

PURIFICACIÓN DE ACEITES AISLANTES CONTAMINADOS CON BIFENILOS POLICLORADOS (PCB's)

PURIFICATION OF MINERAL INSULATING OIL CONTAMINATED WITH POLYCHLORINATED BIPHENYLS (PCB's)

ELIANA LOPERA POSADA

Estudiante de Maestría en Ingeniería Química, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, eclopera@unalmed.edu.co

JAIME AGUIRRE CARDONA

Profesor (J) de la Escuela de Procesos y Energía, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, jaguirre@unalmed.edu.co

Recibido para revisar 10 de Agosto de 2005, aceptado 13 de Marzo de 2006, versión final 20 Abril de 2006

RESUMEN: En este trabajo se da una breve descripción de los métodos de eliminación de los PCB's, y se profundiza en el método de tratamiento químico, por lo que se escogen cuatro procesos diferentes con los cuales se realizaron ensayos a nivel de laboratorio y, de acuerdo a los resultados obtenidos, se recomienda el proceso KPEG como el más apropiado, tanto desde el punto de vista técnico como económico. También se muestra un procedimiento, utilizando el proceso escogido, para la dechloración de los PCB's a nivel de laboratorio, con estimaciones de cantidades de reactivos a utilizar y costos de éstos. Finalmente se presentan algunas recomendaciones de equipamiento para el proceso a mayor escala y las conclusiones.

PALABRAS CLAVE: Bifenilos policlorados (PCB's), Aceite mineral dieléctrico, Métodos de eliminación, Tratamiento químico, Proceso KPEG.

ABSTRACT: In this work is given a brief description of the methods for elimination of PCB's and it goes deeply in chemical treatment. Four different processes of chemical destruction were chosen, with which they were carried out laboratory experiments, and according with the obtained results, KPEG process was the most appropriated from the technical and economic point of view. Also it is showed a procedure for dechlorination of PCB's at laboratory scale using the KPEG process, with estimations of reagent quantities and cost. Finally some recommendations of equipment for the process at major scale and the conclusions are presented.

KEYWORDS: Polychlorinated Biphenyls (PCB's), Dielectric mineral oils, Elimination methods, Chemical treatment, KPEG Process.

1. INTRODUCCIÓN

Desde finales de 1960, los bifenilos policlorados (PCB's) han sido reconocidos por la comunidad científica mundial como una amenaza, tanto para el medio ambiente como para la salud humana. Desde entonces, se ha convocado a todos los países y organizaciones internacionales a tomar acciones para manejar

los PCB's de manera adecuada, con el fin de minimizar la exposición del hombre y del ambiente a emisiones de PCB's. Dados los usos de los PCB's como fluidos dieléctricos gracias a sus propiedades físicas y químicas, el sector eléctrico es uno de los principales contaminantes, pues muchos equipos como condensadores y transformadores fueron diseñados y fabricados para trabajar utilizando

fluidos dieléctricos de alta concentración de PCB's. Aunque la fabricación de este tipo de equipos se suspendió en 1979 en Norteamérica y en 1983 en Europa occidental, todavía hay existencia de cierta cantidad de dichos aparatos adquiridos antes de que se prohibiera su fabricación, bien sea en funcionamiento o almacenados fuera de servicio. Además, se estima que cerca del 7% al 15% de todos los transformadores de aceite mineral se han contaminado inadvertidamente con PCB's a niveles bajos, generalmente menos de 1000 ppm durante la fabricación o posteriores actividades de mantenimiento.

Otros sectores que también pueden verse afectados por la contaminación con PCB's son las industrias química, de plásticos, refinería de petróleo y todas aquellas que utilicen equipos de transferencia de calor, un fluido de PCB's para este uso fue el Therminol 66. También las industrias de fundición y formación de metales que utilizan sistemas hidráulicos industriales que pudieron haber utilizado un fluido muy común para este tipo de equipos llamado Pydraul.

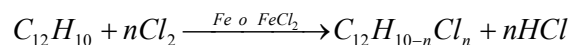
Muchos países han hecho esfuerzos para manejar correctamente los PCB's y han desarrollado pautas de manejo y eliminación, así como legislaciones que reflejan las características culturales y económicas específicas de cada país y la complejidad de los problemas relativos a los PCB's, por lo tanto hay diferentes enfoques para su tratamiento. Sin embargo, se encuentra gran consistencia a nivel internacional en cuanto al contenido básico de las guías y legislación para el manejo de los PCB's.

La Convención de Basilea "sobre el Control y Movimiento de Desechos Peligrosos y su Eliminación más allá de las Fronteras" (marzo de 1989), de la cual hace parte Colombia desde 1996 (Ley 253 de la República, enero 9 de 1996), menciona los PCB's como uno de los desechos peligrosos cubiertos por la convención. Además, en la actualidad existen una serie de normas colombianas que dan referencia para las actividades relacionadas con el almacenamiento, transporte, tratamiento,

destrucción, importación o exportación de residuos peligrosos, incluyendo los PCB's.

2. GENERALIDADES DE LOS BIFENILOS POLICLORADOS

Los PCB's son un subconjunto de los químicos orgánicos sintéticos conocidos como hidrocarburos clorados. La fórmula química de los PCB's es $C_{12}H_{10-n}Cl_n$, donde n es el número de átomos de cloro en el intervalo de 1 a 10. Este tipo de sustancias incluye a todos los compuestos con una estructura de bifenilo, es decir, dos anillos bencénicos unidos, que han sido clorados a diferentes grados. Los PCB's se obtienen por cloración del bifenilo en presencia de un catalizador según la reacción:



Los nombres de los PCB's están clasificados, según la IUPAC, en tres tipos: homólogos, congéneres y mezclas. Los homólogos se refieren al nombre general de un PCB dependiendo del número de cloruros que este posea, los nombres de los congéneres indican la posición de cada cloruro dentro de la molécula, las mezclas se refieren a nombres comerciales. A continuación se muestran los nombres homólogos y algunos congéneres para explicar lo anterior:

