
Caracterización y alternativa de tratamiento para bifenilos policlorados (Sovtol-10) presentes en aceites de transformadores

Margie Zorrilla Velazco^{a*}, Petra G. Velazco Pedroso^a, Gretel Villanueva Ramos^b, Herman Vanlangehove^c

^aCentro de Estudio de Química Aplicada. Universidad Central de Las Villas. Carretera a Camajuaní Km 5 ½ Santa Clara. CP 54830, Villa Clara, Cuba. ^bDepartamento de Ingeniería Química. Universidad Central de Las Villas. Carretera a Camajuaní Km 5 ½ Santa Clara. CP 54830, Villa Clara, Cuba.

^cLaboratorio EnVOC, Facultad de Bioingeniería, Universidad de Gante, Bélgica.

Characterization and treatment alternative for the polychlorinated biphenyls (Sovtol-10) present in transformer oils

Caracterització i alternativa de tractament per a bifenils policlorats (Sovtol-10) presents en olis de transformadors

Recibido: 7 de octubre de 2010; revisado: 16 de febrero de 2010; aceptado: 2 de febrero de 2011

RESUMEN

Este trabajo está dirigido a identificar la presencia de bifenilos policlorados (PCBs) en aceites de transformadores en dos empresas de la provincia de Villa Clara, Cuba, determinar la composición de los diferentes congéneres de la formulación técnica Sovtol usando los métodos espectroscópicos y cromatográficos de análisis y aplicar alternativas de tratamiento para la destrucción de estos compuestos. Para la caracterización de la muestra se comparan los cromatogramas de la muestra con un patrón de congéneres de PCB Mix 1, Supelco. El método de tratamiento seleccionado involucra el reactivo de descomposición hidróxido de potasio y polietilenglicol (KPEG) con y sin el empleo de ultrasonido (US). Fueron identificados siete tetra-, penta- y hexa- congéneres en las muestras. Se demuestra la efectividad del método KPEG combinado con US, donde se obtiene un porcentaje de remoción de los PCBs del 99 %.

Palabras clave: Bifenilos Policlorados, CG-MS, PCBs, Tratamiento Químico, Ultrasonido.

SUMMARY

This paper is directed to identify the presence of polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oils in two facilities of Villa Clara, Cuba, to determine the composition of different congeners of PCBs in the technical formulation Sovtol using spectroscopy and chromatographic methods and to apply an alternative of treatment for the destruction of these compounds. For the characterization the chromatogram of the sample is compared with a standard congener mixture of PCB Mix 1, Supelco. The selected treatment method involves the reagent of decomposition

KPEG with and without ultrasound. Seven tetra-, penta- and hexa- congeners were identified. The effectiveness of the method KPEG and US is demonstrated, where a 99% of removal efficiency destruction of PCBs is obtained.

Keywords: Polychlorinated Biphenyls, GC-MS, PCBs, Chemical Treatment, Ultrasound

RESUM

Aquest treball està dirigit a identificar la presència de bifenils policlorats (PCB) en olis de transformadors en dues empreses de la província de Villa Clara, Cuba, determinar la composició dels diferents congèneres de la formulació tècnica Sovtol emprant els mètodes espectroscòpics i cromatogràfics d'anàlisi i aplicar alternatives de tractament per a la destrucció d'aquests compostos. Per a la caracterització de la mostra, es comparen els cromatogrames de la mostra amb un patró de congèneres de PCB Mix 1, Supelco. El mètode de tractament seleccionat involucra el reactiu de descomposició hidròxid de potassi i polietilenglicol (KPEG) amb i sense l'ús d'ultrasons (US). S'identifiquen set tetra-, penta-i hexa-congèneres a les mostres. Es demostra l'efectivitat del mètode KPEG combinat amb US, on s'obté un percentatge d'eliminació dels PCBs del 99%.

Mots clau: bifenils policlorats, CG-MS, PCBs, tractament químic, ultrasons.

*Autor para correspondencia: margiezv@uclv.edu.cu; Tel. (53)(42)-281510; Fax: (53)(42)-81608

INTRODUCCIÓN

Los PCBs se han utilizado con frecuencia como aditivo de aceites en equipos eléctricos, maquinaria hidráulica y otras aplicaciones que requieran una estabilidad química por razones de seguridad, operativas o de duración. Aunque la estabilidad química de muchos PCBs ha ofrecido ventajas desde el punto de vista de su uso comercial, también ha creado un problema ambiental cuando los PCBs terminan por liberarse al medio ambiente. No sólo los PCBs son con frecuencia persistentes sino que además muchas de sus mezclas son tóxicas. Se considera que la exposición a bajos niveles de PCBs tiene diversos efectos agudos y crónicos sobre la salud (United Nations Environment Programme, 2002).

