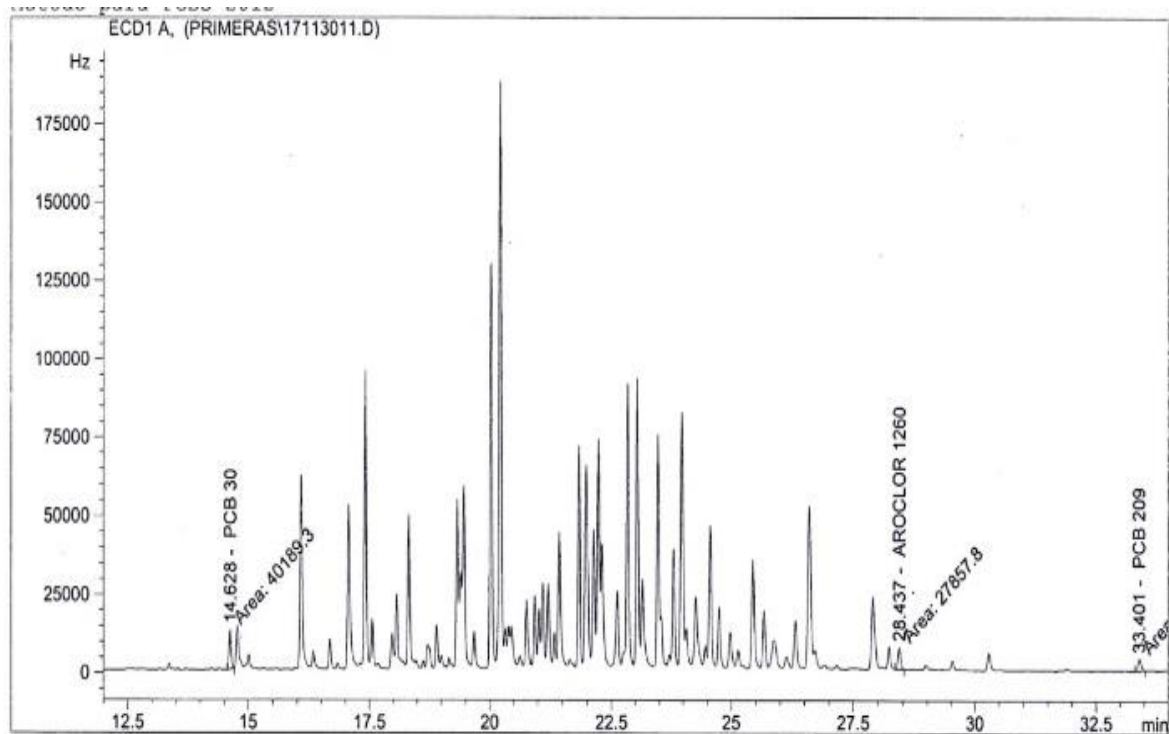
Signal 1: ECD1 A,

RetTime [min]	Type	Area [Hz*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp Name
13.904		-	-	-	AROCLOR 1242
14.613	MM	2025.46558	2.30922e-6	4.67725e-3	PCB 30
20.967		-	-	-	AROCLOR 1254
28.432	MM	2344.68823	3.32568e-5	7.79768e-2	AROCLOR 1260 → 2,82 ng PCB/UL MUESTRA
33.400	MM	907.77283	6.28114e-7	5.70185e-4	PCB 209

Totals :

8.32242e-2

Cromatograma de Aroclor 1260 sometido a 120 min de degradación.



