

DECLORINACIÓN DE BIFENILOS POLICLORADOS (PCB) EN ACEITES DIELECTRICOS CON HIDRÓXIDO DE CALCIO

DECHOLORINATION OF POLYCHLORATED BIPHENYLS (PCB) IN DIELECTRIC OILS BY CALCIUM HYDROXIDE

María Eugenia Martínez Herrera

Ingeniería Ambiental, Universidad Agraria del Ecuador, (Ecuador).

E-mail: ma.eugenia97@gmail.com ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3728-3556>

Sergio Andrés Llorenty Macías

Ingeniería Ambiental, Universidad Agraria del Ecuador, (Ecuador).

E-mail: sergiollorenty@gmail.com ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9867-4251>

Shurguen Gustavo Pazos Galeas

Medicina Familiar, Sociedad Ecuatoriana de Medicina Familiar – FL., (Ecuador).

E-mail: mdbpazos.cs5@gmail.com ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7360-0937>

Diego Iván Muñoz Naranjo

Docente, Universidad Agraria del Ecuador, (Ecuador).

E-mail: dmunoz@uagraria.edu.ec ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2203-0588>

Recepción: 02/09/2020 **Aceptación:** 21/12/2020 **Publicación:** 15/03/2021

Citación sugerida:

Martínez, M. E., Llorenty, S. A., Pazos, S. G., y Muñoz, D. I. (2021). Declorinación de Bifenilos Policlorados (PCB) en aceites dieléctricos con hidróxido de calcio. *3C Tecnología. Glosas de innovación aplicadas a la pyme*, 10(1), 33-47. <https://doi.org/10.17993/3ctecno/2021.v10n1e37.33-47>

RESUMEN

El estudio demuestra la eficiencia del tratamiento de declorinación para reducir los niveles de Bifenilos Policlorados (PCB) en los aceites dieléctricos utilizados en los transformadores más antiguos de una subestación eléctrica ubicada en la provincia de Los Ríos. El proceso abarca la gestión del muestreo, análisis de laboratorio, experimentación y análisis de eficiencia del tratamiento. En el muestreo, se obtuvieron 10 muestras de aceites dieléctricos. En la fase de análisis, las muestras fueron enviadas a un laboratorio acreditado para que se realice una cromatografía de gases en la que se corroboró que solo 3 muestras tenían cantidades superiores a 50 ppm de PCB. Para la parte experimental, se tomó en consideración los siguientes tratamientos $T_1: \frac{0,5\text{ g}}{3\text{ mL}}$, $T_2: \frac{1\text{ g}}{3\text{ mL}}$ y $T_3: \frac{3\text{ g}}{3\text{ mL}}$ para la reducción de concentración de PCB junto al etanol, el cual actúa como catalizador en la reacción. Para cada ensayo, se realizaron 5 repeticiones para validar el proceso. Con lo cual se demostró que los 3 tratamientos redujeron concentraciones significativas del PCB, catalogando al tratamiento con mayor eficiencia al #2 obteniendo una efectividad del 78,74%.

PALABRAS CLAVE

Aceites Dieléctricos, Bifenilos Policlorados, Declorinación, Hidróxido de Calcio, Reducción.

ABSTRACT

The study demonstrates the efficiency of the dechlorination treatment to reduce the levels of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in dielectric oils used in the oldest transformers of an electrical substation located in the province of Los Ríos, Ecuador. The process includes sampling, laboratory analysis, experimentation, and analysis. Through a sampling, 10 dielectric oil samples were obtained from the electrical substation. In the quantitative characterization, the samples were sent to an accredited laboratory for gas chromatography to be carried out, which confirmed that only 3 samples had amounts greater than 50 ppm of PCBs. For the experimental part, the following treatments were taken into consideration: $T_1: \frac{0,5\text{ g}}{3\text{ mL}}$, $T_2: \frac{1\text{ g}}{3\text{ mL}}$ and $T_3: \frac{3\text{ g}}{3\text{ mL}}$ for concentration reduction of PCB together with ethanol, which acts as a catalyst in the reaction. For each test, 5 repetitions were performed to validate the process. The 3 proposed treatments reduced significant concentrations of PCB, claiming that the treatment with greater efficiency was #2, obtaining an effectiveness of 78.74%.