Tabla 1. Nombres generales de los PCB's
Table 1. Common names of PCB's

Nombre	Tipo
Monoclorobifenilo	Homólogo
Diclorobifenilo	Homólogo
Triclorobifenilo	Homólogo
Tetraclorobifenilo	Homólogo
Pentaclorobifenilo	Homólogo
Hexaclorobifenilo	Homólogo
Heptaclorobifenilo	Homólogo
Octaclorobifenilo	Homólogo
Nonaclorobifenilo	Homólogo
Decaclorobifenilo	Congéneres
2-Clorobifenilo	Congéneres
2,2',3,3',4,4',5,6'- Octaclorobifenilo	Congéneres
Aroclor 1254	Mezcla

Teóricamente, existe un total de 209 congéneres posibles de los PCB's, pero solo aproximadamente 130 de éstos son comerciales, los cuales son mezclas de 50 o más congéneres de PCB's, la identificación de estos productos se hace con base en el porcentaje en peso de cloro. En el caso del Aroclor, producido por la compañía Monsanto Chemical, se identifican con cuatro dígitos, los dos primeros indican el número de átomos de carbono presentes en la molécula y los dos últimos indican el porcentaje en peso de cloro que contiene dicha molécula, así por ejemplo, los Arocloros 1221, 1232, 1242, 1243, 1254, 1260 y 1268, indican moléculas con 12 átomos de carbono y un contenido de cloro de 21%, 32%, 42%, 54%, 60% y 68% respectivamente.

2.1. Estructura molecular de los PCB's

La siguiente estructura representa una molécula de PCB's. Debe notarse que cada posición en los anillos pueden sustituirse con un átomo de cloro, es decir, cada molécula de PCB puede contener hasta 10 átomos de cloro.

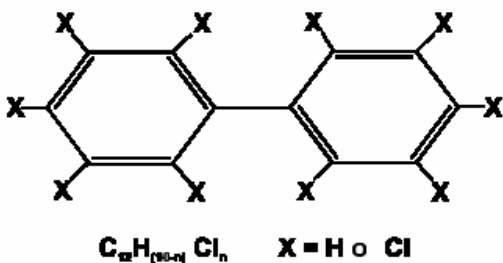


Figura 1. Estructura molecular de los PCB's
Figure 1. Molecular structure of PCB's

2.2. Historia y distribución de sus usos

Los PCB's fueron producidos a escala industrial por más de 50 años y se exportaron como materias primas prácticamente en todo el mundo. Se estima que la cantidad de PCB's producida entre 1930 y 1980 fue de 1'200.000 toneladas, de las cuales 400.000 se depositaron en los océanos y 800.000 en aparatos de servicio. Los países que fabricaban PCB's incluían Austria, China, Checoslovaquia, Francia, Alemania, Italia, Japón, la Federación

Rusa, España, Reino Unido y Estados Unidos. Estos compuestos fueron patentados en 1929 por la compañía Swan Chemical, quien en 1931 vendió la patente a la Monsanto Chemical, desde entonces fueron producidos bajo diferentes marcas, las más conocidas son:

Tabla 2. Nombres comerciales de mezclas de PCB's

Table 2. Commercial names of PCB's mixtures

Marca	Compañía	País
Aroclor	Monsanto	U.S.A.
Asbestol	American Corporation	U.S.A.
Chlorestol	Allis Chalmer	U.S.A.
Diaclor	Sangamo Electric	U.S.A.
Dykanol	Cornell Dubilier	U.S.A.
Elemex	McGraw Edison	U.S.A.
Hyvol	Aerovox	U.S.A.
Inerteen	Westinghouse Electric	U.S.A.
No-Flamol	Wagner Electric	U.S.A.
Pyranol	General Electric	U.S.A.
Saf-T-Kuhl	Kuhlmen Electric	U.S.A.
Pyroclor	Monsanto	Inglaterra
Clophen	Bayer A.G.	Alemania
Phenoclor	Prodelec	Francia
Phyralene	Prodelec	Francia
Kennechlor	Mitsubishi	Japón
Santotherm	Mitsubishi	Japón
Kaneclor	Kanegafuchi	Japón
Fenclor	Caffaro	Italia
DK	Caffaro	Italia
Sovol	Sovol	U.R.S.S.
Delor	Chemko	Checoslovaquia

Los PCB's se usaron comúnmente como fluidos dieléctricos en transformadores y capacitores, en transferencia de calor y en sistemas hidráulicos, y como solventes de tinta en papel de copia sin carbón. Otros usos de los PCB's incluían la formulación de lubricantes y aceites de corte, como suplementos para pesticidas, como agentes despolvantes, como plastificantes en pinturas, resinas sintéticas, adhesivos y sellantes, como retardantes de llama, como transportador de pigmentos en el

teñido de poliéster y papel, en la preparación de tintas para imprenta y en plásticos.

2.3 Características de los PCB's y efectos sobre el ambiente y la salud

Los PCB's tienen muchas propiedades físicas y químicas útiles que condujeron a su uso extendido. Su estabilidad térmica y química los hace muy útiles en aplicaciones industriales, sin embargo, conlleva a impactos potencialmente significativos en el ambiente y en la salud humana. Algunas de sus propiedades físicas y químicas son:

- Peso molecular: desde 188.7 g/mol hasta 498.7 g/mol.
- Densidad: 1.1821 – 1.566 g/ml
- Presión de vapor: 0.00006 mm Hg, a 20°C
- Muchos son no biodegradables, dependiendo de la posición de los cloruros en la molécula.
- Bioacumulables.
- Líquido viscoso, amarillento, con fuerte olor a hidrocarburos.
- Hidrofóbicos, solubilidad en agua entre 0.0027 y 0.42 ng/L.
- Máxima concentración en el agua para consumo humano: 0.5 µg/L
- Reconocidos por la EPA (Agencia de Protección Ambiental) como sustancias peligrosas “Clase A”, de muy alta toxicidad y persistencia ambiental.
- Alta capacidad calorífica.
- Inertes a la acción de todos los ácidos y las bases conocidas.
- Punto de Inflamación >300°C.
- Naturaleza no polar: alta constante dieléctrica.
- Altamente solubles en lípidos.
- Recalcitrantes: la alta electronegatividad del cloro neutraliza la alta reactividad del carbono, lo que los hace de muy difícil degradación física, química y biológica.

