

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA.



TRABAJO DE ESPECIAL DE GRADO
**ESTUDIO DEL MECANISMO DE HIDRODESCLORINACIÓN CATALÍTICA POR
INTERCAMBIO DEUTERIO-HIDRÓGENO EMPLEANDO UN CATALIZADOR
BIMETALICO Ni-Mo SOPORTADO.**

Trabajo Especial de Grado
Presentado ante la ilustre
Universidad Central de
Venezuela por la Br. Kristell
Friedman Mejías, para optar
por el título de Licenciado en
Química.

Caracas, Octubre 2009

Yo, Dr. Paulino J. Betancourt F., Investigador del **Laboratorio de Tratamiento Catalítico de Efluentes** de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

Certifico que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

“Estudio del mecanismo de Hidrodesclorinación Catalítica por Intercambio deuterio-hidrógeno empleando un catalizador bimetálico Ni-Mo soportado”.

Que presenta la Br. Kristell Friedman Mejías, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el **Laboratorio de Tratamiento Catalítico de Efluentes** de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante los años 2008 y 2009, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Octubre de 2009

Dr. Paulino J. Betancourt F.
(Tutor)

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: "Estudio del mecanismo de Hidrodesclorinación Catalítica por intercambio deuterio-hidrogeno empleando catalizador bimetálico Ni-Mo soportado". Presentado por la Br. Kristell Friedman Mejías, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Dr. Paulino J. Betancourt F.
(Tutor)

Dra. Virginia Sazo
(Jurado)

Olgioy Domínguez
(Jurado)

RESUMEN.

Los bifenilos policlorados (BPC), son el nombre genérico dado a una clase de compuestos organoclorados. Se estima que debido al gran empleo de los BPC a nivel mundial, el 40% se ha introducido al ambiente. En la actualidad, existen diversos métodos para la eliminación de los BPC, siendo el hidrotreamiento catalítico el método reductivo más adecuado, el cual utiliza catalizadores para extraer progresivamente los cloros de dicha molécula, generando productos de menor grado de toxicidad. El presente trabajo se basa en el estudio del mecanismo superficial de la Hidrodesclorinación y cuyo seguimiento se realizó empleando deuterio. El cual nos proporcionó la herramienta necesaria para dar la ubicación y procedencia del hidrógeno que sustituye los cloros extraídos de las moléculas organocloradas.

Para ello se propuso examinar el rol del hidrógeno en el mecanismo superficial de la hidrodesclorinación de compuestos organoclorados (clorobenceno y Aroclor 1260), por intercambio hidrógeno-deuterio, usando catalizadores soportados de níquel (Ni) y níquel-molibdeno (Ni-Mo).

En la determinación del mecanismo se emplearon clorobenceno y Aroclor 1260 utilizando etanol como solvente. El deuterio se utilizó, para entender y determinar el papel del hidrógeno dentro de la hidrodesclorinación (HDCI). Para ello se utilizó un agente reductor deuterado (LiAlD_4), a fin de seguir la reacción superficial y poder promover el papel del hidrógeno dentro del mecanismo de HDCI. Tratando de explicar la reacción de HDCI del Aroclor 1260, se empleó clorobenceno como molécula modelo sencilla. Para este estudio se emplearon catalizadores de níquel y níquel-molibdeno soportados sobre γ -alúmina, que fueron caracterizados mediante Área Específica por el método BET, Difracción de Rayos X (DRX) y Resonancia Magnética Nuclear en estado

sólido (^2D -MAS-RMN). De aquí se propone que el mecanismo de reacción ocurre vía sinergia de contacto.

El presente trabajo muestra la importancia del modelo de "Control Remoto" y el rol que juega en la sinergia hacia la HDCI de bifenilos policlorados. Desde el punto de vista fundamental, los resultados permiten avanzar en la comprensión del mecanismo de "spill-over" del hidrógeno. En una primera aproximación, los resultados obtenidos empleando deuterio indican cierta facilidad para disociarse, adsorberse y migrar sobre la superficie.

Por otra parte, este trabajo muestra la existencia de sinergia entre las fases de sulfuro de níquel y sulfuro de molibdeno en la reacción de hidrodeshlorinación de Aroclor 1260.

AGRADECIMIENTOS.

Doy gracias primeramente a Dios, por darme la vida, por enseñarme a no decaer, a ver lo positivo de las cosas, por ponerme en el camino la oportunidad de ingresar a esta magna casa de estudios, a través del ingreso a esta, la facultad de ciencias.

A ti mami, por brindarme tu cariño, comprensión, por tus maravillosos e inolvidables almuerzos y porque siempre supiste que lo lograría, y aquí estoy. A ti papito, por apoyarme, por estar presente en cada momento y cada día de mi vida. Agradezco a toda mi familia, hermana, primita, tía y abuela, por brindarme su calidez y apoyo incondicional en todo momento. Siempre estuvieron allí llenándome de ánimos y de esa fuerza que solo una familia saber dar.

A quienes considero mis amigos especiales, Ibelise, que estuviste desde el principio, apoyándome en todo, compartiendo las buenas y no tan buenas, gracias por tu apoyo, por esas palabras en momentos precisos, por escucharme y por tu valiosa amistad. A ti Pupin, que estuviste desde la mitad de mi estadía por nuestra universidad, gracias por brindarme tu alegría, apoyo, por estar allí siempre que te necesitaba, muchísimas gracias, fuiste super especial, sobretodo al final. A mis amigos de carrera Rafael, Edgarcito, Kisbelyta, Jacobino, Yokoyso, Oscar compu, los vecinos del lab 128, (Jaimecito, Juan Manuel, Leoncio y Maribelex), Jennyta, Luisita, Julianex, y todos aquellos que hicieron placentera mi estadía por esta maravillosa institución. Y a los que en su momento estuvieron apoyándome.

A usted, Dr. Paulino, estimado tutor y profesor en mi carrera, a quien admiro y respeto; gracias por darme la oportunidad de realizar mi TEG en su laboratorio, fue grato trabajar allí durante estos meses. Lo considero pieza muy importante en el logro de esta meta. Gracias por todo.

A mis jurados por su apoyo, paciencia y comprensión en todo momento.

A mis “compañeros-vecinos” de mi laboratorio 129, Susana, Keyla, Elvimar, Carlitos, Marvi, por su apoyo, compañerismo, por sus consejos, por los pocos pero sinceros y divertidos momentos compartidos. Gracias chicos, lo mejor para ustedes.

A ustedes, Azucena, Sr. Reinaldo y Anny, por todos los sábados compartidos en la biblioteca, gracias por su apoyo y cariño en estos años.

Por último, quiero agradecer a esta maravillosa y magna universidad, a mi facultad Ciencias y mi escuela Química, por darme la maravillosa dicha de utilizar sus instalaciones, por brindarme lo necesario para crecer como persona y convertirme en una profesional. A todos los profesores que me dieron sus conocimientos, gracias por ser parte de la formación de esta nueva licenciada. Gracias Universidad Central de Venezuela, eres la mejor.!

INDICE DE FIGURAS.

		Pagina
Figura 1.	Estructura del Bifenilo Policlorado.	7
Figura 2.	Congéneres de bifenilos policlorados coplanar y no coplanar.	8
Figura 3.	Síntesis para la obtención de bifenilo Policlorado a partir de la cloración progresiva del bifenilo.	8
Figura 4.	Efectos visibles de la exposición a los BPC.	16
Figura 5.	Equipos empleados.	32
Figura 6.	Reactor, montaje y condiciones para la presulfuración de los catalizadores a utilizar en las reacciones de HDCI.	36
Figura 7.	Reactor, montaje y condiciones para las reacciones de HDCI utilizando Clorobenceno y Aroclor 1260.	37
Figura 8.	Cabezal cilíndrico de sonda para el estudio de RMN en estado sólido con entrada para gases/líquidos.	42
Figura 9.	Difractograma de rayos X de los catalizadores Ni/ γ -Al ₂ O ₃ y Ni-Mo/ γ -Al ₂ O ₃ frescos en estado oxidado y γ -Al ₂ O ₃ utilizada como soporte.	45
Figura 10.	Difractogramas de Rayos X de los catalizadores sulfurados y deuterados de Ni/ γ -Al ₂ O ₃ y Ni-Mo/ γ -Al ₂ O ₃ después de las reacciones de HDCI de clorobenceno, y γ -Al ₂ O ₃ utilizada como soporte.	46
Figura 11.	Difractogramas de Rayos X de los catalizadores sulfurados Ni y NiMo/Al ₂ O ₃ , después de las reacción de HDCI con Aroclor 1260 y la γ -alúmina utilizada como soporte.	47
Figura 12.	Espectro de ² D-RMN en fase líquida de los productos de HDCI del clorobenceno, empleando el catalizador Ni / γ -Al ₂ O ₃ sulfurado y deuterado, bajo corriente de hidrógeno.	50
Figura 13.	Espectro de ² D-RMN en fase líquida de los productos de HDCI	51

del clorobenceno, empleando el catalizador Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ sulfurado y deuterado, bajo corriente de hidrógeno.

- Figura 14.** Esquema del efecto del spill-over de deuterio (hidrógeno). 52
- Figura 15.** Cromatograma de CG-EM de un Aroclor 1260. 53
- Figura 16.** Cromatograma de CG-EM del producto deuterado obtenido a partir de la reacción de Aroclor 1260, con catalizador Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ y corriente de hidrógeno. 54
- Figura 17.** Espectro de ²D-MAS-RMN del catalizador sulfurado de Ni / γ -Al₂O₃ y tratado con deuterio.. 55
- Figura 18.** Espectro de ²D-MAS-RMN del catalizador sulfurado de Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ y tratado con deuterio. 56
- Figura 19.** Espectro de ²D-MAS-RMN en estado sólido del BPC adsorbido sobre el catalizador sulfurado Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ después de la reacción con Aroclor 1260. 57
- Figura 20.** Cromatograma de una mezcla de clorobenceno y etanol. 71
- Figura 21.** Cromatograma del etanol y bifenilo respectivamente. 72
- Figura 22.** Cromatograma del benceno y etanol respectivamente 72
- Figura 23.** Cromatograma del producto de reacción obtenido a partir del clorobenceno, catalizador bimetálico Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ y corriente de hidrógeno. 72
- Figura 24.** Ampliación del cromatograma del producto de reacción obtenido a partir del clorobenceno, catalizador bimetálico Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ y corriente de hidrógeno. 73
- Figura 25.** Cromatograma del producto de reacción obtenido a partir del clorobenceno, catalizador bimetálico Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ y sin corriente de hidrógeno. 73
- Figura 26.** Ampliación del cromatograma del producto de reacción obtenido a partir del clorobenceno, catalizador bimetálico Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ y

sin corriente de hidrógeno.

- Figura 27.** Cromatograma del producto de reacción obtenido a partir del clorobenceno, catalizador monometálico Ni/ γ -Al₂O₃ y corriente de hidrógeno. 74
- Figura 28.** Ampliación del cromatograma del producto de reacción obtenido a partir del clorobenceno, catalizador monometálico Ni/ γ -Al₂O₃ y corriente de hidrógeno. 74
- Figura 29.** Cromatograma del producto de reacción obtenido a partir del clorobenceno, catalizador monometálico Ni/ γ -Al₂O₃ y sin corriente de hidrógeno. 74
- Figura 30.** Ampliación del cromatograma del producto de reacción obtenido a partir del clorobenceno, catalizador monometálico Ni/ γ -Al₂O₃ y sin corriente de hidrógeno. 75
- Figura 31.** Cromatograma del producto de reacción obtenido a partir del Aroclor 1260, catalizador monometálico Ni/ γ -Al₂O₃ y corriente de hidrógeno 75
- Figura 32.** Cromatograma del producto de reacción obtenido a partir del Aroclor 1260, catalizador bimetálico Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ y corriente de hidrógeno. 75
- Figura 33.** Curvas de calibración del benceno. 76
- Figura 34.** Curva de calibración de bifenilo. 76
- Figura 35.** Espectro en fase líquida de ²D-RMN del solvente etanol parcialmente deuterado (Intercambio H-D). 78
- Figura 36.** Espectro en fase líquida patrón de ²D-RMN de la sal deuterada (LiAlD₄) en etanol. 78
- Figura 37.** Gráfica de respuesta del detector de masas respecto a la concentración de BPC. 79

INDICE DE TABLA.

