

SÍNTESIS DE NITRO-DERIVADOS A PARTIR DE BIFENILOS POLICLORADOS PRESENTES EN ACEITES DIELECTRICOS UTILIZANDO MEZCLA ÁCIDA

Robles Martínez Héctor Alfredo,^a Cuevas Rodríguez Germán,^a Hernández Castillo Daniel^b

^a Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., ^b Universidad Simón Bolívar Miguel de Cervantes N° 120, Complejo Industrial Chihuahua 31109 Chihuahua Chih. Mex. Tel. (614) 4-39-48-41, Fax. (614) 4-39-11-12. *hector.robles@cimav.edu.mx

RESUMEN

En este estudio se desarrolla un método para preparar nitro-derivados de aceites dieléctricos con BPCs utilizando “mezcla ácida” de HNO₃ y H₂SO₄ con el objetivo de utilizarlos como amino-derivados para uso industrial y/o degradarlos por métodos biológicos. La nitración del aceite dieléctrico se realizó utilizando HNO₃[90%] y combinaciones de “mezclas de ácida” en relaciones: HNO₃[67%]/H₂SO₄[97%], HNO₃[67%]/H₂SO₄[oleum], HNO₃[90%]/H₂SO₄[oleum], HNO₃[90%]/H₂SO₄[97%] el tiempo de reacción fue de dos horas a temperatura ambiente. Los análisis realizados en IR a los aceites nitrados evidencian la presencia del grupo NO₂- incorporado a la molécula de BPCs. Los espectros masas de estas muestras presentan la síntesis de nuevos compuestos. La presencia de un mayor número de compuestos se observó con la relación de nitración HNO₃[90%]/H₂SO₄[oleum].

Palabras clave: Aceites dieléctricos, Bifenilos Policlorados, Mezcla ácida, Nitración.

ABSTRACT

In this study a method is developed to prepare saltpeter-derived of dielectric oils with PCBs using "mixed acid" with the objective of using them as amino-derived for industrial used and/or degradation by biological methods. The nitration of the dielectric oil was carried out using HNO₃[90%] and combinations of "mixed acid" in relationships: HNO₃[67%]/H₂SO₄[97%], HNO₃[67%]/H₂SO₄[oleum], HNO₃[90%]/H₂SO₄[oleum], HNO₃[90%]/H₂SO₄[97%] the time of reaction went from two hours to ambient temperature. The analyses carried out in IR to the nitration-oils evidence the presence of the group NO₂- incorporate to the molecule of PCBs. The mass chromatogram of these samples present the synthesis of new compounds. The presence of a bigger number of compound was observed with the nitration relationship HNO₃[90%]/H₂SO₄[oleum].

Keyword: Dielectric oils, Polychlorinated biphenyls, Mixed acid, Nitration.

INTRODUCCIÓN

Los bifenilos policlorados (BPCs) son compuestos antropogénicos altamente tóxicos y persistentes cuyo interés como contaminante ambiental inicia a partir de 1966 cuando fue catalogado como un residuo altamente peligroso (Alford-Stevens *et al.*, 1985). Estos compuestos son químicamente estables, propiedad que representa una ventaja económica pero constituye una desventaja y riesgo desde la perspectiva ambiental, ya que favorece su bioacumulación y

biomagnificación a través de la cadena trófica (Longnecker *et al.*, 1997). Estas, características junto con su movilización a grandes distancias, han dado lugar a que se prohíba su producción, importación y uso alrededor del mundo (Meijer *et al.*, 2003; Lopez-García *et al.*, 1996).

Los BPCs son compuestos sintetizados artificialmente a partir de la sustitución de átomos de hidrógenos por átomos de cloros en la molécula del bifenilo, esta sustitución es factible en cualquier posición y en combinaciones de 1 a 10 cloros en cada molécula (Erickson, 1997). Los 209 congéneres posibles de BPCs solo han sido sintetizados en condiciones de laboratorio mediante acoplamiento Cadogan. La síntesis de BPCs en procesos comerciales tienden a favorecer reacciones de sustitución específica con porcentajes de cloración que van del 20 al 80% (Mullin *et al.*, 1984), el número de congéneres individuales sintetizados por esta vía varía de 130 a 135 (Gisey y Kannan, 1998; Ramos *et al.*, 1999), en muestras ambientales se han registrado hasta 150 congéneres (Larsen *et al.*, 1993).

