

Contaminación por bifenilos policlorados

Problemática medioambiental y tratamiento

E. López Martínez, F. V. Díez Sanz y S. Ordóñez García
Dpto. de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente.
Universidad de Oviedo

1. Introducción

Los bifenilos policlorados, BPC (también conocidos como PCB, de la abreviatura inglesa de *polychlorinated biphenyls*), son un grupo de compuestos químicos orgánicos sintéticos en los que aparecen unidos de uno a diez átomos de cloro a un grupo bifenilo; engloban a 209 compuestos individuales conocidos como congéneres, en los que varía su estructura orgánica y el número de posiciones sustituidas por átomos de cloro. No existen en el medio ambiente fuentes naturales de estos compuestos.

Los BPC se sintetizaron por primera vez en 1881 por Schmitt-Schulz en Alemania. Comenzaron a producirse en forma de mezclas complejas a escala industrial a principios del año 1929 (Monsato), mediante la cloración de grupos bifenilo con cloro gas sobre un catalizador de un cloruro metálico. Se estima que desde entonces han sido producidos en total entre uno y dos millones de toneladas de BPC [6].

Los BPC pueden presentarse en forma de aceites líquidos o sólidos, incoloros o de un color amarillo pálido. No tienen olor ni sabor conocidos. Se presentan en forma de mezclas que contienen una gran variedad de compuestos individuales e impurezas [13].

Debido a sus propiedades físicas (baja presión de vapor, baja solubilidad en agua, alta solubilidad en disolventes orgánicos, resistencia a la hidrólisis con ácidos y bases, resistencia a la oxidación, nula inflamabilidad, estabilidad térmica

y química, bajísima conductividad eléctrica, nulas corrosividad y biodegradabilidad), los BPC fueron utilizados en fluidos dieléctricos, en transformadores y condensadores (ver composición típica de estos aceites en la Tabla I), en sistemas de transmisión de calor e hidráulicos, como medio térmico para papel copia sensible a la presión, en lámparas fluorescentes y otros tipos de aplicaciones eléctricas. Los BPC también se han empleado en la formulación de aceites lubricantes y de corte, como plastificantes en pinturas, plásticos y gomas, en pigmentos, tintas, adhesivos, selladores y barnices, como alguicidas, molusquicidas y retardantes de llama y en muchas otras aplicaciones. Fueron vendidos con diferentes nombres comerciales, tales como Aroclor, Inerteen, Pyranol, Askaral, etc.

Sin embargo, se ha descubierto que los BPC son sustancias tóxicas que producen daños, tanto a la salud humana, como al medio ambiente, debido a su persistencia, bioacumulación en la cadena alimenticia, toxicidad y por provocar efectos reproductivos a largo plazo [11, 17]. Esto ha hecho que después de los años setenta, la producción de BPC estuviese sujeta a serias restricciones (ver Tabla II) y disminuyese bruscamente debido a la voluntaria limitación de las ventas establecida por Monsato, el principal fabricante en los Estados Unidos.

En 1973, los 24 países de la OCDE adoptaron una decisión limitante sobre el uso de los BPC, especificando sus aplicaciones, el control en su producción, importa-

Los bifenilos policlorados son unos compuestos que, debido a sus propiedades físicas y químicas, han tenido multitud de aplicaciones industriales. Hoy en día está prohibida su utilización, dada su peligrosidad, tanto para la salud humana, como para el medio ambiente. Sin embargo, la existencia de residuos de estos productos y su persistencia hace necesario buscar técnicas para su eliminación. En este artículo se describen los problemas causados por los bifenilos policlorados y se presenta el estado de la tecnología para su eliminación de las corrientes de aguas contaminadas, de las emisiones gaseosas y de medios líquidos orgánicos.

Tabla I. Análisis de un aceite típico empleado en transformadores y condensadores

Propiedades físicas	
Peso específico a 15,6°C	1.566
Temperatura de solidificación, °C	-48
Viscosidad a 38°C, mm ² /S	7.7
Color APHA	252
Análisis químico	
Contenido en cloro orgánico, % en peso	59,7
Aroclor 1260, % en peso	60
Contenido en agua, % en volumen	0-34
Contenido en cenizas, % en peso	0,2-1,5
Contenido en plomo, ppm	350-2.060
Contenido en zinc, ppm	90-1.550

ción y exportación, los requerimientos para un tratamiento adecuado de los residuos y un etiquetado especial para PC (compuestos policlorados) y BPC.

En 1976, los Estados Unidos crearon una regulación sobre BPC mediante el "Acta de Control de Sustancias Tóxicas (TSCA)", la cual prohibía la fabricación y el uso de BPC, salvo de manera completamente aislada (Enero de 1979), prohibiendo completamente su fabricación, procesamiento y distribución en comercio posteriormente (Julio de 1979).

La sección 6e de la TSCA regula la destrucción de BPC en uso a través de la Agencia de Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos (EPA). En 1987, el Consejo de la OCDE establece una Decisión-Recomendación bajo el título de "Medidas rigurosas para la protección del medio ambiente con el control de los bifenilos policlorados", con la que se prohibían nuevas aplicaciones de los BPC, se aceleraba la sustitución de los BPC en los usos existentes, se establecían controles sobre BPC en productos contaminados o equipos y se aseguraban métodos de destrucción apropiados de residuos conteniendo BPC [3].

Internacionalmente, se acepta una concentración de 50 ppm de BPC como límite en fluidos dieléct-

tricos. Algunos países han desarrollado y aplicado otros estándares para diferentes entornos. La Tabla III muestra las normas para la determinación de BPC.

