

Tratamientos alternativos aplicados a la destrucción de bifenilos policlorados en aguas, suelos y aceites dieléctricos

En el presente artículo se describen las conclusiones de una serie de experimentos que se han realizado al objeto de detoxificar aguas, suelos y aceites dieléctricos contaminados por bifenilos policlorados. Para el caso de aguas contaminadas por bifenilos policlorados se ha seleccionado la biodegradación aerobia con cultivos aclimatados por su eficacia y economía (95% de eliminación en una semana).

Por otra parte, los estudios realizados con sedimentos arenosos contaminados por bifenilos policlorados han mostrado que las combinaciones de tratamientos químico/biológico y fotodegradación/biológico son opciones válidas para este tipo de residuos. Por último, en el caso de los fluidos dieléctricos contaminados por bifenilos policlorados se han realizado experimentos de fotodecoloración que destruyen selectivamente a los contaminantes y permiten el reciclado de los aceites.

Manuel Alejandro MANZANO QUIÑONES

*Doctor Ingeniero Químico
Profesor de Tecnologías del Medio Ambiente
Escuela Politécnica Superior de Algeciras*

Carlos ÁLVAREZ GALLEGO

*Licenciado en Ciencias Químicas
Profesor de Ingeniería Química
Facultad de Ciencias*

Diego SALES MÁRQUEZ

*Doctor en Ciencias Químicas
Catedrático de Universidad*

José M^a QUIROGA ALONSO

*Doctor en Ciencias Químicas
Profesor Titular de Universidad
Área de Medio Ambiente*

Centro Andaluz Superior de Estudios Marinos

*Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente
Facultad de Ciencia del Mar
UNIVERSIDAD DE CÁDIZ*



Los bifenilos policlorados (PCBs) fueron, hasta la prohibición de su uso en los años setenta, sustancias comúnmente presentes en nuestro uso diario. Aunque hace ya varias décadas que los fabricantes de PCBs detuvieron su producción, en la actualidad se estima que 375.000 toneladas de PCBs están aún en uso, principalmente en transformadores y condensadores. Además, se estiman

en muchas decenas de miles de toneladas las que están distribuidas o incluso esparcidas, principalmente sobre suelos, sedimentos o partículas en suspensión. Es por ello que se ha seleccionado como residuos contaminados por PCBs aceites y suelos, por ser, en el primer caso, la principal fuente de PCBs aún en uso y en el segundo por constituir el principal sumidero de PCBs en el ambiente.

Homólogos	% Biodegradación (3 días)	% Biodegradación (7 días)
Diclorados	100	100
Triclorados	79	95
Tetraclorados	75	90
Pentaclorados	55	81

Tabla 1. Evolución del porcentaje de biodegradación por homólogos.

En el presente artículo se muestran los resultados finales de una serie de experimentos en los que se han estudiado las posibilidades de aplicación de distintos tratamientos -biológicos, químicos y fotoquímicos- a la detoxificación de suelos y fluidos dieléctricos contaminados por bifenilos policlorados.

Aguas contaminadas por PCBs

El cultivo mixto aclimatado a la degradación de PCBs empleado son cepas gram negativas del género *Pseudomonas* y fueron cedidas por el *New York State Centre for Hazardous Wastes Management*, (SUNY at Buffalo, NY) que a su vez las habían aislado de terrenos fuertemente contaminados por bifenilos policlorados próximos a las instalaciones industriales de Alcoa (Aluminium Company of America) en Buffalo (NY, EE.UU.). Los ensayos de biodegradación de PCBs en agua se realizaron introduciendo fracciones de 100 mL de una disolución acuosa de PCBs (271 µg/L) inoculada (10^5 cel./mL), en frascos ámbar de 125 mL con septum de teflón y con el espacio en cabeza saturado de oxígeno. Los recipientes se colocaron en un agitador horizontal y fueron retirados a los 0, 3 y 7 días para su análisis. Los ensayos se realizaron por duplicado y se dispuso de un control abiótico (400 ppm de $HgCl_2$) para determinar las pérdidas abióticas tras siete días de ensayo.