Los BPCs fueron ampliamente utilizados desde los años 20's y hasta finales de los 80's (Erickson, 1997), con una producción que varía entre 1.4 y 2 millones de toneladas (Anderson y Hites, 1996; Kilpi *et al.*, 1988) de los cuales se estima que alrededor del 35% se ha liberado al medio ambiente (Yak *et al.*, 1999), esta estimación sugiere que alrededor de 400 millones de kg de BPCs están dispersos en el suelo, agua y aire (Yak *et al.*, 1999). El volumen restante se encuentra principalmente en transformadores y capacitores eléctricos, se estima que cerca de 125 millones de transformadores con BPCs estaban aun en uso para 1999 (Jones *et al.*, 2003). En Mexico, en el **Inventario de Generadores y poseedores de BPC's se reporta un volumen de 4,934.03 toneladas (Semarnat, 2005)**. Lo cual implica que aun se concentra una enorme cantidad de residuos industriales confinados con BPCs a los cuales hay que dar tratamiento y disposición.

Actualmente, alrededor del mundo, se implementan procedimientos para la eliminación, reducción de peligrosidad y/o reutilización de estos residuos. En el primero de los casos se emplea métodos basados en la combustión de BPCs con todas sus complicaciones implícitas (Dyke *et al.*, 2003; Weber *et al.*, 2002) y biodegradación aerobia que solo es aplicable a congéneres poco clorados (Singer *et al.*, 2000). En el segundo se utiliza catálisis química basada en procedimientos muy sofisticados (Murena *et al.*, 2000; Mincher *et al.*, 2000) y la biodegradación anaerobia la cual procede muy lentamente (Wiegel *et al.*, 1999, Bedard *et al.*, 1998). Y, finalmente, la conversión de BPCs en compuestos con aplicaciones industriales (Gorbunova *et al.*, 2001 Gorbunova *et al.*, 2002).

La nitración es una de las reacciones orgánicas más estudiada y mejor comprendida. Los compuestos aromáticos pueden ser nitrados por métodos electrofílicos, nucleofílicos y por radicales libres (Olah *et al.*, 1982). La nitración aromática es frecuentemente electrofílica; en tanto que la alifática se lleva a cabo preferentemente por radicales libres (Olah *et al.*, 1989). Los compuestos nitro-aromáticos se utilizan para la síntesis de composiciones poliméricas, tintes, plastificantes, etc. (Ali Zolfigol *et al.*, 2001), además de ser los principales precursores de derivados amino-aromáticos (Becker y Hölderich, 1998). Actualmente, se conocen mono- y dinitro-derivados de bifenilos los cuales se preparan por acoplamiento (Jyothi *et al.*, 1999; Seko *et al.*, 1999).

En este estudio se desarrolla un método para preparar nitro-derivados de aceites dieléctricos con BPCs utilizando "mezcla ácida" de HNO₃ y H₂SO₄ con la finalidad de utilizarlos como amino-derivados para uso industrial y/o degradarlos por métodos biológicos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los aceites dieléctricos con BPCs fueron obtenidos a través de la Semarnat Delegación Chihuahua. Las muestras fueron purificadas utilizando el procedimiento establecido por el método 600-481045 de EPA (Bellar y Lichtenberg, 1982).

Para llevar a cabo la nitración de los BPCs presentes en los aceites se preparó una “mezcla ácida” con volúmenes iguales de HNO₃ y H₂SO₄, (3:3 ml) enfriándose a temperatura ambiente (20°C). A esta mezcla se le adicionó el aceite dieléctricos (1 ml), manteniéndose en agitación durante toda la reacción. Transcurrido este tiempo (2 hr), se agregó a la muestra 10 ml de agua fría. En la figura 1 se muestra las condiciones de la reacción.

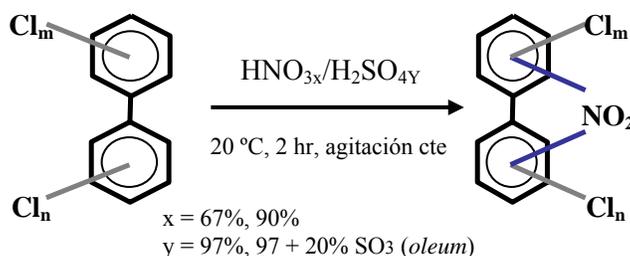


Figura 1. Nitración de BPCs utilizando “mezcla ácida”

La solución formada se transfirió a un embudo de separación y se agregaron 10 ml de CH₂Cl₂, también se adicionó parte del CH₂Cl₂ al matraz de reacción con el fin de recuperar el compuesto adherido a las paredes y se suma a la solución en el embudo; se agitó ligeramente y se liberó la presión interna. Separadas las fases, la fase orgánica (CH₂Cl₂ + compuestos nitrados) se recuperó y lavó con agua fría para bajar el pH, en tanto la fase acuosa (ácida) se desecha.

