



ADSORPTION AND INERTIZATION OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS (PCBs) ON ULEXITE, IN THE MANAGEMENT PROCESS OF DIELECTRIC OILS

ADSORCIÓN E INERTIZACIÓN DE BIFENILOS POLICLORADOS (PCBs) SOBRE ULEXITA, EN EL PROCESO DE GESTIÓN DE ACEITES DIELÉCTRICOS

Received 08 12 2020
Accepted 10 09 2020
Published 10 30 2020

Vol. 37, No.4, pp. 194-201, Sep./Oct.2020
Revista Boliviana de Química

37(4), 194-201, Sep./Oct. 2020
Bolivian Journal of Chemistry
DOI: 10.34098/2078-3949.37.4.2



Full original article

Peer-reviewed

Rafael J. Tornero Jimenez^{1,*}, Sulema N. Valdez Castro²

¹Laboratory of Physical Chemistry, Instituto de Investigaciones Químicas IIQ, Chemical Sciences Department, Facultad de Ciencias Puras y Naturales FCPN, Universidad Mayor de San Andrés UMSA, P.O. Box 303, Calle Andrés Bello s/n, Ciudad Universitaria Cota Cota, Phone +59122795878, La Paz, Bolivia, www.umsa.bo

²Laboratory of Hydrochemistry, Instituto de Investigaciones Químicas IIQ, Chemical Sciences Department, Facultad de Ciencias Puras y Naturales FCPN, Universidad Mayor de San Andrés UMSA, P.O. Box 303, Calle Andrés Bello s/n, Ciudad Universitaria Cota Cota, Phone +59122795878, La Paz, Bolivia, www.umsa.bo

Keywords: *Polychlorinated biphenyls, Adsorption, Inertization, Management processes.*

Palabras clave: *Bifenilos policlorados, Adsorción, Inertización, Procesos de gestión.*

ABSTRACT

The dielectric oils used in the last century in electrical transformers and capacitors are substances that contain PCBs (polychlorinated biphenyls). The exposure and contact of the human being with these substances, PCBs, through air, water and soil carries the risk of the appearance of cancer, which is why their identification, treatment, isolation and / or inerting is of vital importance for the environment and human health.

This study proposes the adsorption and inertization of PCBs as dielectric oil management processes using solids as adsorbent supports. This basically includes going from a liquid oil (little manipulable) to a "solid" (oil adsorbed on a support). As a result of this study, ulexite was used as a support. Subsequently, this solid was coated with calcium carbonate for the inerting of PCBs from the dielectric oil, thus limiting its interaction or reaction with the environment and humans. The final product is thus ready for storage by encapsulation with concrete while having access to the technology to incinerate dielectric oils with PCBs.

*Correspondent author: rtorneroj@fcpn.edu.bo



RESUMEN

Los aceites dieléctricos utilizados en el siglo pasado en transformadores y condensadores eléctricos son las sustancias que contienen PCBs (Bifenilos policlorados). La exposición y contacto del ser humano con estas sustancias, los PCBs, por medio de aire, agua y suelo conlleva el riesgo de la aparición de cáncer, razón por la cual, su identificación, tratamiento, aislamiento y/o inertización es de vital importancia para el medio ambiente y la salud humana.

El presente estudio propone la adsorción e inertización de PCBs como procesos de gestión de aceites dieléctricos utilizando sólidos como soportes adsorbentes. Esto incluye básicamente pasar de un aceite líquido (poco manipulable) a un "sólido" (aceite adsorbido sobre un soporte). Como resultado de este estudio se empleó ulexita como soporte. Posteriormente, se recubrió este sólido con carbonato de calcio para la inertización de PCBs del aceite dieléctrico, limitando así su interacción o reacción con el medioambiente y los seres humanos. El producto final queda así listo para su almacenamiento mediante encapsulación con concreto mientras se tiene acceso a la tecnología para incinerar los aceites dieléctricos con PCBs.

INTRODUCCIÓN

De 1929 a 1985 se han producido aceites dieléctricos conteniendo moléculas de PCBs (Polychlorinated Biphenyls) que fueron utilizados en equipos eléctricos como transformadores, condensadores, cables y otros con resultados por demás satisfactorios en el campo eléctrico. Los PCBs han sido aprovechados en numerosos usos industriales a partir del año 1929, empleándose como fluidos aislantes de transformadores y condensadores, plastificantes y fluidos hidráulicos por su característica de resistencia al calor [1].