La extensión de la reacción y la influencia del grado de cloración puede verse en la *tabla 1*, en la que se observa cómo al aumentar el grado de cloración disminuye la extensión de la biodegradación; así los congéneres diclorados son biodegradados totalmente en tres

días, quedando un 20-25 % de los tri- y tetraclorados y un 45% de los pentaclorados. Al final del ciclo de alimentación (7 días) sólo queda un 5-10% de los tri- y tetraclorados, mientras que de los pentaclorados aún queda un 20% sin degradar.

De estos resultados parece deducirse que el biotratamiento con bacterias aclimatadas es efectivo para detoxificar rápidamente aguas contaminadas por PCBs con un rango de cloración entre 1 y 5, rango este que cubre el tipo de contaminación real existente en las aguas naturales debido a que son los congéneres más solubles y por lo tanto los presentes a mayores concentraciones.

Sedimentos contaminados por PCBs

El suelo empleado ha sido de tipo cuarzoarenitas (Difracción de Rayos X, Phillips PW 1830) y libre de materia orgánica (< 0,05% peso) por ser uno de los tipos de suelos más afectados por fugas accidentales (Ravikumar y Gurol, 1994). Se con-

taminó con Aroclor 1242 (Supelco) hasta alcanzar una concentración de 100 mg/Kg según el método de Barriault y Sylvestre (1993).

Tratamiento integrado fotoquímico-biológico

La metodología adoptada para los ensayos de fotólisis sensibilizada ha sido la empleada por Hawari y col. (1992). Los ensayos se realizaron, por duplicado, en tubos de ensayo de vidrio Pyrex, transparente a la radiación solar, de 15 mL de capacidad, con tapón roscado y septum de PTFE. Los tubos de ensayo contenían 1 gramo de suelo contaminado por PCBs, 5 mL de isopropanol básico (0,1 N NaOH) y el sensibilizador (acetona). En todos los experimentos, los tubos de ensayo se colocaron durante 2 semanas en posición horizontal, con los rayos de sol incidiéndoles perpendicularmente y agitándolos diariamente durante 3 minutos. Los blancos se cubrieron con papel de aluminio para evitar la incidencia de radiación y se les mantuvo en las mismas condiciones que al resto de los ensayos.

A continuación, se muestran los resultados por grupos de homólogos en los ensayos realizados con distintas concentraciones del sensibilizador (*figura 1*).

Como resultado de esta reacción, se produjo una liberación estequiométrica de cloruros y bifenilo, producto éste último biodegradable, tal y como se pudo comprobar en

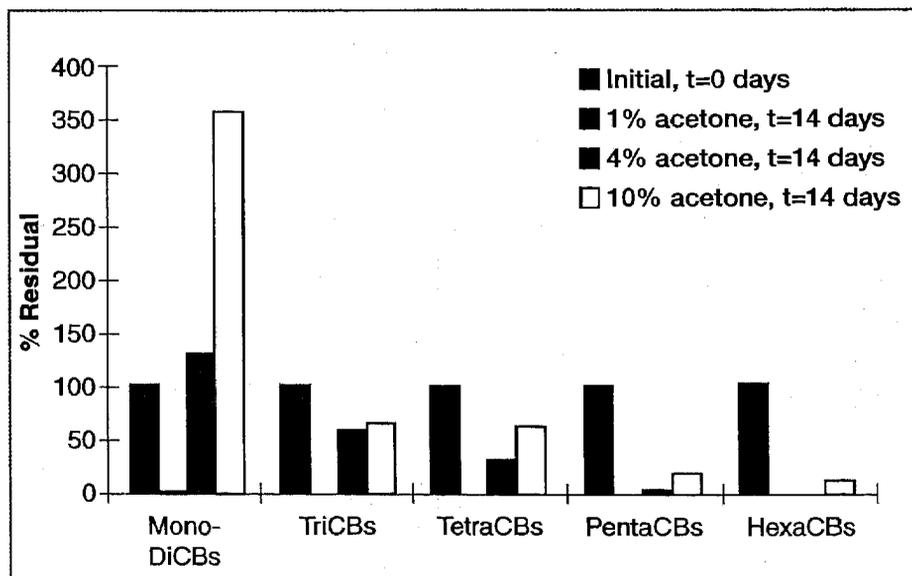


Figura 1. Porcentaje residual por homólogos en los ensayos realizados con distintas concentraciones de acetona.