La fase orgánica (CH₂Cl₂ + compuestos nitrados) se concentró en un Kuderna-Danish a 5 ml, de esta se tomaron 20 µl en un ml de CH₂Cl₂ [HPLC] y se analizaron en GC-MS. El volumen restante se colocó en un vidrio de reloj para que el CH₂Cl₂ se volatilice. El compuesto nitrado adherido al vidrio se secó completamente en la estufa a 65 °C durante una hora. Del sólido precipitado se tomaron muestras con la que se realizó el análisis en espectroscopia IR.

Espectrometría Infrarrojo (IR)

Los compuestos nitrados se montaron en pastillas de KBr y se analizaron en un Magna-IR 750 Spectrometer Series II (Nicolet FTIR).

Condiciones cromatográficas (GC-MS)

El análisis cromatográfico de las muestras se llevó a cabo en un sistema integrado CG-MS (Agilent 5980-1472E) el cual consta de un cromatógrafo de gases, equipado con un sistema de inyección automatizado "split/splitless", acoplado a un sistema espectrométrico de masas con detector de polo cuádruplo. La separación de analitos la realizó con una columna Agilent HP-5MS (número 19091S-433). El gas de arrastre fue He grado cromatografía a una presión de 18.0 psi y un flujo de 1.9 ml/min. con el siguiente programa de temperaturas: Inicio en 70 °C; 25 °C/min. a 150 °C; 3 °C/min. a 200 °C, 8 °C/min. a 280 °C mantenida por 10 min. El detector se

mantuvo a 270 °C, la inyección se realizó en modo “splitless” con calentamiento isotérmico a 275 °C. El detector permaneció cerrado los tres primeros minutos para prevenir la integración de picos generados por el solvente. El rango de masas fue barrido de 50 a 500 unidad de masa atómica (uma).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los aceites dieléctricos utilizados para la nitración presentan una concentración de 2,701 mg/kg con BPCs en niveles de cloración que van de los cinco a los nueve cloros por molécula de bifenilo identificándose 24 congéneres distribuidos de la siguiente manera: cuatro penta-, cuatro hexa-, nueve hepta-, seis octa- y un nonaclorado. La obtención de estos datos se reportan en Robles-Martínez *et al.*, (2005 en prensa).

Análisis por espectroscopia Infrarrojo (IR)

La interpretación de espectros IR involucra la correlación de bandas de absorción de un compuesto desconocido con la frecuencia de absorción conocida de bandas tipo. El grupo NO₂ presenta dos bandas de absorción características: una asimétrica entre 1660-1500cm⁻¹ y otra simétrica entre 1390-1260cm⁻¹ (Skoog y West, 1998). Los espectros IR de la mayoría de las reacciones de nitración realizadas a los aceites dieléctricos presentan las bandas de absorción características del grupo NO₂- en 1351 y 1551cm⁻¹ simétrica y asimétrica respectivamente, lo cual implica que el grupo NO₂ se ha integrado a la molécula de BPC. La reacción hecha con HNO₃[90%]/H₂SO₄[97%] fue la única que no evidenció la presencia de estas bandas de absorción.

Análisis cromatográfico

Para determinar si se presentaron modificaciones en las moléculas de BPCs de los aceites dieléctricos mediante los tratamientos de nitración, se compararon los espectros cromatográficos de las reacciones de nitración a dos horas contra el espectro cromatográfico característico del aceite dieléctrico sin nitrar (fig. 2). Los BPCs presentes en el aceite a las condiciones cromatográficas establecidas eluyen en la región entre 20-31 min (fig. 2, a) por lo que, para la comparación se designo una región entre 19-35 min periodo en el cual se espera eluyan todos los compuestos nitrados producidos a partir de BPCs.