Estudios científicos realizados a partir de 1980 demostraron que los PCBs son compuestos altamente tóxicos (cancerígenos) para el ser humano. Las moléculas de PCBs son volátiles en condiciones normales y pueden transportarse largas distancias por medio del aire y agua. La presencia de estas moléculas por todo el mundo representa una amenaza permanente pues son invisibles y difíciles de detectar.

Los PCBs son moléculas persistentes, altamente estables, acumulativas en los organismos vivos siendo capaces de permanecer en el medio ambiente por más de 400 años sin degradarse naturalmente, de ahí la importancia mundial y todos los esfuerzos que se puedan realizar para su tratamiento y eliminación. La presencia del cloro en las moléculas de PCBs, les da estabilidad y resistencia a la degradación química, biológica, mecánica y térmica. Los PCBs tienen una baja presión de vapor y elevados puntos de inflamación; no son hidrolizables ni solubles en agua, pero sí en solventes orgánicos, (aceites y grasas minerales y vegetales o sintéticas), características por las cuales son clasificados como compuestos orgánicos persistentes (COPs) [2] y como tales forman parte de la lista de sustancias peligrosas del Convenio de Estocolmo, y todos los países del mundo deben adoptar medidas para reducir o eliminar su presencia [3].

Los bifenilos policlorados, son compuestos químicos orgánicos, de fórmula general $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$, donde $n = 1 - 10$. Consisten en dos anillos de benceno unidos por un puente C-C con átomos de cloro sustituyendo alguno o todos los 10 átomos de hidrógeno restantes (Figura 1), generando así los llamados congéneres. Los congéneres de PCB con mayor contenido de cloro son prácticamente insolubles en agua y sumamente resistentes a la degradación. El número de cloros sustituidos por hidrógenos en los bifenilos otorgan a esta molécula la estabilidad, no inflamabilidad y resistencia a la degradación. La Organización de las Naciones Unidas ha asignado factores de equivalencia de toxicidad a estas moléculas [4], además se conoce hasta 209 isómeros de PCBs.

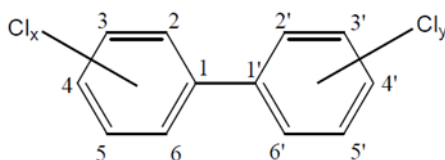


Figura 1. Estructura de la molécula de los PCB.

Las propiedades varían apreciablemente de acuerdo con su contenido de cloro. Los PCBs están bajo la forma de líquidos viscosos o incluso resinas. Son incoloros o amarillentos y tiene un olor distintivo. Son virtualmente



insolubles en agua, levemente solubles en la mayoría de los solventes orgánicos. La luz no afecta a los PCBs. Tienen alta estabilidad frente al calor, lo cual aumenta con el contenido de cloro y solamente se descomponen a muy altas temperaturas ($> 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$). Tienen alto nivel de inercia química y son altamente resistentes a agentes químicos como ácidos, bases y oxidantes. A pesar de que no afectan metales básicos, disuelven o suavizan algunas gomas o plásticos [4], por lo tanto, estas propiedades otorgan estabilidad a los aceites minerales y los convierten en dieléctricos (líquidos aislantes incapaces de transportar la energía eléctrica).

Una práctica común en el siglo pasado era la de rellenar o recargar PCBs en los transformadores eléctricos que contenían aceite mineral actuando como un suplemento para los dieléctricos, una acción ambientalmente inadecuada debido a los efectos nocivos sobre el medioambiente y por ende a todo organismo vivo.

Cuando hay un derrame de PCBs, estos pueden migrar al suelo, agua superficial, agua subterránea y aire. Pueden transportarse distancias contaminando el ambiente local y global. Los peces, animales y cultivos en áreas contaminadas con PCBs y no son aptos para el consumo humano. La bioacumulación ocurre cuando los PCBs entran al cuerpo humano o animal a través del aire, los alimentos y la piel; puesto que los PCBs son resistentes a la descomposición, estos se almacenan y concentran en el cuerpo, se quedan y conservan en los tejidos grasos y en los órganos del cuerpo [5]. Se ha determinado que la exposición por largo tiempo a altas concentraciones de PCBs son causa de enfermedades de la piel llegando a evidenciar ser causantes de cáncer.