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

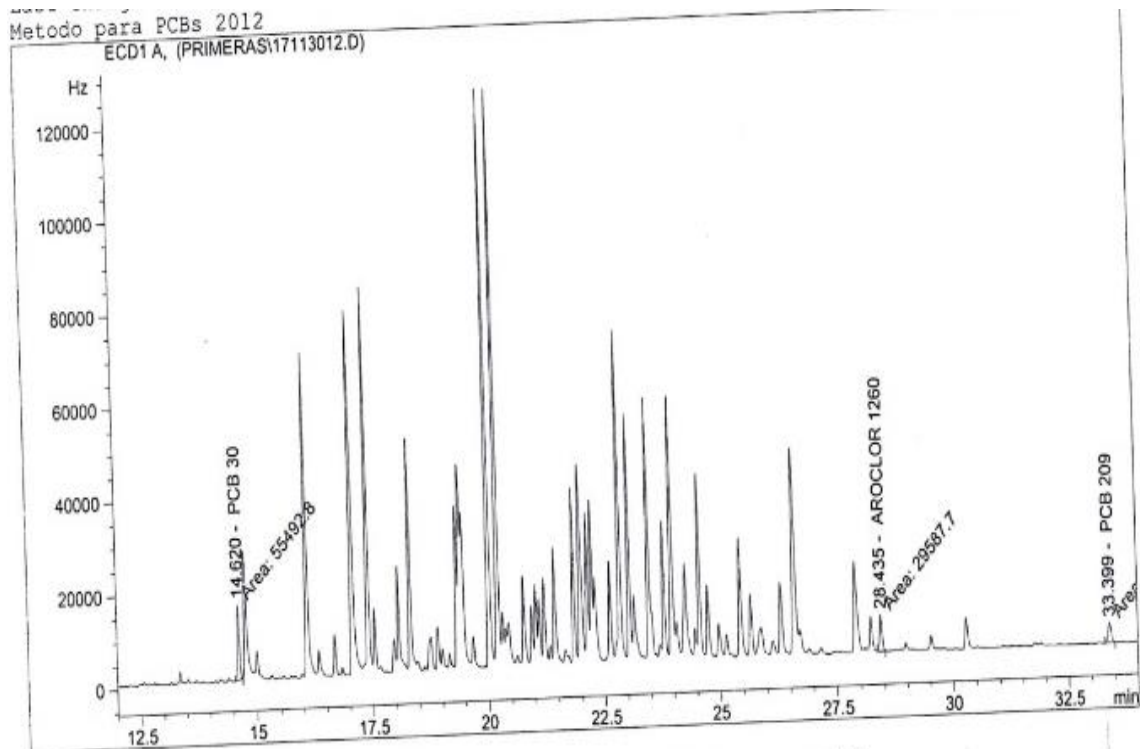
Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : 5/11/2017 9:17:13 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000

Signal 1: ECD1 A,

RetTime [min]	Type	Area [Hz*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
13.904	-	-	-	-	-	AROCLOR 1242
14.628	MM	4.01893e4	2.00605e-6	8.06216e-2	-	PCB 30
20.967	-	-	-	-	-	AROCLOR 1254
28.437	MM	2.78578e4	4.24413e-5	1.18232	-	AROCLOR 1260 → 1,30 ng PCB/ul MUESTRA
33.401	MM	1.81835e4	2.15043e-6	3.91022e-2	-	PCB 209

Totals : 1.30205

Cromatograma de Aroclor 1260 sometido a 3 horas de degradación.



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : 5/11/2017 9:17:13 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000

Signal 1: ECD1 A,

RetTime [min]	Type	Area [Hz*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
13.904						AROCLOR 1242
14.620	MM	5.54928e4	2.00161e-6	1.11075e-1		PCB 30
20.967						AROCLOR 1254
28.435	MM	2.95877e4	4.24907e-5	1.25720		AROCLOR 1260 → 1,33 ng PCB/ul MUESTRA
33.399	MM	1.96723e4	2.15648e-6	4.24230e-2		PCB 209

Totals : 1.41070

Cromatograma de Aroclor 1260 sometido a 4 horas de degradación.

PARA GRADOS ACADÉMICOS DE LICENCIADOS (TERCER NIVEL)
PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL ECUADOR
DECLARACIÓN Y AUTORIZACIÓN

Yo, Lizeth Nicole Maleza Toala con c.i 2200038756, autor del trabajo de graduación titulado: “Degradación de Aroclor 1260 en muestras acuosas mediante fotocatalisis empleando TiO_2 irradiado”, previa a la obtención del grado académico de LICENCIADO EN CIENCIAS QUÍMICAS CON MENCIÓN EN QUÍMICA ANALÍTICA en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.

1. Declaro tener pleno conocimiento de la obligación que tiene la Pontificia Universidad Católica del Ecuador, de conformidad con el artículo 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior, de entregar a la SENESCYT en formato digital una copia del referido trabajo de graduación para que sea integrado al Sistema Nacional de Información de la Educación Superior del Ecuador para su difusión pública respetando los derechos del autor.
2. Autorizo a la Pontificia Universidad Católica del Ecuador a difundir a través de sitio web de la Biblioteca de la PUCE el referido trabajo de graduación, respetando las políticas de propiedad intelectual de Universidad.

Quito, 01 de Octubre del 2018

Srta. Lizeth Nicole Maleza Toala
C.I. 2200038756