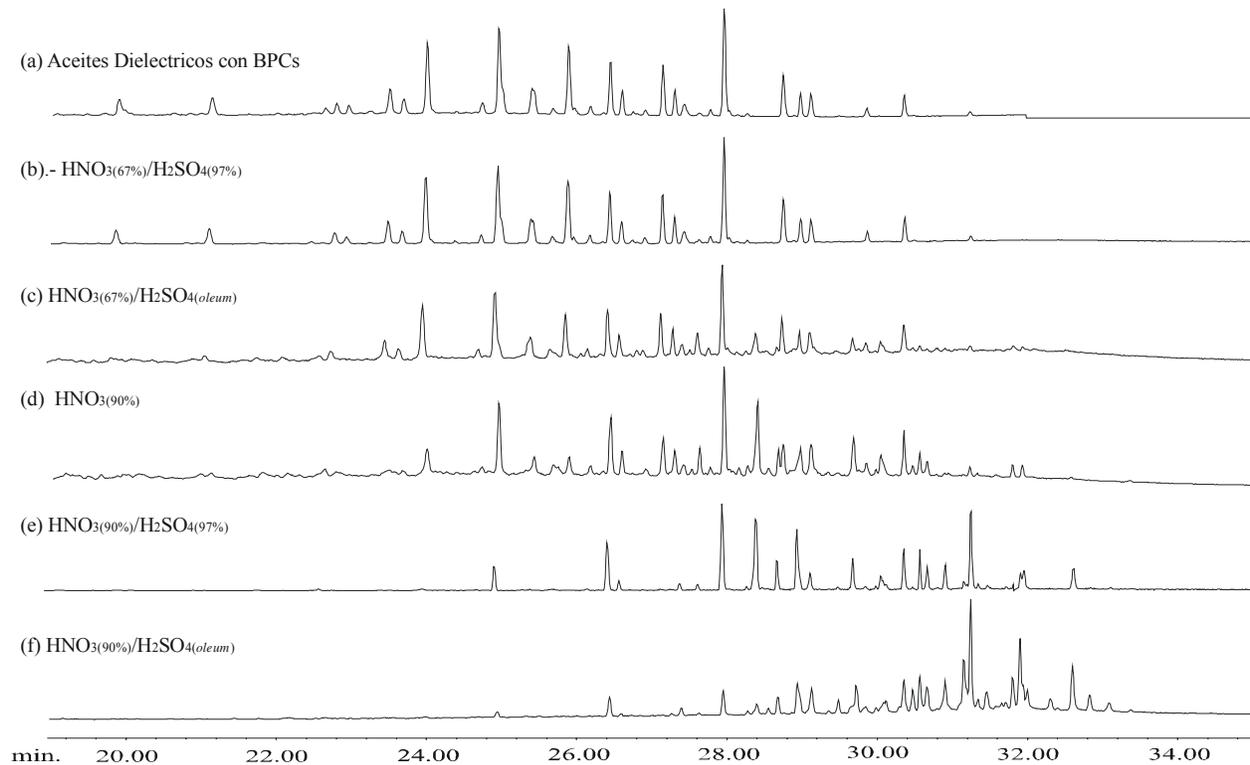


Figura 2. Comparación de los cromatogramas del aceite dieléctrico contra las reacciones de nitración.

Como se puede observar en esta figura, cuando la nitración se realiza con HNO_3 al 67% en presencia de H_2SO_4 al 97% (fig. 2b) y *oleum* (fig. 2c) pocos o nulos cambios se aprecian en los cromatogramas respectivos. En tanto que, cuando la nitración se realiza con HNO_3 al 90% se aprecia la generación de picos nuevos fácilmente, con picos más perceptibles cuando se incluye el H_2SO_4 y se aumenta su concentración (fig 2 d, e y f).

En procesos de nitración se ha determinado que el agua es un factor determinante en el comportamiento de la reacción (Chupakhin *et al.*, 1994) a mayor volumen de agua en el HNO_3 , la reacción procede lentamente o no se lleva a cabo. Por otro lado, cuando en la reacción de nitración se utiliza H_2SO_4 este actúa como catalizador y retiene el agua presente y/o generada en la reacción (de la Mare y Ridd, 1959). He aquí que los cromatogramas de las reacciones realizada con HNO_3 al 90% en presencia de H_2SO_4 al 97% y *oleum* presenten mayor número picos de los compuestos sintetizados.