La biomagnificación de PCBs ocurre cuando las especies contaminadas ubicadas en los niveles bajos de la cadena alimentaria (p.e., los peces) son consumidas por animales más altos en la cadena alimenticia (incluyendo a los humanos) y las concentraciones de PCBs que se producen en estos animales ubicados en el nivel más alto serán mucho más altas.

En caso de que estas sustancias se hayan concentrado y acumulado en sitios particularmente contaminados y accesibles, la incineración fuera del sitio del material contaminado es la principal y única técnica utilizada hasta ahora para su destrucción [4]

Los problemas generados por los PCBs han motivado su prohibición y restricción severa en muchos países además de considerarse acciones internacionales, siendo la meta del Convenio de Estocolmo (CE) retirar gradualmente del uso de equipos que contengan PCBs hasta el año 2025, y lograr el tratamiento y eliminación de PCBs y la gestión ambientalmente adecuada de desechos de PCBs hasta el año 2028.

Bolivia es signataria del Convenio de Estocolmo, sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) desde 2001, y ratificó el Convenio de Estocolmo en el año 2003 presentando su primer Plan Nacional de Implementación (PNI) a la Conferencia de las Partes en septiembre de 2005. El PNI contiene las directrices para la gestión nacional de los COPs, incluyendo un inventario preliminar de los 12 COPs iniciales y la identificación y el establecimiento de un Sistema de Gestión Ambientalmente Adecuada (GAA) para Bifenilos Policlorados (PCBs), como una de las prioridades nacionales más importantes para la eliminación y/o reducción de los COPs.

Para el cumplimiento del tratado de Estocolmo, se idearon muchas tecnologías para el tratamiento de los PCBs, como las tecnologías destructivas, de incineración y hasta de aprovechamiento como es el tratamiento por dechlorinación [6-12].

En este contexto, se plantea una propuesta de gestión ambientalmente adecuada para residuos que contienen PCBs, ya que se ha identificado la existencia de aceites con PCBs en empresas mineras, eléctricas, industriales, petroleras y otros que operaban en los años ya mencionados. La falta de tecnología y el costo en el acceso a la misma han impedido en muchos casos tratar o eliminar estos aceites dieléctricos.

Métodos de tratamiento de PCBs

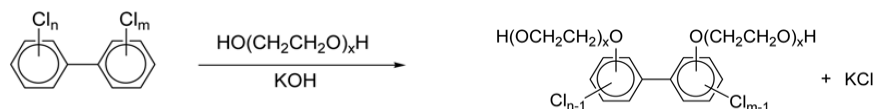
Dechloración

Este método se inicia retirando el aceite dieléctrico con PCBs de los transformadores, para llenar con aceite el reactor hasta la capacidad de 1500 litros, el reactor consta de dos tanques internamente; un tanque ubicado en la parte central del reactor, el cual posee una resistencia que aporta calor hacia la parte externa del tanque central, por esta razón el proceso controla dos registros de temperatura; tanto interna como externa del reactor, los cuales normalmente trabajan hasta $83\text{ }^{\circ}\text{C}$, el reactor funciona en condiciones estandarizadas de presión y temperatura, una vez caliente el aceite pasa por la válvula de ingreso del vaso de soporte, en donde se ubica el sodio metálico, luego el aceite sale por la válvula de salida del vaso de soporte, regresando al reactor, hasta que se concluya el pase de todo el aceite. Al momento, cuando el aceite caliente entra en contacto con el sodio metálico, se genera la "reacción



química de Wurtz", ya que este metal alcalino tiene fuerte afinidad con elementos halógenos, como es el cloro, descomponiendo los átomos de cloro presentes en las moléculas de los PCBs y generando nuevos compuestos orgánicos y dejando libre al cloro, en forma de cloruro inorgánico, el cual es completamente inerte y no posee propiedades nocivas, existiendo este en gran cantidad en la naturaleza. [7-12]

La Declaración química es un método aplicado a los aceites dieléctricos con PCBs tales como Aroclor 1242, 1254 y 1260. Consiste en hacer reaccionar polietilenglicol 600 e hidróxido de potasio y aluminio, con los cloros contenidos en el PCB en condiciones básicas. El Aluminio es utilizado como catalizador, todo esto se lleva a cabo dentro un reactor. La reacción básica de este proceso es la siguiente: [8]



Proceso Fenton

Este método considera una tecnología Redox, empleando el reactivo Fenton (peróxido de hidrógeno + catalizador de hierro), operando en forma continua a temperaturas de hasta 130 °C y presiones de hasta 3 bares. La velocidad de degradación de contaminantes orgánicos presentes en diversos efluentes industriales es continua en el método. El concepto del proceso intensificado de eliminación es una operación combinada de extracción selectiva mediante un solvente apropiado, seguida de adsorción y destrucción de los compuestos órgano clorados por oxidación química usando el reactivo de Fenton [9].