3. MÉTODOS DE ELIMINACIÓN DE PCB's

Desde la determinación de la toxicidad y de los efectos nocivos de los PCB's sobre el ambiente, han surgido numerosas investigaciones que

lleven a la destrucción de estos compuestos, de una manera efectiva y económicamente viable. Se han encontrado diversos métodos de tratamiento de PCB's, e incluso se han constituido empresas dedicadas a la eliminación de estos desechos, y otras ya existentes han diseñado y construido plantas de tratamiento, como el caso de Shanks Waste Solutions en Inglaterra, Acurex Waste Technologies en Estados Unidos, Dow Chemical Company en Estados Unidos, entre otras. 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 PCB's son los siguientes:

- Incineración (convencional y moderna)
- Tratamientos químicos
- Tratamientos físicos y físico-químicos
- Métodos con energía radiante
- Métodos biológicos

3.1 Incineración

La incineración convencional implica la oxidación a altas temperaturas de los desechos para transformarlos en óxidos (CO₂, H₂O) y residuos inorgánicos que pueden ser descargados al ambiente con bajos impactos adversos. El proceso debe asegurar que los desechos estén expuestos a atmósferas oxidantes a alta temperatura, por eso una de las características más importantes de diseño es el consumo eficiente de combustible. Convencionalmente, se utiliza aire y un hidrocarburo como combustible, aunque puede usarse el poder calorífico de los desechos contaminados con PCB's, siempre que esto no degrade la condición oxidante a alta temperatura.

La incineración convencional de los PCB's produce ácido clorhídrico además de varios óxidos. Estos compuestos ácidos gaseosos deben removerse de los efluentes antes de descargarlos a la atmósfera. La incineración como tal fue la tecnología escogida inicialmente por los poseedores de PCB's cuando los reguladores ambientales fijaron las pautas para la destrucción de estos compuestos,

dado que es una tecnología establecida y que se utiliza una gran variedad de aplicaciones en el manejo de desechos.

Las condiciones de operación mínimas para la cámara de combustión principal, sugeridas para lograr la destrucción de los PCB's, son:

- Tiempo de residencia: 2 segundos, a 1200°C y un exceso de oxígeno del 3%
- Tiempo de residencia: 1.5 segundos, a 1600°C y un exceso de oxígeno del 2%

3.2 Métodos Químicos

Los compuestos orgánicos halogenados presentan un gran problema de disposición debido a la naturaleza altamente estable de los enlaces carbono-halógeno presentes en éstos. La energía de enlace de un enlace carbono-cloro, por ejemplo, es del orden de 84 kcal/mol. Así, muchos compuestos orgánicos halogenados no son solo resistentes a la biodegradación, sino que no se pueden degradar de forma práctica y efectiva por ninguno de los métodos de descomposición hasta ahora conocidos. En muchos casos, los métodos conocidos como clorólisis, dehidrohalogenación catalítica, reacciones con sales fundidas, reacciones con ozono y reducciones con metales alcalinos alcanzan solo una deshalogenación parcial. Por otra parte, estos métodos implican típicamente unas o más desventajas, como el uso de reactivos costosos, atmósferas inertes, control de temperatura, aparatos complejos y alto consumo de energía, entre otros.

Los procesos basados en reacciones químicas especializadas para destruir los PCB's se diferencian fundamentalmente de los procesos de incineración en que no necesitan de altas temperaturas para que la reacción ocurra, sino que estos procesos se llevan a cabo gracias al potencial de los compuestos químicos para reaccionar.

Los procesos de descloración usan reactivos químicos para romper los enlaces en la molécula de PCB, que es extremadamente estable, formando otros compuestos químicos

considerados inofensivos y ambientalmente seguros. Estos procesos no rompen la estructura de bifenilo de la molécula, sólo son removidos los átomos de cloro que son los que dan a la molécula de PCB su estabilidad química y biológica.

Muchos de los procesos de descloración usan un reactivo de sodio para separar los átomos de cloro de la molécula de PCB. Los residuos generados de este proceso son cloruro de sodio y polifenilos no halogenados. Los constituyentes exactos de los polifenilos frecuentemente se desconocen pero pueden disponerse de forma segura.

La mayoría de las aplicaciones implican la destrucción de PCB's que contaminan aceite mineral, y pueden llevarse a cabo a temperatura ambiente o a temperaturas moderadas y aunque destruyen los PCB's contenidos en el aceite, no destruyen el aceite en sí.

3.3 Métodos Físicos y Físico-Químicos:

A diferencia de los considerados anteriormente, los métodos físico químicos para el manejo de PCB's no son tratamientos que impliquen su destrucción. En todos estos procesos, los PCB's son vaciados de los transformadores y reemplazados con otro fluido, esto no ayuda a liberarse del problema de los PCB's, sino que sólo cambia su ubicación. Los PCB's todavía deben tratarse o disponerse por algún otro medio apropiado.

Estos métodos usan procesos ampliamente conocidos y probados para la extracción de compuestos orgánicos. Éstos varían desde el simple drenado del transformador lleno con aceite contaminado con PCB's y remplazarlo por un fluido dieléctrico libre de PCB's, hasta operaciones más complejas como la destilación de los PCB's del fluido de transformador o de capacitor.

3.4 Métodos con Energía Radiante

La aplicación de energía radiante puede promover la reacción química, y por tanto, la

destrucción de los PCB's. Se han evaluado numerosos procesos basados fundamentalmente en algunos procesos radiactivos que inician la reacción química; en estos procesos la energía interactúa directamente con la molécula de PCB o con una especie intermedia que subsecuentemente la ataca. En ambos casos, la cuestión de la temperatura no es importante, estos procesos operan desde temperaturas cercanas a la del ambiente hasta aquellas que reducen los desechos a fracciones moleculares básicas.

3.5 Métodos Biológicos

Los análisis de intentos de degradación de PCB's con bacterias han mostrado que este método está potencialmente limitado debido a sus largos tiempos de retención, y a que estos compuestos son extremadamente resistentes a la hidrólisis ácida o básica y a la oxidación. Su estabilidad varía con la posición de las sustituciones de los cloruros dentro de la molécula, pues cuando los átomos de cloro se ubican en posiciones orto y meta se muestran particularmente poco biodegradables, pero generalmente aumenta con el contenido de cloruros. Los bifenilos mono y diclorados pueden ser biodegradados por bacterias en cuestión de días si se trabajan concentraciones bajas.