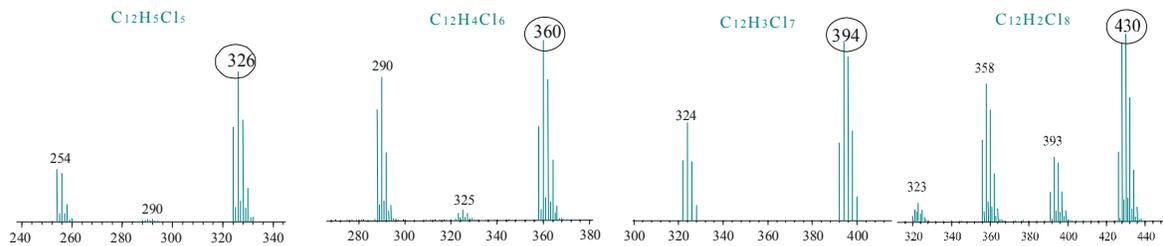
Análisis de espectros masas

La reacción entre los BPCs presentes en el aceite de transformador y el ion nitronio (NO_2^+), hipotéticamente, produce NO_2 -BPCs. Estos compuestos no han sido reportados, por ende no están incluidos en las librerías de identificación de espectros masas; por lo que su identificación se debe realizar a través del espectro de masas generado por cada compuesto y la especie que, teóricamente, dieron origen al nuevo compuesto (Plomley *et al.*, 2000).

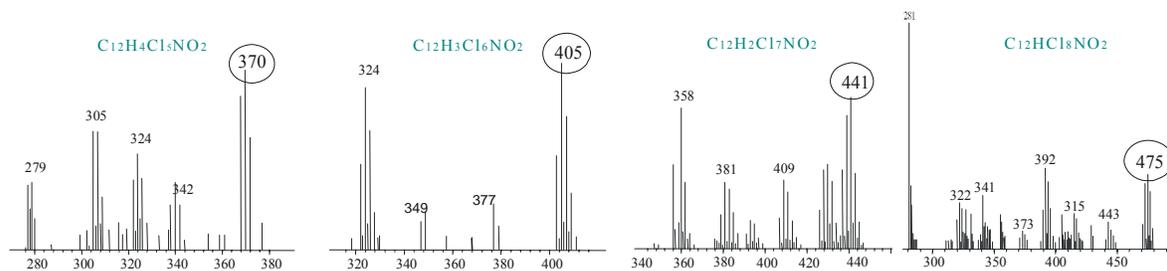
La identificación de un compuesto a partir de su espectro masas, está relacionado con el ion molecular del compuesto que lo genera, este ion molecular es afín con el peso molecular del compuesto que lo forma (March, 1997). La presencia del grupo NO_2^- implica que dicho grupo se ha integrado a la molécula de uno o varios BPCs en el aceite. Ahora bien, como la reacción de nitración utilizando “mezcla ácida” es preferentemente electrofílica (Terrier, 1991), se puede predecir que el grupo NO_2^- sustituye al H- en la molécula incrementando el peso de la misma en múltiplos de 45 unidades por cada H- sustituido.

En la figura 3 se muestra los espectros masas representativos de los BPCs presentes en los aceites dieléctricos (fig. 3a) así como de los espectros masas generados del proceso de nitración que se asume son mono- (fig. 3b) y di-nitrados (fig. 3c) de BPCs.

(a) Espectros masas de PCBs



(b) Espectros masas de PCBs mono-nitrados



(c) Espectros masas de PCBs di-nitrados

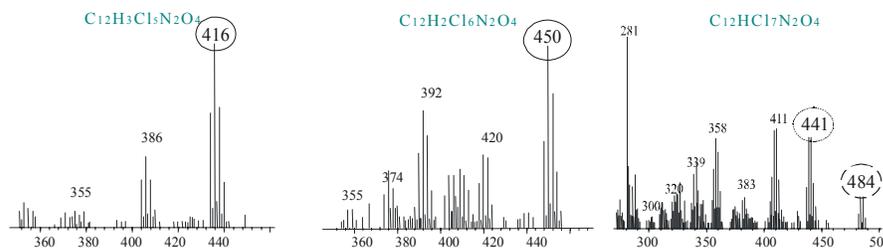


Figura 3. Espectros masa de (a) penta- hexa- hepta- y octaclorobifenilos y sus (b) mono- y (c) di-nitrados. En círculo encierra el ion molecular característico del espectro.

Como se puede observar el ion molecular para los compuestos mono- (fig. 3b) y di-nitrados (fig. 3c) se incrementa en 45 ± 1 y $2 \times 45 \pm 1$ unidades respectivamente, en relación al ion molécula del BPCs que les dio origen.

En la tabla 1 se presenta la relación entre el ion molecular característico del espectro masas de los BPCs penta-, hexa-, hepta- y octaclorados (fig. 3a) y su respectivo peso molecular promedio (Erickson, 1997). En general, la relación entre el ion molecular y el peso molecular para los BPCs es ≈ 1 .

