



**FUNDACION NEXUS**

**CIENCIAS SOCIALES – MEDIO AMBIENTE – SALUD**

***BIFENILOS POLICLORADOS***  
***Desde su síntesis hasta su prohibición***

Por

Alicia Inés Varsavsky  
FUNDACIÓN NEXUS  
Coordinadora del área científico técnica

Industria y Química N° 352- Págs. 3-6 (2006)

## **1- Introducción**

La historia de los bifenilos policlorados (más conocidos por su sigla en inglés, PCB) - al igual que la de casi todas las sustancias que actualmente están agrupadas bajo el nombre de "compuestos orgánicos persistentes"- puede dividirse en dos períodos claramente diferentes: una primera etapa en la que –gracias a sus propiedades excepcionales- son ampliamente utilizados seguida de otra en la cual, al descubrirse que estas mismas propiedades son fuente de problemas ambientales y/o sanitarios difíciles de resolver, se restringe y/o prohíbe su uso.

Los PCB –que estuvieron en el mercado durante alrededor de 40 años- fueron usados en una gran variedad de productos, entre ellos fluidos para capacitores y transformadores, fluidos hidráulicos, fluidos para intercambio de calor, lubricantes, plastificantes y adhesivos. Su producción y comercialización comenzaron a ser restringidas a principios de la década del 70. Ambas decisiones (usarlos y prohibirlos) se tomaron como consecuencia de sus excepcionales propiedades, especialmente la gran estabilidad química y térmica y a su alta resistencia eléctrica.

Llegaron a ser producidos en Estados Unidos, Austria, Francia, Alemania, Italia, España, Rusia, China y Japón y exportados prácticamente a todo el mundo. Estimaciones hechas en 1.988 indican que la producción mundial fue de 1,2 millones de toneladas de las cuales alrededor del 30 % todavía estaría en el medio ambiente, un 4 % fue destruido y el resto estaría aún en uso o almacenado. En la actualidad, todos los esfuerzos están dirigidos a encontrar sustitutos y métodos adecuados para eliminarlos del medio ambiente.

## **2- Los primeros tiempos: el descubrimiento de los bifenilos**

La historia de los PCB comienza con la de sus precursores- los bifenilos- que fueron sintetizados por primera vez en 1862 por W. R. Fittig a partir de bromobenceno y sodio metálico. Pocos años después –en 1867- Berthelot los sintetizó haciendo pasar lentamente vapor de benceno a través de un tubo de hierro calentado al rojo conteniendo piedra pómez en terrones. En 1875 Büchner identificó su presencia en alquitrán de hulla.

Aunque es posible purificarlos a partir de los alquitranes, la forma de obtención más usual en los primeros tiempos fue la de Berthelot. En condiciones controladas se lograban rendimientos del orden del 70 %. Estos rendimientos podían aumentar hasta un 82 % si se partía de iodobenceno a temperaturas superiores a 230 °C en presencia de cobre finamente dividido.

Desde esta época hasta alrededor de 1.930 se publicaron muchos trabajos de interés académico que describían las propiedades de los distintos derivados. Los laboratorios sintetizaban sus propios bifenilos y en muchos casos se introducían modificaciones a las metodologías descritas en la bibliografía. Posiblemente esta sucesión de mejoras fue la que llevó, a fines de la década de 1.920, a encontrar un método industrial de síntesis que bajaba significativamente los costos. Como ejemplo se pueden mencionar dos trabajos publicados en 1917 y 1923 por el mismo grupo de investigadores.

Grant y James (1.917) estaban estudiando compuestos de tierras raras, entre ellos las sales que forman con difenilsulfonato. Debían sintetizar el ácido bifenil monosulfónico

calentando cantidades iguales de bifenilo y ácido sulfúrico en baño de agua durante 12 horas para lo cual era necesario sintetizar previamente el bifenilo. Ensayaron los métodos descritos en la bibliografía y concluyeron que si bien el de Berthelot era el más sencillo y barato, tenía dos inconvenientes: el tubo se tapaba aún en condiciones muy controladas y los rendimientos eran bajos. Ya en trabajos previos se había intentado reemplazar el tubo por filamentos provenientes de lámparas incandescentes de carbón o metálicos. Partiendo de esta idea y con el objetivo de aumentar los rendimientos reemplazaron estos filamentos por cintas de nichrom (no dan datos sobre sus dimensiones). Trabajaron con una serie de balones con tapones de corcho. Estos tapones –que sujetaban un condensador- estaban atravesados por tres alambres de níquel que sostenían la cinta que llegaba justo por debajo de la superficie del benceno. Dos de estos alambres servían además para hacer pasar una corriente eléctrica. Los balones eran de tres litros y cada uno contenía 150 ml de benceno