Este tipo de degradación se utiliza principalmente en el tratamiento de suelos contaminados, y puede ser aerobia o anaerobia. Todavía es necesario realizar un amplio trabajo de investigación en los campos de selección y mutación de cepas bacterianas, ingeniería genética, bioaugmentación e ingeniería enzimática.

4. MÉTODO ESCOGIDO PARA LA DESCLORACIÓN DE LOS PCB'S EN LA EMPRESA INTERCONEXIÓN ELÉCTRICA S.A., ISA

El tratamiento químico se utiliza generalmente para la destrucción de PCB's disueltos en aceites aislantes más que para la degradación de PCB's puros, por lo que se ajusta bien al propósito de este trabajo. Este tratamiento

presenta muchas ventajas en comparación con los otros métodos de eliminación de PCB's, como por ejemplo, que no genera emisiones o descargas al medio ambiente, lo que lo hace más seguro; y que después de tratar el aceite, este puede ser regenerado y reutilizado, ya que los reactivos empleados no afectan significativamente la naturaleza poliaromática del mismo y éstos quedan haciendo parte de los compuestos insolubles del aceite.

Se escogió también este método de descontaminación, dado que hay una mayor disponibilidad de información, además ofrece facilidades de montaje tanto a nivel de laboratorio como a nivel de planta piloto, y puede pensarse en un proceso a mayor escala más adelante.

4.1 Procesos escogidos

Los procesos de descloración química de PCB's que se describen a continuación se eligieron para hacer ensayos a nivel de laboratorio, dado que, según las patentes de las que fueron tomados [1] donde se reportaron datos de experimentos a nivel de laboratorio, se logran buenos resultados en la destrucción de los PCB's. Además, entre las patentes encontradas, son los que presentan más facilidades de montaje, de consecución de reactivos y facilidades tecnológicas para una posterior puesta en marcha a mayor escala.

4.1.1 Proceso Goodyear

Este proceso implica la reacción de un reactivo de sodio - naftaleno con bifenilos policlorados. Se presenta una reacción química entre el sodio y el cloruro enlazado a un compuesto orgánico para formar cloruro de sodio. La reacción ocurre rápidamente a temperatura ambiente.

La reacción se efectúa en un solvente tipo éter tanto para el reactivo sodio - naftaleno como para los PCB's, bajo atmósfera inerte. Un solvente tipo éter conveniente es el tetrahidrofurano (THF), éste es un solvente aprótico dipolar que favorece la sustitución nucleofílica de los cloruros por iones hidróxido.

Se prefiere obtener primero el reactivo de sodio – naftaleno por reacción de un exceso de sodio con naftaleno en el solvente, y entonces agregar los PCB's a la solución de sodio – naftaleno formada anteriormente. El exceso de sodio metálico usualmente es de por lo menos 50% mol, preferiblemente cerca de 100% a 300% mol, basado en el naftaleno.

Se ha encontrado que el procedimiento de preformación del reactivo de sodio – naftaleno seguido por la reacción de éste con los PCB's, es mucho más eficiente, en términos del avance de la reacción y el tiempo que toma ésta en comparación con un procedimiento en el cual el sodio se adiciona a una solución de naftaleno y PCB's en solvente. La reacción química que da lugar a la formación del reactivo sodio - naftaleno es la siguiente:

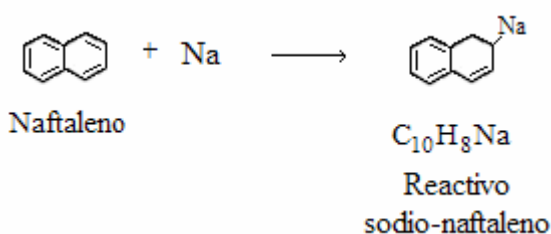


Figura 2. Reacción de formación del reactivo sodio – naftaleno

Figure 2. Reaction of formation of sodium naphthalenide

Luego procede la reacción entre el bifenilo policlorado y este complejo de naftaleno y sodio. En esta reacción se forma cloruro sódico, mientras que los esqueletos carbonatados del compuesto organoclorado tienden a polimerizarse, sobre todo si son de naturaleza aromática.

A nivel de laboratorio, se llevó a cabo el ejemplo 1 de la patente [5], el cual propone lo siguiente:

“El reactivo sodio – naftaleno se preparó por reacción de un exceso de sodio con 2.0 gramos de naftaleno en 80 ml de THF a 20 – 25°C por dos horas. A esto, se adicionaron 100 gramos de aceite parafínico conteniendo 100 ppm de Aroclor 1254 (un bifenilo policlorado), para simular un típico aceite de transformador

contaminado con PCB's, y la mezcla se agitó por 4 horas. Un 1% de la solución en iso-octano no mostró picos de PCB's en un análisis de cromatografía de gases.”

4.1.2 *Proceso Alternativo Goodyear*

Este proceso es una variación del descrito anteriormente, las diferencias principales consisten en la formación de una dispersión de sodio finamente dividido en aceite (arena de sodio) y en las cantidades de reactivos utilizados.

El reactivo de sodio - naftaleno se prepara en dos pasos, en proceso discontinuo. En el primer paso, el sodio metálico se calienta bajo atmósfera inerte a 150-170°C en un fluido usado para intercambio calórico o en transformadores, como por ejemplo aceite dieléctrico. El enfriamiento de la mezcla hasta temperatura ambiente con agitación fuerte, forma una arena de sodio finamente dividida. En el segundo paso, una solución de tetrahidrofurano y naftaleno se agrega a la dispersión de sodio a temperatura ambiente, formando el reactivo negro verdoso de sodio - naftaleno. El reactivo se adiciona al aceite contaminado con PCB's en cantidad suficiente para dar una relación cloro/reactivo en un rango de 6:1 a 100:1, dependiendo del tipo de fluido y su nivel de contaminación. La reacción procede rápidamente a temperatura ambiente.