		Pagina
Tabla 1.	Características principales de los Contaminantes Orgánicos Persistentes.	3
Tabla 2.	Tipos de Contaminantes Orgánicos Persistentes más comunes.	4
Tabla 3.	Características físico-químicas de los BPC.	9
Tabla 4.	Algunos nombres comerciales de algunos de los aceites dieléctricos, y sus productores.	10
Tabla 5.	Porcentaje aproximado de cloro en el aceite dieléctrico Aroclor, con diverso grado de cloración.	11
Tabla 6.	Concentración de BPC y su clasificación por su grado de contaminación.	12
Tabla 7.	Ocupaciones que experimentan mayor riesgo de contaminación por BPC.	14
Tabla 8.	Efectos ocasionados en el ser humano al estar expuesto a los BPC.	15
Tabla 9.	Efectos en la salud por exposición.	16
Tabla 10.	Porcentaje de aplicaciones de BPC.	17
Tabla 11.	Usos más frecuentes de los BPC en sistemas cerrados, semicerrados y abiertos.	18
Tabla 12.	Convenios relativos a la contaminación química, objetivos y repercusión.	20
Tabla 13.	Descripción, ventajas y desventajas de las diferentes tecnologías utilizadas para el tratamiento y eliminación de los BPC.	22
Tabla 14.	Parámetros de Hidrotratamiento.	24
Tabla 15.	Tipos de reacciones de Hidrotratamiento.	25
Tabla 16.	Reactivos empleados.	30

Tabla 17.	Cantidades de reactivos utilizada en cada reacción de clorobenceno y Aroclor 1260.	38
Tabla 18.	Condiciones generales de temperatura y presión en la presulfuración y las reacciones.	39
Tabla 19.	Parámetros y condiciones de medición del cromatógrafo de gases.	40
Tabla 20.	Valores nominales y experimentales de los catalizadores níquel y níquel-molibdeno, y relación Ni/ (Ni+Mo).	43
Tabla 21.	Área específica BET, volumen y tamaño de poro de los catalizadores frescos.	44
Tabla 22.	Porcentaje de conversión a productos de clorobenceno y Aroclor 1260.	48
Tabla 23.	Detalles de la sal nitrato de níquel hexahidratado utilizada.	68
Tabla 24.	Detalles de la sal Heptamolibdato de amonio tetrahidratado utilizada.	68
Tabla 25.	Detalles del agente reductor tetradeuteruroaluminato de litio utilizada.	69
Tabla 26.	Datos para calcular la concentración real de clorobenceno.	70
Tabla 27.	Datos de la curva de calibración utilizados para calcular la conversión.	77

INDICE GENERAL.

	Paginas.
I. Introducción	1
II. Revisión Bibliográfica.	3
2.1. Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs)	3
2.1.1. Definición.	3
2.1.2. Características.	3
2.1.3. Contaminantes más comunes.	4
2.1.4. Daños a los seres vivos por exposición a los COPs.	4
2.1.5. Marco regulatorio de los COPs	5
2.2. Bifenilos Policlorados (BPCs)	6
2.2.1. Definición.	6
2.2.2. Estructura.	7
2.2.3. Antecedentes.	8
2.2.4. Características físico-químicas.	9
2.2.5. Clasificación de los BPC de acuerdo a su concentración.	12
2.2.6. BPC y medio ambiente.	13
2.2.7. BPC y grupos de mayor riesgo.	14
2.2.8. BPC y salud humana	14
2.2.9. Aplicaciones y usos.	16
2.2.10. Tratamiento de residuos peligrosos que contienen BPC.	19
2.3. Convenios internacionales.	19
2.4.1. Basilea	20
2.4.2. Róterdam.	20
2.4.3. Estocolmo.	20
2.4. Sitios contaminados por BPC.	21
2.5. Posibles tratamientos para eliminar los BPCs.	21
2.5.1. Incineración.	22
2.5.2. Desclorinación ó por reacción alcalina.	22

2.5.3. Oxidación química.	23
2.5.4. Hidrodesclorinación.	23
2.6. Hidrotratamiento	24
III. Trabajos de interés.	25
IV. Objetivo.	29
V. Metodología.	30
5.1.- Reactivos utilizados.	30
5.2.- Equipos.	31
5.3.- Síntesis de catalizadores.	33
5.3.1. Soporte de catalizador. (Alúmina).	33
5.3.2. Síntesis del catalizador monometálico de Ni/ γ -Al ₂ O ₃ .	33
5.3.3. Síntesis del catalizador monometálico de Mo/ γ -Al ₂ O ₃ .	33
5.3.4. Síntesis del catalizador bimetálico de Ni-Mo/ γ -Al ₂ O ₃ .	34
5.4.- Caracterización de los catalizadores.	34
5.4.1.- Análisis elemental.	34
5.4.2.- Área específica (método BET).	34
5.4.3.- Difracción de Rayos X (DRX).	35
5.5.- Reacciones empleando clorobenceno y Aroclor 1260.	35
5.5.1.- Presulfuración del catalizador.	35
5.5.2.- Hidrodesclorinación del clorobenceno y de Aroclor 1260.	36
5.5.2.1. Reacción de clorobenceno y catalizadores presulfurados.	37
5.5.2.2. Reacción con AROCLOR 1260 y catalizadores presulfurados.	38
5.6.- Análisis de los productos de reacción.	39
5.6.1.- Cromatografía de Gases.	39
5.6.2.- Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear	40

	en estado líquido (^2D -RMN).	
	5.6.3.- Cromatografía de Gases con Espectrometría de MASAS (CG-EM).	41
	5.6.4.- Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido, (^2D -MAS-RMN).	41
VI.	Resultados y Discusión.	43
	6.1.- Caracterización de los catalizadores.	43
	6.1.1.- Análisis elemental para los catalizadores frescos y utilizados.	43
	6.1.2.- Textura de los catalizadores.	44
	6.1.3.- Difracción de Rayos X.	45
	6.1.3.1.- Catalizadores frescos.	45
	6.1.3.2.- Catalizadores post-reacción.	
	-Clorobenceno.	46
	-Aroclor 1260	47
	6.2.- Reactividad Catalítica.	48
	6.2.1.- Reacciones de HCl con clorobenceno y Aroclor 1260.	48
VII.	Conclusiones.	60
VIII.	Recomendaciones.	61
IX.	Bibliografía.	62
X.	Anexos.	67
XI.	Glosario.	80

I.- INTRODUCCION.

Los **Compuestos Orgánicos Persistentes** o (**COP**) son compuestos químicos, en su mayoría sintéticos, producidos por el hombre, cuya característica principal es que poseen átomos de cloro, lo que los hacen sumamente peligrosos dado que son difíciles de eliminar, además de perdurar en el tiempo. Entre los tipos de COP más comunes podemos mencionar, los plaguicidas organoclorados, las dioxinas y furanos, los cuales son los principales subproductos generados por la incineración de los BPCs, que son más perjudiciales que los propios BPCs, siendo estos el tema de interés del presente trabajo.

Los BPCs se definen como un tipo de COP, que desde el punto de vista químico, son hidrocarburos aromáticos clorados de fórmula ($C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$), en donde n representa el número de átomos de cloro, entre 1 y 10, por lo que comprenden una mezcla de hasta 209 compuestos clorados individuales e isómeros conocidos como congéneres, de los cuales aproximadamente 130 se encuentran presentes en los productos comerciales. Se consideran uno de los agentes químicos contaminantes que más genera preocupación debido a su impacto ambiental, creando un gran interés el estudio de su eliminación, tal como se plantea en el Convenio de Estocolmo [1], a los países que poseen este tipo de contaminantes, incluyendo Venezuela, se les concede un plazo (hasta el 2025) para tomar las medidas necesarias para eliminar el uso de equipos que contienen en su interior, aceites con de BPC.

La principal utilidad de los BPC, fue en aceites para transformadores, con el fin de evitar el recalentamiento de los mismos debido a su estabilidad fisicoquímica, permitiendo que su uso se extendieran en la industria hasta finales de los años setenta, cuando resultó evidente la acumulación de los BPC en el medio ambiente y los peligros que estos ocasionaban. A partir de ese momento, se prohíbe su uso y se obligó a los dueños de

equipos con BPC, a sustituir sus unidades antes de las fechas tope para la retirada definitiva de tan peligrosas sustancias.

Conociendo los daños causados por los BPC, se creó un mayor interés por parte de las comunidades, sobre el desarrollo de tecnologías limpias que permitan la destrucción del contaminante, las cuales plantean la eliminación de los BPCs. Dentro del proyecto planteado para el estudio de la hidrodeshlorinación de BPC se ha propuesto: Estudiar el rol del hidrógeno en el mecanismo de reacción de la hidrodeshlorinación de compuestos organoclorados empleando el intercambio con deuterio sobre un catalizador bimetálico de Ni-Mo/Al₂O₃, a fin de determinar, la reacción superficial que ocurre luego de la hidrodeshlorinación del BPC.

II. REVISION BIBLIOGRAFICA.

2.1.- Los Compuestos Orgánicos Persistentes o (COP).

2.1.1.- Son compuestos químicos y orgánicos, en su mayoría sintéticos, que son producidos por el hombre y no se encuentran en forma natural. Contienen átomos de cloro incorporados en su estructura química, que no se degradan fácilmente dado que su estructura química es muy estable, lo que los hace perdurables y persistentes en el medio ambiente a lo largo del tiempo.

2.1.2. Sus principales características se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 1. Características principales de los Contaminantes Orgánicos Persistentes [2].

Características	Descripción
Bioacumulables	Por sus características físico-químicas se acumulan en tejidos grasos, acumulándose concentraciones cada vez mayores de sustancias tóxicas en el organismo.
Contaminantes globales	Se dispersan por el ambiente a través de corrientes de aire, marinas, ríos y los seres vivos, encontrándose en el agua, sedimentos, animales y personas, inclusive en zonas remotas del planeta.
Liposolubles	No son solubles en agua sino en grasas, y no se eliminan por los sistemas excretores que utilizan el agua como vehículo.
Persistentes	Tienen muy lenta degradación física, química o microbiológica, lo que los hace perdurables en el ambiente a través del tiempo.
Tóxicos.	En muy bajas concentraciones afectan la salud de las personas, animales y al medio ambiente.

Todos los COPs son sumamente tóxicos y quizás su mayor peligrosidad reside en su actuar silente, su persistencia, y las diferentes vías para contaminar.

2.1.3.- Los COPs más comunes y contaminantes se muestran en la tabla 2:

Tabla 2. Tipos de Contaminantes Orgánicos Persistentes más comunes [3].

Tipo de COP	Ejemplo
a. Plaguicidas organoclorados	Son fabricados para la industria agrícola, siendo el primero el DDT (Dicloro Difeniltricloroetano).
b. Dioxinas c. Furanos:	-Policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDD), es el nombre de 75 compuestos y se generan involuntariamente cuando hay combustión de compuestos organoclorados. -Policlorodibenzofuranos (PCDF): son alrededor de 135 compuestos. Se comportan similarmente a las dioxinas. Se encuentran como los ingredientes tóxicos en los Bifenilos. [6]
d. Bifenilos Policlorados (BPC).	Son 209 congéneres. Se usaron principalmente en aceites de transformadores, además los conseguimos en pinturas, adhesivos, etc.

2.1.4.- **Daños causados a los seres vivos por exposición a los COP [3].**

- Básicamente alteran la información química de las células.
- Alteran el sistema endocrino.
- Son considerados cancerígenos.
- Causan malformaciones genéticas.
- Enfermedades cardíacas.

2.1.5.- Marco regulatorio de los COPs.

En líneas generales Venezuela cuenta con un conjunto de Leyes ambientales que establecen orientaciones básicas para enmarcar a los COP como contaminantes peligrosos. Sin embargo, necesitamos precisar y afinar reglamentos no solamente de orden legal y administrativo sino también de orden técnico, que faciliten tanto la ejecución, la capacitación técnica, la vigilancia y la participación ciudadana para poder dar cumplimiento a cabalidad al Convenio de Estocolmo y honrar los compromisos contraídos [3]. En primer lugar contamos con:

- Constitución de la República Bolivariana de Venezuela. Título III, Capítulo IX, Derechos Ambientales. Art. 127 y 129 [4].

Artículo 127.- “Es un derecho y un deber de cada generación proteger y mantener el ambiente en beneficio de sí misma y del mundo futuro. Toda persona tiene derecho individual y colectivamente a disfrutar de una vida y de un ambiente seguro, sano y ecológicamente equilibrado. El Estado protegerá el ambiente, la diversidad biológica, los recursos genéticos, los procesos ecológicos, los parques nacionales y monumentos naturales y demás áreas de especial importancia ecológica. El genoma de los seres vivos no podrá ser patentado, y la ley que se refiera a los principios bioéticos regulará la materia.

Es una obligación fundamental del Estado, con la activa participación de la sociedad, garantizar que la población se desenvuelva en un ambiente libre de contaminación, en donde el aire, el agua, los suelos, las costas, el clima, la capa de ozono, las especies vivas, sean especialmente protegidos, de conformidad con la ley.”

Artículo 129.- “Todas las actividades susceptibles de generar daños a los ecosistemas deben ser previamente acompañadas de estudios de impacto ambiental y sociocultural. El Estado impedirá la entrada al país de desechos tóxicos y peligrosos, así como la

fabricación y uso de armas nucleares, químicas y biológicas. Una ley especial regulará el uso, manejo, transporte y almacenamiento de las sustancias tóxicas y peligrosas.

En los contratos que la República celebre con personas naturales o jurídicas, nacionales o extranjeras, o en los permisos que se otorguen, que afecten los recursos naturales, se considerará incluida aun cuando estuviera expresa, la obligación de conservar el equilibrio ecológico, de permitir el acceso a la tecnología y la transferencia de la misma en condiciones mutuamente convenidas y de restablecer el ambiente a su estado natural si éste resultare alterado, en los términos que fije la ley” [4].

• Ley Nº 55. Ley sobre Sustancias, Materiales y Desechos Peligrosos. 13 de Noviembre de 2001. Artículo 7. [5]

Artículo 7.- “Se prohíben todos los usos, importación y distribución de los productos químicos contaminantes orgánico persistentes, a excepción del diclorodifeniltricloroetano (DET), que podrá ser utilizado en forma restringida, y sólo por los organismos oficiales, bajo la supervisión del Ministerio de Salud y Desarrollo Social, y con la aprobación, del Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales, en caso de requerirse para control de epidemias. La lista de productos químicos contaminantes orgánico-persistentes, será determinada por la reglamentación técnica y los convenios internacionales ratificados por la República que regulen esta materia.”

2.2- Los Bifenilos Policlorados (BPC).