Aunque se han prohibido la producción, el procesamiento y la distribución de BPC, muchos productos que los contienen siguen en uso. La Tabla IV muestra algunos de los ordenamientos existentes para la disposición final de los bifenilos policlorados.

2. Efectos de los BPC

Los efectos que los BPC producen sobre la salud humana y su toxicidad varían según el congénere. Algunos BPC exhiben una toxicidad similar a la de las dioxinas; de hecho, cuando los aceites con BPC son calentados (como sucede habitualmente en los transformadores), pueden generarse dioxinas y furanos.

2.1. Efectos sobre la salud

La exposición a altas concentraciones de BPC puede producir efectos agudos, tales como enfermedades en la piel, daños en el hígado, incluyendo hepatitis, daños en el sistema nervioso, con síntomas tales como entumecimiento y hormigueo en brazos y piernas, y otros efectos que se indican en la Tabla V.

Los BPC pueden penetrar en el cuerpo a través de los pulmones, el aparato digestivo y la piel. Estos compuestos circulan a través del cuerpo y quedan almacenados en el tejido adiposo.

Además, las exposiciones a BPC pueden causar cáncer, daños en el sistema nervioso y en el sistema reproductivo, supresión del sistema inmunológico, daños en el hígado y disfunciones en el sistema endocrino.

Los estudios también demuestran que la exposición antes del nacimiento a BPC puede producir anomalías en el desarrollo. Los efectos tras el nacimiento, tales como dificultades de aprendizaje, han sido comprobados siguiendo la exposición a BPC a través de la leche materna.

Las pruebas llevadas a cabo sobre animales demuestran que altas concentraciones de BPC pueden provocar una disminución de la fertilidad. El efecto que producirían exposiciones equivalentes sobre los seres humanos está sujeto aún a conjeturas.

La exposición a unos determinados niveles de BPC puede provocar el aborto espontáneo en mujeres embarazadas. También existen evidencias de una correlación entre la exposición crónica a BPC y un empeoramiento en el desarrollo reproductivo en algunas especies salvajes, como las focas.

La Agencia Internacional de la Organización de la Salud Mundial para la Investigación sobre el Cáncer (IARC) considera a los BPC como posibles sustancias cancerígenas [21].

Hay evidencias que asocian a los BPC con el cáncer de hígado, de vesícula biliar y de vejiga; algunos estudios también han encontrado rela-

Tabla II. Referencias sobre la prohibición del uso de bifenilos policlorados

- 1972, la Ley sobre Dictamen y Fabricación de Sustancias Químicas prohíbe la producción, importación y utilización de BPC
- 1976, la OMS (Organización Mundial de la Salud) recomienda la prohibición de la fabricación, comercialización y uso de los BPC a nivel mundial
- 1978, la ONU (Organización de las Naciones Unidas) recomienda la destrucción de los BPC mediante su incineración a altas temperaturas

ción con el melanoma maligno y con el linfoma de non-Hodkin.

2.2. Efectos sobre el medio ambiente

Los BPC son sustancias tóxicas para el medio ambiente. La exposición crónica a los BPC en mamíferos marinos provoca deformidades físicas y problemas en el desarrollo reproductivo. Estos compuestos también están implicados en la aparición de enfermedades en poblaciones de focas; la exposición a niveles elevados de BPC se relaciona con un incremento de la susceptibilidad de focas y otros mamíferos marinos a padecer ciertas enfermedades, debido a que estos compuestos podrían provocar desarreglos en la capacidad inmunológica.

Los BPC se encuentran entre los compuestos orgánicos más estables, permanecen en el medio ambiente y se bioacumulan en el tejido graso de los organismos vivos.

Los estudios demuestran que los BPC afectan a la productividad del fitoplancton, así como a su composición; el fitoplancton constituye la base de la alimentación en el océano y es la principal fuente de oxígeno en la atmósfera.

La transferencia de BPC en la cadena alimenticia desde el fitoplancton a los invertebrados, peces, pájaros y mamíferos puede conducir a una exposición humana a través del consumo de fuentes alimenticias que contienen BPC. El consumo de pescado contaminado con BPC se considera como la principal fuente de exposición del hombre.

3. Tratamiento de residuos que contienen BPC

Los fabricantes han introducido grandes cantidades de BPC en los equipos eléctricos rellenos con aceite mineral en uso antes de Julio de 1978, mezclando BPC y aceite mineral durante las operaciones.

Esto hace que sea necesario buscar métodos para la eliminación de estos compuestos, entre los que destacan los siguientes procesos:

3.1. Incineración

La destrucción de productos

Tabla III. Normas para la determinación de bifenilos policlorados

Medio	Normas	Límites permisibles (cuantificables)
Alimentos	3 ppm (A)	250 g/día (B)
Agua	ND (1) 0,003 mg/l (2)	0,0005 mg/l
Aire	5 g/m ³ (3) 0,25 mg/m ³ (4)	
Sedimentos del mar	10 mg/kg (5)	
Suelo	ND	0,0005 mg/l

- A. Valores provisionales para productos alimenticios, incluyendo los del mar.
- B. Se estableció el límite, considerando un peso promedio de 50 kg.
- ND: No determinable.
- 1. Normas Ambientales de calidad del agua.
- 2. Normas de aguas residuales.
- 3. Normas provisionales de calidad del aire.
- 4. Normas provisionales de emisión de gases de combustión.
- 5. Norma provisional de eliminación de sedimentos.