Se llevo a cabo, para este caso, el ejemplo 2 de la patente [4], el cual propone:

“Se adicionaron 0.28 partes de sodio metálico como una dispersión al 20% en aceite mineral ligero, y una solución de 0.35 partes de naftaleno en 5 partes de THF, a 100 partes de aceite mineral contaminado con 832 ppm de Aroclor 1260. El aceite contaminado se pasó a través de una columna de tamiz molecular Linde 4^a No. 87956, para la remoción efectiva del exceso de agua. La mezcla se agitó a temperatura ambiente y un análisis cromatográfico de gases mostró la presencia de solo 17 ppm de PCB's después de 15 minutos de agitación y 1 ppm después de 1 hora.”

4.1.3 *Proceso KPEG*

Es un proceso donde la descomposición de compuestos orgánicos halogenados puede llevarse a cabo eficientemente usando un reactivo producido por la reacción de un hidróxido de metal alcalino, un poliglicol o poliglicol monoalquil éter, y oxígeno, resultando un polietilenglicolato de metal alcalino. Este reactivo de descomposición da resultados comparables con los obtenidos con un método que emplea un reactivo de descomposición producido a partir de un metal alcalino elemental.

La descomposición se logra por la reacción del compuesto orgánico halogenado con el reactivo de descomposición en presencia de oxígeno. Esto se puede lograr fácilmente mezclando los reactantes a temperatura ambiente en un reactor abierto a la atmósfera.

La reacción que se lleva a cabo para la obtención del reactivo de descloración KPEG es la siguiente:

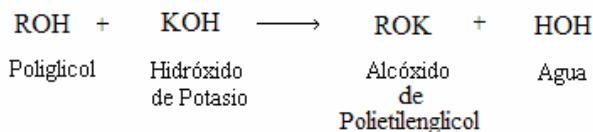


Figura 3. Reacción de formación del agente de descloración KPEG

Figure 3. Reaction of formation of KPEG reagent.

La descomposición de PCB's usando este método produce productos relativamente inocuos, los principales son cloruro de sodio y varios compuestos orgánicos deshalogenados, como por ejemplo derivados fenólicos de los PCB's.

La destrucción de los PCB's en un medio no polar, usando KPEG como agente de descloración, implica la sustitución nucleofílica aromática de los cloruros de los PCB's por el alcóxido de polietilenglicolato para producir un aril polietilenglicolato y una sal, en este caso, KCl.

Esta reacción es:

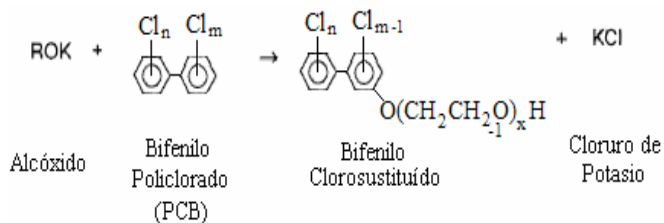


Figura 4. Reacción de descloración de PCB's con KPEG

Figure 4. Dechlorination reaction of PCB's with KPEG

Se llevaron a cabo los ejemplos 1, 2 y 3 de la patente [7], los cuales corresponden a la preparación del reactivo de descloración por dos vías diferentes, y la destrucción de la molécula de PCB's:

Ejemplo 1. Preparación del reactivo de descomposición usando una solución acuosa de NaOH.

“Un reactivo de descomposición de hidróxido de sodio – polietilenglicol (referido en estos ejemplos como NaPEG) se preparó mezclando, en un beaker abierto a la atmósfera, 10 ml de una solución acuosa de NaOH al 50% en peso y 40 ml de polietilenglicol con peso molecular aproximado de 400 (referido en estos ejemplos como PEG 400) La mezcla se calentó a 95°C con agitación durante 15 minutos. Se suspendió la agitación y después de un corto periodo se formaron dos fases distintas. La fase superior de color marrón oscuro, y de aspecto similar a un reactivo preparado con sodio metálico y PEG 400. La fase inferior clara, y su volumen aproximadamente de 10 ml.

Una cantidad adicional de lentejas de NaOH se adicionaron al beaker en 3 porciones de 10 gramos. Se aumentó la temperatura a 153 °C para ayudar a la disolución de las lentejas. Durante la adición, el volumen de la fase inferior se duplicó.”

Ejemplo 2. Preparación del reactivo con NaOH sólido:

“El reactivo de NaPEG fue preparado mezclando 10 gramos de NaOH sólido con 50 ml de PEG400 en un beaker abierto y se calentó la mezcla en 120 °C por cerca de 2

horas. El aspecto del color marrón oscuro indicó que el reactivo había sido formado.”

Ejemplo 3. Descloración de PCB's:

“En una prueba, 15 ml del reactivo preparado con NaOH líquido se adicionaron a 1 gramo de Inerteen (PCB) y se calentó a 145 °C con agitación. Se tomaron muestras de la mezcla en intervalos de media hora. Después de 1 hora, casi se alcanzó la completa descloración del Inerteen.

En otra prueba, 2 gramos de Inerteen se mezclaron con el reactivo producido con NaOH sólido y se mantuvo la temperatura de reacción en 120 °C. Se alcanzó una descloración de los PCB's entre un 85% y un 90%.”

Debe aclararse que en las pruebas de laboratorio realizadas, se utilizó KOH en vez de NaOH, y que no se declorinó un PCB puro sino aceite contaminado con PCB's.

4.1.4 Proceso KOH – Adsorbente

Este es un método de descloración de bifenilos policlorados por la reacción de un compuesto halogenado con un hidróxido de metal alcalino como hidróxido de sodio o de potasio, o por la reacción de un compuesto halogenado con un hidróxido de metal alcalino- térreo.