En la actualidad está prohibida su fabricación y comercialización por sus graves riesgos sobre el medio ambiente y la salud, y sus usos han sido muy restringidos, permitiéndose sólo seguir utilizando transformadores y condensadores con PCBs hasta el final de su vida útil. A pesar de estas regulaciones, grandes cantidades de PCBs, materiales y residuos contaminados con PCBs, sobre todo transformadores y condensadores, se encuentran aún en muchos lugares de trabajo, generando un grave riesgo para la salud de los trabajadores y el medio ambiente (UNEP, 2004).

En Cuba el principal uso de los PCBs está concentrado en transformadores y capacitores eléctricos instalados indistintamente en el sector residencial, industrial y comercial. El Sovtol constituye el 62 % (79.81 toneladas) de las cantidades de fluido usado en diversas aplicaciones en el país, esto está en correspondencia con el principal origen de las importaciones de estas aplicaciones de la ex - URSS (CITMA, 2004).

La tecnología más utilizada y comprobada para la destrucción de los PCBs es la incineración a altas temperaturas. La incineración, sin embargo, no es un método seguro para eliminar compuestos orgánicos clorados como los PC, ya que durante el proceso se forman dioxinas, furanos y otros compuestos de elevada toxicidad que se dispersan al medio ambiente a través de las emisiones a la atmósfera, cenizas, escorias y vertidos de aguas residuales (Romano y Blount, 2003). Sin embargo, diferentes métodos alternativos han sido propuestos, estos incluyen: oxidación con aire húmedo (Yak, et al., 2000), oxidación con agua super y supra crítica (Anitescu, et al., 2000), bioremediación (Morita, 2001), dehalogenación promovida por sodio metálico (Davies y Prince, 1994), fotólisis en presencia de oxidantes y donores de hidrógeno (Sugimoto et al., 1988; Wong y Wong, 2006), reducción electrolítica (Matsunaga y Yasuhara, 2002; Zhang y Rusling, 1993), dehalogenación con metales nobles (Grittini et al., 1995; King et al., 2000) y otros métodos químicos basados sólo en experimentos de laboratorio. En general, la mayoría de estos métodos de tratamiento presentan dificultades tecnológicas y de seguridad, y algunas opciones cuyo riesgo es demasiado elevado, como la incineración, deben descartarse directamente.

Entre los procesos más prometedores desde el punto de vista industrial aparece el de descontaminación no-destruccionista basado en la reacción entre PCBs y un alcóxido (Proceso KPEG) (De Filippis et al, 1997), (Lopera y Aguirre, 2006), (Ryoo, et al., 2007). En cualquier caso, el sistema o conjunto de sistemas que deben aplicarse requiere de un estudio pormenorizado de todas las alternativas con el fin

de encontrar la solución que conlleve el menor riesgo para el medio ambiente y la salud humana.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras utilizadas en el estudio fueron tomadas de diferentes transformadores de Empresa Industrial de Instalaciones Fijas "Traviesas" y de la Empresa de Ciclos Mi-nerva de Villa Clara.

Análisis por Espectroscopía IR

Se utiliza un Espectrofotómetro FTIR Vector 22, de la firma Bruker utilizando ventanas de NaCl para la obtención del espectro IR. Este procedimiento se realiza colocando una gota del aceite y esparciéndola sobre la ventana de NaCl de manera que se obtenga una película fina y se registra el espectro.

Análisis por CG-Masa

Para el análisis de PCBs por CG-Masa fue usada como estándar la mezcla comercial Supelco CEN PCB Congener Mix-1, que se suministra en ampulas de 1 ml. La concentración de dicha mezcla es de 10 µg/ml de cada componente en n-hexano. Para el análisis, se diluye una alícuota de 100 µl de aceite en 15 ml de n-hexano, y posteriormente 200 µl de esta muestra se diluyen en 1.8 ml del mismo solvente. Las condiciones cromatográficas fueron: Columna capilar VF-5MS (30 m x 0.25 mm, 0.50 µm i.d., Varian). Programa de temperatura: 50 °C por 1 min, 15 °C/min a 140 °C, mantenida por 15 min, 2.0 °C/min a 270 °C. La temperatura del inyector y de la fuente de ionización fueron 270°C y 220°C, respectivamente. El gas portador fue helio a un flujo constante de 0.5 ml/min y la energía de ionización del impacto electrónico fue de 70 eV con una resolución de 1000. Se empleó un Autoinyector CTC Analytics - PAL para la inyección de 1 µl.

Tratamiento de la muestra

La muestra anteriormente identificada como Sovtol-10 fue utilizada para probar dos alternativas de tratamiento con el reactivo de descomposición hidróxido de potasio y polietilenglicol (KPEG), la primera con el empleo de ultrasonido (US), y la segunda sin el uso de este.