2.2.1.- Los bifenilos policlorados, (PCBs por sus siglas en inglés, o BPC): son Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP), cuya condición es la principal causa de preocupación ambiental y de salud pública. Desde el punto de vista químico, son hidrocarburos aromáticos clorados de fórmula ($C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$), en la que n representa el número de átomos de cloro entre 1 y 10, es decir, que van desde el más sencillo o

menos sustituido: Bifenilo Monoclorado ($C_{12}H_9Cl$), hasta el Bifenilo Decaclorado ($C_{12}Cl_{10}$), por lo que comprenden una mezcla de hasta 209 compuestos clorados individuales e isómeros conocidos como congéneres, de los cuales alrededor de 130 se encuentran presentes en los productos comerciales. Los congéneres se definen como las familias de igual "n" incluyendo por lo tanto, todas las posibilidades de ubicación de los átomos de cloro dentro de las 10 posiciones posibles. Cada una de esas posibilidades corresponde a un "isómero". Entonces varios isómeros constituyen a un mismo congénere [1].

No se conocen fuentes naturales de BPC, y se pueden encontrar como aceites líquidos o sólidos; su color puede ir de incoloros a amarillo y no tienen olor o sabor particular. Se identifican con el número del Chemical Abstract Service: CAS 1336-36-3 y número de Naciones Unidas UN 2315 [1].

2.2.2.- La estructura de un BPC, comprende al Bifenilo, es decir, (2 anillos bencénicos unidos por un enlace carbono-carbono y los sustituyentes: hidrógeno o cloro) [1].

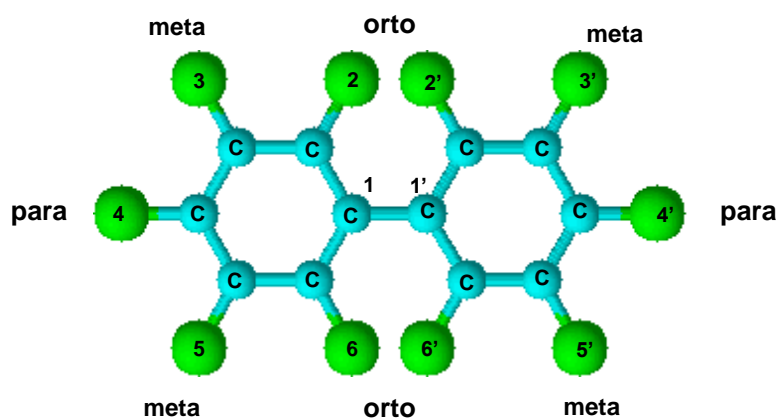


Figura 1. Estructura del Bifenilo Policlorado. ● Carbono ● H ó Cl.

Los bifenilos policlorados adquieren sus características fisicoquímicas de acuerdo al número de átomos de cloro sustituidos en el anillo y a la configuración de los mismos,

es decir, si la molécula es planar (no orto sustituida) o no planar (orto sustituida); (figura 2). A medida que el bifenilo posea más átomos de cloro sustituidos será más tóxico y también cuando posean una configuración planar [6].

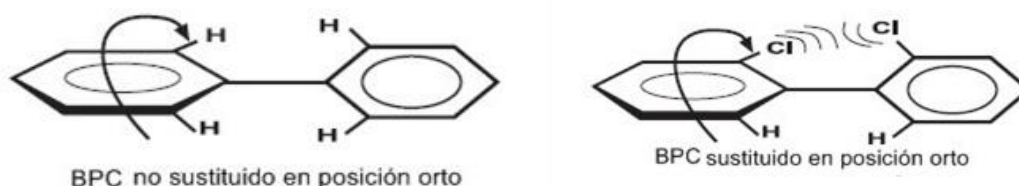


Figura 2. Congéneres coplanares y no coplanares de los BPCs. [6].

2.2.3.- Los BPC fueron sintetizados a escala de laboratorio por primera vez en el siglo XIX, la cual se realizó por cloración progresiva del Bifenilo en presencia de un catalizador (e.g. Cloruro de Hierro III, FeCl_3); (**figura 3**). Comercialmente fueron fabricados desde 1930 aproximadamente, lanzados al mercado de los Estados Unidos de Norte América y utilizados a partir de finales de los años 40, por la industria eléctrica y de los refrigerantes para evitar el recalentamiento en maquinarias industriales. Hacia 1954 fue iniciada su producción comercial en Japón, y a fines de los años 60, comienza la preocupación sobre la persistencia de los BPCs en el ambiente. Tiempo después del cual, empezó a declinar su uso, debido al reconocimiento científico de su toxicidad ambiental. Las investigaciones confirmaron que algunos congéneres de los BPC se degradan muy lentamente y pueden acumularse en la cadena alimenticia, haciendo difícil su eliminación del cuerpo humano. [7]

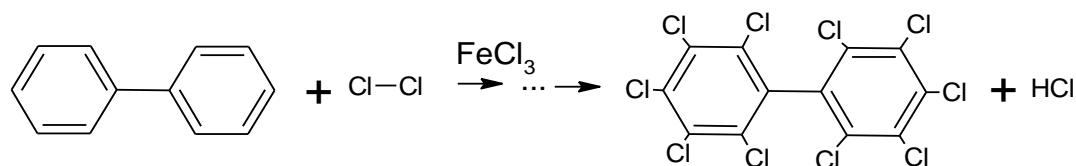


Figura 3. Síntesis para la obtención de bifenilo Policlorado a partir de la cloración progresiva del bifenilo.

2.2.4.- Poseen cierto rango de propiedades, mostradas en la **tabla 3**, que varían principalmente según los congéneres, es decir, según la cantidad de átomos de cloro que sustituyen a los bifenilos (n), el cual varía entre 1 y 10.

Tabla 3. Características físicas y químicas de los BPC. [1]

PARAMETRO	CARACTERISTICAS
Estado físico	Líquido (temperatura ambiente)
Densidad	1.185-1.566 g/mL
Solubilidad en agua	Baja, entre 0,007 – 0,590 mg/L
Solubilidad en aceites y solventes orgánicos	Alta
Solubilidad en lípidos	Rápidamente absorbidos por los tejidos grasos
Coefficiente de partición log K _{ow}	(4,46-8,18), El Convenio de Estocolmo establece que una sustancia se considera Bioacumulables si el log K _{ow} es superior a 5.
Punto de inflamación	Alto, 170-380°C
Presión de vapor	Baja (semivolátiles): forman vapores más pesados que el aire, pero no forman mezclas explosivas con el aire.
Constante de Ley de Henry	0,3x10 ⁻⁴ – 8,97x10 ⁻⁴ atm.m ³ /mol. Determinada para 20 congéneres.
Constante dieléctrica	Alta (baja conductividad eléctrica)
Estabilidad térmica	1.- Alta resistencia al fuego con temperatura de inflamabilidad elevada. 2.- Descomposición química al calentarse y se transforma en dibenzofuranos policlorados con máxima producción entre 550 °C y 700 °C y dibenzodioxinas entre 400 °C y 1000 °C. 2.- No cristaliza a bajas temperaturas, pero se transforman en resinas sólidas.

En general, los BPC tienen una baja presión de vapor, baja solubilidad en agua y alta afinidad por los lípidos. Aquellos BPCs con mayor solubilidad en agua pueden ser dispersados rápidamente a través de los componentes no lipídicos del ambiente, tendiendo a ser más móviles en el suelo, sedimento y agua subterránea. Aquellos de

mayor presión de vapor tendrán una mayor probabilidad de encontrarse en estado gaseoso.

En los E.E.U.U, ciertas mezclas comerciales de BPC se conocen por su nombre industrial registrado. Estos son algunos de los nombres comerciales según el país de producción de los bifenilos policlorados, como se muestra en la **tabla 4** [8].

Tabla 4. Algunos nombres comerciales de algunos de los aceites dieléctricos, y sus productores [8].

Nombre	País	Fábrica
- Aroclor	(USA.)	Monsanto Company
- Chloresxtol		
- Oikanol		
- Inerten		
- Noflamol		
- Pyranol		
- Therminol		
- Pyralene	(Francia)	Rhone Poulenc
- Phenoclor		
- Fenclor	(Italia)	-
- Sovol	(Rusia)	-
- Kanechlor	(Japón)	Kanegafuchi
- Santothern	(Japón)	Mitsubishi
- Clophen	(Alemania)	Bayer.

Los aceites dieléctricos más utilizados en la industria eléctrica, en transformadores, fueron los Aroclor, especialmente los 1242, 1254 y sobre todo el 1260, (**tabla 5**) [9]. Todos los compuestos de Aroclor, que es la marca comercial de la compañía productora de E.E.U.U: (Monsanto Company), son caracterizados por su nomenclatura con cuatro dígitos; los primeros dígitos de la fórmula indican el tipo de molécula: un

bifenilo, y corresponde al número 12, los últimos dos dígitos representan el porcentaje en peso de cloro del compuesto [8].

Tabla 5. Porcentaje aproximado de cloro en el aceite dieléctrico Aroclor, con diverso grado de cloración.

Nº de cloro	% Cl	Tipo de Congéneres						
		1221	1232	1016	1242	1248	1254	1260
0	0	10	-	-	-	-	-	-
1	18.8	50	26	2	3	-	-	-
2	31.8	35	29	19	13	2	-	-
3	41.3	4	24	57	28	18	-	-
4	48.6	1	15	22	30	40	11	-
5	54.4	-	-	-	22	36	49	12
6	59.0	-	-	-	4	4	34	38
7	62.8	-	-	-	-	-	6	41
8	66.0	-	-	-	-	-	-	8
9	68.8	-	-	-	-	-	-	1

Es importante aclarar que el término ASKAREL se utiliza para denominar a un fluido dieléctrico que contenga más de 40% de BPC. Debido a que los BPC son poco fluidos, para utilizarlos en la industria se los mezclaba con Triclorobenceno. Es por eso que un transformador que posea ASKAREL puro tiene, generalmente, un 60% de BPC (600.000 ppm) y un 40% de Triclorobenceno. Un fluido dieléctrico con 500 ppm de BPC es, técnicamente, un aceite mineral contaminado con BPC y el riesgo es muy inferior a un ASKAREL [9].

En Venezuela, tenemos fuentes conocidas de BPC en las empresas básicas del sur del país: En la industria metalmecánica e hidroeléctrica se ha reportado (8.200 toneladas), y la industria petrolera (22.000 litros) reportados por PDVSA, entre otras.

2.2.5.- Clasificación de los BPCs de acuerdo a su concentración.

La concentración de los BPCs en equipos tales como condensadores y transformadores varía ampliamente. En la mayoría de los condensadores, la concentración de BPCs no se modifica con el tiempo, pues se trata de equipos sellados a los cuales no se les reemplaza el fluido dieléctrico, de tal forma que es suficiente con conocer la información del fabricante para determinar la concentración de BPC [1].

En el caso de los transformadores, la situación es diferente, pues periódicamente reciben mantenimiento, que puede incluir el reemplazo del aceite dieléctrico. Si el reemplazo se realiza sobre un equipo que contiene BPC puro, entonces el aceite drenado tiene una concentración igual a la especificada por el fabricante. Por otra parte, es imposible evacuar completamente el aceite de los equipos a menos que se les desincorpore, desarme y lave con solvente. Por ello, el aceite de reemplazo (normalmente aceite mineral libre de BPC), se contaminará con los restos de BPC dentro del transformador [1].

Por supuesto, la concentración de BPC disminuirá con sucesivas operaciones de mantenimiento. Por esta razón, y en el entendido que el riesgo de los materiales con BPC es una función de su concentración, se ha desarrollado una clasificación de los aceites dependiendo del contenido de BPC, expresada en la tabla 6.

Tabla 6. Concentración de BPC y su clasificación por su grado de contaminación [8].

Concentración de BPC(ppm)	Clasificación
< 5 ppm	Sin BPC.
Entre 5 y 50 ppm	Posiblemente reglamentada como contaminada por BPC.
Entre 50 y 500ppm	Reglamentada como contaminada por BPC.
> 500 ppm	Reglamentada como sustancia pura de BPC.

2.2.6.- Los BPCs y el medio ambiente.

En los EE.UU, antes del año 1977, los BPCs entraron al agua, el aire y al suelo durante su manufactura y uso. Los desechos que contenían BPCs que se generaron en esa época, a menudo fueron colocados en vertederos ó entraron al ambiente a través de derrames y escapes accidentales durante su transporte, escapes o incendios de transformadores, condensadores o de otros productos que contenían BPCs.

Hoy en día, los BPCs aun son liberados al ambiente desde sitios de desechos peligrosos mal mantenidos que contienen BPCs, a través de descargas ilegales o impropias de residuos de BPCs, como por ejemplo líquidos de transformadores viejos, escapes o liberaciones de transformadores eléctricos que contienen BPCs, por la disposición de productos de consumo que contienen BPCs en vertederos municipales no diseñados para el manejo de desechos peligrosos, y por la combustión de ciertos desechos en incineradores industriales o municipales.

Una vez en el ambiente, los BPCs no se degradan fácilmente y por lo tanto, pueden permanecer en el ambiente largo tiempo. Pueden circular fácilmente entre el aire, el agua y el suelo. Por ejemplo, los BPCs pueden entrar al aire por evaporación desde el suelo y desde el agua. En el aire, los BPCs pueden ser transportados largas distancias y es así como han sido detectados en la nieve y agua de mar lejos de donde fueron liberados al ambiente. En el agua, son incorporados en el cuerpo de pequeños organismos y de peces, los cuales se acumulan especialmente en peces y en mamíferos marinos (tales como focas y ballenas) alcanzando niveles que pueden ser miles de veces más altos que los que se encuentran en el agua, siendo los más altos los que se encuentran en animales situados en las posiciones más altas de la cadena alimentaria.