Tabla 1. Relación entre el ion molecular y el peso molecular para penta-, hexa-, hepta- y octaclorobifenilos

Formula Empírica	P.M. Promedio	Ion molecular	P.M./Ion molecular
C ₁₂ H ₅ Cl ₅	326.4	326	1.001
C ₁₂ H ₄ Cl ₆	360.9	360	1.003
C ₁₂ H ₃ Cl ₇	395.3	294	1.003
C ₁₂ H ₂ Cl ₈	429.8	430	1.000

La tabla 2 muestra la relación entre los iones moleculares de los compuestos generados a partir del proceso de nitración y el peso molecular promedio de los penta- hexa- y heptaclorobifenilos mono-nitrados y el penta- y hexaclorobifenilos di-nitrados; así como el ion molecular representativo para cada uno de ellos.

Tabla 2. Relación entre el ion molecular y el peso molecular de los compuestos generados durante la nitración de los BPCs.

	Formula Empírica	P.M. Promedio	Iones molecular	P.M./Ion molecular
Mono-	C ₁₂ H ₄ Cl ₅ NO ₂	371.4	≈ 370	≈ 1.001
	C ₁₂ H ₃ Cl ₆ NO ₂	405.9	≈ 405	≈ 1.002
	C ₁₂ H ₂ Cl ₇ NO ₂	440.3	≈ 439	≈ 1.003
	C ₁₂ HCl ₈ NO ₂	474.8	≈ 475	≈ 1.000
Di-	C ₁₂ H ₃ Cl ₅ N ₂ O ₄	416.4	≈ 416	≈ 1.001
	C ₁₂ H ₂ Cl ₆ N ₂ O ₄	450.9	≈ 450	≈ 1.002
	C ₁₂ HCl ₇ N ₂ O ₄	485.3	≈ 485	≈ 1.001

Como se puede apreciar, la relación entre el peso molecular y el ion molecular también presenta una relación cercana a uno (≈ 1), similar a la de sus BPCs predecesores (tabla 1). A partir de ello se puede aseverar que los compuestos generados en las diversas reacciones de nitración corresponden a BPCs mono- y di-nitrados.

Tabla 3. Relación de BPCs mono- y di-nitrados identificados para cada reacción de nitración.

	Formula Empírica	HNO ₃ [67%]	HNO ₃ [67%]	HNO ₃ [90%]	HNO ₃ [90%]	HNO ₃ [90%]
		H ₂ SO ₄ [97%]	H ₂ SO ₄ [oleum]		H ₂ SO ₄ [97%]	H ₂ SO ₄ [oleum]
Mono-	C ₁₂ H ₄ Cl ₅ NO ₂	-	3	1	1	1
	C ₁₂ H ₃ Cl ₆ NO ₂	-	6	6	5	8
	C ₁₂ H ₂ Cl ₇ NO ₂	-	-	3	2	5
	C ₁₂ HCl ₈ NO ₂	-	-	-	-	1
Di-	C ₁₂ H ₃ Cl ₅ N ₂ O ₄	-	-	1	2	4
	C ₁₂ H ₂ Cl ₆ N ₂ O ₄	-	-	2	6	7

En la tabla 3 se presenta la relación de los BPCs mono- y di-nitrados identificados mediante su espectro masas para todas las reacciones de nitración. Se puede apreciar, que cuando en las reacciones de nitración se utiliza HNO₃ al 67% el número de compuestos sintetizados es menor que cuando se utiliza HNO₃ al 90%. Y, además, la síntesis se favorece al incrementar la concentración de H₂SO₄. La reacción con HNO₃[90%]/H₂SO₄[oleum] es la que presenta una mayor producción de compuestos nitrados. A estas condiciones de reacción también se logra mono-nitrar octaclorobifenilos y di-nitrar pentaclorobifenilos lo que indica que ha estas condiciones de reacción es posible nitrar BPCs altamente clorados.

CONCLUSIONES

Los espectros IR de la mayoría de las reacciones de nitración realizadas a los aceites dieléctricos presentan las bandas de absorción características del grupo NO₂- en 1351 y 1551cm⁻¹ simétrica y asimétrica respectivamente, lo cual implica que dicho grupo se ha integrado a la molécula de BPCs. La única mezcla que no presentó estas bandas fue la que se hizo con la reacción HNO₃[90%]/H₂SO₄[97%].

