

Tratamiento fotoquímico de bifenilos policlorados en fluidos dieléctricos

Manuel Alejandro Manzano Quiñones
Doctor Ingeniero Químico
Catedrático de Tecnologías del Medio Ambiente
en la Escuela Politécnica Superior de Algeciras

Diego Sales Márquez
Catedrático de Tecnologías del Medio Ambiente
de la Universidad de Cádiz

José María Quiroga Alondo
Profesor titular de Tecnologías del Medio
Ambiente de la Universidad de Cádiz

Introducción

In this work a study of polychlorinated biphenyls (PCB) photodegradation in dielectric fluid have been done. The experiments has been carried out in a pilot scale photoreactor with an ultraviolet light source. The results obtained showed a 92% elimination of PCB following a first kinetic order. In addition, the photoreaction products have been identified.

Aunque hace ya varias décadas que los fabricantes de PCB detuvieron su producción, en la actualidad existen gran cantidad de transformadores que contienen este tipo de fluidos, lo que representa el mayor volumen en uso de material contaminado por PCB. La incineración es la tecnología más utilizada para residuos con alta concentración de PCB, tal y como son los aceites dieléctricos, consiguiéndose una eliminación cercana al 100%. Pese a ello, presenta riesgos ambientales y está limitada por los altos costes de manipulación, transporte y eliminación de los materiales contaminados.

Hasta el momento, los estudios de fotodegradación realizados sobre PCB utilizando fuentes de radiación ultravioleta de alta energía (Shimura y col., 1996) se han realizado en disolventes orgánicos. En ellos se concluye que la principal reacción que tiene lugar es la de cloración, ya que la radiación ultravioleta a 254 nm contiene la energía necesaria para la ruptura de los enlaces carbono-cloro. En el presente trabajo, se ha estudiado la fotólisis directa (ultravioleta) de fluidos dieléctricos contaminados por PCB en isopropanol alcalino, para estudiar el efecto que ejerce la matriz (aceite) y evaluar sus posibilidades de aplicación.

Material y métodos

El fluido dieléctrico fue suministrado por la empresa Eléctrica de Cádiz (Cádiz, España). Se trata de un fluido viscoso de coloración amarillenta y de densidad (20°C) 1.550 g/mL. La con-

centración de PCB 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 fotorreactor de acero (WATEREX, WR-10) a escala piloto (2 L). El dispositivo experimental está compuesto por el fotorreactor (lámpara de mercurio de baja presión, 15W), depósitos de vidrio para el almacenaje del efluente y la alimentación (aceite dieléctrico en isopropanol básico) y un sistema de bombeo. Los experimentos se realizaron por duplicado y en los blancos, para determinar las pérdidas no debidas a la reacción fotoquímica, se procedía de igual forma pero sin irradiar.

Los PCB se analizaron a través de Cromatografía Gaseosa con Detector de Captura Electrónica (Perkin Elmer Autosystem, ⁶³Ni) según el método de Ofjord y col. (1994) y empleando hexaclorociclohexano como estándar interno. Las muestras de aceite dieléctrico se inyectaron directamente tras diluir con hexano. La determinación del bifenilo se realizó a través de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) en fase reversa con detector de fluorescencia (Motohashi y col., 1990). Los cloruros se analizaron mediante electroforesis capilar (Waters Quanta 4000 CIA System) de acuerdo con el método N601 Waters según las normas ASTM D1066. La identificación de los productos resultantes se realizó en los Servicios Centrales de Ciencia y Tecnología



de la Universidad de Cádiz, por cromatografía líquida-espectrometría de masas (Thermo. Funningan-LCQ).

Resultados y discusión

Influencia de variables en la fotólisis directa (254 nm) de PCB en aceites dieléctricos

Las variables estudiadas en los experimentos en discontinuo fueron: dilución del aceite, tiempo de residencia en el fotoreactor, y atmósfera en la que se realiza la fotorreacción. Posteriormente, una vez optimizadas las condiciones de operación, se procedió a la realización de experimentos en continuo. En este grupo de experimentos la dilución del fluido dieléctrico se realizó en isopropanol alcalino (hidróxido-sódico). En los blancos realizados (sin irradiar) no se observaron pérdidas de PCB en extensión apreciable.