KEYWORDS

Calcium Hydroxide, Dechlorination, Dielectric Oils, Polychlorinated Biphenyls, Reduction.

1. INTRODUCCIÓN

Los Bifenilos Policlorados (PCB) son compuestos sintéticos que se encuentran entre los contaminantes más tóxicos. En 1881, fueron sintetizados por Schmitt-Schulz, de nacionalidad alemana. Desde 1920, los PCB fueron usados con fines industriales, como fluidos de aislamiento e intercambio de calor en el sector eléctrico. La producción de los PCB a nivel industrial despegó por parte de la compañía Monsanto en 1929. La producción mundial de PCB en el período de 1930-1993 fue de 1,324 millones de toneladas. En 1965, iniciaron las preocupaciones cuando se detectaron trazas de PCB en la vida silvestre en Suecia. Más tarde, en 1979, tras la identificación de PCB en muestras ambientales, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) prohibió la fabricación de PCB y comenzó a regular estrictamente el uso de PCB en la industria (Tanabe, 1988).

Sin embargo, varios países europeos y asiáticos continuaron con su producción hasta principios de 1980. Actualmente, la elaboración de PCB se limita a pequeñas cantidades para fines de investigación. A pesar de que el producto ya no se es fabricado, sigue presente en muchos equipos como capacitadores y transformadores eléctricos antiguos (Erickson y Kaley, 2011).

En 1982, de la producción total, 48 mil toneladas fueron destruidas y 780 mil toneladas seguían en uso, almacenados o en rellenos. Se estima que 10E7 kg de PCB están dispersos en la atmósfera, biosfera e hidrósfera, incluso en los componentes lipoidales de plantas y animales, lo que representa una amenaza para todas las criaturas vivientes (Robinson y Lenn, 1994; Tapia *et al.*, 2015).

Varios países de Latinoamérica cuentan con un inventario de aceites contaminados con PCB. Brasil tiene 80.000 toneladas de aceites contaminados. Seguido por Colombia, el cual estima valores aproximados de 10.073 a 13.199 toneladas de PCB. Después, Perú con un aproximado de 10.083 de toneladas potencialmente contaminadas. Luego, Venezuela que posee 6.500 a 10.000 toneladas de PCB. Por último, Uruguay reporta existencias de apenas 4.150 toneladas de PCB (Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, 2007; Tapia *et al.*, 2015).

En Ecuador se realizó un informe en el año 2003, denominado “Inventario Preliminar de Bifenilos Policlorados (PCB)”, en el cual se determinó 5'472,805 litros de aceites dieléctricos contaminados con PCB (>50 ppm) catalogados como pasivos ambientales por las empresas eléctricas. Ecuador es parte del Convenio de Estocolmo desde Junio del 2004. Dicho convenio concede a los países suscritos un plazo hasta el 2025 para tratar y eliminar los PCB (Salgado, 2017; Tapia *et al.*, 2015).

2. METODOLOGÍA

En el proyecto se plantea el procedimiento para la disminución de la concentración de PCB en los aceites dieléctricos. Al aceite de transformador que contiene PCB se le agregaron distintas dosis de hidróxido de calcio, junto al etanol, mientras se agita a temperatura ambiente. El tiempo que dura la reacción es de 24 horas. Se realizaron 3 tratamientos con variaciones de dosis de hidróxido de calcio, como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Tratamientos para la remoción de PCB.