Tabla IV. Ordenamientos para la disposición final de los bifenilos policlorados (Reglamento de la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección Ambiental en Materia de Residuos Peligrosos)

Capítulo III. Artículo 39. Prohíbe la disposición final de BPC o de residuos que los contengan en confinamientos controlados. Estos residuos sólo podrán destruirse mediante métodos químicos catalíticos (residuos con bajas concentraciones) o mediante incineración (residuos de cualquier otra concentración).

Capítulo IV. Artículo 43. La importación y exportación de residuos peligrosos requiere de autorización de la Secretaría, que dicta y aplica las medidas de seguridad que correspondan para evitar la contaminación del ambiente y el deterioro de los ecosistemas.

Tabla V. Efecto de los bifenilos policlorados en la salud

Toxicidad aguda: DL 50= 4g/kg de peso corporal

Según el grado y el tiempo de exposición: cloracné, incremento de secreciones oculares, ictericia, edemas y dolores abdominales

Afectan gravemente al hígado al acumularse en la cadena alimenticia

Pueden producir cáncer y efectos mutagénicos en algunos animales

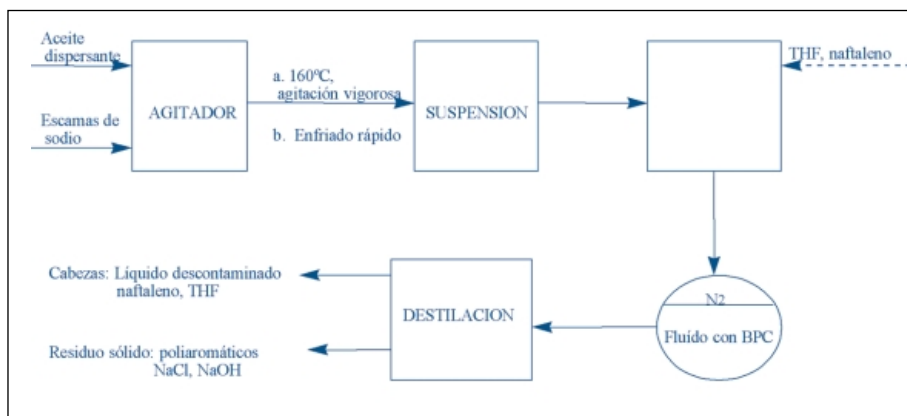


Figura 1.
Proceso
Goodyear

contaminados con BPC se ha limitado a la incineración hasta el momento [1, 2], aunque en los Estados Unidos se han desarrollado algunos procesos de degradación química, tales como el proceso Goodyear. Sin embargo, la incineración de BPC trae consigo importantes problemas [8]:

- Los átomos de cloro presentes en estos compuestos son efectivos retardantes de llama, tendiendo a capturar los radicales libres de hidrógeno, que propagan las reacciones en el incinerador. Este hecho dificulta una combustión completa adecuada.

- Los incineradores tienen altos costes de operación debido a las altas temperaturas que son necesarias para destruir estos compuestos (entre 1200 °C y 1600 °C).

- Los gases resultantes de la combustión provocan serios problemas de corrosión a las altas temperaturas de operación.

- El problema más importante es la generación de productos de combustión incompleta, formados a nivel de cantidades traza. Cuando los BPC se queman, pueden generarse dioxinas y dibenzofuranos clorados. Además, los gases de salida pueden contener HCl, CO, CO₂ y NO_x. La eliminación de estos compuestos suele ser difícil y cara.

- Debido a las pocas unidades de incineración existentes, los residuos de BPC deben ser transportados con el consiguiente aumento de costes y de riesgos.

Debido a estos problemas, han ido surgiendo en los últimos años numerosos procesos alternativos para el tratamiento de residuos que contienen BPC.

3.2. Métodos químicos

Se ha propuesto una serie de métodos químicos para el tratamiento de materiales contaminados con BPC. Los procesos más importantes incluyen el método de la naftalida de sodio (proceso Goodyear), el método de la amina de sodio (proceso PCBX) y el método del oxalato sódico.

Proceso Goodyear

Goodyear Tire y Rubber Co. ha desarrollado un método de tratamiento químico para tratar los fluidos de transmisión de calor que contienen BPC [10]. Las etapas principales del proceso se esquematizan en la figura 1. La preparación de los reactivos se inicia con la dispersión de un fundido de sodio en aceite caliente para formar un reactivo químico de sodio altamente reactivo y dispersado en forma de gotas muy finas. Se continúa la agitación mientras la mezcla es enfriada rápidamente a temperatura ambiente, provocando la solidificación de las gotas de sodio en forma de esferas finas y claras. A la mezcla se le añade una disolución de naftaleno y tetrahidrofurano para formar naftalida de sodio. Para conseguir una disolución homogénea es necesaria una agitación adicional entre una y cuatro horas. La naftalida de sodio rompe los enlaces químicos carbono-cloro produciendo cloruro sódico e iones hidrógeno. La reacción dura menos de cinco minutos a temperatura ambiente y necesita una relación mínima de 50 moles de naftalida por cada 100 moles de cloro para eliminar así el 98 % de los BPC de un fluido de transmisión de calor estándar que contiene 82 ppm de BPC.