Ensayos en discontinuo

En la Figura 1, se representa el porcentaje de eliminación de los PCB en los distintos ensayos realizados. Respecto a la dilución del aceite, se observa que la eliminación de los PCB es mucho mayor en el ensayo con dilución 100, 1 gramo de aceite en 100 mL de isopropanol básico, (99.7% en 2 horas) que en el realizado con dilución 10 (10.5% en 2 horas), lo que se debe, probablemente, a un aumento de la transmitancia del residuo.

Además, puede observarse que la reacción se ve claramente desfavorecida por la presencia de oxígeno en el medio, lo que viene a confirmar un mecanismo radicalario para la reacción que ha tenido lugar ya que el oxígeno es un severo inhibidor de los estados tripletes y en la fase de iniciación de la reacción (Hawari y col., 1991), reacciones (1) y (2), se genera el estado triplete del bifenilo policlorado (reacción 1) que en vez de dar lugar a los radicales $Ar\cdot$ y $Cl\cdot$ sería desactivado por el O_2 .

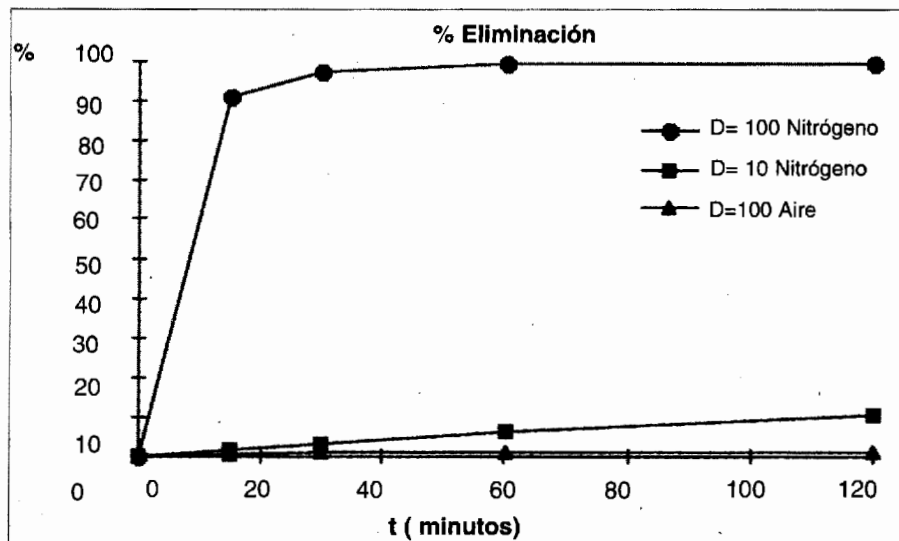
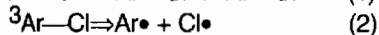
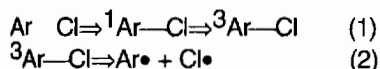


Fig. 1. Evolución del porcentaje de eliminación de los bifenilos policlorados en los experimentos realizados con diluciones 10 y 100 del aceite dieléctrico, y en atmósfera de nitrógeno y aire

El análisis de los productos resultantes del proceso de dechloración, supuestamente bifenilo y cloruro, confirmaron estos resultados. Así, en el ensayo realizado en atmósfera de aire, en presencia de oxígeno, la liberación de cloruros al medio fue de 6.9 mg Cl^- /g aceite después de 2 horas de irradiación (frente a las 75 que como máximo que pueden generar), lo que representa un porcentaje de dechloración del 9.2%. Por el contrario, cuando se elimina la presencia del inhibidor de radicales - el oxígeno - se produce la dechloración total cuando se emplea la dilución 100 del aceite (frente a un 20% de dechloración con dilución 10).