El aceite contaminado es mezclado con el hidróxido de metal alcalino en discontinuo, y luego se pasa a través de una columna que contiene un filtrante adsorbente. Un adsorbente particular recomendable es la alúmina activada, por sus buenas características de adsorción y debido a que puede ser reactivada después de usarse. En este proceso también se presenta una reacción de sustitución, así:

Se tomó como base para realizar el experimento, el ejemplo 7 de la patente mencionada, que dice lo siguiente:

“Se desarrollaron una serie de pruebas para aceites que contenían aproximadamente 500 ppm de Aroclor 1260. Se calentaron muestras de 100 ml de aceite contaminado a 80°C y se agitaron en el líquido respectivas cantidades de

KOH en polvo de 12 g, 10 g, 8 g y 6 g durante aproximadamente 30 minutos en cada caso. El aceite tratado se filtró en cantidades de 50 ml a través de tubos cromatográficos que contenían 50 gramos de alúmina activada. Un análisis cromatográfico del filtrado mostró que después de la primera filtración, la cantidad residual de PCB's variaban de 390 ppm para las muestras con 12 gramos de KOH hasta 15 ppm o menos de contaminante remanente en el filtrado de las muestras con 6 gramos de KOH por cada 50 gramos de adsorbente usado. Por consiguiente, la evidencia de las pruebas antedichas indica que una relación másica de hidróxido alcalino - metálico a adsorbente de aproximadamente 0,06 produce una buena eliminación del contaminante del líquido filtrado de acuerdo con el proceso descrito. Esta relación es importante porque indica que el reactivo, cuando se mezcla con el aceite contaminado, produce un residuo o lodo que puede saturar el adsorbente, por tanto, una cantidad menor de reactivo produce menos residuos en el líquido tratado.”

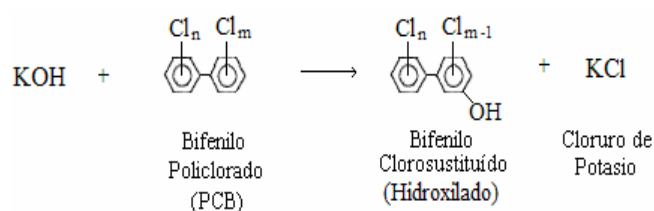


Figura 5. Reacción de eliminación de los PCB's con KOH

Figure 5. Dechlorination reaction of PCB's with KOH

5. RESULTADOS OBTENIDOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la tabla que se muestra a continuación, se reportan las medidas de contenido de PCB's para cada uno de los aceites tratados por los procesos de tratamiento químico propuestos. Estas medidas se realizaron por cromatografía de gases en el laboratorio de cromatografía de la Universidad Industrial de Santander (UIS), bajo la norma ASTM D4059-96.

Tabla 3. Resultados obtenidos en los ensayos de laboratorio**Table 3.** Laboratory results obtained

Proceso utilizado	Concentración de PCB's inicial (ppm)	Concentración de PCB's final (ppm)
Goodyear	330	< 0.5
Alternativo Goodyear	3800 ± 50	1490 ± 4
KPEG (acuoso)	7601	196 ± 3
KPEG (sólido)	7601	231 ± 6
KOH-Adsorbente	1520	1270 ± 57

De acuerdo a la información anterior, y para hacer una comparación más acertada de los resultados obtenidos por cada proceso, los porcentajes de reducción en la concentración de PCB's para cada uno de los ensayos son los siguientes:

Tabla 4. Porcentajes de reducción de PCB's**Table 4.** Reduction percentage of PCB's

Proceso	Porcentaje de reducción
Goodyear	99.85
Alternativo Goodyear	60.79
KPEG (acuoso)	97.42
KPEG (sólido)	96.96
KOH – Adsorbente	16.45

El proceso Goodyear y los KPEG presentan buenos porcentajes de reducción, sin embargo, debe tenerse en cuenta que para descontaminar aceite con 7601 ppm de PCB's, que es el aceite con mayor concentración de PCB's en ISA, se requiere un porcentaje de reducción mínimo de 99.35%, rendimiento que sólo fue alcanzado por el proceso Goodyear. No obstante, la decisión del proceso a utilizar debe apoyarse también en una estimación de costos de cada proceso. Con la información disponible, recolectada durante la realización de los ensayos, no puede realizarse una valoración adecuada de éstos, pues requiere de evaluación de costos energéticos, de equipos, de servicios,

etc., aunque pueden compararse los costos de reactivos para los procesos que presentaron mejores resultados, como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 5. Costo de reactivos para ladescontaminación de 1 m³ de aceite con PCB's**Table 5.** Cost of the reagents for the purification of 1 m³ of oil contaminated with PCB's

Proceso	Costos (\$/ppm de PCB's)
Goodyear	354.335 + IVA
KPEG (acuoso)	470 + IVA
KPEG (sólido)	199 + IVA

Estos costos se estimaron con base en los precios de los reactivos adquiridos para los ensayos (a octubre/2004). Debe señalarse que estos precios se reducen cuando se compran al por mayor. En el valor reportado para el proceso Goodyear no se tuvo en cuenta el costo del gas que proporcionaría la atmósfera inerte bajo la cual, por seguridad, debe llevarse a cabo la reacción, lo que significa que los costos de este proceso serían aún mayores. En los datos anteriores puede observarse la enorme diferencia de costos que existe entre los procesos KPEG y el Goodyear, factor que obliga, en principio, a descartar este último proceso.

Entre los procesos que utilizan KOH en solución acuosa y KOH sólido se puede hacer una comparación de los resultados que se tendrían asumiendo que se conserva la eficiencia del proceso obtenida en el laboratorio. Pero es importante tener en cuenta que al trabajar a mayor escala, es posible que la eficiencia del proceso disminuya. La comparación se hace con el fin de tener una idea de la diferencia en los resultados que se lograrían aplicando uno u otro proceso.

Método recomendado

De acuerdo con los resultados de los ensayos en laboratorio, los costos asociados a cada proceso y demás información presentada anteriormente, el proceso escogido para la

descontaminación de los aceites que contienen PCB's es el **KPEG**, que utiliza **KOH sólido**.

Además de los ya mencionados, otro factor importante que influye en la selección del proceso KPEG es la facilidad de manejo de los reactivos que utiliza. En el proceso Goodyear, los reactivos requieren de bastante cuidado en su manipulación y almacenamiento, por ejemplo el sodio es altamente reactivo, y el contacto con agua libera hidrógeno, lo cual significa un alto riesgo de ignición; el tetrahydrofurano, además de ser un líquido muy inflamable, sus vapores afectan el sistema nervioso central. En el proceso KPEG, los reactivos que se emplean son más fáciles de manipular, el polietilenglicol 400 es muy poco reactivo, y no produce efectos en la salud; en cuanto al KOH, las características principales que reclaman atención son las de corrosión e higroscopia.

Otra ventaja de este proceso es que, aparentemente, al llevarlo a mayor escala, requiere de equipos menos complejos y más conocidos a nivel industrial.