TRATAMIENTO	AGENTE DECLORANTE	DOSIS (g)	CATALIZADOR	DOSIS (mL)
1	Hidróxido de calcio	Agente declorante	Etanol 96%	10:3
2		Agente declorante		10:3
3		Agente declorante		10:3

Fuente: elaboración propia.

La dosis del hidróxido de calcio (g) y etanol (ml) señaladas están en relación con el volumen de aceite dieléctrico (ml) utilizado para tratar.

3. RESULTADOS

Para la caracterización de datos, se muestrearon aleatoriamente 10 transformadores para la obtención de la mayor cantidad de aceites contaminados.

Sin embargo, de los 10 muestreos solo 3 contaban con las características para la continuación del proyecto (ver Tabla 2).

Tabla 2. Resultados de análisis de muestras.

MUESTRA	CONCENTRACIÓN (PPM)	OBSERVACIÓN
1	19,45	No aplicable
2	14,72	No aplicable
3	195,71	Aplicable
4	207,86	Aplicable
5	38,07	No aplicable
6	27,18	No aplicable
7	28,16	No aplicable
8	10	No aplicable
9	16,69	No aplicable
10	190,22	Aplicable

Fuente: elaboración propia.

Por medio de este muestreo no se pudo conocer el estado general de la subestación eléctrica con respecto al contenido de PCB en sus transformadores, ya que los análisis mediante cromatografía de gases suponen gastos elevados y se estableció que el límite máximo de selección de muestras como 10.

Debido a que el análisis del Kit Clor-n-Oil es colorimétrico, se realizó una clasificación otorgándole un valor a cada color para la obtención de datos cuantitativos y facilitar la interpretación de datos. Tomando en consideración la teoría de que mientras más oscuro sea el color, menor cantidad de PCBs existen en la muestra se definieron los siguientes valores (ver Figura 1).

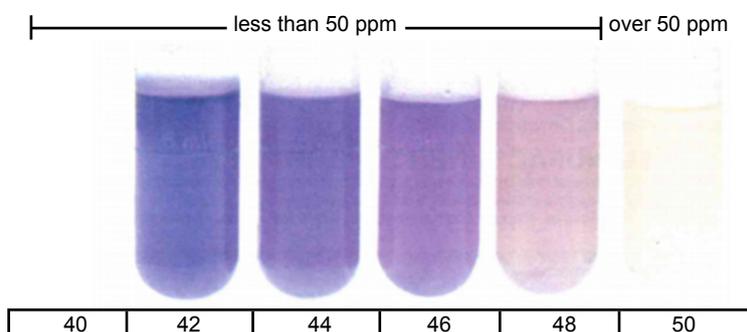


Figura 1. Clasificación colorimétrica de kit Clor-n-Oil.

Fuente: elaboración propia.

En la experimentación se trabajó con 3 valores constantes para los tratamientos, los cuales son la cantidad de etanol equivalente a 10 ml, el cual sirve como catalizador y su única función es disminuir los tiempos de duración de los tratamientos, la cantidad del aceite dieléctrico contaminado a remediar establecida como 3 ml y el tiempo de reacción se determinó como 24 horas.

En el primer tratamiento se utilizó una cantidad de 0,5 gramos de hidróxido de calcio, consiguiendo los siguientes resultados (ver Figura 2).

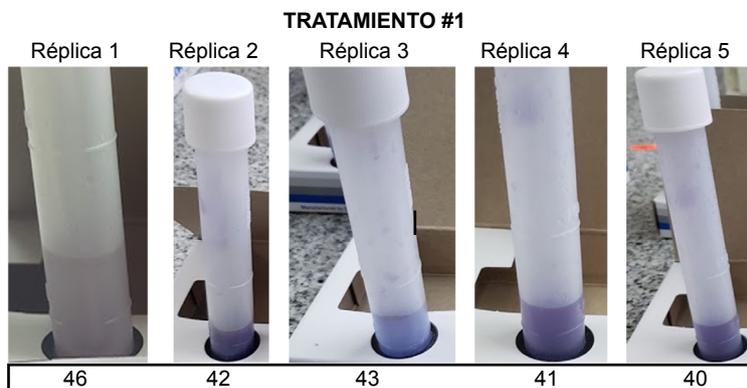


Figura 2. Resultados del tratamiento #1.