Sin embargo, un gran número de inconvenientes ha reducido la aplicación de este proceso. Es necesario extremar las precauciones cuando se manejan reactivos que contienen sodio metálico. Se forma rápidamente hidrógeno cuando el sodio entra en contacto con agua; esto hace que, durante la etapa de enfriamiento con agua, ésta deba añadirse en pequeñas cantidades durante un largo período de tiempo para minimizar la posible liberación de hidrógeno. Se utiliza nitrógeno o un gas inerte similar para prevenir la formación de mezclas hidrógeno/oxígeno potencialmente explosivas. Además, la EPA ha clasificado al naftaleno como un compuesto de uso restringido, dado su alto potencial cancerígeno. El coste de este proceso se estima en 727 \$/m³ para reducir concentraciones de BPC desde 500 ppm a 0 [10].

Proceso PCBX (Sunohio)

El proceso PCBX es un método de destrucción química. Las reacciones químicas implicadas son información privada, pero probablemente implican compuestos orgánicos de sodio empleando una amina como disolvente. El cloro de los BPC es transformado en cloruro sódico, mientras que la porción orgánica de la molécula de BPC, el núcleo bifenilo, se convierte en sólidos poliméricos que son insolubles en agua.

Las etapas de una unidad móvil para llevar a cabo este proceso se esquematizan en la figura 2. Este tipo de unidades permite descontaminar 2.27 m³/h de aceites de transformadores que contienen más de 2.600 ppm de BPC. La EPA exige que la concentración de BPC residual sea inferior a 2 ppm.

Dado que el proceso PCBX reduce la concentración de BPC en

ciclos, el coste del proceso es más elevado que en el proceso Goodyear. Por ejemplo, se requieren tres ciclos para disminuir la concentración de BPC hasta el 0,6 % de la contaminación inicial, esto es, por ejemplo de 100 ppm a 0,6 ppm. Este proceso también implica la utilización de sodio en un disolvente potencialmente tóxico; esto hace que este proceso comparta muchas de las desventajas del proceso Goodyear. Se estima un coste de 793 \$/m³ si el aceite de transformador es reutilizable, y 1850 \$/m³ si es necesario aceite limpio [10].

Proceso del oxalato sódico

Este proceso fue ideado para la eliminación de CFC (clorofluorocarbonos), aunque también es aplicable para la destrucción de otros compuestos organoclorados siempre que estén en una matriz líquida no acuosa. Es el método químico de destrucción de compuestos organohalogenados más económico. En este método, los compuestos organoclorados son vaporizados sin la adición de ningún disolvente y se les hace pasar por un lecho fijo de oxalato sódico a una temperatura comprendida entre 270 y 290 °C. Los productos de reacción son halogenuros sódicos, carbono elemental y CO₂.

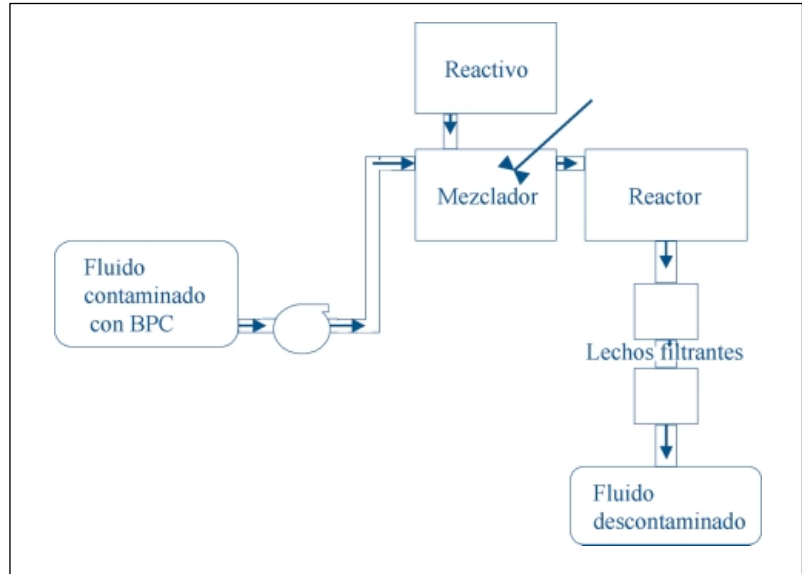
3.3. Métodos catalíticos

Hidrodechloración catalítica (HDC)

La hidrodechloración catalítica se presenta como un método de destrucción alternativo de BPC [12]. Las ventajas que presenta este método respecto de la incineración son las siguientes [7]:

- La hidrodechloración catalítica puede ser efectiva a temperaturas de operación mucho más bajas que la incineración (unos 200-300 °C frente a los 1200-1600 °C).
- El producto bifenilo formado tiene valor como aditivo a combustibles y podría recuperarse en lugar de quemarse.
- La formación de dioxinas, di-

Figura 2.
Proceso PCBX



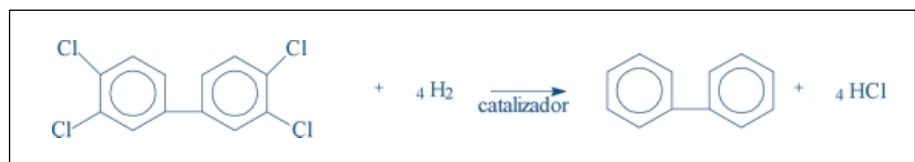
benzofuranos clorados, NO_x, CO y CO₂ es eliminada. Los mecanismos para la formación de dioxinas en las reacciones de combustión todavía no se conocen completamente, pero es obvio que se necesita una fuente de oxígeno. Dado que la hidrodechloración catalítica no requiere aporte de oxígeno, no se producen dioxinas.