Mientras más liviano es el BPC, a más distancia de la fuente de contaminación puede ser transportado, depositándose, los más pesados, en los sedimentos y los más livianos se evaporarán al aire. Como consecuencia, los BPCs se encuentran en todo el planeta. En general, mientras más átomos de cloro contienen, más lentamente se degradan [8].

2.2.7.- Los BPCs y los grupos de mayor riesgo.

En cuanto a los efectos crónicos en la salud humana, sobre todo en grupos expuestos ocupacionalmente a los BPC, estos experimentan mayor riesgo, los cuales son mostrados en la tabla 8:

Tabla 7. Ocupaciones que experimentan mayor riesgo de contaminación por BPC. [8]

Fabricantes de	<ul style="list-style-type: none"> - Colorantes. - Equipo eléctrico. - Lacas. - Plastificadores. - Resinas. - Textiles no inflamables. 	<ul style="list-style-type: none"> - Manipuladores de caucho. - Manipuladores de herbicidas. - Preservadores de madera. - Recubridores de cables. - Trabajadores de transformadores. - Tratantes de papel.
----------------	--	--

2.2.8.- Los BPCs y la salud humana.

La absorción de BPC en el ser humano, puede ser a través del tracto gastrointestinal, la piel y la mucosa. Tanto los BPC como sus metabolitos se distribuyen ampliamente en los tejidos grasos. Utilizando un compuesto marcado de C¹⁴, mediante autorradiografía del cuerpo entero y centeloscopia de muestras tisulares en ratones, se ha comprobó que éstos pasan rápidamente al sistema circulatorio y se distribuyen en los tejidos, sobre todo en el hígado, riñones, pulmones y glándulas adrenales. Posteriormente, el aumento en la grasa corporal y disminuyó en los demás tejidos observándose una afinidad especial por la piel, el epitelio bronquiolar de los pulmones y tejidos secretores glandulares. La excreción de los BPC es fundamentalmente por las heces como metabolitos fenólicos. La descomposición metabólica de los BPC disminuye a medida

que aumenta la cloración [8]. En el ser humano y los mamíferos, esta degradación o eliminación es de 30% para los BPC con 1, 2 y 3 átomos de cloro y de solamente 10% o menos para los BPC más clorados. El proceso de eliminación es generalmente un proceso de hidroxilación que aumenta la solubilidad del bifenilo favoreciendo su excreción [8].

Existen una variedad de efectos causados en el ser humano a raíz de la exposición prolongada o no, a los BPC, como pueden ser:

Tabla 8. Efectos ocasionados en el ser humano al estar expuesto a los BPC [8].

Efectos	Síntomas
Locales	Contacto cutáneo prolongado con los humos o la cera fría puede producir comedones, quistes sebáceos y pústulas, conocidos como cloracné, irritación en los ojos, la nariz y la garganta.
Sistémicos	Efectos tóxicos dependen del grado de cloración mientras más alto es el grado de cloración más agudos son los efectos. La exposición crónica y aguda puede producir lesión hepática, siendo síntomas: <ul style="list-style-type: none"> - Edema - Ictericia - Vómitos - Anorexia. - Náuseas - Dolor abdominal - Fatiga.

A continuación se mostraran algunos síntomas de la exposición a los BPC.

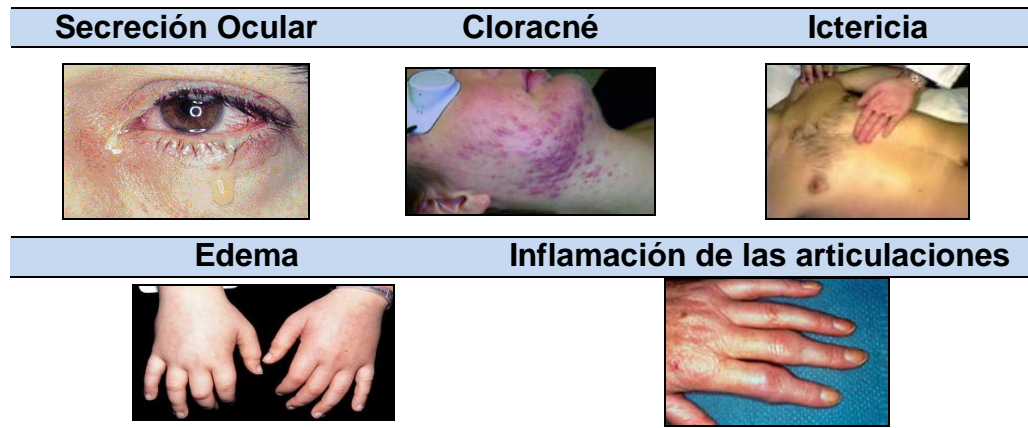


Figura 4. Efectos visibles de la exposición a los BPC.

A continuación se muestra una tabla de los efectos en el organismo por vía de exposición de BPC.

Tabla 9. Efectos en la salud por exposición [11].

Efecto	Vía de exposición		
	Inhalación	Oral	Dermal
Sistema Crónico	x	X	x
Inmunológico	x		
Neurológico	x	X	
Desarrollo	x	X	x
Reproductivo	x	X	
Genotóxico	x		
Cáncer	x		

2.2.9.- APLICACIONES y USOS:

El valor que poseen los BPC deriva de su estabilidad química, resistencia al calor, no inflamabilidad, baja presión de vapor y una constante dieléctrica alta. Por estas características los BPC fueron utilizados en la industria eléctrica hasta aproximadamente, 1989. Su aplicación mayoritaria ha sido como fluido refrigerante en varios procesos industriales y como aislante eléctrico para evitar el recalentamiento en

transformadores y capacitores debido a su resistencia a temperaturas extremas sin cambiar su estado físico [1]. Otros usos se muestran en la tabla 10. Como no se producen debido a su alto grado de contaminación y el gran potencial tóxico y contaminante que siempre posee, es altamente peligroso [9]. Además, han sido empleados durante décadas como fluidos dieléctricos, reguladores de distribución, en disyuntores, máquinas hidráulicas y como solventes de algunas tintas.

En los EE.UU, la manufactura de BPC cesó en 1977, debido a evidencia de acumulación en el medio ambiente y de efectos nocivos producidos por estos compuestos. Productos fabricados antes de 1977 que pueden contener BPC incluyen tubos fluorescentes antiguos, artefactos eléctricos con condensadores de BPC, aceite para microscopios y fluidos hidráulicos [1].

Tabla 10. Porcentaje de aplicaciones de BPC [12].

USOS	PORCENTAJE %
Capacitores	50
Transformadores	27
Plastificantes	9
Fluidos hidráulicos y lubricantes	6
Papel para copia sin carbón	3
Usos industriales misceláneos	2
Fluidos de transferencia de calor	2
Aditivos de combustibles	<1

Las aplicaciones de BPC se han clasificado según su presencia en sistemas cerrados, parcialmente cerrados y abiertos. Generalmente los sistemas cerrados y parcialmente cerrados contienen BPC en aceites o fluidos. Los sistemas abiertos toman la forma del producto donde han sido utilizados como un ingrediente, por lo tanto, pueden encontrarse en formas que varían desde pintura a plástico o goma [1].

En la tabla 11, se mostraran los usos más frecuentes de los BPC:

Tabla 11. Usos más frecuentes de los BPC en sistemas cerrados, semicerrados y abiertos [1].

Sistemas Cerrados	Sistemas Semicerrados	Sistemas Abiertos
Transformadores Servicios de electricidad	Líquidos de termotransferencia Productos químicos inorgánicos u orgánicos, plásticos y sintéticos, e industrias del refinado de petróleo.	Lubricantes <ul style="list-style-type: none"> • Aceites de inmersión para microscopios. • Revestimiento de frenos. • Aceites para corte. • Aceites lubricantes.
Capacitores Servicios de electricidad	Líquidos Hidráulicos Equipos mineros, industrias productoras de aluminio, cobre, acero y hierro.	Adhesivos <ul style="list-style-type: none"> • Adhesivos especiales. • Adhesivos para revestimientos de paredes repelentes al agua.
Reactores de encendido (lámparas fluorescentes)	Interruptores Servicios de electricidad	Ceras para colada Ceras de moldeo para fusión a cera perdida.
	Bombas de vacío Fabricación de piezas electrónicas, aplicaciones en laboratorios.	Revestimiento de superficie <ul style="list-style-type: none"> • Pinturas (para el fondo de navíos) • Tratamientos de superficies para textiles. • Papel de copia sin carbón. • Retardadores de llama.
	Reguladores de voltaje Servicios de electricidad.	Tintas <ul style="list-style-type: none"> • Tintes • Tintas para imprenta.
	Disyuntores rellenos con líquido Servicios de electricidad.	

Actualmente, los países desarrollados han cesado la fabricación de los BPC, pero aún siguen siendo fabricados en varios países en vía de industrialización. Aún cuando su aplicación está estrictamente restringida a aparatos de circuito cerrado de manera de impedir su esparcimiento en el medio ambiente.

2.2.10.-Tratamiento de residuos peligrosos que contienen BPC [5].

En cuanto al tratamiento de los residuos peligrosos que contienen BPC:

- No se permite el comercio de equipos conteniendo BPC salvo para la “gestión ambientalmente racional de desechos”;
- No se permite la recuperación de líquidos a concentraciones superiores al 0,005% (50 ppm) para su reutilización en otros equipos, excepto durante las operaciones de mantenimiento o reparación;
- Lograr la eliminación de los desechos líquidos con BPC y de los equipos contaminados en concentraciones superiores a 0,005% (50 ppm), tan pronto como sea posible, pero a más tardar en el 2028.
- Identificar artículos que contengan más de 0,005% de BPC, por ejemplo revestimiento de cables, calafateado curado y objetos pintados; y darles un tratamiento adecuado.
- Preparar un informe cada cinco años para la Conferencia de las Partes del Convenio sobre los progresos alcanzados en la eliminación de los BPC de los equipos en uso y de la destrucción ambiental de sus desechos para los años 2025 y 2028.

2.3.- CONVENIOS INTERNACIONALES.

La creciente conciencia en torno a los problemas ambientales ha traído como consecuencia la aprobación de nuevos instrumentos jurídicos. En tal sentido, se han establecido disposiciones legales dirigidas a los gobiernos con el fin de ayudarlos a la elaboración de políticas acordes con las prioridades de las naciones en una gestión ambientalmente racional de las sustancias químicas [1].

En el proceso de preparación de una legislación para ejercer un control amplio sobre las sustancias químicas, los organismos internacionales han cumplido un importante papel en lo relacionado con la investigación y preparación de documentos que sirven de orientación y establecen directrices para que los gobiernos de los países del mundo se percaten de la importancia que reviste el control de los productos químicos durante todo su ciclo de vida. Estos documentos (tales como códigos de conducta, directrices, convenios, protocolos entre otros) son suscritos por el país, se convierten en leyes nacionales [1]. Algunos referentes a los BPCs, son los que se presentan en la tabla 13:

Tabla 12. Convenios relativos a la contaminación química, objetivos y repercusión. [1]

Convenio	Objetivos	Repercusión
Basilea	Control de los movimientos Transfronterizos de los desechos peligrosos y su eliminación. Adoptado el 22 de marzo de 1989.	Ley 55. Establece las condiciones legales y técnicas para el manejo internacional de materiales, residuos y desechos peligrosos.
Róterdam	Procedimiento de Consentimiento Fundamentado Previo, aplicable a ciertos plaguicidas y productos químicos peligrosos objeto de comercio internacional. Este convenio fue aprobado el 10 de Septiembre de 1998 y ratificado el 09 de marzo de 2004.	Este convenio, considerado en la ley 55 de la República Bolivariana de Venezuela, establece procedimientos para el comercio internacional de sustancias y productos químicos peligrosos.
Estocolmo	Sobre Compuestos Orgánicos Persistentes. Su objetivo principal es la protección de la salud humana y el medio ambiente frente a los COPs. Aprobado el 28 de Mayo del 2001.	Este convenio prohibirá la producción de BPC, pero concederá a los países un plazo hasta el 2025 para que tomen medidas destinadas a eliminar gradualmente la utilización de estos equipos. Los BPC recuperados deberán tratarse y eliminarse a más tardar para el 2028.

2.4.- Sitios Contaminados con BPC [5].

Aún no se tiene oficialmente la lista de los lugares contaminados con BPC, pero a pesar de eso, es razonable pensar que entre los sitios contaminados se encuentran:

- Las estaciones y subestaciones eléctricas de todo el país.
- Algunas plantas de grandes empresas metalmeccánicas, hidroeléctricas.
- Algunas unidades en las refinerías petroleras y campos petroleros.

Hay reportes no oficiales que señalan el uso medicinal contra la artritis de los aceites contaminados con BPC y su venta para estos fines, por lo que se requiere de una campaña de información masiva para advertir sobre los riesgos a la salud y evitar estas prácticas.

2.5.- POSIBLES TRATAMIENTOS PARA LA ELIMINACION DE LOS BPC.

La destrucción de los BPC, así como los materiales o equipos que los contienen, exige que se rompan los enlaces de la molécula de bifenilo mediante una aportación de energía bien sea térmica o química. También, se han estudiado procesos de biotratamiento o mediante radiaciones, pero hasta ahora estos estudios no han tenido consecuencias comerciales.

A nivel mundial, se ha establecido que todo fluido que contenga 50 ppm o más de BPC, es considerado un residuo peligroso y debe realizarse todo lo que esté al alcance para tratarlo y eliminarlo de manera segura y adecuada. Esto ha impulsado el desarrollo de una gran variedad de tecnologías enfocadas a la reducción de los BPC. A continuación se mostraran estas tecnologías en la tabla 14 [13].