En cuanto al bifenilo (BP), en el ensayo realizado sin desgasificar (en atmósfera de aire) no se observó generación alguna, mientras que en el ensayo realizado con dilución 100 y en atmósfera de nitrógeno (la mejor de las condiciones) la cantidad liberada al medio fue de 4.1 mg BP/g aceite. Esta cantidad es claramente inferior a la que estequiométricamente habría de generarse si fuese el único fotoproducto orgánico, 50 mg BP/g aceite, por lo que sólo un 8.2% del bifenilo que debiera haberse generado lo ha hecho realmente.

De lo expuesto se deduce que si los PCB han desaparecido en un 99.7% (con dilución 100 y en atmósfera de nitrógeno), todo el cloro ha sido liberado al medio y sin embargo sólo se ha

producido menos de un 10% del bifenilo que debiera, deben haber otros productos orgánicos adicionales que pueden haber surgido como consecuencia de reacciones paralelas. Estos productos se identificaron en muestras tomadas de los ensayos realizados en continuo con las condiciones ya optimizadas.

A continuación, Figura 2, se muestra la evolución observada en los distintos grupos de homólogos en el ensayo realizado en atmósfera de nitrógeno y dilución 100.

En la Figura 2 puede observarse que a medida que transcurre el tiempo los congéneres más clorados van disminuyendo a la vez que se incrementa la concentración de los menos clorados lo que implica que el proceso se desarrolla a través de un mecanismo de dechloración reductiva.

También se observó que al incrementarse el grado de cloración de los congéneres aumentaba la eliminación. Así, a los 15 minutos los tetraclorados han visto incrementada su concentración, mientras que los Octa y Nonaclorados se han degradado un 100%, los Hepta un 98%, los Hexa un 92% y los Pentaclorados un 52%.

Experimentos en continuo

Una vez optimizadas las condiciones de operación se hicieron experi-

mentos en continuo con dilución 100 del aceite en isopropanol básico en atmósfera de nitrógeno y con tiempos de residencia en el fotorreactor de 30 y 60 minutos.

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. La eliminación conseguida para THR de 30 y 60 minutos fue del 68.1% y 92%, respectivamente.

Estos porcentajes de eliminación, aunque elevados, son inferiores a los obtenidos en los ensayos en discontinuo con dilución 100 y en atmósfera de nitrógeno en los que se obtuvo una eliminación del 97.2% y 99.3% a los 30 y 60 minutos, respectivamente. Esto, probablemente, se deba a que en discontinuo sólo se llenaba parcialmente el fotorreactor, lo que hace más efectivo el tratamiento debido a que es menor el espesor de la capa de fluido a tratar y por lo tanto menor la atenuación que sufre la radiación al pasar a través del mismo.

En la siguiente figura se representan 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 fotoproductos generados, a continuación, se muestra la evolución del bifenilo en los ensayos en continuo con tiempos de residencia de 30 y 60 minutos.

En primer lugar puede observarse, al igual que al estudiar la evolución de los cloruros, que se alcanza una mayor extensión de la reacción empleando un tiempo de residencia de 60 minutos que con el de 30 minutos. Así, en la experiencia con THR de 30 minutos son 1.59 mg BP generados/g aceite, lo que supone un 4% del bifenilo que debería producirse si fuese el único fotoproducto de la reacción, mientras que en la realizada con THR de 60 minutos son 4.5 los mg BP generados/g aceite, lo que supone un 9% de

Figura 2. Evolución de los distintos grupos de homólogos en el ensayo realizado en atmósfera de nitrógeno