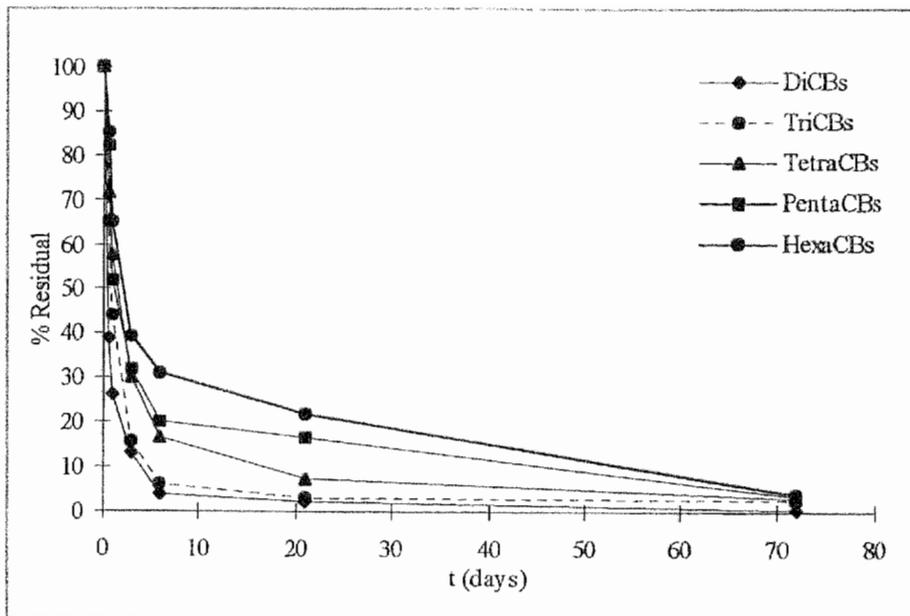


Figura 2. Evolución del porcentaje residual por homólogos en el ensayo de oxidación química.

ensayos de biodegradabilidad con cepas aerobias aclimatadas a la degradación de bifenilo policlorados y bifenilo (cedidas por el New York State Centre for Hazardous Waste Management). Estos experimentos de biodegradación se realizaron tras evaporar el disolvente, neutralizar el hidróxido sódico y adicionar una disolución nutriente mineral tamponada. Los resultados mostraron que el cultivo degradaba concentraciones de bifenilo de hasta 1.000 mg/L en 20 días. De lo expuesto, se deduce que la fotólisis solar sensibilizada puede emplearse como un pretratamiento de dechloración que deja los PCBs parcialmente dechlorados y por lo tanto más asequibles para aplicar posteriormente un tratamiento biológico aerobio.

Tratamiento Integrado Químico-Biológico

Estos experimentos se realizaron en reactores de tanque agitado. Los reactores empleados fueron de vidrio pyrex de 2,5 L de capacidad, cubiertos de papel de aluminio y se mantuvieron agitados mediante palas de acero a 200 rpm, de forma que no se observaba deposición de sólidos en el fondo de los reactores. En la figura 2 se representa el porcentaje residual por homólogos del Aroclor 1242 (mezcla comercial de bifenilos policlorados presente en los suelos empleados) en experimentos de oxidación química Fen-



ton (100 ppm de Fe^{+3} y H_2O_2 al 5%). La eliminación total de los bifenilos policlorados inicialmente presentes del 98% después de 72 horas de tratamiento.

Los elevados porcentajes de eliminación de los PCBs obtenidos mediante la oxidación Fenton, permiten establecer que la aplicación de un tratamiento biológico aerobio sobre el suelo ya oxidado químicamente sería prácticamente inapreciable en términos de eliminación de la estructura original de los PCBs, ya que la biodegradación aerobia es efectiva, principalmente, para los congéneres de bajo grado de cloración que son los que han desaparecido en mayor extensión. Por otra parte, las concentraciones de carbono orgánico en la fase sólida y acuosa antes del tratamiento químico eran de 74 mg C/Kg y 1,7 mg C/L, respectivamente, mientras que una vez concluido el tratamiento químico, a las 72 horas, el contenido era inferior a 10 mg C/Kg en la fase só-

lida y de 28,5 mg C/L en la fase líquida. De ello se deduce que los PCBs no han sido mineralizados durante el tratamiento químico sino que ha dado lugar a una serie de productos solubles por lo que se decidió someter el líquido sobrenadante a un tratamiento biológico aerobio.