Fuente: elaboración propia.

Para el segundo tratamiento, se usó una dosificación de 1 gramo de hidróxido de calcio, en el cual se obtuvieron las reacciones que se pueden apreciar posteriormente (ver Figura 3).

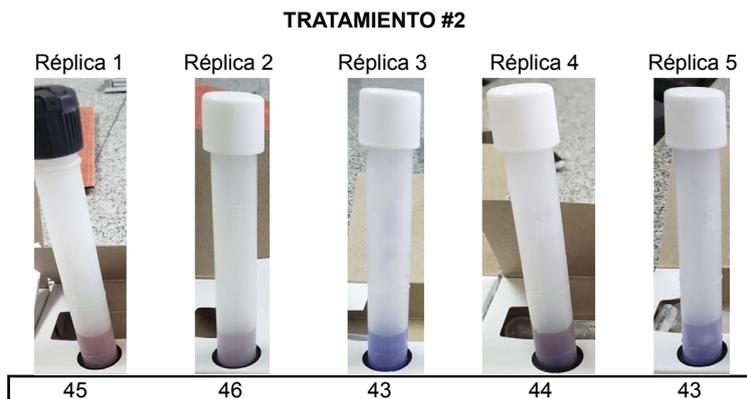


Figura 3. Resultados del tratamiento #2.

Fuente: elaboración propia.

Finalmente, en el tercer tratamiento la cantidad de hidróxido de calcio aumentó a 3 gramos y su efecto en 24 horas se aprecia a continuación (ver Figura 4).

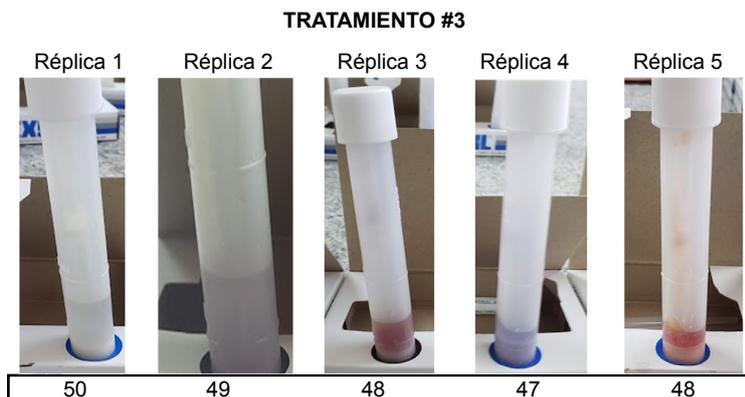


Figura 4. Resultados del tratamiento #3.

Fuente: elaboración propia.

3.1. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Una vez obtenidos los datos de la experimentación de los tres tratamientos, estos son analizados para definir si provienen de una distribución normal.

Definiendo de esta manera las hipótesis:

H0: $P > 0.05$: Los datos presentan una distribución normal.

HA: $P < 0.05$: Los datos no presentan una distribución normal.

	Shapiro-Wilk		
	Estadístico	gl	P
T1	,943	5	,685
T2	,902	5	,421
T3	,961	5	,814

Figura 5. Prueba de Normalidad.

Fuente: elaboración propia.

A través de un análisis realizado por el software SPSS, se determinó que en el primer, segundo y tercer tratamiento se comprueba que $P > 0.05$, por lo que se acepta la hipótesis nula que establece que los datos presentan una distribución normal.

Debido a la normalidad de los datos, se procede a la ejecución de la prueba T de Student (ver Figura 6).