El proceso convencional consiste en la oxidación de las moléculas orgánicas contaminantes contenidas en los efluentes, empleando el reactivo de Fenton (peróxido de hidrógeno + catalizador de hierro) como agente oxidante. Los productos finales de esta oxidación son sustancias inocuas: agua y dióxido de carbono. Las condiciones de operación del proceso (temperatura, presión, potencial redox u ORP, pH, etc.) se optimizan de acuerdo a las características del efluente [10].

Incineración

La incineración de aceites dieléctricos conteniendo PCBs implica la degradación de los residuos por energía térmica en presencia de oxígeno.

Una selección adecuada del diseño de la cámara de combustión, tipo de equipo de limpieza y contención de gas facilita tratar la mayoría de los residuos de base orgánica en casi cualquier forma física. Las instalaciones de incineración pueden tratar líquidos con PCBs concentrados, productos y artículos sólidos contaminados con PCB, como condensadores, piezas de transformadores y bidones, y residuos poco contaminados como paquetes y suelos contaminados con trazas de PCBs [3]. Los incineradores para eliminar únicamente líquidos pueden ser de diseño más sencillo que los empleados para residuos sólidos. En cualquier caso, todos los incineradores destinados a tratar PCBs deben alcanzar una eficiencia de destrucción elevada, del orden del 99,999%. Esa eficiencia de destrucción puede lograrse mediante una operación sostenida a temperaturas de unos 1200°C que utilice también una cámara de post combustión independiente de temperatura controlada, que permita un tiempo de retención en fase gaseosa de al menos 2 segundos, y comprenda una instalación eficiente de lavado de gas y un equipo de control muy avanzado. [3]

La incineración de PCBs comúnmente genera los contaminantes orgánicos persistentes más peligrosos conocidos por el hombre, como son los dibenzofuranos y las dioxinas policloradas (PCDFs/PCDDs) [11].

Adsorción e inertización

En Bolivia no se cuenta con ninguna tecnología propia para el tratamiento para aceites dieléctricos con PCBs. Sin embargo, un trabajo académico [13], propone un método de adsorción e inertización de aceites lubricantes con características completamente análogas a los aceites dieléctricos. En dicha tesis, después de una serie de pruebas se demostró que la Ulexita ($\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) mineral no metálico de Boro, Sodio y Calcio es capaz de adsorber el 100% de aceites lubricantes usados, transformando el aceite líquido en un sólido fácilmente manipulable para su almacenamiento. A su vez este "sólido" puede ser recubierto con otro sólido no adsorbente e inertizado en una estructura de concreto (cemento, arena, agua), limitando el contacto con el medioambiente. Es importante indicar



que para el caso de aceites lubricantes usados sin PCBs se puede llevar a cabo el proceso de desorción y reutilizar n-veces el soporte ulexita.

El presente estudio consiste en proponer un método de gestión ambiental adecuado mediante la adsorción e inertización de los aceites dieléctricos con PCBs, (Bifenilos Policlorados) utilizando ulexita como soporte sólido.

EXPERIMENTAL

Reactivos

Aceite lubricante usado colectado en un taller mecánico, CaCO₃ q.p. MERCK, Cemento: estándar Portland IP-30 NB-011, Agua potable.

Ulexita (NaCaB₅O₆(OH)₆·5H₂O) procedente de residuos industriales de la ciudad de Viacha, este material es un residuo que es dispuesto de manera no controlada en cercanías de una planta de procesamiento de óxido bórico, en este sentido su uso como material adsorbente permite valorizar el residuo.

Proceso de Adsorción

Los aceites lubricantes usados que se emplearon en los experimentos realizados tienen propiedades de viscosidad, densidad, contenido mineral, entre otros, similares a los aceites que contienen PCBs, por lo tanto, y con base en [13] los ensayos de adsorción se desarrollan con el aceite lubricante sobre Ulexita en diferentes relaciones peso-peso, manteniendo constante la cantidad de aceite.