6. RECOMENDACIONES A FUTURO PARA EL PROCESO A MAYOR ESCALA

Para implementar el proceso recomendado a una escala mayor, que permita la purificación de una mayor cantidad de aceite, se dan las siguientes recomendaciones.

6.1 Cantidad de reactivos

La cantidad de reactivos a utilizar varía tanto con el volumen de aceite a tratar como con el nivel de contaminación que este presente. Para determinar con mayor exactitud las cantidades de reactivos es necesario recurrir a la cinética de la reacción entre el KPEG y los PCB's. Sin embargo, para hacer una primera aproximación suponiendo un comportamiento lineal, se estimaron las cantidades a utilizar según los parámetros de volumen y concentración del aceite.

En las tablas que se muestran a continuación puede interpolarse linealmente la cantidad de cada reactivo.

Tabla 6. Cantidad de KOH a utilizar según concentración de PCB's y volumen de aceite
Table 6. Amount of KOH suggested, according to the concentration of PCB's and oil volume

Volumen de aceite (litros)	Concentración inicial de PCB's (ppm)						
	100	250	500	1000	2000	4000	8000
	Cantidad de KOH requerida (Kg)						
100	0.044	0.109	0.218	0.435	0.870	1.740	3.480
250	0.109	0.272	0.544	1.088	2.175	4.350	8.700
500	0.218	0.544	1.088	2.175	4.350	8.700	17.400
1000	0.435	1.088	2.175	4.350	8.700	17.400	34.800
2000	0.870	2.175	4.350	8.700	17.400	34.800	69.600

Tabla 7. Cantidad de PEG a utilizar según concentración de PCB's y volumen de aceite
Table 7. Amount of PEG suggested, according to the concentration of PCB's and oil volume

Volumen de aceite (litros)	Concentración inicial de PCB's (ppm)						
	100	250	500	1000	2000	4000	8000
	Cantidad de PEG requerida (litros)						
100	0.218	0.544	1.088	2.175	4.350	8.700	17.400
250	0.544	1.359	2.719	5.438	10.875	21.750	43.500
500	1.088	2.719	5.438	10.875	21.750	43.500	87.000
1000	2.175	5.438	10.875	21.750	43.500	87.000	174.000
2000	4.350	10.875	21.750	43.500	87.000	174.000	348.000

6.2 Posible tipo de equipamiento

Dado que en el proceso se llevan a cabo dos reacciones químicas, una para la formación del reactivo KPEG y otra para la descloración de los PCB's, los equipos más importantes en la planta son los reactores. Los reactores más indicados son los agitados con chaqueta de calentamiento; pueden ser continuos o discontinuos. En el primer reactor se lleva a cabo la reacción del hidróxido de potasio (KOH) con polietilenglicol (PEG) para formar un alcóxido, como se mostró en la Figura 3. En el segundo reactor, el alcóxido reacciona con uno de los átomos de cloro del anillo arílico para producir un éter y una sal, como se presentó en la Figura 4.

Las relaciones KOH/PEG y KPEG/aceite juegan importantes roles en la eficiencia del

tratamiento de eliminación de PCB's propuesto. La influencia de la relación KOH/PEG se ve reflejada en incrementos significativos en la remoción de los cloruros con el aumento de esta relación por encima de los valores estequiométricos (igual a 1). Lo mismo ocurre con la relación KPEG/aceite, pero en menor grado [24].

Se ha encontrado que la cinética de la reacción de eliminación de PCB's usando el tratamiento KPEG es de primer orden con relación a la concentración de PCB, y de primer orden con relación a la concentración del alcóxido de polietilenglicol. Sobre la velocidad de la reacción también influyen la conformación estructural de la molécula de PCB y su contenido de cloruros. Para el diseño de los reactores, se puede encontrar un estudio de la cinética de dichas reacciones para varios congéneres de estos compuestos en la Ref. 23.

Dado que el uso de oxígeno puro puede aumentar el rendimiento de la reacción, pueden instalarse burbujeadores de oxígeno en la parte inferior del reactor, lo que, además, ayuda a una mejor agitación. Otra alternativa del proceso es utilizar un solo reactor, donde primero se forma el reactivo KPEG y luego se lleva a cabo la descloración de los PCB's, dado que ambas reacciones proceden bajo las mismas condiciones, sin embargo, este proceso sólo puede ser discontinuo, lo que conlleva a mayores tiempos de proceso.

Para proveer el calor necesario para alcanzar la temperatura de reacción, una buena alternativa es utilizar vapor de agua como fluido de servicio en la chaqueta de los reactores. Para generar dicho vapor se requiere una caldera de poca capacidad, ya que los requerimientos energéticos no son grandes.

Otro equipo necesario es un separador, para separar las dos fases líquidas que se forman después de la reacción con el aceite contaminado. Este equipo puede ser un decantador o una centrífuga. Además, se requieren los sistemas de control y eléctricos básicos para el funcionamiento de la planta.

El diagrama de flujo más sencillo, es decir, con los equipos básicos, se muestra a continuación:

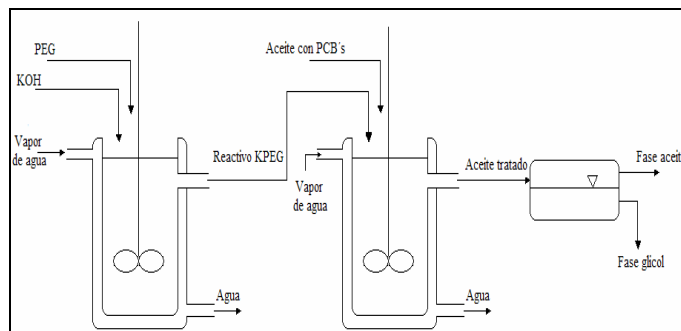


Figura 6. Diagrama de flujo del proceso KPEG
Figure 6. Flow diagram of KPEG process

6.3 Otras etapas para el proceso en planta.

El trabajo desarrollado hasta ahora es sólo la fase inicial del proyecto, comprende el estudio del problema, el estado del arte y una primera aproximación a la solución del mismo. Para lograr la descontaminación de los aceites con PCB's es necesario continuar con una serie de etapas posteriores, las más importantes son:

Ensayos de laboratorio con variaciones en las condiciones de reacción, como temperatura, cantidad de reactivos y tiempos de reacción, ya que en la patente no se especificaba este parámetro. Esto con el fin de afinar el proceso y lograr mejores resultados en la destrucción de los PCB's.