La concentración de PCBs calculada en el Sovtol-10 para nueve congéneres indicativos fue de 76.7 g PCBs/kg de aceite. El método de determinación fue validado, mostrando los resultados una desviación estándar relativa menor del 5% para tres replicas, lo que confirma la alta precisión y reproducibilidad en el análisis de estos congéneres. La curva de calibración construida para la determinación de los PCBs presenta una linealidad del 99% con un límite de detección y cuantificación que posibilitan su determinación en los aceites de transformadores usados, en concentraciones de hasta 17 µg de PCBs/ml (Zorrilla et al., 2009).

La deshalogenación se realizó en un reactor enchaquetado de 250 ml con agitación continua a una velocidad de agitación de 1000 rpm y a una temperatura de 90 °C. El agente de descomposición KPEG se preparó utilizando polietilenglicol 600 (PEG 600), que se hizo reaccionar con hidróxido de potasio en polvo (KOH) a 70 °C usando una relación molar KOH/PEG de 2.0. Todos los reactivos químicos fueron de grado analítico, suministrados por Fluka.

El aceite contaminado fue calentado en el reactor bajo agitación continua, adicionando el reactivo de descomposición KPEG, en una relación másica de KPEG/ aceite de 30. En el caso del uso del ultrasonido, el reactor fue directamente inmerso en el baño ultrasónico, utilizando una radiación ultrasónica de 47 ± 6 kHz.

Todos los experimentos tuvieron cuatro horas de duración. Para analizar el contenido de PCBs en las muestras fueron colectadas alícuotas de 4 ml a diferentes tiempos, a estas se le añadieron 20 ml de agua y posteriormente fueron extraídos los PCBs con 25 ml de n-hexano. Para la cuantificación de los PCBs se usó un cromatógrafo gaseoso Chrompack CP 9002 equipado con un detector de ionización por llama (FID) y una columna de 5% fenilpolisiloxano (CP-Sil 8CB) de 25 m de largo \times 0.3 mm de ancho, con un diámetro del relleno de 1.2 μ m. Los picos de cada congénere fueron identificados por comparación con los obtenidos para la solución estándar calibrada de acuerdo con sus tiempos de retención relativos, el pico del congénere 52 (2,2', 5,5'- tetraclorobifenilo) fue tomado como un "estándar interno". Las condiciones experimentales del cromatógrafo gaseoso fueron las siguientes: Helio como gas portador a 70 kPa; temperatura de inyección, 260°C; temperatura del detector, 270°C. El horno se programó de la siguiente manera: la temperatura inicial de 50°C se sostiene por 1 min.; después se aumenta hasta 140°C a razón de 15°C/min.; y por último a una velocidad de 2°C/min hasta 270°C mantenida por 15 min. La inyección se realizó en el modo de flujo dividido (split) y se empleó 1 μ l de muestra. Los resultados se calcularon en términos de eficiencia en la destrucción - remoción de PCBs (DRE). Los valores de DRE fueron determinados comparando el área total de picos a tiempo cero con relación a las diferentes áreas totales obtenidas a los diferentes tiempos de tratamiento y fue expresada como por ciento.

Resultados y Discusión

Los espectros IR obtenidos para las tres muestras recolectadas fueron similares. Al analizar el espectro IR que aparece en la Figura 1 se pueden observar bandas ca-

racterísticas de anillo aromático: vibraciones de valencia $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$ por encima de 3000 cm^{-1} , en 3089 cm^{-1} ; por debajo de 3000 cm^{-1} , específicamente en 2924 y 2852 cm^{-1} bandas que corresponden a las vibraciones $\text{Csp}^3\text{-H}$, de un compuesto alifático, bandas entre 1450 y 1600 cm^{-1} , específicamente en 1454 , 1475 y 1555 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de valencia de $\nu_{\text{C=C}}$ también del anillo aromático y en 814 cm^{-1} aparece la banda intensa de la vibración $\nu_{\text{C-Cl}}$, corroborando la presencia de un compuesto aromático con cloro. También en 1757 cm^{-1} aparece una banda carbonílica $\nu_{\text{C=O}}$ y una banda en 1383 cm^{-1} asignable a la de deformación de un CH_3 alifático, esto indica que además de un compuesto aromático con cloro puede estar mezclado el aceite con un compuesto alifático con grupos carbonilos, evidentemente, en menor proporción pues la banda carbonílica se observa con menos intensidad.