- La hidrodechloración catalítica puede aplicarse en el lugar donde los BPC son generados o almacenados.
- La hidrodechloración catalítica de BPC puede integrarse con otros procesos de deshalogenación de corrientes derivadas del petróleo.

La figura 3 muestra la reacción de hidrodechloración de un BPC.

Los costes de operación de la hidrodechloración catalítica son inferiores a los del resto de las tecnologías disponibles. Durante el año 1989, UOP ha comenzado a comercializar una tecnología de HDC propia para el tratamiento de fluidos de transformadores que contienen BPC. El proceso se esquemmatiza en la figura 4.

Figura 3.
Reacción de hidrodechloración de un BPC



Hoy en día, las investigaciones sobre la hidrodechloración catalítica se centran en estudiar los siguientes aspectos [9, 14]:

- Seleccionar los catalizadores más eficaces para producir las reacciones de hidrodechloración completa de BPC. Además se exige que estos catalizadores sean resistentes al envenenamiento, tanto por las sustancias que pueden aparecer en las mezclas complejas de BPC, como por el cloruro de hidrógeno producido durante la reacción. A este respecto, los catalizadores de paladio soportados sobre alúmina parecen ser los catalizadores óptimos [15].
- Analizar, con el catalizador seleccionado, la influencia de variables tales como el tiempo espacial, la presión y la temperatura, dilucidar los mecanismos y las velocidades de reacción y determinar los efectos de contaminantes presentes en el efluente tratado.

Oxidación catalítica

La oxidación catalítica (también llamada incineración catalítica) [18] es un método eficaz para el

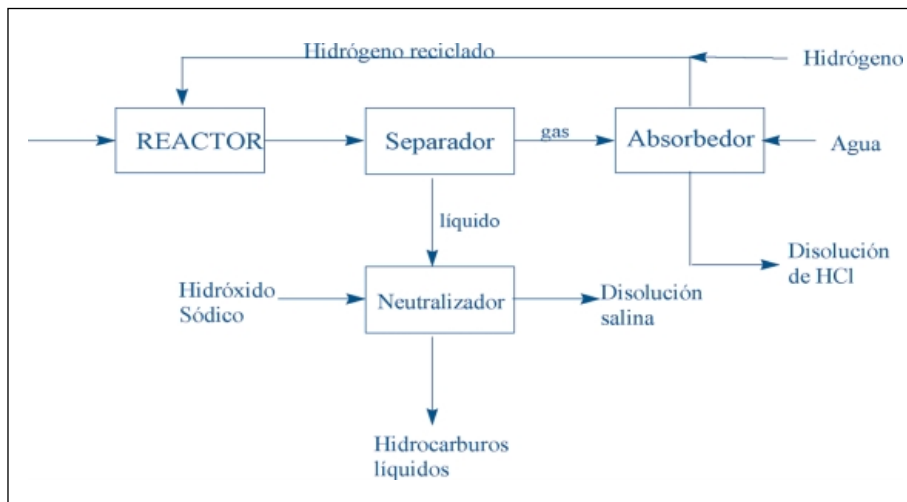


Figura 4.
Diagrama de flujo
del proceso de
hidrodechloración

tratamiento de gases contaminados con BPC. Químicamente, el proceso es el mismo que la incineración, reaccionando la molécula de BPC con oxígeno para dar CO₂, agua y cloro o cloruro de hidrógeno.

La ventaja de este proceso frente a la incineración radica en la necesidad de temperaturas de operación mucho más bajas, debido a la presencia de catalizador. Los catalizadores cuya fase activa es un metal precioso, como el platino o el paladio, tienen el inconveniente de su rápida desactivación con los BPC. Los catalizadores cuya fase activa es un óxido metálico son más resistentes a la desactivación. Suelen emplearse mezclas de vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel y cobre. Como soportes se utilizan sílice, alúmina o zeolitas.

Los catalizadores pueden utilizarse en reactores de lecho fijo, que presentan el inconveniente de la aparición de zonas muertas en las que el cloro o el cloruro de hidrógeno acumulado atacan irreversiblemente la fase activa del catalizador. Esto ha hecho que las actuales líneas de investigación se centren en el ensayo con reactores donde el catalizador está en forma de monolitos (*honey-comb* o panel de abejas); se consigue así una gran resistencia, tanto mecánica como térmica, con muy poca caída de presión, eliminándose las zonas muertas.

En la oxidación catalítica persisten algunos problemas de la incineración, como el riesgo de contami-

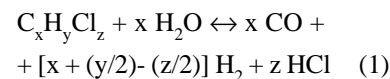
nación por la formación de productos indeseados, tales como fosgeno y cloro, y la corrosividad en condiciones oxidantes del cloruro de hidrógeno y del cloro producidos en la reacción, que se ve aumentada en condiciones oxidantes.

Subbanna y cols. [18] han demostrado que a 600 °C, con un tiempo de residencia de unos 10 segundos, la eficacia de destrucción de BPC es superior al 97 % con CuO soportado sobre α-alúmina, y mayor del 69 % para Cr₂O₃ soportado sobre α-alúmina. Los BPC con un contenido muy elevado de cloro son oxidados selectivamente con óxidos de metales de transición.

Estos mismos autores han demostrado la eficacia en la destrucción de BPC en fase vapor mediante un contacto en dos etapas con partículas de Cr₂O₃-Al₂O₃, en reactores de lecho fluidizado a temperaturas comprendidas entre 595 y 695 °C. Sin embargo, el sistema es extremadamente complejo, tiene altas caídas de presión y precisa de bombas, ciclones y múltiples etapas para una buena conversión.