Estudio de la disposición segura de los desechos del proceso, recuperación de reactivos y reutilización del aceite.

Diseño y montaje de planta a escala de banco, para observar los efectos primarios en el proceso debidos al cambio de escala.

Diseño y montaje de planta a escala piloto, para estudiar el comportamiento del proceso a escala intermedia entre el laboratorio y la planta industrial. Con una planta de este tamaño es posible la descontaminación de los aceites de ISA.

7. CONCLUSIONES

La descloración de los compuestos orgánicos clorados, como en el caso de los PCB's, no es tarea sencilla, pues estas sustancias son difíciles de degradar en forma efectiva, práctica y económica por los métodos de descomposición hasta ahora conocidos.

Según los resultados de las pruebas realizadas en el laboratorio y las patentes consultadas, en los procesos de descloración de PCB's, con la formación de un reactivo que actúa como agente reductor y su posterior reacción con el material contaminado se pueden lograr mejores resultados que cuando se utiliza directamente un reactivo como el KOH, el NaOH o el sodio metálico sobre el aceite. Este es el caso de los procesos Goodyear y KPEG, donde previo a la descontaminación del aceite, se lleva a cabo una reacción de formación de un reactivo especial.

Desde el punto de vista técnico y económico, de los cinco procesos ensayados que lograron reducir significativamente la concentración de PCB's. el que parece más adecuado es el proceso KPEG con KOH sólido.

Si bien el proceso que utiliza KOH en solución acuosa dio un rendimiento un poco mejor que el escogido, el costo de los reactivos es más de dos veces el costo de reactivos del proceso con KOH sólido, lo cual no justifica esta inversión para obtener una reducción de PCB's 0.46% mayor. El proceso KPEG acuoso dio un mayor rendimiento debido a que utiliza una cantidad mucho mayor de KOH.

Se recomienda hacer un estudio de recuperación del aceite tratado para reutilizarlo, bien sea como fluido dieléctrico o para algún otro uso, por ejemplo como lubricante.

REFERENCIAS

[1]. <http://www.uspto.gov>

[2]. <http://es.espacenet.com>

[3]. <http://www.surfip.gov.sg>

[4]. BROWN, JOHN F.; LYNCH, MARIE E. "Method for removing polychlorinated biphenyls from transformer oil". US Patent N. 4,377,471. General Electric Company.

[5]. SMITH, JAMES G.; BUBBAR; GURBACHAN L. "Destruction of PCB's". US Patent N. 4,326,090. University of Waterloo.

[6]. THYAGARAJAN, BUDALUR S. "Process for treatment of fluids contaminated with polychlorinated biphenyls". US Patent N. 4,612,404.

[7]. PYTLEWSKI, LOUIS L.; KREVITZ, KENNETH; SMITH, ARTHUR B. "Method for decomposition of halogenated organic compounds" US Patent N. 4,400,552. The Franklin Institute.

[8]. GOTTIG, JOSÉ MARÍA; GALLO, JUAN PABLO; BREIJO, ANTONIO. "La descontaminación de trafos con PCB's como herramienta de reducción de costos y preservación del medio ambiente" Seminario Internacional de Mantenimiento y Servicios Asociados en Sistemas Eléctricos, SIMSE CIER 2003.

[9]. LÓPEZ M, E; DíEZ SANZ, F. V.; ORDOÑEZ GARCÍA, S. "Contaminación por bifenilos policlorados, problemática medio ambiental y tratamiento" Depto de IQ y Tecnología del Medio Ambiente, Universidad de Oviedo.

[10]. POVAZAN, E., "Safe reuse of PCB contaminated transformer oils" Fluidex Engeneering, EA Technology conference.

[11]. www.westonsolutions.com/Publications/MitchellINDIA01.pdf

[12]. <http://www.scorecard.org/chemical-profiles/html/pcbs.html>

[13]. www.chem.unep.ch/pops/pdf/PCBident/pcbidl.pdf

[14]. http://www.ec.gc.ca/pcb/destruction/eng/abs_e.htm

- [15]. who.unep.ch/pops/stpeter/stpete2c.html
- [16]. wlapwww.gov.bc.ca/wat/wq/BCguidelines/pcbs/pcbs-01
- [17]. <http://www.pic.int/en/CasNumbers/>
- [18]. [PCB%20CAS%20number.pdf](#)
- [19]. Risk Reduction Engineering Laboratory; Office of Research and Development U.S. EPA. "Guide For Conducting Treatability Studies Under Cercla: Chemical Dehalogenation" Mayo 1992.
- [20]. AGUIRRE CARDONA, JAIME. "Ingeniería de Procesos Químicos, un acercamiento". Universidad Nacional de Colombia, 2004
- [21]. Manual de Manejo de PCB's para Colombia. Proyecto CERi - ACDI - COLOMBIA, Medio Ambiente, Hidrocarburos y Minas. Bogotá, Colombia. 1999
- [22]. PROYECTO BORRADOR DE DECRETO, Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, <http://www.andi.com.co/dependencias/ambiental/Novedades/PROYECTOS%20DE%20NORMA/RESOLPELIGROSOS%20MINAMBIENTE.DOC>
- [23]. ORDOÑEZ G., SALVADOR; SASTRE A., HERMINIO; DIEZ S. FERNANDO. "Emisiones de disolventes clorados ligeros. Problemática medioambiental y tratamiento" Revista Ingeniería Química, Enero 1997. Universidad de Oviedo.
- [24]. DE FILIPPIS, P., SCARSELLA, M., POCHETTI, F. "Dechlorination of polychlorinated biphenyls: a kinetic study of removal of PCB's from mineral oils". Industrial and Engineering Chemistry, 1999 Vol. 38, p 380-384.
- [25]. DE FILIPPIS, P., SCARSELLA, M., POCHETTI, F. "Removal of PCB's from mineral oils". Chemosphere, 1997 Vol. 35, No 8, p 1659-1667.