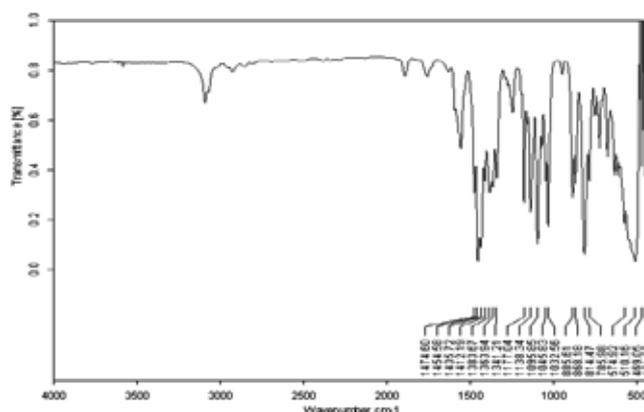


Figura 1. Espectro IR de la muestra 1.

Del análisis por cromatografía gaseosa - masa se obtiene la identificación de una gran variedad de tetra- penta y hexa - congénere de PCBs. Los cromatogramas obtenidos para el estándar y las muestras son mostrados en la Figura 2.

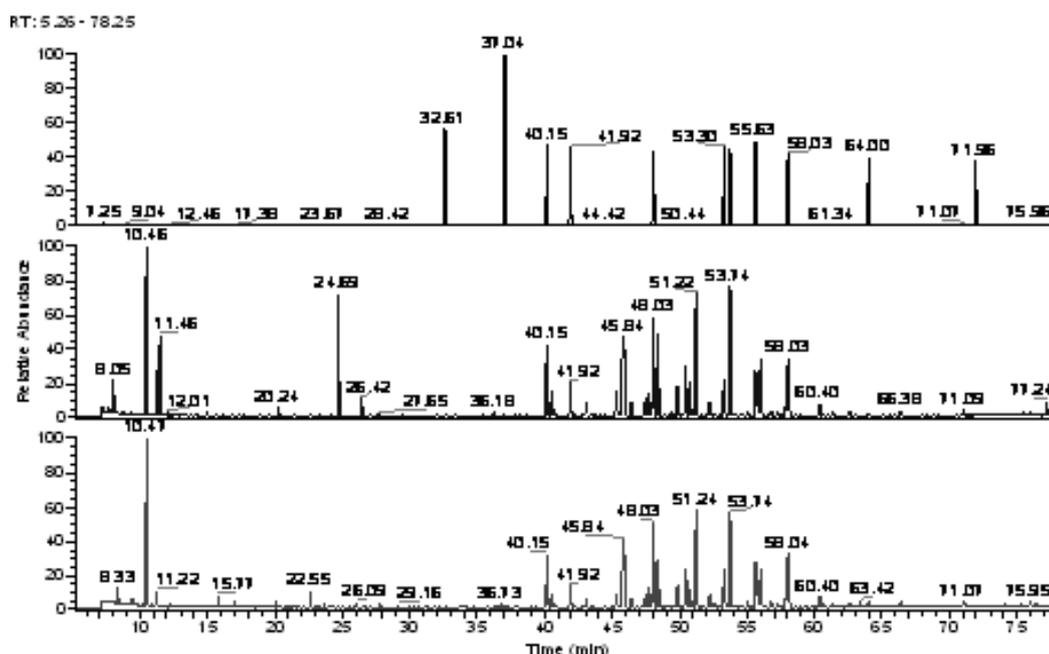


Figura 2 Cromatograma de la muestra patrón y dos de las muestras.

Tabla 1. Tiempos de retención (TR) para la mezcla patrón y las muestras

IUPAC #	Congénere	TR (min.)			
		PCB Mix1	M - 1	M - 2	M - 3
52	2,2',5,5'-Tetraclorobifenilo	40.15	40.15	40.15	40.20
44	2,2',3,5'- Tetraclorobifenilo	41.92	41.92	41.92	41.96
101	2,2',4,5,5'-Pentaclorobifenilo	48.03	48.03	48.03	48.08
149	2,2',3,4',5',6-Hexaclorobifenilo	53.30	53.30	53.31	53.34
118	2,3',4,4',5-Pentaclorobifenilo	53.75	53.74	53.74	53.79
153	2,2',4,4',5,5'-Hexaclorobifenilo	55.63	55.65	55.64	55.69
138	2,2',3,4,4',5'-Hexaclorobifenilo	58.03	58.03	58.04	58.08

En los cromatogramas, a tiempos de retención de 40.20 a 45.78 son identificados fundamentalmente los congéneres tetra-PCB; desde 45.89 hasta 53.79 los congéneres penta-PCB y de 55.69 a 60.43 los congéneres hexa-PCB para todas las muestras. En la Tabla 1 aparecen los tiempos de retención para las tres muestras y la mezcla de congéneres patrón utilizada.

Los componentes identificados se corresponden con los reportados por (Zabelina et al., 2004) y como constituyentes del fluido dieléctrico comercializado con el nombre de Sovtol.