Prueba de muestras emparejadas								
	Diferencias emparejadas					t	gl	P
	Media	Desviación estándar	Media de error estándar	95% de intervalo de confianza de la diferencia				
				Inferior	Superior			
Muestra 1	153,31000	2,30217	1,02956	150,45147	156,16853	148,908	4	,000
Muestra 2	163,66000	1,30384	,58310	162,04107	165,27893	280,675	4	,000
Muestra 3	141,82000	1,14018	,50990	140,40429	143,23571	278,132	4	,000

Figura 6. Prueba T de Student.

Fuente: elaboración propia.

Para analizar las hipótesis planteadas, se comprobó que $P < 0.05$, para los tres tratamientos. Por lo que, por medio de este análisis aceptamos la hipótesis alternativa que indica lo siguiente:

El hidróxido de calcio remueve PCB de los aceites dieléctricos.

Una vez aceptada la validez de los tres tratamientos planteados, se procede a la selección de la dosis más eficiente. Esta selección se hace por medio de la selección del tratamiento con mayor porcentaje de reducción en la concentración de PCB. Se utilizó la siguiente fórmula:

$$\%r = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) * 100$$

Donde:

$\%r$ = Porcentaje de reducción

C_i = Concentración inicial

Cf= Concentración final

Para esta ecuación se utilizaron los datos de la Tabla 3.

Tabla 3. Porcentaje de reducción de tratamientos.

# TRATAMIENTO	PORCENTAJE DE REDUCCIÓN
1	78,34%
2	78,74%
3	74,56%

Fuente: elaboración propia.

Los tratamientos planteados redujeron más del 70% de contaminantes en los aceites dieléctricos. El proceso #1 y #2 tuvieron un resultado similar, sin embargo, el tratamiento #2 se considera más eficiente. De esta manera, se determina que la dosis de los tratamientos propuestos de hidróxido de calcio para la remoción de PCB en 3 ml de aceites dieléctricos mediante el método de deshalogenación química es de 1 gramo.

4. CONCLUSIONES

Los transformadores y condensadores son los mayores reservorios de PCB que aún están en uso hoy en día. Los aceites dieléctricos obtenidos del muestreo indican una presencia de bifenilos policlorados (PCB) en todos los transformadores elegidos. Sin embargo, sólo 3 se encontraban con concentraciones superiores a 50 ppm (ver Figura 3). Este análisis se realizó a través del método ASTM D4059-00-2010, autores como Lopera y Aguirre (2006) concuerdan con que es una técnica precisa en sus resultados. Así mismo Corbella, Rodríguez-Delgado y García (1998) señalan que la precisión de la determinación de PCB es crítica para evaluar contaminación por compuestos de Aroclor. Desafortunadamente, la determinación rigurosa de todos los componentes es extremadamente costosa y consume mucho tiempo.

La deshalogenación química realizada alcanzó porcentajes de reducción de PCB superiores al 70% (ver Tabla 3), tomando en cuenta la clasificación cuantitativa que se efectuó con respecto al kit Clor-n-Oil (ver Figura 4). A pesar de que no se cuenta con datos cuantitativos exactos, se supone la efectividad de los tratamientos propuestos.

La reducción significativa de PCB en aceites dieléctricos cumple con lo establecido por Hawari (1990) cuando realizó un proceso para la deshalogenación con 2 gramos de calcio en un alcohol inferior y obteniendo así que cerca del 99% de PCB había desaparecido. De esta misma manera, estos datos concuerdan con la remoción realizada por Mitoma en dos estudios utilizando una dosis de 0.8 gramos de calcio metálico como reactivo y etanol como catalizador en un período de 24 horas. En su primer estudio, Mitoma (2001) usó calcio metálico en etanol obteniendo un residuo de PCB en la mezcla de reacción inferior al 0,04%. Mientras que en su segunda publicación sobre la decloración de policlorodibenzodioxinas (PCDD), policlorodibenzofuranos (PCDF) y PCB (2004), la eficiencia de la alcanzó más del 99%.