Tabla 13. Descripción, ventajas y desventajas de las diferentes tecnologías utilizadas para el tratamiento y eliminación de los BPC [1].

Incineración.		
Descripción	Ventajas	Desventajas
Consiste en la eliminación de BPC a través de la incineración a altas temperaturas, formándose dióxido de carbono y el agua, así como una ceniza inorgánica. El cloro presente se convierte en cloruro de hidrógeno gaseoso, que se extrae junto con otros componentes.	<ul style="list-style-type: none"> •Destrucción total del sistema (99,99%) •Tecnología aceptada por muchas naciones. •Experiencia comprobada en el tratamiento de desechos peligrosos. •Eliminación de los inconvenientes del almacenamiento. 	<ul style="list-style-type: none"> •Emisiones al aire potencialmente peligrosas (dioxinas y furanos), si el diseño y/o la operación del incinerador es inadecuada. •Movimiento transfronterizo por vía marítima. •No disponible en Venezuela.

Desclorinación o tratamiento por reacción alcalina		
Descripción	Ventajas	Desventajas
Se basa en reacciones con un metal alcalino, óxido de metal ó un hidróxido. El sodio reacciona con los átomos de cloro de las moléculas de BPC dando cloruro sodio, que puede extraerse de la fracción orgánica por filtración o centrifugación.	<ul style="list-style-type: none"> Los BPC se destruyen en un solo paso. •Proceso simple con pocas emisiones. •Tecnología comprobada. •Se puede utilizar para todas las moléculas cloradas. •Convierte el aceite con BPC en un aceite libre de cloro, el cual es reutilizable. •Utiliza bajas temperaturas. 	<ul style="list-style-type: none"> •Es un proceso potencial para la formación de dioxinas y furanos. •Se debe utilizar extracción con solvente con los transformadores o capacitores u otro pre-tratamiento. •Se produce gas hidrógeno (riesgo de inflamación). •Algunos ensayos en Venezuela (PDVSA-Oriente)

Oxidación química.		
Descripción	Ventajas	Desventajas
Consiste en mineralizar los compuestos orgánicos bajo condiciones apropiadas, convertirlas en CO ₂ , agua y sales inorgánicas, usando oxidantes como H ₂ O ₂ , KMnO ₄ , Ozono, peroxidisulfato, H ₂ O ₂ activado con luz ultravioleta.	<ul style="list-style-type: none"> •El gas involucrado es CO₂. •Las sales inorgánicas precipitan cuando el agua es evaporada y son enviadas a rellenos. •No se forman dioxinas o furanos •Bajo costo operativo 	<ul style="list-style-type: none"> •Los reactivos son costosos. •La experiencia operativa en cuanto al tratamiento de desechos es limitada. •Las reacciones puede no llegar a la mineralización completa (conversión a CO₂ y H₂O). •La velocidad de reacción es moderada. •No disponible en Venezuela.

Hidrodesclorinación		
Descripción	Ventajas	Desventajas
Tratamiento por desclorinación e hidrogenación catalítica, mediante el uso de catalizadores en fase heterogénea (Ni/Mo ó Co/Mo), en una atmósfera de hidrógeno a bajas temperaturas y presiones.	<ul style="list-style-type: none"> •No genera residuos. •Promueve el reciclaje del material. •No genera dioxinas y/o furanos. •Emplea procesos ampliamente estudiados e instalados en Venezuela. •Brinda una alternativa de autogestión de estos desechos en el país. •Reducción apreciable de costos. 	<ul style="list-style-type: none"> •Aún está en fase experimental. •Puede que se necesite instalar una planta específica. •La velocidad de reacción es moderada.

Comparando las ventajas y desventajas de las tecnologías utilizadas en la eliminación de los BPC, la mejor tecnología para la reducción de los BPCs es el hidrotreatmento, debido a que las ventajas son mayores que los daños que podrían causar. Por ello se recomienda el empleo de esta tecnología.

2.6.- Hidrotratamiento.

Desde la segunda guerra mundial, algunos procesos de reformación fueron desarrollados para mejorar la calidad y el rendimiento de las gasolinas, además de producir combustibles de alta calidad. De manera de obtener las especificaciones finales para nafta, kerosén o diesel, se hace necesario reducir los contenidos de azufre. El hidrotratamiento emplea un catalizador lo cual ayuda a mejorar la calidad del crudo por medio de la remoción del azufre, nitrógeno y metales, así como olefinas saturadas, bajo presión de hidrogeno [13].

Hidrotratamiento es el término general para una serie de reacciones diferentes. Usualmente el proceso se nombra cuando una reacción es dominante a las condiciones específicas. Este requiere de altas presiones y temperaturas, y la conversión se realiza en un reactor químico con catalizador sólido, constituido por alúmina impregnada con molibdeno, níquel y/o cobalto. [14]

En la tabla 14, se observan algunos de los parámetros que se deben manejar en una reacción de hidrotratamiento.

Tabla 14. Parámetros de Hidrotratamiento [13]

Parámetro de hidrotratamiento	Rango
Temperatura (°F)	520-645
Presión (Puig)	100-3000
Hidrógeno, por unidad alimentaria	
Reciclado (scf/bbl)	2000
Consumido (scf/bbl)	200-800
Velocidad espacial (LHSV)	1.5-8.0

Es importante mencionar que en la palabra hidrotratamiento se encuentran involucradas diversas reacciones químicas que encuentran su basamento en el uso de hidrógeno, entre las más importantes se muestran en la tabla 16:

Tabla 15. Tipos de reacciones de Hidrotratamiento. [13]

Proceso	Beneficio primario
Desmetalización	Remoción de metales: V, Ni.
Hidrocraqueo	Reducir P. e. disminuyendo el Peso molecular
Hidrodesnitrogenación	Remoción de N
Hidrodesoxigenación	Remoción de O
Hidrodesulfuración	Remoción de S
Hidrodesclorinación	Remoción de Cl
Hydrogenación	Saturar aromáticos
Hidroprocesamiento	Remoción de cantidades significativas de S y N, disminuir el punto de ebullición

III.- TRABAJOS ANTERIORES REFERIDOS A ELIMINACIÓN DE BPC EN ACEITES DIELECTICOS.

En el trabajo de Weiss, A.H. y Krieger, K.A., (1966), plantearon el mecanismo de reacción y la cinética de la hidrodesclorinación de cis- y tran-dicloroetileno con hidrógeno molecular sobre catalizadores de paladio soportado sobre alúmina. Esta se realizó a 1 atm de presión de H₂ y con un orden de reacción de cero. Propusieron mecanismo de reacción donde se asume que la olefina clorada es adsorbida sobre el catalizador como tautómeros estabilizados, representadas como estructuras que contienen enlaces tipo $-C=C-$ o $-C^{\ominus}=C^{\oplus}-$. El proceso de hidrogenación fue por adición

de hidrogeno molecular al enlace carbono-cloro de una de sus formas tautoméricas [15].

La Pierre, R.B., Wu, D., Kranich, L. y Weiss, A. (1978), realizaron una hidrodeshlorinación de 1,1-bis(p-chlorophenyl)-2,2-dichloroethylene (p,p'-DDE) y su correspondiente etano (p,p'-DDD), en 1% en solución de xileno, utilizando como catalizador 0,35% en peso de paladio soportado sobre α -Al₂O₃ a temperaturas entre 170-230°C y presiones entre 40-670 Torr de H₂. La estequiometría de la reacción para DDE, se caracterizó por la adición de un H₂ y remoción de un cloruro aromático a la vez que se adiciona 3H₂, resultando una eliminación de dos cloruros olefinicos y una saturación de olefina. Afirman que la hidrodeshlorinación es un precursor de la hidrogenación de olefinas desclorinadas. Las reacciones fueron de primer orden en hidrogeno para la hidrodeshlorinación de aromáticos, proponiendo que el mecanismo es idéntico al comportamiento concertados reportado para el CCl₄, el cual reacciona en una adsorción simple a CH₄, confirmándose que primero ocurre eliminación de cloruros y solo entonces la olefina se hidrogena [16]. Seguidamente, (1978), realizaron la hidrodeshlorinación de una mezcla de bifenilo policlorados, en un reactor batch utilizando catalizadores de níquel al 61% y a temperaturas desde 25° hasta 100° y a 50 atm de presión de H₂, utilizando etanol como solvente. Ellos aseguran que la hidrodeshlorinación aromática de los bifenilos policlorados es un proceso de pasos simples y consecutivos, siendo el cloro orto-sustituido, el enlace más lábil debido a su efecto estérico, obteniéndose una secuencia que indica un pseudo-primer orden homogéneo relativo a un rango de constantes para la fase líquida estudiada. Además obtuvieron resultados similares en fase gaseosa, utilizando una serie de catalizadores con porcentajes (%) diferentes de paladio sobre α -alúmina a 220°C y 2,3 atm de presión de H₂. Materiales altamente orto-sustituidos no pueden adsorberse en una configuración planar, planteando un mecanismo de reacción que requiere la adsorción del anillo de benceno y carga deslocalizada. Para la hidrodeshlorinación del doble enlace carbono-cloro fue observado como la especie reactiva [17].

Yakovlev, V.A, Simagina, V.I. y Likholobov, V.A (1998), inicialmente plantearon hidrodeshlorinación en fase líquida de compuestos poliaromáticos como clorobenceno, 1,2,4-triclorobenceno, hexaclorobenceno y bifenilo policlorados en etanol y catalizadores de Ni, Pd y Ni-Pd soportados en carbono, con H₂. Fue estudiado a temperaturas entre 20-70°C y presión de H₂ entre 1-50 atm. Los catalizadores de paladio y paladio promovido por níquel exhibieron alta actividad y los estudios cinéticos demostraron que la hidrodeshlorinación de estos compuestos se dio mediante una reacción consecutiva, la cual, bajo las condiciones descritas, pudo producir menos compuestos clorados [18]. En un segundo trabajo, (2000), estudiaron la hidrodeshlorinación de clorobenceno utilizando catalizadores de Ni, Pd y Ni-Pd soportados sobre carbono en etanol. Se realizó análisis de RMN ²D y ¹³C {¹H}. El presente trabajo discute el posible rol del medio del solvente (etanol), en la hidrodeshlorinación y las peculiaridades de esta reacción con los catalizadores de níquel y paladio. Dos rutas de desclorinación de esta reacción (iónica y vía radical libre), son sugeridas dependiendo de la naturaleza de las especies de hidrógeno activas. Al mismo tiempo, dos fuentes de hidrógeno compiten por hidrogenólisis del enlace C-Cl–hidrógeno molecular y moléculas de solvente (Etanol) y son evidentes por experimentos con deuterio molecular. La hidrodeshlorinación se llevó a cabo en un termostato a 50 °C, en un reactor de vidrio equipado con un agitador magnético a 1 atm de presión [19].

En el trabajo pionero de Murena, F. Schioppa, E. y Gioia, F. (2000), los autores estudiaron aceites dieléctricos Aceites Dieléctricos que contenían BPC, en un reactor por carga a P_{H₂} = 50 bar y temperaturas desde 280 hasta 350°C. Se utilizó un aceite dieléctrico con 2% en peso mezclado con hexadecano, el cual fue tratado con un catalizador sulfatado Ni-Mo. El contenido total en cloro va de un 58% en peso. Los resultados indicaban que los BPC se transforman a bifenilo y ácido clorhídrico, y la hidrodeshlorinación completa se llevó a cabo en unos 200 minutos a 350 °C [20]. En un segundo trabajo, realizaron la hidrodeshlorinación de decaclorobifenilo. Las corridas experimentales se llevaron a cabo en un reactor de tanque utilizando hexadecano como

medio de reacción, a una presión de hidrógeno $P_{H_2} = 20$ bar. El análisis cinético de la hidrodeshlorinación (cloro orgánico-cloros inorgánico). Este se lleva a cabo por medio de la eliminación de un cloro a la vez [21].

De la Rosa, M. (2005), trabajó con catalizadores comerciales y encontró condiciones óptimas de 370°C y 45 atm, obteniéndose una conversión del 100% para el catalizador soportado de Ni-Mo. A partir de los resultados obtenidos, se determinó que el catalizador Ni-Mo es más activo que el catalizador Co-Mo hacia la reacción de HDCI; esto se debe a la capacidad hidrogenante que posee el níquel sobre el cobalto, [14].

Medina, M.V., (2008), estudió el mecanismo de reacción en la hidrodeshlorinación catalítica de clorobenceno y decaclorobifenilo en heptano, empleando catalizadores Ni, Mo y Ni-Mo soportados, a una presión de 1 atm y 70°C de temperatura de reacción. Como resultado obtuvo formación de bifenilo, terfenilo y cuaterfenilo, el cual propone se da por un mecanismo vía radicales libres, donde se generan radicales fenilos que bien pueden interactuar con radicales de hidrógeno adsorbidos en la superficie del catalizador y formar el benceno o reagruparse entre ellos y formar el bifenilo, los isómeros de terfenilo y de cuaterfenilo [22].

IV.- OBJETIVO.

Objetivo General.

Examinar el rol del hidrógeno en el mecanismo superficial de la hidrodeshlorinación de compuestos organoclorados (clorobenceno y Aroclor 1260), por intercambio hidrógeno-deuterio, usando catalizadores soportados de níquel (Ni) y níquel-molibdeno (Ni-Mo).

V.- METODOLOGIA EXPERIMENTAL.

5.1.- Reactivos empleados.