Tratamiento de la muestra de aceite de transformador por el método de dechlorinación de PCBs utilizando el proceso KPEG.

Primera etapa: Reacción de formación del reactivo de descomposición KPEG.

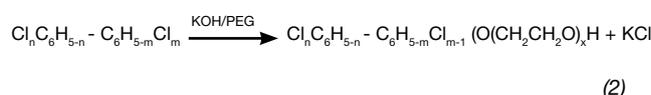
Para la formación del KPEG se hace reaccionar el hidróxido de potasio con el PEG 600. La reacción tiene lugar en presencia de oxígeno, en un reactor abierto. Cuando el hidróxido de metal alcalino y el polietilenglicol reaccionan en presencia del oxígeno atmosférico, se observa rápidamente la formación del reactivo de descomposición, pues la mezcla reaccionante toma un color ámbar oscuro. En esta etapa ocurre la reacción 1:



Segunda etapa: Deshalogenación de PCBs con KPEG

El reactivo (KPEG) deshalogeno el contaminante para formar un éter de glicol y/o un compuesto hidrolizado y una

sal de metal alcalino, que son subproductos solubles en agua. La reacción que tiene lugar es la siguiente:



El proceso PEG/base es una típica reacción nucleofílica donde el polietilenglicolato formado ataca selectivamente los sitios activos (grupos halogenados) de la molécula de policlorobifenilo. Durante la reacción de PEG/KOH con PCBs, el PEG sirve como un nucleófilo bajo condiciones básicas el cual ataca al carbono en el benceno parcialmente cargado positivamente, resultando así la liberación del cloro. El mecanismo de reacción es relativamente fácil: el polietilenglicol, debido a su alta lipofisidad, actúa como una fase de transferencia catalítica, moviendo las moléculas de policlorobifenilos desde la fase apolar (aceite) a la fase polar (PEG/base) donde la reacción puede ocurrir: el alcóxido es rodeado por las largas cadenas del PEG libre lo que permite su transferencia a la fase apolar (Brunelle, 1982)

La remoción de los PCBs se ve fuertemente afectada por su grado de cloración: los PCBs menos clorados son más difíciles de remover, mientras que los más clorados (los más contaminantes) se eliminan más fácilmente.

La fuerte reactividad observada de los PCBs altamente clorados es particularmente favorable desde el punto de vista ecológico y medioambiental ya que estos son los más peligrosos para el cuerpo humano. En la Figura 3 se puede observar que cuando ha transcurrido una hora

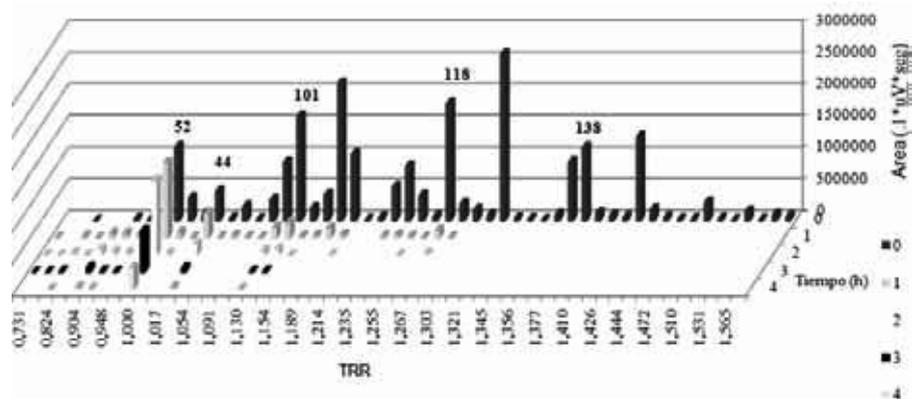


Figura 3. Cromatogramas de la muestra de PCBs tratada con KPEG a diferentes tiempos de reacción.