El proceso se iniciaba calentando el benceno con mecheros hasta eliminar todo el oxígeno. En ese momento se apagaban los mecheros y se conectaba la corriente eléctrica. El calor liberado por los filamentos era suficiente para mantener el benceno hirviendo. La formación de bifenilo (que podía ser visto corriendo por las paredes de los recipientes) comenzaba inmediatamente después de cerrar el circuito eléctrico. Para tener buenos resultados era indispensable mantener el filamento en un rojo sombra ya que temperaturas más altas carbonizaban al benceno y quemaban los filamentos. Al cabo de 5 a 7 horas de operación continua el contenido de los recipientes solidificaba por enfriamiento.

Después de la publicación de este artículo otros laboratorios trataron de reproducirlo y obtuvieron malos resultados. Esto llevó a uno de los autores a estudiar cuidadosamente las causas de las fallas descubriendo que los principales problemas se debían a cortocircuitos que se producían como consecuencia de cambios en la forma del filamento al ser calentado y a un sobrecalentamiento en la zona de contacto entre el filamento y el soporte. En 1.923 Lowe y James publicaron un trabajo donde describen con lujo de detalles un aparato más sofisticado en el cual se reemplazaban los tapones de corcho por un soporte especialmente diseñado. Recomendaban además tener una serie de precauciones durante la operación como por ejemplo evitar que la reacción ocurra en presencia de oxígeno aclarando que *“...el operador nunca debe perder de vista que intentar calentar el filamento a incandescencia sin haber eliminado todo el aire del recipiente es muy peligroso. Si hay oxígeno presente, se producirá la combustión del benceno y puede producirse una seria explosión* (los recipientes en este equipo eran de 12 litros) *...”*. Con este procedimiento se podía obtener 1 kg de bifenilo en una corrida de 24 horas con 110 volts y 10-12 amperes.

Los trabajos realizados hasta fines de la década de 1.920 permitieron dilucidar la estructura del bifenilo. Hubo muchas discusiones sobre cuál sería la posición relativa de los dos anillos y en 1926 todavía no había consenso sobre este tema. En 1928 ya se aceptaba que la información disponible era consistente con la idea de dos anillos bencénicos conectados por un solo enlace entre las posiciones 1 y 1'.

Hasta poco antes de 1.930, los costos asociados a la producción del bifenilo eran suficientemente elevados como para que no se pudiera pensar en sus usos prácticos. Pero para esa época se descubrió un procedimiento que permitía bajar estos costos a aproximadamente el 1 % de los valores anteriores. Esta mejora permitió que el bifenilo estuviera al alcance de todos los laboratorios y, lo que es más importante, que fuera posible comercializar a precios razonables los productos cuyas propiedades resultaran interesantes.

### 3- Los bifenilos policlorados

De todos los derivados evaluados, los bifenilos policlorados resultaron ser los más interesantes. En 1.930 Penning (que trabajaba en Swann Chemical Co., la primera empresa en el mundo que comenzó a producir industrialmente PCB y que en 1935 fuera comprada por Monsanto) publica un artículo describiendo las propiedades de algunos bifenilos policlorados.

El agregado de cloro (por sustitución directa) al bifenilo técnico (98.5 %) en condiciones controladas permite obtener mezclas de isómeros cuyas propiedades dependen del contenido de cloro. Si bien existen en total 209 congéneres diferentes, las mezclas más usadas comercialmente contenían isómeros de bifenilos tri, tetra y penta clorados con pequeñas cantidades de di y hexa clorados. Los productos fueron comercializados con el nombre "Aroclor" al cual se le agregaba un código de cuatro dígitos: los dos primeros números indican si la mezcla tiene bifenilos, trifenilos o ambos y los dos últimos el contenido promedio de cloro expresado como porcentaje. (así el Aroclor 1219 es un bifenilo con 19 % de cloro).