Reformado catalítico con vapor

La destrucción de alcanos, alquenos y anillos aromáticos clorados usando el reformado catalítico con vapor está basado en el reformado con vapor de CH₄ [5]. En esta técnica tienen lugar reacciones del siguiente tipo:



La reacción (1) es mucho menos endotérmica que en el caso del reformado de CH₄ e incluso se vuelve exotérmica a medida que z se incrementa. Ninguno de los problemas de transmisión de calor encontrados en el reformado con vapor de CH₄ aparecen en el reformado de compuestos organoclorados.

Los catalizadores utilizados pueden ser de metales de transición soportados, pero los últimos estudios [5] emplean catalizadores soportados de níquel y platino.

Las posibles reacciones de pirólisis que pueden producirse paralelamente conducen a la formación de carbón y a la desactivación del catalizador. Este problema se evita reduciendo el precalentamiento de la alimentación y recirculando el hidrógeno formado. Otro problema adicional es el envenenamiento de los sitios activos con HCl.

Las principales ventajas de este método sobre la incineración son:

- Se consiguen eficacias muy altas de destrucción a temperaturas mucho menores (400-800 °C).
- No se producen reacciones con radicales libres inducidas térmicamente y que pueden conducir a la formación de intermedios tóxicos.
- No se forman NO_x.
- Se necesitan bajos tiempos de residencia.
- Se forman productos útiles (gas de síntesis) como combustibles o en la industria petroquímica.

3.4. Pirólisis

La pirólisis reductiva es otra técnica de destrucción térmica de hidrocarburos clorados.

Un análisis riguroso de la pirólisis de compuestos clorados aromá-

tos muestra eficacias de destrucción superiores al 99.999% mediante una reducción a presión atmosférica y temperaturas cercanas a los 727 °C. Este proceso, empleado para la destrucción de compuestos orgánicos clorados, conduce a la formación de hidrocarburos no halogenados y HCl como productos de reacción. Experimentos cualitativos en reactores discontinuos con cloruro de metilo y BPC mostraron tales eficacias con tiempos de residencia < 7 min a 1.000 °C. Cuando se realizan experimentos en forma continua, estas eficacias se obtienen para tiempos de residencia < 1.8 s para el cloruro de metilo y de 4.4 s para mezclas de BPC. La diferencia en los tiempos de residencia entre los reactores que operan de forma discontinua y los que operan de forma continua se explica teniendo en cuenta los efectos del gradiente de temperatura en los reactores discontinuos y los fenómenos de velocidad limitada de flujo de calor debido a las etapas endotérmicas.

3.5. Adsorción

La adsorción es un método para el tratamiento de efluentes acuosos contaminados con BPC, los cuales se caracterizan por tener muy baja concentración, dada la baja solubilidad en agua de estos compuestos [16]. Sin embargo, estos efluentes tienen una gran peligrosidad para el medio ambiente, debido a su capacidad para contaminar las corrientes acuosas naturales, introduciéndose así en la cadena trófica de los seres vivos.

El método consiste en la adsorción de los BPC en un lecho de carbón activo o en una resina sintética de alta relación superficie/volumen, seguido de un proceso de desorción para regenerar el adsorbente. De este modo, los contaminantes se concentran pero no se destruyen. La eficacia del proceso depende de la presión y temperatura de operación y de la estructura química del BPC tratado.

La corriente acuosa se hace circular por el lecho de adsorbente y los BPC quedan retenidos hasta el

momento en el que el adsorbente se satura (punto de ruptura). En ese instante, la corriente se desvía hacia otro lecho de adsorbente fresco y se procede a la regeneración del lecho saturado. Los métodos de regeneración más empleados consisten en pasar a través del lecho saturado un disolvente limpio con vapor de agua, aire caliente, o provocar una disminución de la presión. Al final del proceso se obtiene un efluente purificado y una fase líquida o gaseosa que contiene los BPC y que debe ser tratada posteriormente.

El proceso es también aplicable al tratamiento de corrientes gaseosas y puede hacerse operar en serie con un incinerador, siempre que la desorción se realice con aire caliente.

3.6. Nuevos procesos

Extracción con fluidos supercríticos

La extracción con fluidos supercríticos (SFE) es una de las técnicas más novedosas para el tratamiento de aceites contaminados con BPC. Este proceso está siendo desarrollado en el departamento de ingeniería química de la Universidad de Siracusa [4] y consta de dos etapas. Primero, los BPC son extraídos de los sedimentos o del suelo usando SFE con fluidos de dióxido de carbono a alta presión. Una vez depurados, los compuestos orgánicos concentrados son separados del fluido supercrítico para tratarlos posteriormente, y el fluido es reciclado. El tiempo que dura el proceso oscila entre 10 y 60 minutos. La segunda etapa consiste en una oxidación con agua en estado supercrítico (SCWO), donde los compuestos orgánicos tóxicos concentrados son destruidos mediante una oxidación húmeda para formar CO₂, agua y ácido clorhídrico. Este método permite eliminar BPC en suelos contaminados hasta niveles inferiores a las 10 ppm, bajo condiciones adecuadas de contacto con el disolvente.