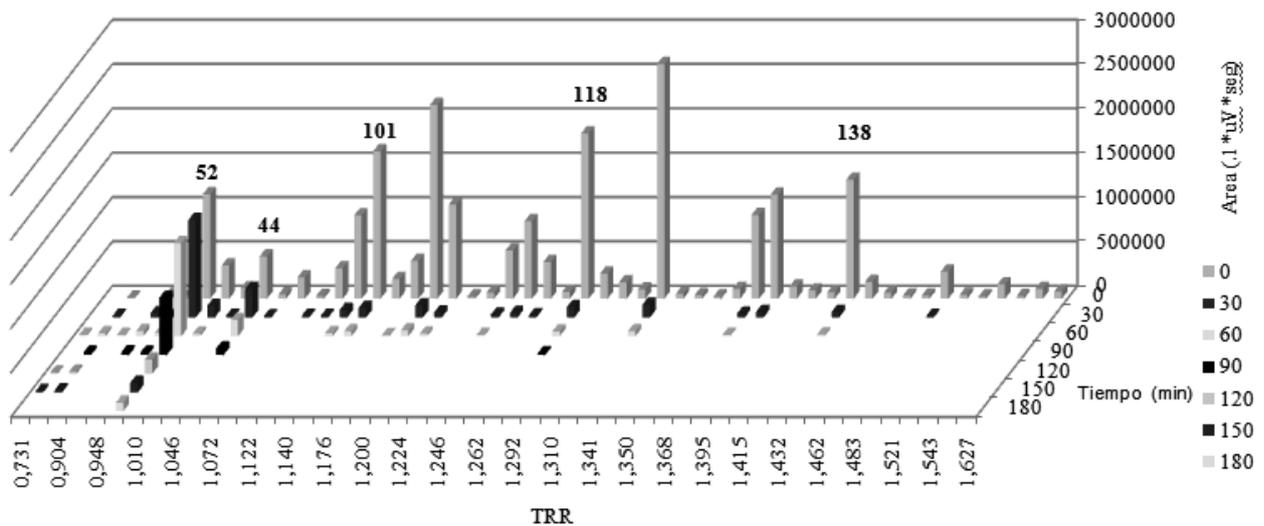


Figura 5. Comportamiento del tratamiento del Sovtol con KPEG y US a diferentes tiempos de reacción.

de reacción, todos los congéneres más clorados, desaparecen.

Un comportamiento similar tiene la mezcla de triclorobencenos (1,2,4-; 1,2,3- y 1,3,5-TCB) que presenta la muestra de Sovtol, estos aparecen a tiempos de retención 9.59, 10.48 y 11.23 respectivamente. Cuando ha transcurrido una hora de reacción, la intensidad del pico del 1,2,3-TCB ha disminuido considerablemente y el resto prácticamente ha desaparecido del cromatograma, demostrando así la eficacia de este método para estos compuestos también. Este comportamiento se puede observar en el diagrama de barras que se muestra en la Figura 4, en la misma se muestran los tiempos de retención relativos (TRR) para la mezcla de TCB a diferentes tiempos de reacción y las áreas obtenidas.

Tratamiento de la muestra de Sovtol utilizando KPEG y Ultrasonido.

La muestra también fue tratada utilizando el reactivo de descomposición KPEG aplicando simultáneamente el ul-

trasonido. Los resultados se muestran en la Figura 5 y 6, como se observa, al igual que en el tratamiento sólo con el reactivo de descomposición, la dehalogenación tiene lugar primeramente para los congéneres más clorados e igualmente se obtiene una disminución apreciable del área de los picos para los triclorobencenos presentes en la muestra de Sovtol.

En las Figuras 7 y 8 se muestra la comparación del área de los picos a una hora y a dos horas de tratamiento cuando se utiliza solamente KPEG y en su combinación con el ultrasonido. Se observa que en la primera hora de reacción, cuando se utiliza el tratamiento combinado, persisten algunos congéneres más clorados en la muestra, pero la altura de los picos es mucho menor que cuando se emplea solamente el reactivo de descomposición KPEG, sin embargo a las dos horas de reacción se observa una considerable disminución de los picos para ambos tratamientos.

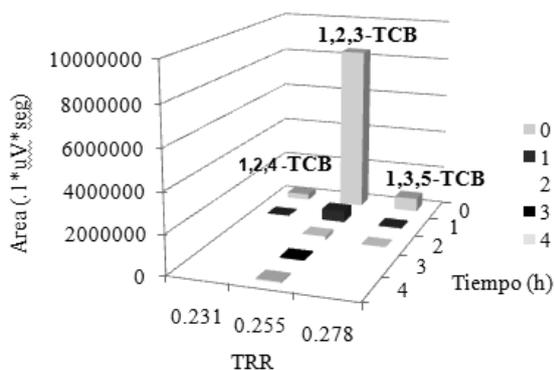


Figura 4. Comportamiento de la mezcla de TCB con KPEG a diferentes tiempos de reacción.

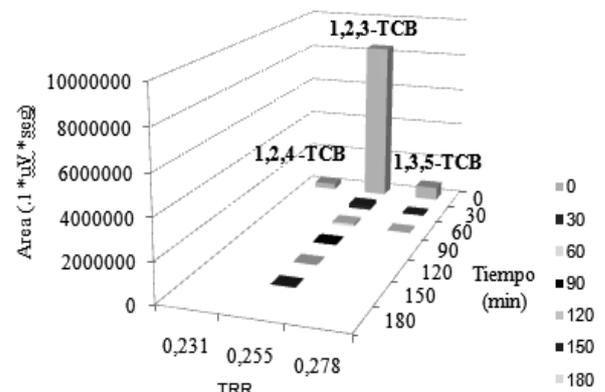


Figura 6 Comportamiento de la mezcla de TCB con KPEG y US a diferentes tiempos de reacción.