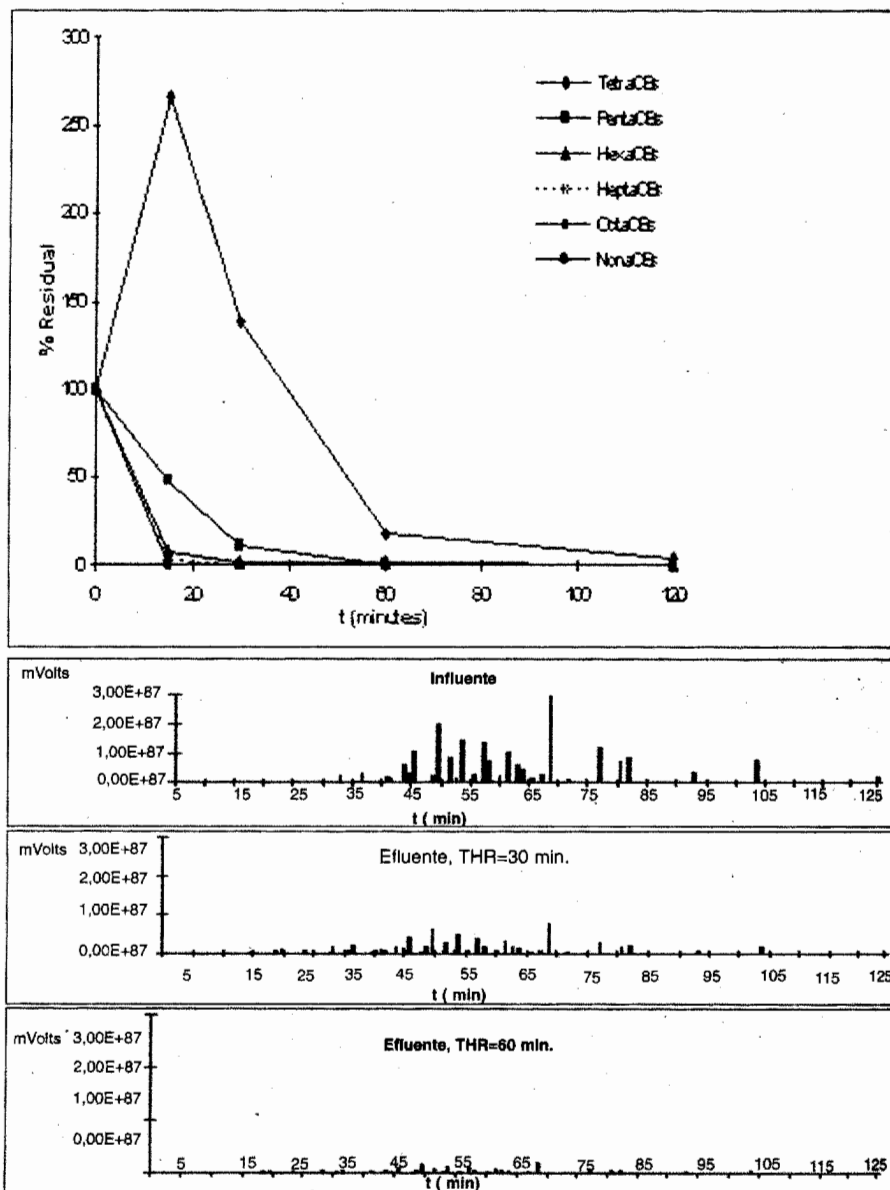


Figura 3. Cromatogramas correspondientes al fluido de alimentación y al efluente con THR de 30 y 60 minutos en las experiencias en continuo (D=100, atmósfera N₂)

bifenilo que podría generar. En cuanto a los productos generados además del bifenilo, el análisis de estas señales por cromatografía líquida-espectrometría de masas mostró 5 señales principales, correspondiéndose tres de ellas a sustancias con pesos moleculares que coinciden con las del quaterfenilo y con las del bifenilo asociado a 2 y 4 grupos C(CH₃)₂OH.

Estos productos (Figura 6) surgirán como consecuencia de la dimerización del bifenilo, ya que se generan radicales BP• que pueden reaccionar entre ellos, o bien al ataque del radi-

cal BP• sobre el disolvente (isopropanol). La dimerización implicando la formación de enlaces carbono-carbono es un proceso fotoquímico bien conocido, de hecho en el experimento de fotodeclaración de Hawari y col., (1991) se detectaron trazas de quaterfenilo al irradiar a 254 nm Aroclor 1254 disuelto en isopropanol alcalino. Por otra parte, en lo referente a las estructuras derivadas del bifenilo asociado a 2 y 4 grupos C(CH₃)₂OH, la fotodeclaración de los PCB disueltos en metanol (Hutzinger y col., 1974) da como productos de la reacción, además de bifenilo, pro-

ductos del ataque del bifenilo con el metanol (BP—OCH₃).