A medida que aumenta el contenido de cloro el producto es más oscuro, suben los puntos de fusión y ebullición y baja la inflamabilidad. Los líquidos tienen una consistencia aceitosa y los sólidos pueden ser cristalinos o resinosos. Penning (1.930) describe como sigue algunas de sus propiedades "*...El Aroclor 1219 tiene un olor muy característico aunque no desagradable. Los otros productos son prácticamente inodoros así como insípidos ... Todos los productos son estables con calentamiento prolongado a 150 °C. Los aceites pueden ser destilados a presión atmosférica sin descomposición apreciable. Hervirlos en solución de soda cáustica 10 % no tiene ningún efecto sobre ellos ... Son insolubles en agua; también son insolubles en glicerol y difícilmente solubles (particularmente los de alto contenido de cloro) en alcoholes de bajo peso pero son solubles en un amplio rango de otros líquidos incluyendo prácticamente todos los solventes orgánicos ordinarios, mezclas de solventes y aceites minerales y vegetales*" En este trabajo se presentan además una serie de propiedades (puntos de fusión ebullición, densidad, viscosidad, temperatura de ignición, índice de refracción, etc.) y se describe una serie de usos posibles (recubrimientos protectores, productos ignífugos, productos resistentes al agua, aislantes eléctricos, adhesivos, tintas de impresión, productos de uso textil, etc.).

Pese a esta multiplicidad de usos, es posible que el éxito de los PCB hubiera sido menor si la industria eléctrica no se hubiera interesado por ellos. Para la época en que se descubrieron sus propiedades, esta industria no había podido resolver satisfactoriamente un problema muy serio: los incendios de transformadores y capacitores con las consiguientes pérdidas materiales y en vidas. Los primeros transformadores (fines del siglo XIX) usaban aceites minerales y aunque en pocos años ya se producían aceites específicos para este uso, no se habían podido resolver los problemas derivados de su relativamente baja estabilidad y alta inflamabilidad. La aparición en el mercado de un material altamente estable, poco conductor y de baja inflamabilidad a costos accesibles significó un enorme avance sobre todo en aspectos relacionados con la seguridad. En relativamente poco tiempo los aceites minerales fueron reemplazados por los PCB.

#### 4- Accidentes con PCB

Durante los primeros 25 años hubo poca preocupación sobre los impactos negativos que los PCB podrían tener sobre la salud y mucha menos sobre sus impactos en el medio ambiente. Penning (en el artículo ya mencionado) en su única referencia a los efectos sobre el ser humano dice que “... *no tienen ninguna acción notable sobre la piel; los vapores concentrados son irritantes a las vías respiratorias superiores, causan violentos dolores de cabeza a algunas personas pero fuera de esto no se han observado efectos tóxicos.*” Esta afirmación –que vista con ojos actuales parece como mínimo negligente- no lo era para una época donde la evaluación de la toxicidad de las sustancias todavía no estaba suficientemente desarrollada. De hecho, uno de los indicadores de toxicidad más usado (la medición de la dosis letal 50) en esos tiempos era una novedad: el ensayo fue realizado por primera vez en 1927 por Trevan, un biólogo británico que buscaba una forma de comparar la potencia de distintas sustancias terapéuticas.

La primera información documentada sobre el efecto que tiene la ingestión de PCB sobre la salud humana provino la ciudad de Yusho (Japón) donde, en 1968, hubo una contaminación accidental de aceite de arroz de grado alimenticio como consecuencia de una fuga no detectada en un equipo utilizado para calentar el aceite.

Los síntomas observados con mayor frecuencia fueron cloracné, pigmentación café en uñas y piel, urticaria, inflamación, entumecimiento de extremidades y fiebre. El número total de pacientes registrados fue de 1.862 pero según algunas estimaciones la cantidad de personas afectadas fue mucho mayor. Un seguimiento 1.761 pacientes durante 15 años mostró un aumento de la mortalidad por cáncer de hígado de 6 veces en hombres y 3 veces en mujeres. Se observó también un aumento significativo de muertes por cáncer de pulmón en hombres.