El experimento de biodegradación se realizó tras neutralizar el sobrenadante con NaOH 1N, adicionar el tampón fosfato (0,05 M) y la disolución nutriente mineral con el inóculo. Los resultados mostraron una mineralización del 72% de los productos generados por la oxidación Fenton después de 30 días de tratamiento biológico, lo que indicaría que el pretratamiento químico da lugar a productos fácilmente biodegradables.

Fluidos dieléctricos contaminados por PCBs

El fluido dieléctrico fue suministrado por la empresa Eléctrica de Cádiz. Se trata de un fluido viscoso de coloración amarillenta y de densidad (20 °C) 1.550 g/mL. La concentración de PCBs determinada fue de 125 g/Kg, y su distribución de congéneres resultó ser equivalente a la del Aroclor 1260.

Los ensayos de fotólisis directa (ultravioleta a 254 nm) de aceites dieléctricos, se realizaron en un fotoreactor de acero (Waterex, WR-10) a escala piloto (2 L). El dispositivo experimental está compuesto por el fotoreactor (lámpara de mercurio de baja presión, 15W), depósitos de vidrio para el almacenaje del efluente y la alimentación (aceite dieléctrico en isopropanol básico desgasificado por corriente de nitrógeno) y un sistema de bombeo. Los experimentos se realizaron por duplicado y en los blancos se procedía de igual forma pero sin irradiar, para determinar las pérdidas no debidas a la reacción fotoquímica.

En la figura 3 se representan las áreas de los cromatogramas obtenidos por CG/DCE correspondientes a la alimentación y al efluente para THR de 30 y 60 minutos (dilución 100 del aceite en isopropanol básico en atmósfera de nitrógeno). La