Se estima que el coste del proceso SFE/SCWO oscila entre 220 y 270 \$/m³, muy inferior al coste

estimado para procesos de vitrificación (326-702 \$/m³) y para procesos de extracción con disolventes (250-728 \$/m³). Además, en el proceso se forman productos poco peligrosos. Los inconvenientes del método radican en el riesgo de contaminación de aguas subterráneas, debido a la permeación de los compuestos cuando la parte del suelo contaminada con BPC es excavada, y al peligro que conlleva el transporte del suelo contaminado a la estación de destrucción SCWO.

Procesos oxidativos avanzados

Otro de los métodos más novedosos para el tratamiento de líquidos y lodos que contienen BPC y compuestos orgánicos volátiles (VOC) es la degradación mediante exposición a un proceso de peroxidación electroquímica (ECP) [4].

Este proceso emplea peróxido de hidrógeno y una corriente eléctrica de baja intensidad que pasa a través de electrodos de acero, para generar radicales libres que atacan rápidamente los contaminantes orgánicos en líquidos, suelos y lodos.

La destrucción de BPC congéneres mediante este proceso está directamente relacionada con el grado de cloración del compuesto y con su solubilidad. Los compuestos menos clorados son más solubles y serán más fácilmente disueltos y más susceptibles al ataque con radicales y a la degradación.

El método permite, además, la degradación simultánea de otros compuestos orgánicos y la separación de metales traza, que se depositan sobre los electrodos de acero o en el precipitado de hidróxido de hierro formado por la oxidación de hierro.

El proceso ECP es capaz de tratar contaminantes líquidos y lodos con un coste de 3.96 \$/m³ y contaminantes sólidos por 78.5 \$/m³.

Destrucción térmica en suelos

General Electric (GE) ha sido una de las primeras compañías que recientemente ha comenzado a explorar las posibilidades de procesos de destrucción térmica de sue-

los que contienen BPC, pesticidas, residuos de petróleo y disolventes clorados [4].

En un principio, GE trabajó en colaboración con Shell para desarrollar dos procesos de desorción térmica *in situ*, los denominados Thermal Blankets y Thermal Wells. Estos procesos tienen la ventaja de que no es necesario realizar excavaciones.

El proceso Thermal Blankets sirve para tratar suelos contaminados en profundidad y se aplica directamente sobre el área impactada; combina la acción de la corriente eléctrica con una limpieza a vacío y puede alcanzar profundidades de unos 0.9 metros. Los contaminantes son vaporizados con calor, puesto que pueden alcanzarse temperaturas de hasta 1.000 °C en la superficie. El sistema de vacío conduce el vapor a una unidad de tratamiento. La mayoría de los contaminantes son destruidos en el propio suelo cerca de la fuente de calor, aunque los que se arrastren con el vapor son convertidos en CO₂ y vapor de agua en un tratamiento posterior.

Este método permite remediar suelos contaminados en dos o tres meses, llegando a reducir en algunos casos la contaminación de 5.000 a 2 ppm.

El proceso Thermal Wells se basa en el mismo fundamento que el método anterior, sólo que en lugar de emplear corriente eléctrica utiliza unos calentadores específicos situados en posiciones estratégicas en el suelo contaminado.

Los costes de estos procesos varían con el área y la profundidad tratadas, tipo de suelo, contenido en humedad y tipo de contaminación, pero oscilan entre 100 y 250 \$/tonelada de suelo.

Tratamiento termoquímico

Los procesos termoquímicos en fase gas constan de un reactor, un lavador, un precalentador de propano y un intercambiador de calor. Permiten eficacias de destrucción superiores al 99.9999 %, tanto para el tratamiento de corrientes

acuosas, como para suelos y sedimentos [4].

En la primera etapa, el compuesto orgánico se atomiza junto con vapor e hidrógeno y se degrada a una temperatura de 850 °C o superior para dar vapor de agua, metano y otros hidrocarburos ligeros. En el lavador se eliminan cloruro de hidrógeno, calor, agua y partículas.

Este proceso se utiliza para destruir BPC en suelos y en equipos eléctricos obsoletos.

Su coste es sustancialmente inferior al de la incineración y presenta la ventaja añadida de poder ser aplicado en el mismo lugar donde se encuentran los BPC.

Deshalogenación a baja temperatura

Más de 5.000 toneladas de suelos contaminados con BPC han sido tratadas en los Estados Unidos usando un proceso de descomposición catalizada por una base (BCD) [4].

El método consiste en una deshalogenación química a baja temperatura que transforma los BPC y otros residuos, como dioxinas, furanos y otros compuestos halogenados, en compuestos no peligrosos. Los residuos del proceso se tratan en una segunda etapa con bicarbonato sódico, un hidrocarburo y un catalizador.

El tratamiento continuo de las muestras de suelo contaminadas se realiza mediante una molienda inicial de dicho suelo, una mezcla con el bicarbonato y una introducción en un horno rotatorio, donde los BPC se degradan. Se consigue reducir la concentración de BPC por debajo de 2 ppm. El gas de salida atraviesa un ciclón, un lavador venturi y una serie de lechos de carbón activo.

El coste del proceso se estima en 360 \$/tonelada.

Procesos biológicos

La biorremediación natural de

BPC en sedimentos se conoce desde los años 80. Estos procesos se inspiran en los procesos de degradación del petróleo con microorganismos, y están todavía en fase de investigación [4]. Utilizan bacterias que usan los BPC como sustrato. Es un método útil para el tratamiento *in situ*, aunque la destrucción total de BPC vía biológica es muy difícil y puede generar otros compuestos aun más tóxicos.

Las investigaciones más recientes tratan de hacer el proceso más eficaz añadiendo agentes surfactantes o nutrientes específicos que favorezcan la acción de los microorganismos. Los terpenos parecen ser compuestos útiles para este fin.