La investigación de la empresa mostró que el aceite contaminado correspondía a partidas producidas o despachadas entre el 7 y el 19 de febrero de 1.968 y contenían 2.000 -3.000 partes por millón de Kanechlor-400 (un producto con PCB con 48 % de cloro fabricado en Japón), entre 800 y 1.000 ppm de PCB y alrededor de 5 ppm de dibenzofuranos policlorados.

En 1.978/9 hubo otro accidente de características semejantes, esta vez en Yu-Cheng (Taiwan). También hubo una contaminación accidental de aceite de arroz con PCB y dibenzofuranos policlorados. La cantidad de personas afectadas y la exposición total fue muy parecida (el aceite de Yusho contenía alrededor de 10 veces más contaminantes que el de Yu-Cheng pero los habitantes de esta última ciudad consumieron -en promedio- alrededor de 10 veces más aceite). Se han observado diferencias en los seguimientos a largo plazo de los pacientes de ambos accidentes y posiblemente la más importante es que en Yu-Cheng no se observó un aumento de la incidencia de cáncer hepático.

Si bien en estos dos accidentes la población estuvo expuesta a PCB, también lo estuvo a contaminantes usualmente presentes en los PCB (dibenzofuranos y dioxinas policlorados), que son considerablemente más tóxicos que los PCB. En algunos trabajos experimentales realizados en animales se muestra que los síntomas producidos por los dibenzofuranos policlorados son semejantes a los observados en Yusho y se sugiere que es razonable asumir que son éstos los verdaderos responsables de la sintomatología observada. Este análisis tiene interés académico pero no práctico ya que los PCB que se comercializaban estaban inevitablemente contaminados con dibenzofuranos y dioxinas policloradas, que se formaban como

subproductos no deseados durante tratamientos térmicos en el proceso de elaboración.

Otro accidente de características algo diferentes ocurrió en 1.973 en Michigan (Estados Unidos), donde por error se utilizó un retardante de llama que contenía bifenilos polibromados en suplementos para nutrición animal. La exposición humana fue consecuencia del consumo de la carne de los animales que ingirieron estos suplementos y se estima que duró alrededor de 1 año. Hubo que sacrificar 34.000 vacunos y 1.500.000 pollos y se pusieron 800 establecimientos (entre tambos y criaderos de pollos) en cuarentena. Se estima que estuvieron expuestas alrededor de 8.000 personas.

No hay registros sobre intoxicaciones agudas en trabajadores que manipulan estos productos pero sí hay muchos informes sobre exposiciones crónicas en ambientes laborales. Esta información junto con la acumulada como consecuencia del seguimiento de los pacientes afectados en los distintos accidentes sirvió como base para estimar las exposiciones máximas recomendadas.

## **5- PCB en el medio ambiente**

Los problemas ambientales generados por los PCB son consecuencia de la combinación de una serie de factores. Por un lado, su gran estabilidad química hace que la degradación biológica sea extremadamente baja. Los microorganismos pueden degradar los bifenilos mono y diclorados a ácido benzoico pero a medida que aumenta el grado de sustitución la degradación es más lenta. Como ya se mencionó, en los productos comerciales predominaban los isómeros tri a pentaclorados.

Son además liposolubles (por lo cual se acumulan fuertemente en la cadena trófica), y son relativamente volátiles (en consecuencia se pueden dispersar en el medio ambiente con cierta facilidad). A esto hay que sumarle que –como se descubrió en la década del 70- a temperaturas de 500-800 grados y en presencia de oxígeno forman dibenzofuranos y dibenzodioxinas policlorados, sustancias que son considerablemente más tóxicas que los PCB y muy resistentes a la biodegradación.

La combinación de estos factores es responsable de la preocupación actual por la presencia de estos productos en el medio ambiente, especialmente debidos a su acumulación a mediano y largo plazo. Como ejemplo se pueden mencionar experimentos realizados con suelos contaminados en los que tratamientos de hasta 300 días no modificaron la concentración de PCB. Otro aspecto que debe ser considerado es el riesgo de exposición de la población durante incendios o como consecuencia de consumir alimentos provenientes de ambientes contaminados (el factor de concentración en la cadena trófica es del orden de 10.000).