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.

Modelización cinética de la foto degradación de PCB en fluidos dieléctricos con luz artificial

La velocidad de una reacción fotoquímica puede ser expresada como el producto del rendimiento cuántico, ϕ , de la reacción y la velocidad de absorción de luz, I_a , de la sustancia reaccionante.

$$V = I_a \phi$$

I_a puede calcularse a partir del solapamiento del espectro de absorción de la sustancia reaccionante y el espectro de emisión de la fuente de radiación. Cuando la concentración del reactante es baja, 3.6 mM Aroclor 1260 en la mezcla reaccionante ($D_{\text{aceite}}=100$), se observan cinéticas de primer orden ya que la V es proporcional a la concentración (Ley de Beer-Lambert).

$$V = K [\text{PCB}] \phi = K' [\text{PCB}]$$

A continuación se muestran los resultados del ajuste al citado modelo de los datos obtenidos en los experimentos en discontinuo de fotodecloración de bifenilos policlorados en aceites dieléctricos con radiación ultravioleta a 254 nm, en atmósfera de nitrógeno y con dilución 100.

En primer lugar, puede observarse que el ajuste ha sido excelente, con coeficientes de correlación próximos a la unidad, entre 0.951 para los

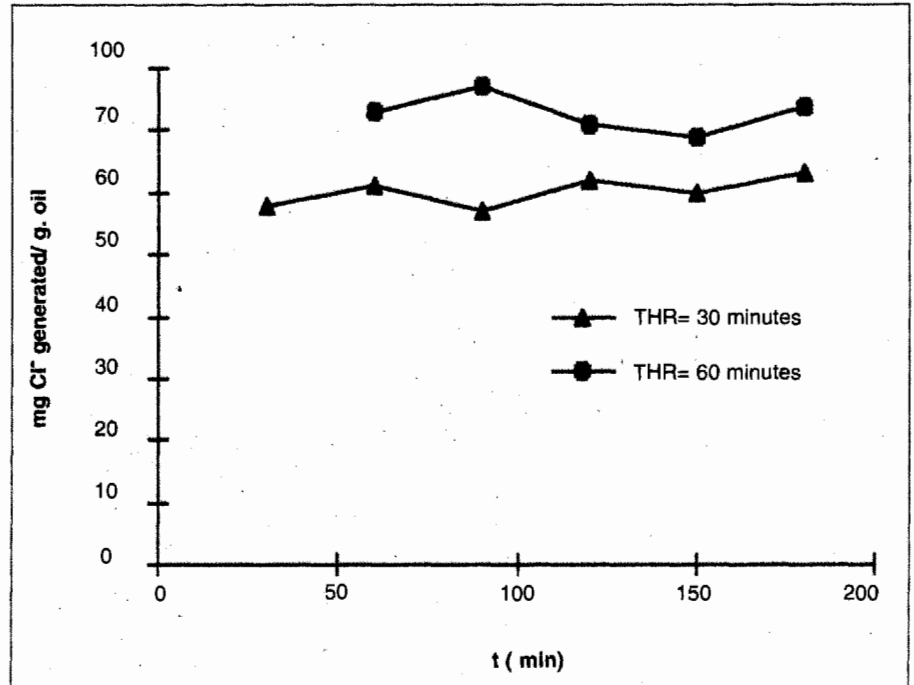


Figura 4. Evolución de los cloruros en los experimentos en continuo con tiempos de residencia de 30 y 60 minutos