Para la remoción de PCB en aceites dieléctricos se emplearon tres tratamientos para reducir la mayor proporción de concentración de estos compuestos, es así como en el presente trabajo se utilizaron las dosis de 0.5, 1 y 3 gramos de hidróxido de calcio. La efectividad de los tratamientos planteados se ve relacionada con la duración de estos, ya que en 24 horas se alcanzó la eliminación de más del 50% de PCB.

Sin embargo, al igual que Jones et al. (2003), existen factores fundamentales que impiden la remoción de estos contaminantes. En primer lugar, los costos de eliminación son muy elevados por los diferentes costos de reactivos y energía que se necesitan para remover estos componentes. En segundo lugar, a pesar de que existen requisitos reglamentarios, no se ofrecen incentivos para la eliminación de PCB para agilizar el proceso.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Corbella, R., Rodríguez-Delgado, M. A., y García, F. J.** (1998). Contribution to the Identification and Quantitation of Aroclor Mixtures by Least-Squares Analysis of Gas Chromatographic Data. *Journal of Chromatographic Science*, 36, 7.
- Erickson, M. D., y Kaley, R. G.** (2011). Applications of polychlorinated biphenyls. *Environmental Science and Pollution Research*, 18(2), 135-151. <https://doi.org/10.1007/s11356-010-0392-1>
- Hawari, J. A., St-Laurent, V., y Samson, R.** (1990). *Polyhaloaromatics with Sodium or Calcium in a Lower Alcohol* (Patent N.o 5,185,488). <https://patents.google.com/>
- Jones, C. G., Silverman, J., Al-Sheikhly, M., Neta, P., y Poster, D. L.** (2003). Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls in Industrial Transformer Oil by Radiolytic and Photolytic Methods. *Environmental Science & Technology*, 37(24), 5773-5777. <https://doi.org/10.1021/es030412i>
- Lopera, E., y Aguirre, J.** (2006). Purificación de Aceites Aislantes Contaminados con Bifenilos Policlorados (PCB's). *DINA*, 73(150), 75-88.
- Mitoma, Y., Nagashima, S., Simion, C., Simion, A. M., Yamada, T., Mimura, K., Ishimoto, K., y Tashiro, M.** (2001). Dehalogenation of Aromatic Halides Using Metallic Calcium in Ethanol. *Environmental Science & Technology*, 35(20), 4145-4148. <https://doi.org/10.1021/es010716+>
- Robinson, G. K., y Lenn, M. J.** (1994). The Bioremediation of Polychlorinated Biphenyls (PCBs): Problems and Perspectives. *Biotechnology and Genetic Engineering Reviews*, 12(1), 139-188. <https://doi.org/10.1080/02648725.1994.10647911>
- Salgado, L.** (2017). *Documento de Sistematización y Lecciones Aprendidas del Proyecto Gestión Integrada Ambientalmente Racional de Bifenilos Policlorados*. Ministerio del Ambiente. <https://info.undp.org>
- Tanabe, S.** (1988). PCB problems in the future: Foresight from current knowledge. *Environmental Pollution*, 50, 5-28. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(88\)90183-2](https://doi.org/10.1016/0269-7491(88)90183-2)

Tapia, L., Carrera, P., y Rodas, M. (2015). *Guía Técnica para la Gestión Ambientalmente Racional de PCB*. Ministerio del Ambiente. <https://info.undp.org>

Ministerio del Ambiente. (2018, 5 de enero). *92,5 toneladas de aceite dieléctrico provenientes de las empresas del sector eléctrico fueron coprocesadas*. Ministerio del Ambiente. <http://www.ambiente.gob.ec/>

Erickson, M. D. (2018). *Analytical chemistry of PCBs* (2.a ed.). Lewis Publisher. <https://books.google.com.ec>