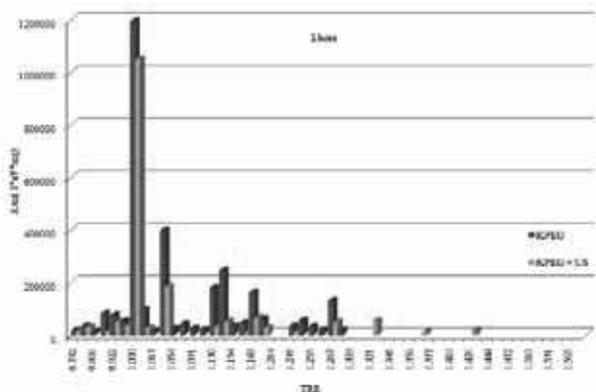


Figura 7. Comparación de la altura de los picos después de 1 hora de tratamiento con KPEG y KPEG y US

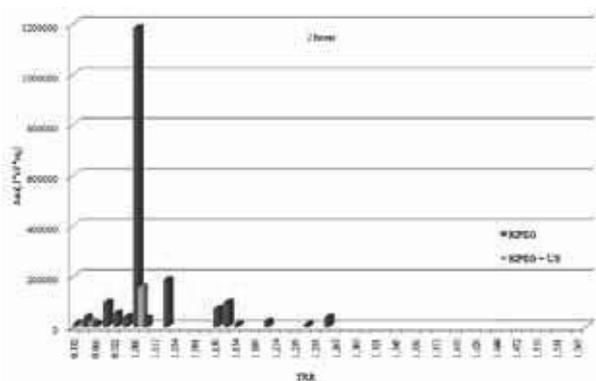


Figura 8. Comparación de la altura de los picos después de 2 horas de tratamiento con KPEG y KPEG y US.

En la Figura 9 se muestra como el tratamiento con el reactivo de descomposición KPEG y US resulta más eficiente desde los 30 minutos de comenzada la reacción, esta diferencia se mantiene, siendo más marcada a los 120 minutos, a partir de este momento, los valores de la eficiencia en la remoción destrucción comienzan a ser más cercanos, y a los 180 minutos, se obtiene una DRE de 99.7 % para el tratamiento con ultrasonido y 96.48% para el caso en que se trabaja solamente con KPEG.

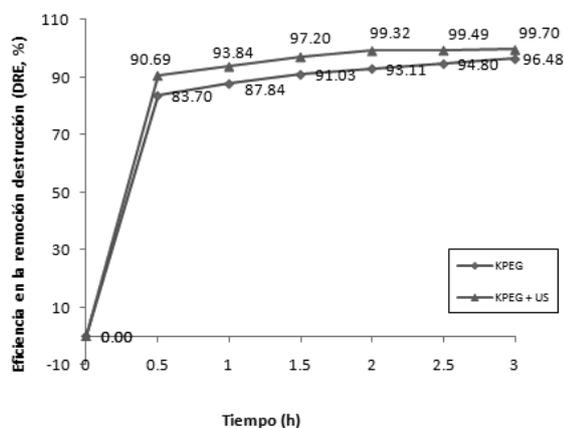


Figura 9. Eficiencia en la remoción-destrucción vs tiempo

CONCLUSIONES

Las muestras de aceites de transformadores analizadas mediante el empleo de la Espectroscopía FTIR y Cromatografía Gaseosa acoplada a un detector de Masa son similares y fueron identificados en su composición los congéneres 52, 44, 101, 138, 118, 149 y 153 –PCBs reportados en la literatura como componentes del fluido dieléctrico denominado Sovtol.

El método de tratamiento utilizando el reactivo de descomposición (KPEG) en presencia de US logra una alta eficiencia en la remoción destrucción de los PCBs (99 %) en un tiempo de reacción menor de dos horas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al editor y a los árbitros por sus comentarios, al Proyecto Educación Ambiental y Tecnologías más limpias entre las universidades flamencas de Bélgica y la Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas, Cuba, financiado por el VLIR, y muy especialmente al Dr. Herman Van Langenhove y a los técnicos del laboratorio Amberlab de la Facultad de Bioingeniería de la Universidad de Gante, Bélgica por su contribución en la realización de este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

1. UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. (2002) PCB transformers and capacitors from management to reclassification and disposal. (<http://www.chem.unep.ch/pops/pdf/PCBtranscap.pdf>)
2. UNEP, (2004) Inventory of World – wide PCBs Destruction Capacity.
3. CITMA (Ciencia Tecnología y Medio Ambiente) (2004). Inventario Nacional de PCB y Plaguicidas en Desuso. La Habana. Cuba.
4. ROMANO, D., BLOUNT, E. (2003). Guía Sindical para la Eliminación de los PCBs. Disruptores Endocrinos: un nuevo riesgo tóxico. Instituto Sindical de Trabajo, Ambiente y Salud (ISTAS). Confederación Sindical de Comisiones Obreras (CC.OO.)
5. YAK, H.K., LANG, Q., WAI, C.M. (2000). Relative resistance of positional isomers of polychlorinated biphenyls toward reductive dechlorination by zerovalent iron in subcritical water, Environ. Sci. Technol. 34: 2792–2798
6. ANITESCU, G., TAVLARIDES, L.L. (2000). Oxidation of Aroclor 1248 in supercritical water: a global kinetic study. Ind. Eng. Chem, 39, 583–591
7. MORITA, F. (2001) Method of decontaminating medium containing polychlorinated biphenyls or dioxin". US Patent 6,303,844 B1, Oct 16
8. DAVIES, W. A. R., PRINCE, G. H. (1994). Comparative feasibilities of processes for the destruction of organochlorines base catalyzed dechlorination, sodium metal, hydrogen and electrolytic reduction processes. Proc. Saf. Environ. Prot. 72, 113–115.
9. SUGIMOTO, H., MATSUMOTO, S., SAWYER, D.T. (1988). Degradation and dehalogenation of polychlorobiphenyls and halogenated aromatic molecules by

-
- superoxide ion and electrolytic reduction. *Environ. Sci. Technol.* 22, 1182–1186.
10. WONG, K. H., WONG, P. K. (2006). Degradation of polychlorinated biphenyls by UV-catalyzed photolysis. *Human and Ecological Risk Assessment* 12 (2): 259-269.
 11. MATSUNAGA, A., YASUHARA, A. (2002). Reductive Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls. *Journal of Environmental Chemistry* 12 (1) 33-43.
 12. ZHANG, S., RUSLING, J. F. (1993). Dechlorination of polychlorinated biphenyls by electrochemical catalysis in a bicontinuous microemulsion. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1375–1380.
 13. GRITTINI, C., MALCOMSON, M. Q., KORTE, F. N. (1995). Rapid dechlorination of polychlorinated biphenyls on the surface of Pd/Fe bimetallic system, *Environ. Sci. Technol.* 29, 2898–2900.
 14. KING, C. M., KING, R. B., BHATTACHARYYA, N. K., NEWTON, M. G. (2000). Organonickel chemistry in the catalytic hydrodechlorination of polychlorobiphenyls (PCBs): ligand steric effects and molecular structure of reaction intermediates. *J. Organometal. Chem.* 600, 63–70.
 15. DE FILIPPIS, P. C., POCETTI, F. (1997) Removal of PCBs from Mineral Oils. *Chemosphere*, 35, 1659-1667.
 16. LOPERA P. E., AGUIRRE C. J. (2006) Purification of mineral insulating oil contaminated with polychlorinated biphenyls (PCB's). *Dyna*, 150, 75-88. Medellín, Nov. ISSN 0012-7353.
 17. RYOO, K. S.; KO, S.; HONG, Y. P.; CHOI, J.; CHO, S.; KIM, Y.; BAE, Y. J. (2007) Destruction and Removal of PCBs in Waste Transformer oil by a Chemical Dechlorination Process. *Bull. Korean Chem. Soc*, 28, 520-528.
 18. ZORRILLA, M., VELASCO, P., VAN LANGENHOVE, H., 2009. Validation of Analytical Methodology for Determination of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in transformer oil using Gas Chromatography and Aroclor 1254. Poster presentation in the Iberoamerican Congress on Chemistry, Biochemistry and Chemical Engineering and VII International Congress on Chemistry and Chemical Engineering, Havana City, Convention Palace, Cuba.
 19. CAFISSI, A.; BEDUSHI, S.; BALACCO, V.; SACCHI, B.; TRASATTI S. P. (2007) Chemical dechlorination of polychlorinated biphenyls (PCBs) from dielectric oils. *Environ Chem Lett*, 5, 101-106.
 20. ZABELINA O., GORBUNOVA T., PERVOVA M., KIRICHENKO V., ZAPEVALOV A., SALOUTIN V., AND CHUPAKHIN O. (2004) Reactivity of Congeners of Sovol Technical Mixture of Polychlorinated Biphenyls toward Sodium Methoxide. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 77, 1523-1527
 21. BRUNELLE, D.J. (1982) General Electric Company. Method for removing polyhalogenated hydrocarbons from nonpolar organic soluted solutions, US Patent 4,353,793, October 12.