En los cromatogramas de las reacciones de nitración se observó la elusión de picos nuevos para la mayoría de ellas incrementándose el número de picos conforma las reacciones se realizaron con mezclas de ácidos más concentrados. Nuevamente la excepción se dio en la reacción de HNO₃[90%]/H₂SO₄[97%].

A partir de la comparación entre el ion molecular característico de los espectros masas y el peso molecular esperado, conjuntamente con los resultados del espectroscopia IR, se determinó que los compuestos sintetizados pertenecen a penta-, hexa-, hepta-, octaclorobifenilos mono-nitrados y penta-, hexa-, heptaclorobifenilos di-nitrados.

La síntesis de BPCs nitrados es mejor cuando se utiliza HNO₃ al 90%, y se favorece conforme la concentración de H₂SO₄ se incrementa.

Finalmente, se puede establecer que la nitración utilizando HNO₃ al 90% en presencia de H₂SO₄ oleum es la opción más favorable para la síntesis de nitro-derivados de BPCs con potencial para ser utilizados en procesos industriales o degradarse por medios biológicos.

Agradecimientos

A los Ingenieros; Luis de la Torre S. y Jorge I. Carrillo F., por su valiosa colaboración en la consecución de este estudio.

REFERENCIAS

- Alford-Stevens A., Budde W., Bellar T., (1985); *Interlaboratory Study on Determination of Polychlorinated Biphenyls in Environmentally Contaminated Sediments*; Anal. Chem. 57(13):2452-7.
- Ali Zolfigol M., Ghaemi E., Madrakian E., (2001); *Nitration of phenols under mild and heterogeneous conditions*; Molecules 6: 614-20.

- Becker J., Hölderich W.F. (1998); *Amination of benzene in the presence of ammonia using a Group VIII metal supported on a carrier as catalyst*; Catalysis Letters 54: 125-8.
- Bedard D.L., Van Dort H.M., (1998); *Complete Reductive Dehalogenation of Brominated Biphenyls by Anaerobic Microorganisms in Sediment*; Appl. Environ. Microbiol., 64(3):940-7.
- Bellar T., Lichtenberg J., (1982); *The Determination of Polychlorinated Biphenyls in Transformer Fluid in Waste Oils*; Off. Res. Develop., Environ. Monitor. Supp. Lab. Cincinnati OH 45 268; EPA, Test Method, EPA-600/4-81-045.
- Chupakhin O.N., Charushin V.N., van der Plas H.C., (1994); *Nucleophilic Aromatic Substitution of Hydrogen*; Academic Press London
- de la Mare P.B., Ridd J.H., (1959); *Aromatic Substitution: Nitration and Halogenation*; Butterworths Pub. Ltd. Academic Press Inc. London.
- Dyke P.H., Foan C., Fiedler H. (2003); *PCB and PAH releases from power stations and waste incineration processes in the UK*; Chemosphere 50:469-80.
- Erickson M. (1997); *Analytical Chemistry of PCBs*; Second Ed., Lewis Pub., CRC Pres.
- Giesy J., Kannan K., (1998); *Dioxin-Like and Non-Dioxin-Like Toxic Effects of Polychlorinated Biphenyls (PCBs): Implications for Risk Assessment*; Crit. Rev. Toxicol., 28(6):511-69.
- Gorbunova T.I., Zapevalov A.Ya., Kirichenko V.E. Saloutin V.I., Chupakhin O.N. (2001); *Preparation of amino derivatives from industrial mixtures of Polychlorobiphenyls*; Russ. J. Appl. Chem., 74(1):118-22.
- Gorbunova T.I., Zapevalov A.Ya., Saloutin V.I., Chupakhin O.N. (2002); *Reaction of Dinitropolychlorobiphenyls with O- and N-Nucleophiles as a New Route of Reprocessing Polychlorobiphenyls*; Russ. J. Appl. Chem., 75(3):449-51.
- Jyothi T.M., Rajagopal R., Sreekumar K., Talawar M.B., Sugunan S., Rao B.S., (1999); *Reduction of Aromatic Nitro Compounds with Hydrazine Hydrate over a CeO₂ SnO₂ Catalyst*; J. Chem. Res. (S), (11):674-5.
- Larsen B., Bowadt S., Tilio R., (1993); *Congener Specific Analysis of 140 Chlorobiphenyls in Technical Mixtures of Five Narrow-Bore GC Columns (3-24)*; Environmental Analytical Chemistry of PCBs. J. Albaigés (red.). Current topics in environmental and toxicological chemistry, vol. sixteen, Gordon and Breach Science Publishers, 1993, Singapore.
- Longnecker M., Rogan W., Lucier G., (1997); *The Human Health Effects of DDT (dichlorodiphenyltrichloroethane) and PCBs (polychlorinated biphenyls) and an Overview of Organochlorines in Public Health*; Annu. Rev. Public Health. 18:211-44.
- Lopez-Garcia A., den Boer A., de Jong A., (1996); *Determination of Non- and Mono-ortho-Polychlorinated Biphenyls in Background Ambient Air*; Environ. Sci. Technol., 30(3):1032-7.
- March R.E., (1997); *An Introduction to Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry*; J. Mass Spectrom., 32:351-69.
- Meijer S., Ockenden W., Sweetman A., Breivik K., Grimalt J., Jones K., (2003); *Global Distribution and Budget of PCBs and HCB in Background Surface Soils: Implications for Sources and Environmental Processes*; Environ. Sci. Technol., 37(4):667-72.
- Mincher B.J., Curry R.C., Brey R. (2000); *Method To Simultaneously Improve PCB Radiolysis Rates in Transformer Oil and To Close the Chlorine Mass Balance*; Environ. Sci. Technol., 34(16):3452-5.
- Mullin M., Pochini C., McCrindle S., Romkes M., Safe S., Safe L., (1984); *High-Resolution PCB Analysis: Synthesis and Chromatographic Properties of All 209 PCB Congeners*; Environ. Sci. Technol., 18(6):468-76
- Murena F., Schioppa E., Gioia F., (2000); *Catalytic Hydrodechlorination of a PCB Dielectric Oil*; Environ. Sci. Technol., 34(20):4382-5.