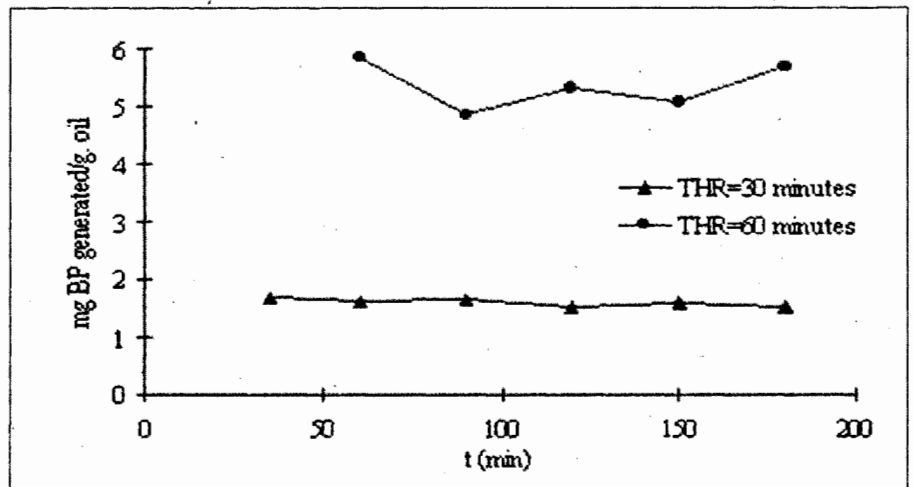


Figura 5. Evolución del bifenilo en los experimentos en continuo con tiempos de residencia de 30 y 60 minutos

	TetraCBs (1)	PentaCBs	HexaCBs	HeptaCBs	Octa-NonaCBs (2)	Aroclor 1260
$K' (\text{min}^{-1})$	0.038	0.047	0.165	0.268	1.319	0.159
r^2	0.951	0.964	0.999	0.999	0.999	0.999

Tabla 1. Resultados del ajuste al modelo de primer orden de los datos obtenidos en la experiencia optimizada en el fotoreactor con aceites dieléctricos

(1) El ajuste se realizó sin considerar las señales nuevas, correspondientes a congéneres tetraclorados, que se generaban por el proceso de decloración. En el resto de grupos de homólogos no había diferencias significativas al no considerar dichas señales

(2) El resultado fue idéntico para ambos pues a los 15 minutos no se detectaron señales.

tetraclorados y 0.999 para los congéneres de 6 a 9 átomos de cloro. Por otra parte puede verse que la velocidad de la fotoreacción se incrementa con el grado de cloración, lo que se

debe a la mayor tendencia a la decloración de los congéneres muy clorados. El orden de fotolabilidad observado sería: OctaCBs≅NonaCBs > HexaCBs≅HeptaCBs >