En la tabla 16, se muestran las especificaciones de los reactivos utilizados: (nombre, fórmula molecular, pureza, peso molecular, y su uso en el trabajo de tesis.

Tabla 16. Reactivos empleados.

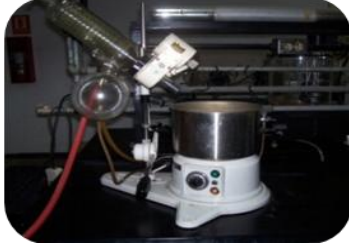
Reactivo	Nombre del compuesto	Especificaciones	Uso en la reacción
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	γ -Alúmina	PM:101,93 g/mol Marca: Rhône-Poulanc	Soporte de catalizadores
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de níquel hexahidratado	PM: 290.81 g/mol Pureza: 97% Marca: Aldric.	Catalizador
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Heptamolibdato de amonio tetrahidratado	PM: 1235,86 g/mol Pureza: 99% Marca: Riedel de Haën.	Catalizador
LiAlD_4	Tetradeteruroaluminato de litio	P.M: 112.56 g/mol Pureza:98% Marca: Aldric.	Agente reductor
EtOH	Etanol Absoluto	P.M: 46,07 g/mol Pureza: 99.8% Marca: Riedel de Haën.	Solvente
CS_2	Sulfuro de Carbono	P.M: 76,14 g/mol Pureza: 99% Marca: Riedel de Haën.	Agente sulfurante
C_7H_{16}	Heptano	P.M: 100,08 g/mol Pureza: 99% Marca: B&J Brand.	Disolvente de disolución CS_2 al 15%

Reactivo	Nombre del compuesto	Especificaciones	Uso en la reacción
NaOH	Hidróxido de sodio	P.M: 39,99 g/mol Pureza: 97% Marca: Anachemia	Trampa para cloruros desprendidos de la reacción
KOH	Hidróxido de potasio	PM: 56.11 g/mol Pureza: 85% Marca: Riedel-de-Haën.	Trampa recolectora de desechos sulfurados
C ₆ H ₅ Cl	Clorobenceno	P.M: 112,56 g/mol Pureza: 99,99% Marca: Fisher Chem Alert Guide	Reactante.
C _{10-n} Cl _n H _{10-n}	Aroclor 1260	51% clorobenceno	Reactante.
H ₂	Hidrogeno gaseoso	P.M:1,01 g/mol Pureza: 99% BOC gases	Corriente de gas para la Hidrodesclorinación

5.2.- Equipos.

En la figura 5 se muestran los equipos utilizados a lo largo de la realización de la parte experimental, y las especificaciones de cada uno.

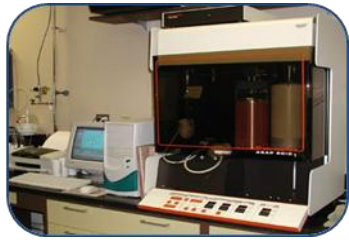
5.1.- Impregnación: Rotaevaporador Bucci (UCV).



5.2.- Análisis Elemental: ICP-AES Varian (IVIC).



5.3.- Área método BET: Micromeritics ASAP 2010c (IVIC).



5.4.- DRX: Equipo Bruker, modelo D8 (UCV) equipado con ánodo de Cu.



5.5.- Cromatógrafo de Gases Hewlett-Packard modelo HP 6890 series (UCV).



5.6.- CG-EM: Varian, modelo Saturn III. (IVIC).



5.7.-RMN: Equipo Bruker modelo Avance-500



Figura 5. Equipos utilizados durante la realización de la parte experimental.

5.3. Síntesis de catalizadores:

Todos los reactivos y solventes fueron usados sin tratamiento previo.

5.3.1.- Soporte de catalizador. (γ -Alúmina)

Se pesaron 11,7824 gramos de γ -Al₂O₃, se pulverizó en un mortero y se tamizó para obtener un tamaño de grano entre 30-60 mesh (0.25-0.50 mm). Seguidamente, se procedió a secar en estufa a una temperatura de 150°C por 12 horas, se calcinó en una mufla a 500°C por 24 horas. Se procedió a envasarlo en un recipiente de plástico para luego ser utilizado.

5.3.2.- Síntesis del catalizador monometálico Ni/ γ -Al₂O₃.

El catalizador monometálico, se preparó por el método de impregnación a sequedad, la cual consiste en la impregnación de una sal de nitrato de níquel hexahidratado [Ni(NO₃)₂.6H₂O], sobre la γ -Al₂O₃. Esto se llevó a cabo pesando 1,0227 gramos de la sal de níquel hidratada, la cual se disolvió en la mínima cantidad de agua, y luego se impregnó junto con 5,0061 gramos de γ -Al₂O₃ previamente activada, (sección 5.3.1).

La impregnación se realizó en un rotaevaporador marca Buechi, (figura 5.1), ajustando el baño de agua a una temperatura de 90°C bajo vacío mecánico; la impregnación duró ~7 horas, tiempo en que se aseguró, que se extrajo toda el agua. Seguidamente se secó en una estufa a 150 °C por 12 horas y se calcinó en una mufla en atmosfera de aire a 500 °C por 15 horas. Luego se colocó en viales de plástico y almacenó en un desecador.

5.3.3.- Síntesis de catalizador de Mo/ γ -Al₂O₃.

Este catalizador se preparó por el método de adsorción en equilibrio de una γ -alúmina (AE = 255 m².g⁻¹), a partir de la disolución de la sal de heptamolibdato de amonio tetrahidratado [(NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O], (tabla 16). Se pesaron 4,9998 gramos de la γ -

alúmina y 0,8476 gramos de la sal de Molibdeno, la cual se disolvió en la mínima cantidad de agua destilada. Se dejó en reflujo convencional con agitación ocasional a 50 °C por 100 horas, seguidamente se filtró por succión durante 30 minutos, se secó en la estufa a 100°C por 24 horas y por último, se calcinó en la mufla a 500°C por 15 horas.

5.3.4.- Síntesis del catalizador Ni-Mo/ γ -Al₂O₃.

Se realizó por impregnación a sequedad de una sal de nitrato de níquel hexahidratado, (tabla 18), sobre el sólido Mo/ γ -Al₂O₃, obtenido. Al igual que el catalizador de níquel, se realizó la impregnación en rotaevaporador (Bucchi), con un baño de agua a 90 °C y con vacío mecánico. Se pesaron 1,0213 gramos de la sal de níquel y se disolvió en la mínima cantidad de agua, y seguido se incorporó junto al sólido de molibdeno soportado. Finalmente se secó en una estufa a 150 °C por 7 horas y se calcinó en atmosfera de aire a 500°C por 15 horas.

5.4.- Caracterización de los catalizadores:

5.4.1.- Análisis elemental.

El análisis elemental fue utilizado para determinar las cantidades de níquel y molibdeno impregnados sobre los catalizadores. Los mismos fueron analizados por Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-AES), en un equipo Varian (IVIC) (Figura 5.2).

5.4.2.- Área específica (método BET).

Es una técnica que permite determinar la superficie de un sólido basándose en la adsorción de moléculas de gas de nitrógeno como una monocapa sobre la superficie del sólido.

Las áreas específicas y volumen de poros de los catalizadores fueron determinadas mediante la adsorción de nitrógeno a (-196 °C), empleando un equipo Micromeritics

ASAP 2010c (IVIC), (Figura 5.3). Todas las muestras fueron desgasificadas a una temperatura de 200 °C previo a las medidas de adsorción con nitrógeno.

5.4.3.- Difracción de Rayos X (DRX).

Esta técnica permite conocer las fases presentes en el catalizador. Las medidas de Difracción de Rayos X, (DRX), fueron obtenidas en un equipo Bruker, modelo D8 (UCV), equipado con un ánodo de Cu ($K\alpha$, $\lambda = 0.154178$ nm), a una velocidad de barrido de 1 °C/min y con un voltaje 35 kV, (Figura 5.4). Los análisis se realizarán haciendo un barrido entre 2 y 90 grados 2θ .

5.5.- Reacciones empleando clorobenceno y Aroclor 1260.

5.5.1.- Presulfuración del catalizador.

La totalidad de los catalizadores empleados fueron previamente sulfurados. Para ello se pesaron ~0,50 gramos de cada catalizador y se colocaron en el reactor mostrado en la figura 7, donde se realizó la presulfuración. Para ello se utilizó disulfuro de carbono (CS_2) al 15% en volumen en heptano como mezcla sulfurante, un flujo de hidrógeno de 75 mL/min y una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta 300°C. La presulfuración duró dos (2) horas. Este procedimiento se realizó en el montaje mostrado en la figura 6.

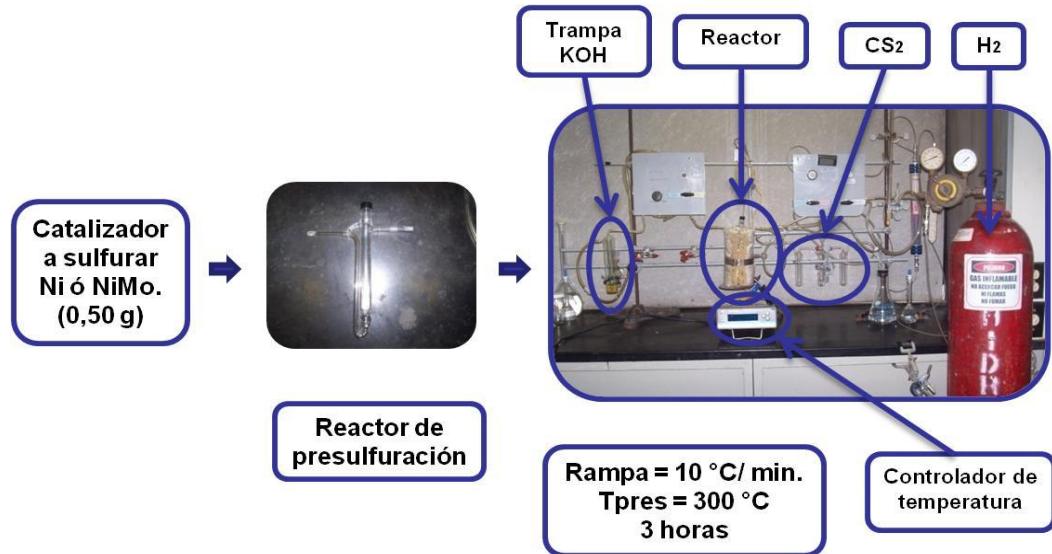


Figura 6. Reactor, montaje y condiciones para la presulfuración de los catalizadores a utilizar en las reacciones de HDCl.

5.5.2.- Hidrodesclorinación del clorobenceno y del Aroclor 1260.

El estudio de la reacción de Hidrodesclorinación del clorobenceno y del Aroclor 1260 en fase líquida, se llevó a cabo en un reactor de vidrio Pyrex encamizado, a una $T = 70\text{ °C}$, equipado con un agitador magnético y una presión de hidrógeno de 1 atm, tal como es mostrado en la Figura 7.

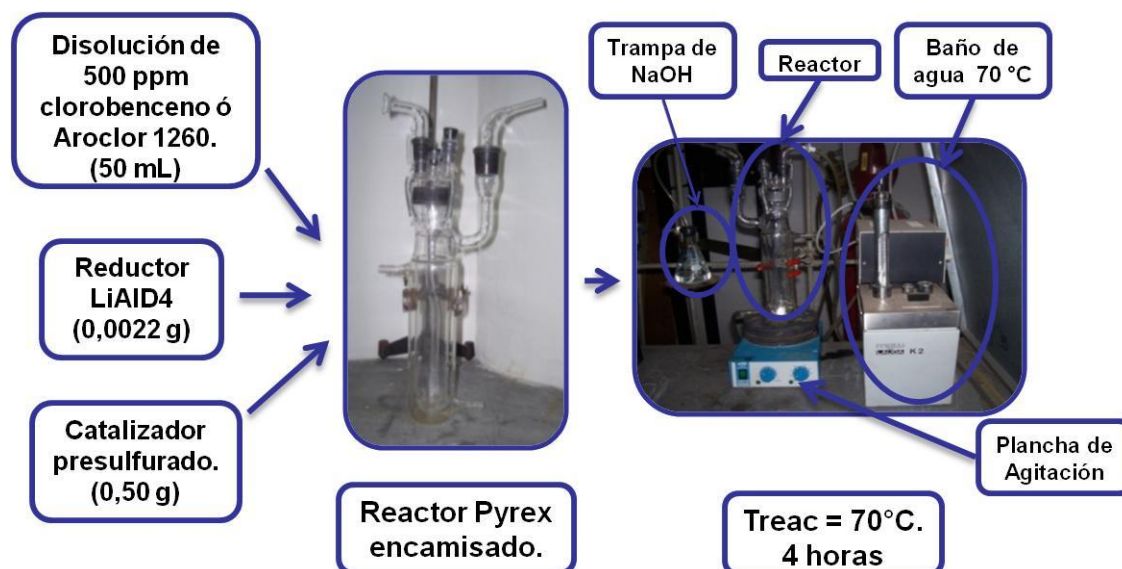


Figura 7. Reactor, montaje y condiciones para las reacciones de HDCI utilizando Clorobenceno y Aroclor 1260.

5.5.2.1. Reacción de clorobenceno con catalizador presulfurado.

Para esta reacción, se utilizó un reactor de vidrio Pyrex encamisado diseñado para el presente estudio, (figura 7), al cual se le añadió un volumen de 50 mL de una disolución de 574,54 ppm de clorobenceno en etanol, al que se agregó seguidamente 0,0022 gramos de agente reductor tetradeuteruroaluminato de litio (LiAlD₄) [24], y unos ~0.5 g del catalizador previamente sulfurado con CS₂. Dejándose por unos minutos para que la superficie del catalizador se deuterara.