Recién a mediados de la década del 60 las técnicas analíticas fueron suficientemente sensibles como para poder medir PCB en el medio ambiente. El primer trabajo que llamó la atención sobre su posible acumulación tanto en el medio ambiente como en la cadena trófica es del sueco Sören Jensen quien –a principios de esta década- estaba estudiando poblaciones de águilas marinas con problemas de reproducción. Las mediciones realizadas en tejidos tomados de estos animales permitieron postular la existencia de una relación directa entre la presencia de PCB y la intensidad de los problemas observados. Se obtuvieron resultados similares cuando se estudiaron focas del Báltico cuya población había disminuido en un 80 % también como consecuencia de graves problemas reproductivos.

A mediados de la década del 70 los PCB comenzaron a ser tenidos en cuenta como un complejo un problema ambiental y sanitario. La evidencia que fue acumulándose hizo que, a partir de 1972, los productores voluntariamente restringieran las ventas. En 1976 la Unión Europea restringió la comercialización y el uso de varias sustancias, entre las cuales se hallaban los PCB. En ese mismo año en Estados Unidos se prohibió su elaboración, procesamiento, distribución y uso (excepto en sistemas totalmente cerrados). Japón y Canadá tomaron medidas semejantes. Las restricciones se hicieron más severas a medida que se fueron encontrando sustitutos.

Es interesante notar que fueron consideraciones de seguridad las que permitieron que su uso se difundiera rápidamente durante la primera mitad del siglo XX y que también fueron consideraciones de seguridad (esta vez ambiental y sanitaria) las que llevaron a prohibirlos en la segunda mitad del mismo siglo. Para cerrar el ciclo la industria eléctrica los está reemplazando por aceites minerales especialmente desarrollados para este uso.

En 1985 la Red de Acción Internacional sobre Pesticidas (PAN) inició una campaña conocida como "la docena sucia" con el objetivo de destacar los problemas generados por 12 sustancias (8 pesticidas, 2 productos químicos industriales –PCB y hexaclorobenceno- y 2 subproductos –dioxinas y benzofuranos) que constituían un riesgo importante para la salud y el ambiente. Es importante destacar que, de todos estos productos, los más tóxicos son las dioxinas (las dosis letales 50 son del orden de 1-100 ug/kg) y los menos tóxicos son los PCB cuyas sus dosis letales 50 son del orden de 1.000 mg/kg o mayores.

Los seguimientos hechos en Suecia desde que se prohibió definitivamente el uso de PCB en 1995 muestran que su concentración en la población disminuye a una velocidad promedio de 5-15 % anual.

En mayo de 2001, 151 países firmaron el Convenio sobre Compuestos Orgánicos Persistentes cuyo objetivo es reducir y eliminar las descargas al medio ambiente de una serie de productos que -por ahora- incluyen solamente los de la "docena sucia". Este convenio fue ratificado por Argentina mediante la ley 26.011 de diciembre de 2004.

## **6- BIBLIOGRAFIA**

1. Grant, A.J. y James, C. A Study of some rare earth compounds. Proceedings of the American Chemical Society- Págs. 933-937 (1917)
2. Jenkins, R.L., McCullough, R. Y Booth, C.F. Syntheses in the diphenyl series. Industrial and Engineering Chemistry, vol. 22 No 1 – Págs. 31-34 (1.930)
3. Kuratsune M : Epidemiologic Studies on Yusho - PCB Poisoning and Pollution, K. Higuchi, Editor; Tokyo, Japan, Kodansha Ltd., pages 9-23 (abstract),
4. Lowe, C.H. y James, C. The preparation fo diphenyl. The Journal of the American Chemical Society. Vol.XLV- Págs. 2666-2669 (1923)
5. Penning, C.H. Physical characteristics and commercial possibilities of chlorinated diphenyl. Industrial and Engineering Chemistry, vol. 22 No. 11- Págs.1180-1182 (1.930)
6. Weber, Carina- The Stockholm Convention (POPs Convention)- An international, legally binding regulation for the global elimination of extremely dangerous pollutants-Hamburg, October 2001