Las proporciones de aceite lubricante usado : ulexita son 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:7, 1:7, 1:8, 1:9, 1:10. Se rotulan viales con las relaciones escogidas y se procede a colocar la cantidad de aceite lubricante usado en cada uno de ellos, se adiciona la ulexita pesada según la relación especificada. Se evalúa el tiempo de adsorción, en función al fenómeno de capilaridad es decir el tiempo de equilibrio que se alcanza cuando ya no hay más adsorción sobre la ulexita. Transcurrido este tiempo se procede a realizar un mezclado mecánico con el fin de coadyuvar la adsorción del aceite remanente de la base con ayuda de una espátula.

Selección del material inerte

Pruebas de laboratorio desarrolladas con diferentes sustancias inertes (NaCl, Arcillas, Semillas, Harinas y CaCO₃) han permitido establecer que el CaCO₃ es el mejor material inerte respecto del aceite. Se trabajó en una proporción de masa 1:1 de aceite lubricante sobre CaCO₃, y la adsorción del líquido sobre el sólido no supera el 10%, dejando sin recubrir el 90%, demostrando así ser una sustancia inerte que no es afín al aceite lubricante.

Inertización

El cemento portland resulta ser una sustancia que repele el aceite lubricante usado, por sus características propias tanto en forma de polvo, como preparado con agua, por tanto, se puede preparar una estructura de concreto en base al mismo que servirá como inertizante.

La propuesta para la gestión ambientalmente adecuada mediante la adsorción e inertización de los aceites dieléctricos con PCBs, sigue las etapas mostradas en la Figura 2.

RESULTADOS

En la Figura 3 se observa uno de los ensayos realizados para las relaciones de adsorción aceite lubricante usado : ulexita, transcurridas 3 horas. En las pruebas A, B y C se ve que todo el aceite es adsorbido, sin embargo, aún queda un remanente de aceite. A medida que se incrementa el soporte ulexita este queda en exceso. Otro fenómeno que se genera en la adsorción entre estos dos sustratos es la capilaridad (Figura 4). El aceite usado asciende a través de los intersticios vacíos de los cristales de ulexita hasta alcanzar el equilibrio con la presión atmosférica del medio.

El producto final es un sólido que contiene sobre su superficie “todo” el aceite lubricante usado en forma disgregada (Figura 5).

La relación óptima comprobada de aceite lubricante usado : ulexita es 1:5 en peso, medida que resulta práctica al momento de trabajar con líquidos y sólidos de manera genérica.

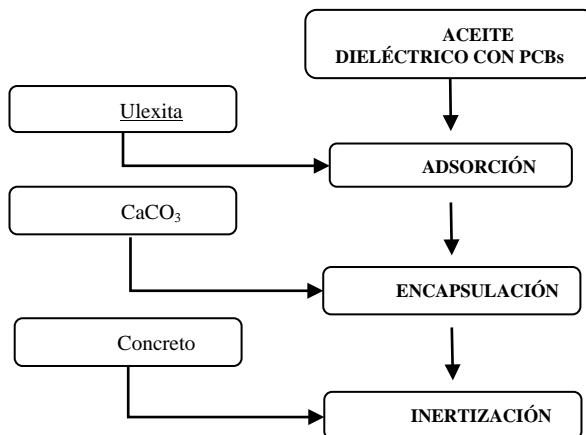


Figura 2. La propuesta para la gestión ambientalmente adecuada mediante la adsorción e inertización de los aceites dieléctricos con PCBs