Posteriormente, se colocó un agitador magnético, procediéndose a cerrar el reactor y a conectarlo a una trampa de hidróxido de sodio (NaOH) de 0,5 M, la cual se utilizó para recolectar los cloruros liberados (HCl gaseoso) de la reacción de hidrodeshlorinación. El tiempo de reacción fue de 4 horas, para cada experiencia. El montaje de la reacción se muestra en la Figura 7.

Dependiendo de la reacción a estudiar, se hizo pasar o no, una corriente de hidrógeno. La secuencia de reacciones estudiadas se presenta en la Tabla 17, con las cantidades de cada reactivo utilizadas tanto para la presulfuración como en cada reacción de clorobenceno.

Tabla 17. Cantidades de reactivos utilizada en cada reacción de clorobenceno y Aroclor 1260.

Reacción #	Catalizador (g)		Reactivo (50 mL)	Flujo de H ₂	LiAlD ₄ (g)
	Ni	NiMo			
Reacción 1	-	0,5175	Clorobenceno	Si	0,0022
Reacción 2	0,5096		Clorobenceno	Si	0,0023
Reacción 4	-	0,5059	Clorobenceno	No	0,0025
Reacción 5	0,5034	-	Clorobenceno	No	0,0036
Reacción 6	-	0,5059	Aroclor 1260	Si	0,0022
Reacción 7	0,5062	-	Aroclor 1260	Si	0,0024

5.5.2.2. Reacción de AROCLOR 1260 con catalizadores presulfurados.

Para el estudio de la reacción de Hidrodesclorinación Catalítica de un AROCLOR 1260 suministrado por PDVSA-Intevep (San Tomé, Edo. Anzoátegui), se llevó a cabo en un reactor Pyrex encamizado (T=70 °C), (figura 7), equipado con un agitador magnético, operando a una presión atmosférica. Los catalizadores fueron sulfurados previamente por (2) dos horas, (figura 6), empleando el procedimiento descrito en la sección 5.5.1.

En un experimento típico, al reactor de vidrio, (figura 7), se le añadió un volumen de 50 mL de una disolución de 564,34 ppm en BPC, de un AROCLOR 1260 en etanol, luego se le agregó ~0,50 gramos de catalizador fresco previamente sulfurado, y de inmediato 0,0022 gramos del reductor tetradeuteruroaluminato de litio (LiAlD₄). Se procedió a

cerrar el reactor y a conectar la trampa de hidróxido de sodio (NaOH) y la corriente de hidrógeno. El tiempo de reacción fue de (4) cuatro horas, en el montaje mostrado en la figura 7.

A continuación, en la tabla 18, se muestran las condiciones generales de presión y temperatura utilizadas durante la presulfuración así como en las reacciones de hidrodeshlorinación.

Tabla 18. Condiciones generales de temperatura y presión en la presulfuración y las reacciones.

Condiciones	Temperatura (°C)	Presión H ₂ (atm)	Flujo H ₂ (mL/min)
Presulfuración	300	1	75
Reacciones de HDCl	70	1	40

5.6.- Análisis de los productos líquidos de reacción.

5.6.1.- Cromatografía de gases.

Los productos líquidos obtenidos fueron analizados por cromatografía de gases en un equipo marca: Hewlett Packard, Modelo: HP 6890 Series, Detector: FID, Columna: (5% Fenil metil Siloxano), espesor de la película del relleno = 0,25µm, longitud de la columna: 30m., Diámetro de la columna: 0.32 mm, mostrado en la figura 5.5, ubicado en el Laboratorio de Desarrollo de Procesos de la Escuela de Química, UCV.

Además, se realizaron patrones de benceno puro, etanol, benceno en etanol, bifenilo en etanol, clorobenceno puro y clorobenceno en etanol para la identificación y ubicación de las señales y tiempos de retención que tenía cada uno en el cromatograma. Se

realizó curvas de calibración de benceno en etanol y bifenilo en etanol, ya que eran los principales productos que se esperaba obtener.

El gas de arrastre empleado fue nitrógeno (N_2), a un flujo constante de 6,3 mL / min. El instrumento operó con un detector de ionización a la llama. Las condiciones de operación para las mediciones se reflejan en la siguiente tabla:

Tabla 19. Parámetros y condiciones de medición del cromatógrafo de gases.

Ubicación	Temperatura (°C)	Presión (psi)	Flujo H_2 (mL/min)	Flujo Aire (mL/min)	Flujo N_2 (mL/min)
Horno	100	-	-	-	-
Inyector	211	25	-	-	-
Columna	-	25	-	-	6,3
Llama	250	25	30	300	-

5.6.2.- Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear en estado líquido (2D -RMN).

Esta técnica se empleó para determinar la presencia de deuterio en los productos líquidos obtenidos luego de cada reacción mediante el equipo mostrado en la figura 5.7, y fueron realizados en un equipo Bruker modelo Avance-500, equipado con solenoide superconductor operando a 28 MHz y 182 MHz, (figura 5.7).

Los espectros de 2D -RMN fueron obtenidos a una frecuencia de 61,4 MHz.

5.6.3.- Cromatografía de gases con Espectrometría de MASAS (CG-EM).

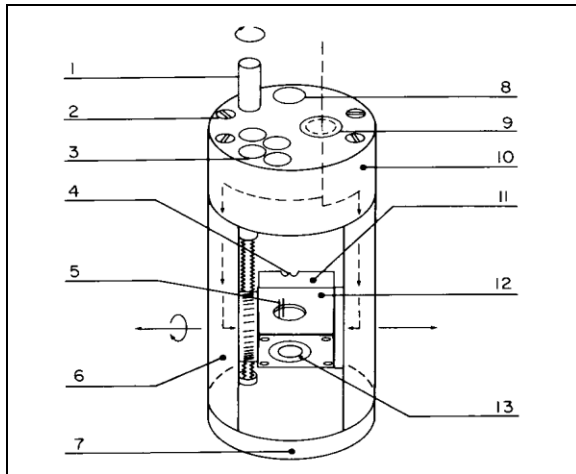
Este análisis se realizó con la finalidad de determinar la presencia de deuterio en el producto de reacción en estado líquido, provenientes de las reacciones con Aroclor 1260. Los espectrómetros de MASAS fueron obtenidos en un equipo Varian, modelo Saturn III, (IVIC), (figura 5.6).

5.6.4.- Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido, (²D-MAS-RMN).

Esta técnica se empleó principalmente para determinar la presencia de deuterio sobre la superficie de los catalizadores luego de ser empleado en cada reacción. Los análisis de RMN fueron realizados en un equipo Bruker modelo Avance-500, equipado con solenoide superconductor operando a 28 MHz y 182 MHz, (figura 5.7), a la cual se le incorporó un cabezal cilíndrico sonda para RMN en estado sólido con entrada para gases/líquidos, el cual se muestra en la Figura 8. La sonda fue facilitada por el grupo del Dr. V. R. Cross (EE. UU). Los espectros de desplazamiento químico isotrópico de estado sólido fueron obtenidos por pulso simple. Los resultados presentes aquí fueron obtenidos a temperatura ambiente. Además se empleó esta técnica para el análisis de los productos líquidos de reacción.

Cabezal Cilíndrico

Partes



1. Tornillo para ajuste de ángulo
2. Tapa
3. Hoyos para cable coaxial de cobre
4. Hoyos para fibra óptica
5. Bobina de RMN
6. Placa lateral
7. Tapa del fondo
8. Hoyos para fibra óptica
9. Entrada de gas
10. Tapa superior
11. Cubierta
12. Cuña.
13. Cubierta

Figura 8. Cabezal cilíndrico de sonda para el estudio de RMN en estado sólido con entrada para gases/líquidos.

VI.- RESULTADOS Y DISCUSION.

En la presente sección se mostrarán los resultados obtenidos tanto en la caracterización de los catalizadores como en las diferentes reacciones de HDCI estudiadas con sus respectivas interpretaciones. El catalizador bimetálico soportado en γ -alúmina posee contenidos nominales de 4% en níquel y 9% en molibdeno, empleándose el acrónimo “Ni-Mo / γ -Al₂O₃”, para indicar éste catalizador.

6.1.- Caracterización de los catalizadores.

6.1.1.- Análisis elemental de los catalizadores frescos y los utilizados.

Los resultados del análisis elemental para níquel y molibdeno son exhibidos en la tabla 20, donde se muestran los valores nominales (teóricos) y experimentales, así como la relación metálica, Ni / (Ni+Mo).

Tabla 20. Valores nominales y experimentales de los catalizadores níquel y níquel-molibdeno, y relación atómica Ni/ (Ni+Mo).

Catalizador	%Ni	%Mo	Ni/(Ni+Mo)
Nominal	4	9	0,42
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	3,59	-	-
Ni-Mo/ γ -Al ₂ O ₃	3,43	8,09	0,41

De la tabla 20, se observa que los valores experimentales de cada metal presente en los catalizadores, arrojaron valores de contenido metálico cercanos a los nominales. Así mismo, la relación Ni / (Ni+Mo) obtenida para el sistema bimetálico fue similar al valor calculado, indicando que la relación de metales sobre el catalizador corresponde a la relación óptima empleada en catalizadores industriales (ejemplo, HRK 558, Axens).

6.1.2.- Textura de los catalizadores.

A continuación se muestran los resultados obtenidos de área específica (BET), volumen y tamaño de poro del soporte y de los catalizadores Ni/ γ -Al₂O₃ y Ni-Mo/ γ -Al₂O₃. Los catalizadores examinados en el presente estudio tienen áreas específicas que van de 171 a 177 m²/g, mientras que el volumen de poro se encuentra alrededor de 0,3 mL/g. En la tabla 21, se observa que el área de ambos catalizadores disminuyó con respecto al área de la γ -alúmina (AE = 255 m²/g), esto se debe al taponamiento parcial de los poros del soporte por las fases metálicas. Presentándose una reducción cercana al 30% en área.

Tabla 21. Área específica BET, volumen y tamaño de poro de los catalizadores frescos.

Catalizador	Área Superficial Específica (ASE) (m ² /g)	Volumen de poro (mL/g)	Tamaño de poro (nm)
γ -Alúmina	255	0,54	14,7
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	177	0.3723	8.377
Ni-Mo/ γ -Al ₂ O ₃	171	0.3626	8.466

Con respecto a los valores de volumen y tamaño de poro de los catalizadores luego de la impregnación, se observó la misma tendencia que la exhibida por el área específica, observándose una disminución del volumen del 32% y del tamaño de poro del 42%, al compararlos con los valores nominales del soporte.

Los valores de tamaño de poro son comparables a los reportados en la literatura para catalizadores de Ni-Mo soportados sobre alúmina (8-14 nm), [23]. Está bien establecido que una alta área específica es adecuada para dispersar el metal y formar sitios activos, mientras que diámetros de poro grandes reducen las limitaciones por difusión y

promueve el contacto de las moléculas reactantes con los sitios activos sobre la superficie del catalizador.

6.1.3.- Difracción de Rayos X, (DRX).

6.1.3.1.- Catalizadores frescos:

Los difractogramas correspondientes a los catalizadores frescos de Ni y Ni-Mo soportados, se muestran en la Figura 9.

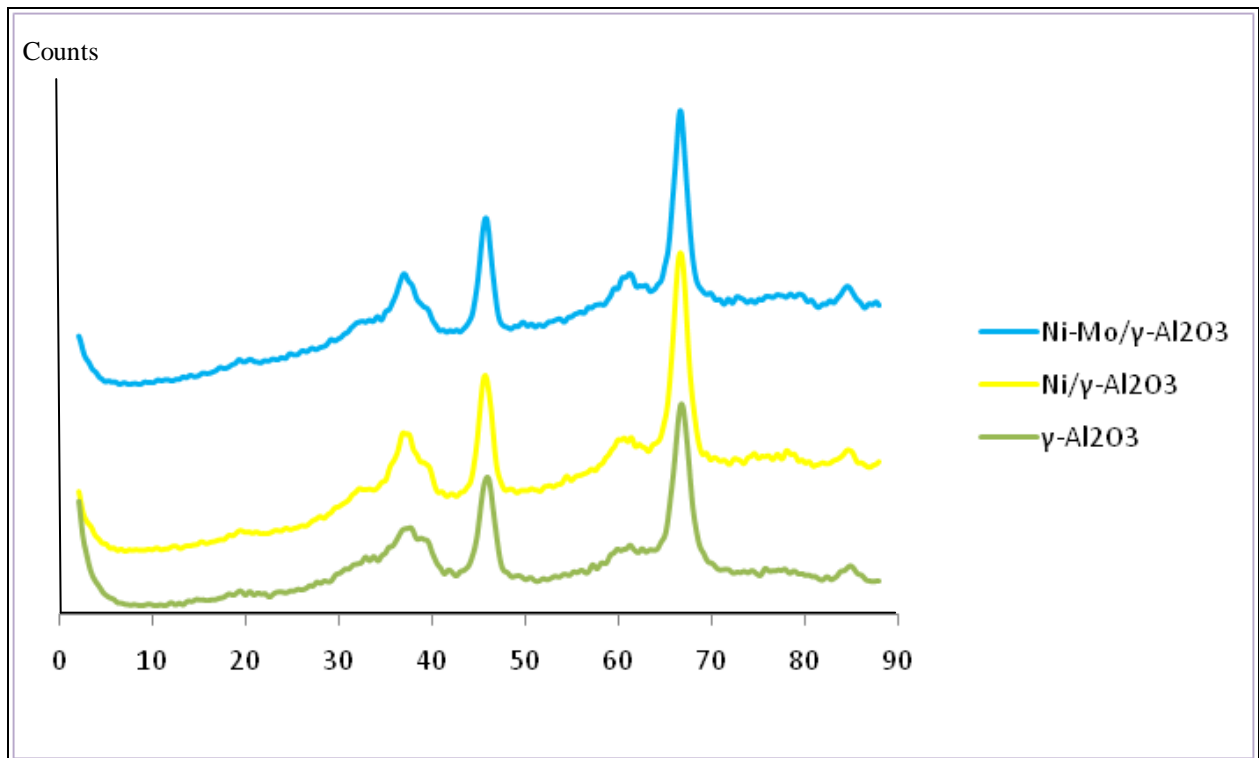


Figura 9. Difractograma de rayos X de los catalizadores Ni/ γ -Al₂O₃ y Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ frescos en estado oxidado y la γ -alúmina utilizada como soporte.