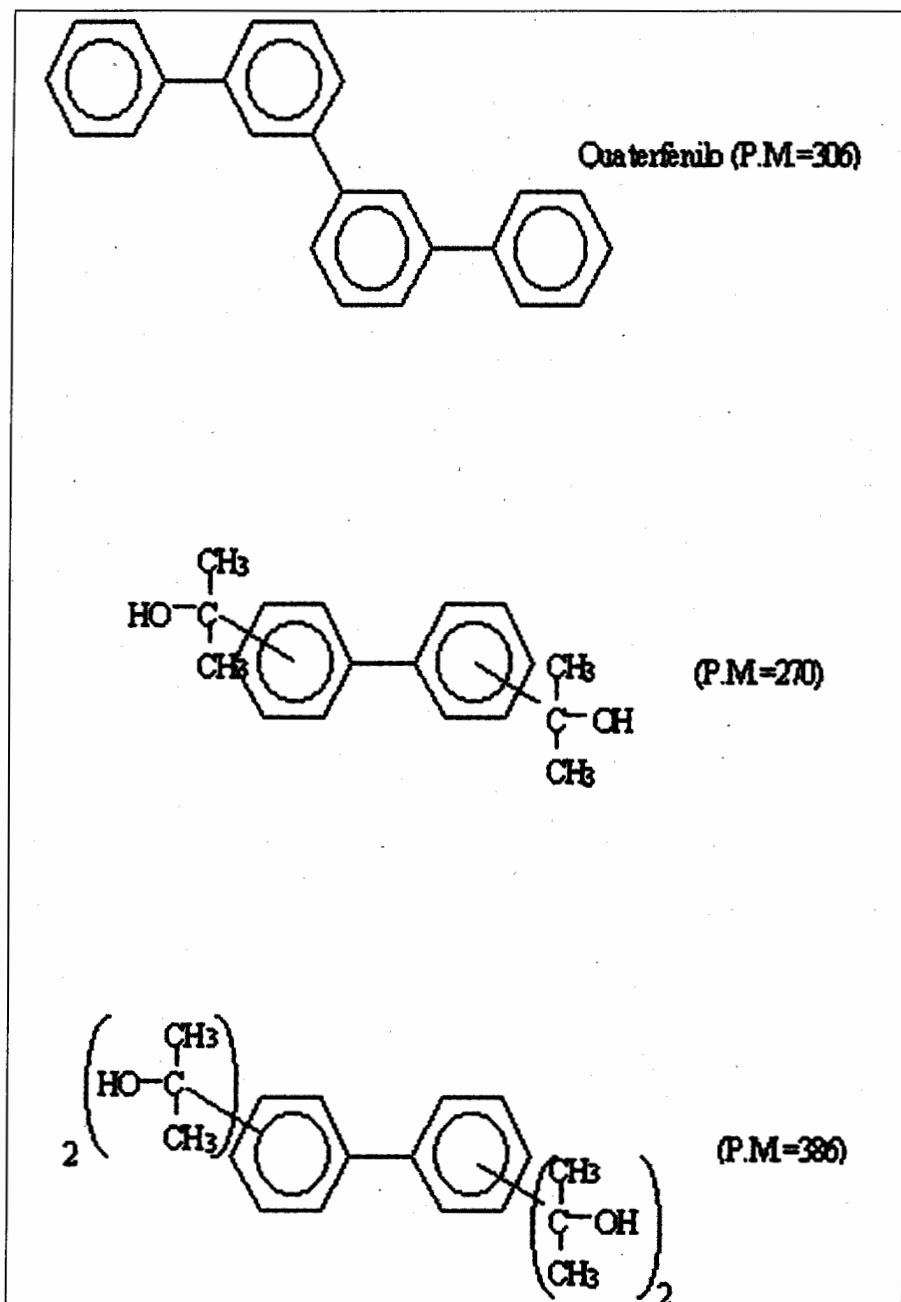


Figura 6.- Posibles estructuras de los productos de fotodegradación

TetraCBs≅PentaCBs. Puede verse como la constante cinética se incrementa en un factor de 5 al pasar de los Tetra-PentaCBs a los Hexa-HeptaCBs, y a su vez 6 veces mayores son las constante en los Octa-NonaCBs, con lo que la constante cinética se incrementa en un factor de 30 al pasar de los diclorados a los nonaclorados.

Conclusiones

Las tendencias actuales para el tratamiento de aceites dieléctricos contaminados por PCB 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 PCB 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, una vez libre de PCB, para su 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 fotoreactor 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 fotoreacción.

Agradecimientos

A la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología y al Ministerio de Educación y Cultura español por su apoyo económico.

Bibliografía

- HAWARI, J.; DEMETER, A.; GREER, C. y SAMSON, R. "Acetone-Induced Photodechlorination of Aroclor 1254 in Alkaline 2-Propanol: Probing the Mechanism by Thermolysis in the Presence of Di-t-Butyl Peroxide". *Chemosphere*. Vol. 22, N°12, pp 1161-1174. 1991
- HUTZINGER, O.; SAFE, S. y ZITKO, V. "The Chemistry of PCB", CRC Press, Boca Ratón, FL, 1974
- MOTOHASHI, N.; NAGASHIMA, H. y MEYER, R. "Simultaneous Determination of Fungicide Residues in Citrus", *J. of Liquid Chromatography*, 13 (2), pp 345-355, 1990
- OFJORD, G.D.; PUHAKKA, J.A. y FERGUSON, J.F. "Reductive Dechlorination of Aroclor 1254 by Marine Sediment Cultures". *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 28, No 13, 1994
- SHIMURA, M.; KOANA, T.; FUKUDA, M. y KIMBARA, K. "Complete Degradation of Polychlorinated Biphenyls by a Combination of Ultraviolet and Biological Treatments", *J. Ferment. Bioeng.*, 81(6), pp 573-576, 1996
- WLASSICS, I. *Inquinamento*, 4, p 91-92, 1994