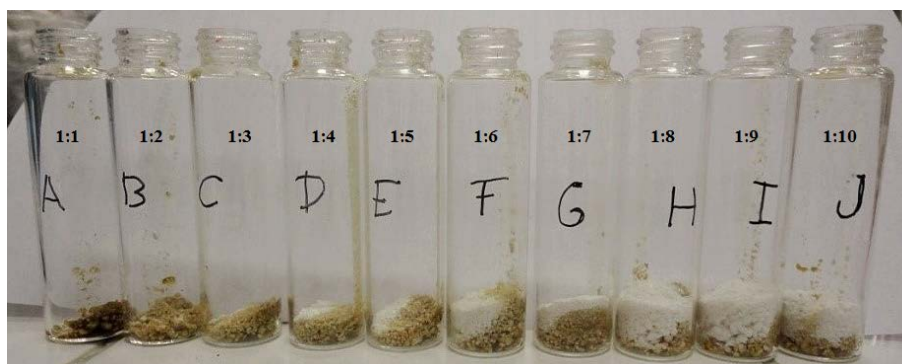


Figura 3. Relaciones de Adsorción Aceite Lubricante Usado:Ulexita



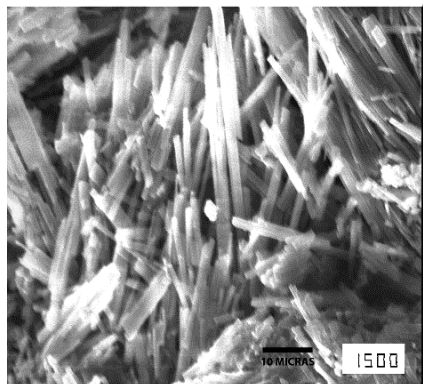
Figura 4. Fenómeno de capilaridad en la adsorción de aceite lubricante sobre ulexita



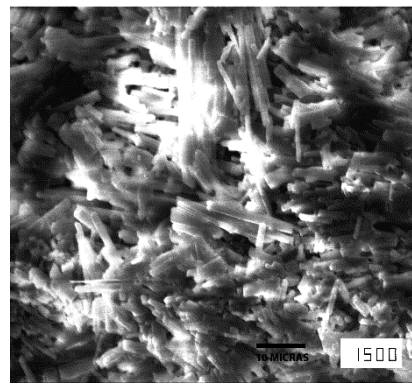
Figura 5. "Sólido" (aceite lubricante adsorbido sobre ulexita)



En las imágenes del microscopio electrónico de barrido (Figura 6), se observa el nivel de adsorción y recubrimiento del aceite lubricante usado sobre los cristales de ulexita.



Cristales de ulexita pura 1:1500



Cristales de ALU sobre ulexita 1:1500

Figura 6. Fenómeno de capilaridad en la adsorción de aceite lubricante sobre ulexita

Los aceites con PCBs tienen propiedades similares a los aceites lubricantes usados y estos pueden ser adsorbidos sobre el mismo soporte (ulexita). Por la seguridad que requiere el manejo de PCBs se propone utilizar una relación 1:10, luego recubrir este producto con CaCO_3 , y finalmente encapsular la mezcla sólida en una estructura de cemento inertizando la sustancia en su almacenamiento, así, se evita el contacto de estos aceites con PCBs ahora convertidos en “sólidos” mientras se llegue a tener la tecnología apropiada para su completa eliminación.

La adsorción garantiza “transformar” una matriz líquida en una “sólida”. Otorgando cualidades propias de los sólidos eliminando el riesgo por completo de derrames.

El fenómeno capilar que se da entre el aceite lubricante usado y la ulexita como soporte es un caso particular y permite medir el límite de adsorción a simple vista.

El CaCO_3 no adsorbe aceites por lo tanto resulta una pared de seguridad para evitar el contacto del sólido (ulexita-aceite con PCBs) con el medio ambiente.

La inertización final se da con la introducción del producto adsorbido recubierto con CaCO_3 al interior de una estructura de cemento, mientras se implementen las capacidades para la eliminación completa de PCBs en nuestro país.

CONCLUSIONES

Se ha identificado a la ulexita como un material sólido de fácil accesibilidad en el mercado nacional como adsorbente para la adsorción de aceites lubricantes usados que son análogos a los aceites dieléctricos con PCBs (Bifenilos Policlorados). El material obtenido corresponde a descarte de procesos de concentración en una industria de la ciudad de Viacha, por lo tanto, se está incorporando este residuo en el proceso de gestión de PCBs dándole así un valor agregado.

Existen yacimientos de Ulexita en el salar de Uyuni de Bolivia en ingentes cantidades, por lo tanto, su uso no es limitativo, porque es un sólido disponible y de bajo costo.

Se ha encontrado que la proporción óptima de adsorción es 1:5, sin embargo, por motivos de seguridad cuando se emplea para aceites con PCBs se empleará una proporción de 1:10, debido a las características de los PCBs.

El CaCO_3 es un sólido que no adsorbe aceite, por lo tanto, resulta una interfase de seguridad del producto adsorbido aceite dieléctrico con PCBs–ulexita.

REFERENCIAS

1. Crespo-Ramírez, M., Olano-Goena, I., Hernández-Jorge, E., Caso 2: Situación de la gestión de los PCB, estado de las tecnologías de descontaminación y destrucción sin incineración. Paralelo Edición SA, 2005, Madrid, España.