- Olah G.A., Malhotra R., Narang S.C., (1989); *Nitration: Methods and Mechanisms*; VCH Pub, New York.
- Olah G.A., Narang S.C., Olah J.A. Lammertsma K. (1982); *Recent aspects of nitration: New preparative methods and mechanistic studies (A Review)*; Proc. Natl. Acad. Sci USA 79: 4487-94.
- Plomley J.B., Laušević M., March R.E., (2000); *Determination of Dioxins/Furans and PCBs by Quadrupole Ion-Trap Gas Chromatography-Mass Spectrometry*; Mass Spectrom. Rev., 19(5):305-65.
- Ramos L., Hernández L., González M., (1999); *Simultaneous Separation of Coplanar and Chiral Polychlorinated Biphenyls by Off-Line Pyrenyl-Silica Liquid Chromatography and Gas Chromatography. Enantiomeric Ratios of Chiral Congeners*; Anal. Chem., 71(1):70-7
- Robles-Martínez H.A., Cuevas-Rodríguez G., Hernández-Castillo D., (2005 en prensa); *Determination of PCBs in transformer oils using gas chromatography with Mass Spectrometry and Aroclors (A1254:A1260)*; J. Mex. Chem. Soc., (en prensa)
- Seko S., Miyake K., Kawamura N., (1999); *A convenient copper-catalyzed direct amination of nitroarenes with O-alkylhydroxylamines*; J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, (11):1437-44.
- Semarnat (2005); *Infraestructura Nacional para Tratar y Exportar Bifenilos Policlorados, Materiales y Equipos Contaminados con los Mismos*; URL, www.semarnat.gob.mx/dgmic/bpc/Inventarios/inventario.shtml, Actualización: February 1, 2005.
- Singer A.C., Gilbert E.S., Leupromchai E., Crowley D.E., (2000); *Bioremediation of polychlorinated biphenyl-contaminated soil using carvone and surfactant-grown bacteria*; Appl. Microbiol. Biotechnol., 54:838-43.
- Skoog D.A., West D.M., (1984); *Análisis instrumental*; Segunda edición, Ed. Interamericana México pp 497-520.
- Terrier F., (1991); *Nucleophilic Aromatic Displacement: The Influence of Nitro Group*; Organic Nitro Chemistry Series, ED. VCH Pub., (Ed). Dr Henry Feuer, p.p. 257-8.
- Weber R., Takasuga T., Nagai K., Shirashi H., Sakurai T., Matuda T., Hiraoka M., (2002); *Dechlorination and destruction of PCDD, PCDF and PCB on selected fly ash from municipal waste incineration*; Chemosphere, 46:1255-63.
- Wiegel J., Zhang X., Wu Q., (1999); *Anaerobic Dehalogenation of Hydroxylated Polychlorinated Biphenyls by Desulfitobacterium dehalogenans*; Appl. Environ. Microbiol., 65(5):2217-21.