Otros procesos alternativos

Existen otros métodos para el tratamiento de compuestos que contienen BPC. Sin embargo, ninguno de ellos ha podido aplicarse a gran escala debido a los numerosos inconvenientes que presentan. Entre estos métodos cabe destacar:

- *Destrucción de BPC en un plasma inducido por microondas.*

- *Clorinólisis:* ataque con cloro a los BPC, provocando una saturación de los dobles enlaces y descomponiendo la molécula.

- *Vitrificación de residuos que contienen BPC.*

- *Decloración reductiva de BPC con hierro:* Erickson y cols. [19, 20] han determinado que las transformaciones que los BPC sufren cuando se pretenden reducir en presencia de hierro son más bien debidas a fenómenos de adsorción en el reactor que al propio proceso de decloración. Además, tiene el problema añadido de formación de iones metálicos pesados, que deben eliminarse en procesos posteriores.

- *Destrucción fotoquímica:* La destrucción fotoquímica es un proceso rédox, catalizado por radiación electromagnética, que se aplica para la destrucción de compuestos organoclorados. En el medio de reacción están también presentes aire y algún sólido que actúa como foto-

catalizador. La reacción es una oxidación que da unos productos distintos en función del pH del medio.

4. Bibliografía

- [1] Akerman, D. G. "Guidelines for the Disposal of PCB and PCB Items by Thermal Destruction"; U. S. EPA Report 600/281-022; U. S. Government Printing Office, Washington, DC, (1981).
- [2] Akerman, L. C., Scinta, L. L., Bakshi, P. S., Delumyea, R. G., Johnson, R. J., Richard, G., Takata, A. M., Sworzyn, E. M. "Destruction and Disposal of PCB by Thermal and Non-Thermal Methods", Noyes Data: Park Ridge, NJ, (1983).
- [3] Amend, L., Lederman, P., Environ. Prog., 11, 173 (1992).
- [4] Caruana, C. M. "New Processes Tackle PCB", Chemical Engineering Progress, 93, 2, págs. 11-16 (1997).
- [5] Couté, N., Richardson, J. T. "Catalytic steam reforming of chlorocarbons: polychlorinated biphenyls (PCB)", App. Catal. B: Environmental, 26, págs. 265-273, (2000).
- [6] ECSA (Asociación Europea de Disolventes Clorados), "Los disolventes clorados: reciclado y emisiones", INGENIERÍA QUÍMICA, noviembre, pág. 101-105 (1994).
- [7] Erickson, M. D., Estes, E. D. "Evaluation of chlorinated hydrocarbon catalytic reduction technology", U. S. Env. Prot. Ag.: Research Triangle Park, NC, (1978); Task Final Report; EPA-600/2-78-059.
- [8] Farrell, J. B., Salotto, B. V. "Effect of Incineration on Metals, Pesticides and PCB in Sewage Sludge", National Symposium on the Ultimate Disposal of Wastewaters and Their Residuals: Raleigh, NC (1973).
- [9] Forni, P., Prati, L., Rossi, M. "Catalytic dehydrohalogenation of polychlorinated biphenyls. Part II: Studies on a continuous process", App. Catal. B: Environmental, 14, págs. 49-53 (1997).
- [10] Fradkin, L. y Barisa, S. "Technologies for Treatment Reuse and Disposal of Polychlorinated Wastes", Argonne National Lab., Illinois, (1982).
- [11] Goldberg, E. "Halogenated Hydrocarbon: Past, Present and Near Future Problems" Sci. Tot. Env., 100, pág. 17-28 (1991).
- [12] Kalnes, T. N., James, R. B. "Hydrogenation and Recycle of Organic Waste Streams", Env. Prog., 7,3 (1988).
- [13] Mc Iness, R., Jelinek, S., Putche, V. "Cutting Toxics Organics" Chem. Eng. 9, pág. 108-113 (1990).
- [14] Murena, F., Schioppa, E. "Kinetic analysis of catalytic hydrodechlorination process of polychlorinated biphenyls (PCB)", App. Catal. B: Environmental, 27, págs. 257-267 (2000).
- [15] Ordóñez, S. Tesis Doctoral "Hidrodecloración de compuestos organohalogenados alifáticos sobre catalizadores desechables y de metal precioso soportado", Universidad de Oviedo, Junio (1999).
- [16] Ordóñez, S., Sastre, H. y Díez F.V. "Emisiones de disolventes clorados ligeros. Problemática medioambiental y tratamiento", INGENIERÍA QUÍMICA, Enero, pág.185-192 (1997).
- [17] Sax, N. I. "Dangerous Properties of Industrial Materials", Van Nostrand- Reinhold Company, New York (1975).
- [18] Subbanna, P., Greene, H., Desal, F. "Catalytic Oxidation of Polychlorinated Biphenyls in a Monolithic Reactor", Env. Sci. Technol., 22, pág. 557-561 (1988).
- [19] Sweeny, K. H. "Reductive Treatment of Industrial Wastewaters", AICHE Symposium Series, 209, pág. 77 (1980).
- [20] Sweeny, K. H. "The reductive treatment of industrial wastewaters. Process description", Water, 209, 77, pág. 67-78.
- [21] Tancrede, M., Wilson, R., Zeise, L. y Crouch, E. A. C. "The Carcinogenic Risk of some Organic Vapors Indoors: a Theoretical Survey", Atmos. Env., 21, pág. 2187-2205 (1987).