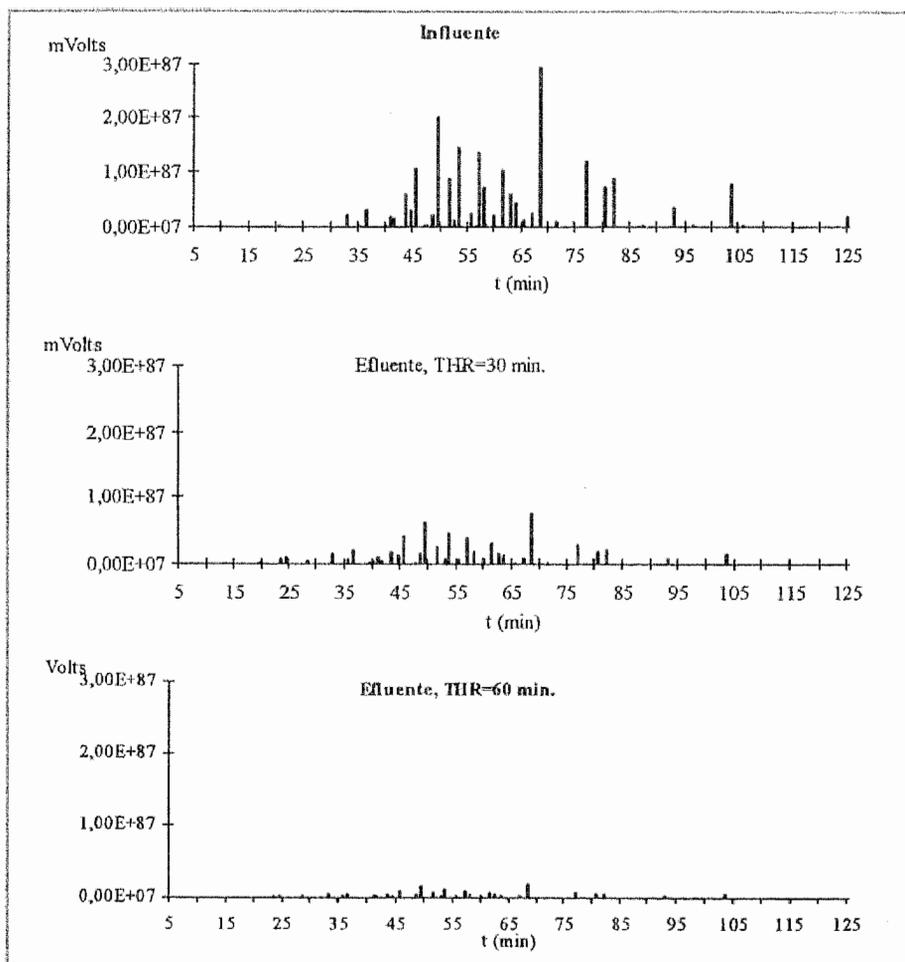


Figura 3. Cromatogramas correspondientes al fluido de alimentación y al efluente con THR de 30 y 60 minutos en las experiencias en continuo ($D=100$, atmósfera N_2).

eliminación conseguida para THR de 30 y 60 minutos fue del 68,1 y 92%, respectivamente.

En cuanto a los cloruros liberados al medio, se observa que en el ensayo con THR de 30 minutos se ha liberado un 80,3% de los cloruros (60,2 mg Cl⁻ generados/g aceite), mientras que en la realizada con THR de 60 minutos, los cloruros liberados suponen un 97% del total (72,8 mg Cl⁻ generados/g aceite). En cuanto a los productos generados además del bifenilo, el análisis de esta señales por cromatografía líquida-espectrometría de masas mostró 5 señales principales, correspondiéndose tres de ellas a sustancias con peso moleculares que coinciden con las del cuaterfenilo y con las del bifenilo asociado a 2 y 4 grupos $C(CH_3)_2OH$.

Estos productos surgirían como consecuencia de la dimerización del bifenilo, ya que se generan radicales BP• que pueden reaccionar entre ellos, o bien al ataque del radical BP• sobre el disolvente (isopropanol). El resto de señales que

no fueron identificadas pueden deberse a la reacción de los radicales generados en el proceso fotoquímico con compuestos presentes en el aceite o bien a que el aceite contenga sustancias que absorban en la región ultravioleta y puedan producir algún tipo de reacción, por lo que tanto la identificación de estas señales como la confirmación de las estructuras propuestas requiere pruebas adicionales como, espectrometría de infrarrojos, espectro ultravioleta de las sustancias, Resonancia Magnética Nuclear, etc.

Las tendencias actuales para el tratamiento de aceites dieléctricos

contaminados por PCBs están orientadas a obtener un aceite purificado en lugar de destruirlo por incineración (Wlassics y col., 1995). Es por ello que la detoxificación fotoquímica a 254 nm de los PCBs contenidos en los aceites dieléctricos, previa dilución con isopropanol básico, puede plantearse como una posible alternativa si se complementa con un paso posterior de separación del isopropanol del aceite (por destilación ayudada de vacío por ejemplo), con lo que el isopropanol se volvería a incorporar al proceso y el aceite podría ser reutilizado.

Las empresas autorizadas para la gestión de aceites usados eliminan de los mismos los metales pesados, azufre y cloro para que puedan emplearse, principalmente, como combustibles. Las partidas de aceite, antes de ser aceptadas en la planta, se analizan para comprobar que se cumplen los límites legales (de acuerdo con la legislación vigente, los aceites usados que vayan a ser usados como combustibles no pueden contener bifenilos policlorados en concentraciones superiores a 50 ppm) por lo que no aceptan aceites dieléctricos contaminados por PCBs con concentraciones superiores a 50 ppm. Es por ello, que el tratamiento fotoquímico podría emplearse para eliminar los PCBs de los mismos antes de cederlos a las empresas de gestión, que de esta forma podrán transformarlos en aceites para combustión en quemadores industriales.

Además, en el proceso se podría mejorar tanto el rendimiento de eliminación, como la cinética del proceso y la dilución necesaria, empleando fotorreactores más adecuados bien por que cuenten con un mayor número de lámparas, o por que sean de mayor intensidad, o minimizando la atenuación de la luz maximizando la relación superficie/volumen del fotorreactor haciendo que el espesor de la película del fluido tratado sea menor. Por otra parte, se trata de un proceso seguro ya que la reacción transcurre en atmósfera de nitrógeno, por lo que se eliminan los riesgos derivados de la inflamabilidad del isopropanol durante el transcurso de la fotorreacción.