De la figura 9, se observan tres difractogramas, desde abajo hacia arriba, se presenta al soporte sólo, al catalizador fresco monometálico y al catalizador fresco bimetálico. En los tres difractogramas, se aprecian señales bien definidas, que coinciden con las del soporte sólo. Además, de acuerdo a la ficha JCPDF 29-1486, se verifica que dichas

señales corresponden al patrón de difracción de la γ -alúmina, la cual presenta picos característicos en $2\theta = 37^\circ$, 45° y 67° . Esto indica que el metal (Ni y/o Mo) incorporado al soporte, se encuentra bien disperso sobre la superficie de la alúmina. También, puede deberse a que el tamaño de partícula sea inferior a los 4 nm, el cual se encuentra más allá de la detección por DRX. Las partículas nanocrystalinas de MoO_x , finamente dispersas, se estima que incrementan la actividad, [24].

6.1.3.2.- DRX de los catalizadores post-reacción. Catalizadores Ni y NiMo, luego de las reacciones de HDCI.

En la figura 10, se muestran los Difractogramas de Rayos X correspondientes a los catalizadores utilizados en la reacción de HDCI de clorobenceno.

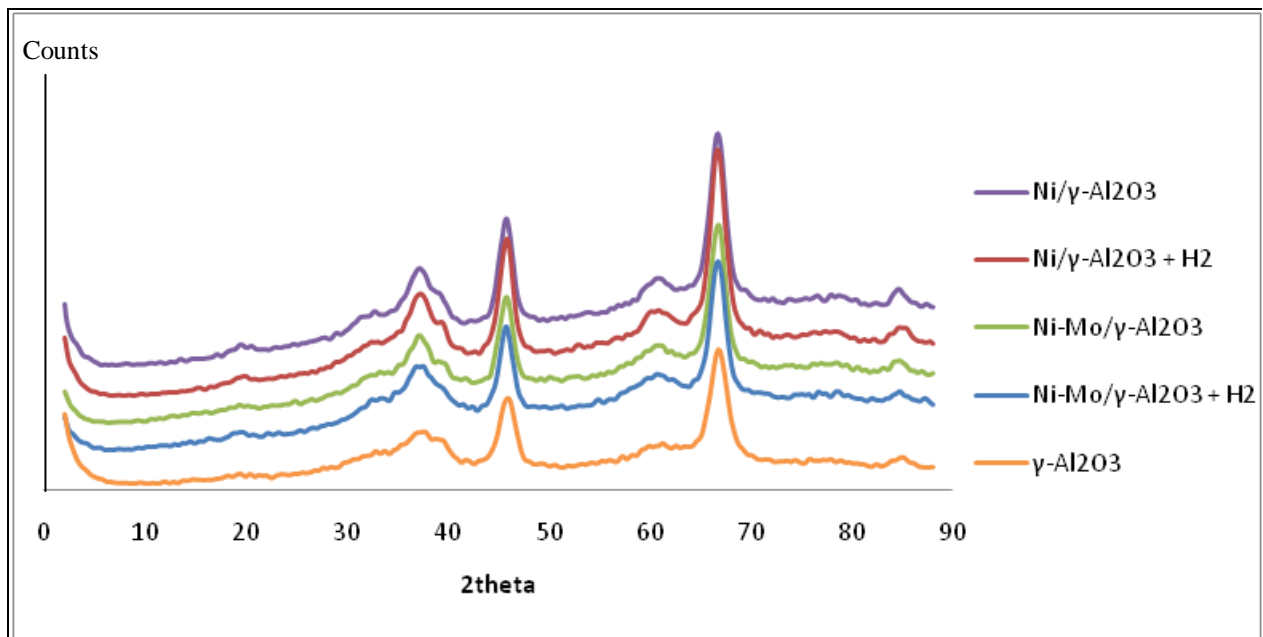


Figura 10. Difractogramas de Rayos X de los catalizadores sulfurados y deuterados de Ni/ γ -Al₂O₃ y Ni-Mo/ γ -Al₂O₃, después de las reacción de HDCI de clorobenceno, y γ -Al₂O₃ utilizada como soporte.

En la figura 10, se muestran los difractogramas tanto del catalizador monometálico (Ni/ γ -Al₂O₃), así como del bimetálico, (Ni-Mo/ γ -Al₂O₃), utilizados en las reacciones. Estas,

se llevaron a cabo con una disolución de clorobenceno de 574 ppm, en etanol y el agente reductor tetradeuteruroaluminato de litio (LiAlD_4), [25]. Estos difractogramas mostraron sólo la presencia de γ -alúmina, lo cual se verificó con el difractograma de la γ -alúmina utilizada y se confirmó por comparación con la ficha JCPDF 29-1486. Implica que no hay presencia de agregados.

En la figura 11, se muestran los difractogramas de Rayos X, esta vez de los catalizadores utilizados en la reacción de HDCI con Aroclor 1260.

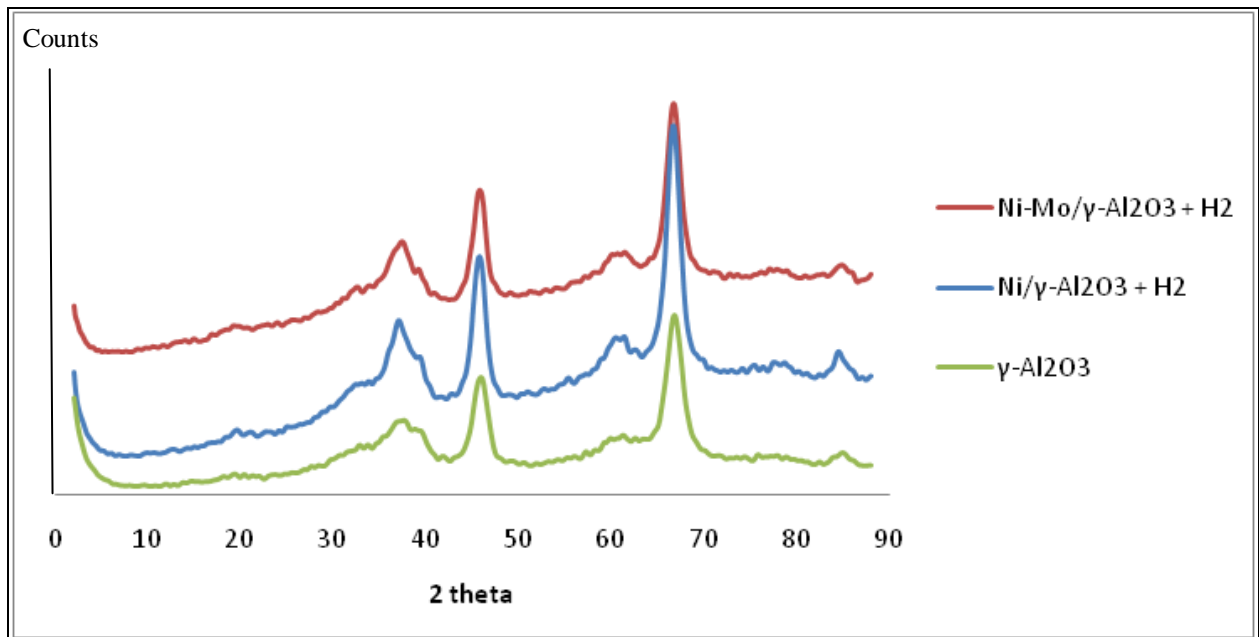


Figura 11. Difractogramas de Rayos X de los catalizadores Ni y Ni-Mo/ Al_2O_3 , después de las reacciones de HDCI con Aroclor 1260 y la γ -alúmina utilizada como soporte.

La figura 11, muestra los difractogramas del catalizador monometálico ($\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), y bimetálico, ($\text{Ni-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), utilizados en las reacciones con Aroclor 1260 así como el de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizada como soporte. Estas, se llevaron a cabo con una disolución de un Aroclor 1260, de 564 ppm de BPC, en etanol y el agente reductor tetradeuteruroaluminato de litio (LiAlD_4), [25]. Estos difractogramas muestran nuevamente la presencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

6.2. Reactividad Catalítica.

6.2.1. Reacciones de HDCI con clorobenceno y Aroclor 1260.

Los resultados catalíticos obtenidos en las reacciones de HDCI de clorobenceno y BPC son mostrados en la tabla 22. Para el catalizador monometálico Ni/ γ -Al₂O₃, tanto en presencia del hidrógeno como en su ausencia, se obtuvieron conversiones similares, señalando que las conversiones hacia HDCI son debidas a la presencia del deuterio proveniente del agente reductor. Mientras, en el catalizador monometálico de molibdeno, Mo/ γ -Al₂O₃, no ocurre la hidrodeshlorinación, debido a la falta de hidrógeno (deuterio) disociado.

Tabla 22. Porcentaje de conversión a productos de clorobenceno y Aroclor 1260 y los catalizadores monometálico y bimetálico.

Reactivo	Catalizador	H ₂	LiAlD ₄	% Conversión
Clorobenceno	NiMo	Si	Si	69,1
	NiMo	No	Si	4,6
	Ni	Si	Si	7,3
	Ni	No	Si	9,2
	Mo [22]	Si	No	0
Aroclor 1260 [®]	NiMo	Si	Si	83,7
	Ni	Si	Si	11,8
	Mo [22]	Si	No	0

De los datos obtenidos se observa una fuerte dependencia de la conversión con la presencia de hidrógeno, siendo marcado este efecto sobre el catalizador bimetálico. Si consideramos la suma de las conversiones individuales de los catalizadores sulfurados de Ni/ γ -Al₂O₃ y Mo/ γ -Al₂O₃, inmediatamente se puede señalar la presencia de un fuerte

efecto sinérgico. Es decir, que la interacción entre níquel y molibdeno permite incrementar la conversión en HDCI de clorobenceno o BPC.

El catalizador bimetálico de Ni-Mo sulfurado muestra ser 15 veces más activo en presencia de hidrógeno respecto a la reacción sin H_2 , esto apunta a la necesidad del hidrógeno para que ocurra la HDCI.

Lo anterior implica que la reacción de hidrodeshlorinación sigue el modelo de “Control Remoto” o de “Sinergia de Contacto” planteado desde finales de los años 70 por Delmon y col. [26], el cual explica el fenómeno de sinergia, suponiendo que resulta de una cooperación, por medio de una especie que se moviliza por la superficie (ej. hidrógeno), entre el sulfuro de un metal del grupo VIII (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) llamado donador, y un sulfuro de un metal del grupo VI (Cr, Mo, W), llamado aceptor. Donde el donador es capaz de activar el hidrógeno molecular (H_2), en una especie móvil: el hidrógeno spill-over, el cual migra hacia la superficie del aceptor y modifica el número y cantidad de los sitios activos. El hidrógeno spill-over, por reacción con la superficie del receptor es capaz de mejorar y/o aumentar el estado de los sitios potencialmente activos para la hidrogenólisis e hidrogenación [27]. En este sentido, el efecto promotor del níquel es atribuido al contacto entre las fases NiS_x y MoS_2 . Este contacto se ha sugerido, resulta en un spill-over de hidrógeno desde el níquel (NiS_x) hacia el sulfuro de molibdeno, que los proponentes indican incrementa la actividad intrínseca [Delmon, 26]. Todo esto confirma lo necesario de la presencia de la corriente de hidrógeno en la reacción y el molibdeno en el catalizador, para que ocurra la hidrodeshlorinación de las moléculas estudiadas.

En las reacciones donde se empleó como molécula sonda el clorobenceno, se analizaron sus productos de reacción por medio de cromatografía de gases (CG) y espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de deuterio (2D -RMN) en fase líquida y en aquellas, donde se empleó el Aroclor 1260[®], se analizaron por cromatografía de

gases y espectrometría de masas (CG-EM). Los cromatogramas mostraron la presencia de benceno como único producto para la reacción con clorobenceno; mientras que para la HDCI de BPCs, el bifenilo fue observado. (Ver anexos, figuras 20-32).

A fin de comprender el rol del hidrógeno en el mecanismo superficial de hidrodesclorinación del clorobenceno, se empleó deuterio y su seguimiento fue realizado por RMN de deuterio. Se realizaron mediciones de la sal deuterada en etanol y del solvente deuterado, (etanol), cuyos espectros se tomaron como referencia, (Ver anexo figuras 35-36). Los espectros que se exhiben en las figuras 12 y 13, muestran los productos deuterados hallados en el medio de reacción. En dichos espectros, se muestra una señal correspondiente al benceno deuterado, presente a ~7 ppm.

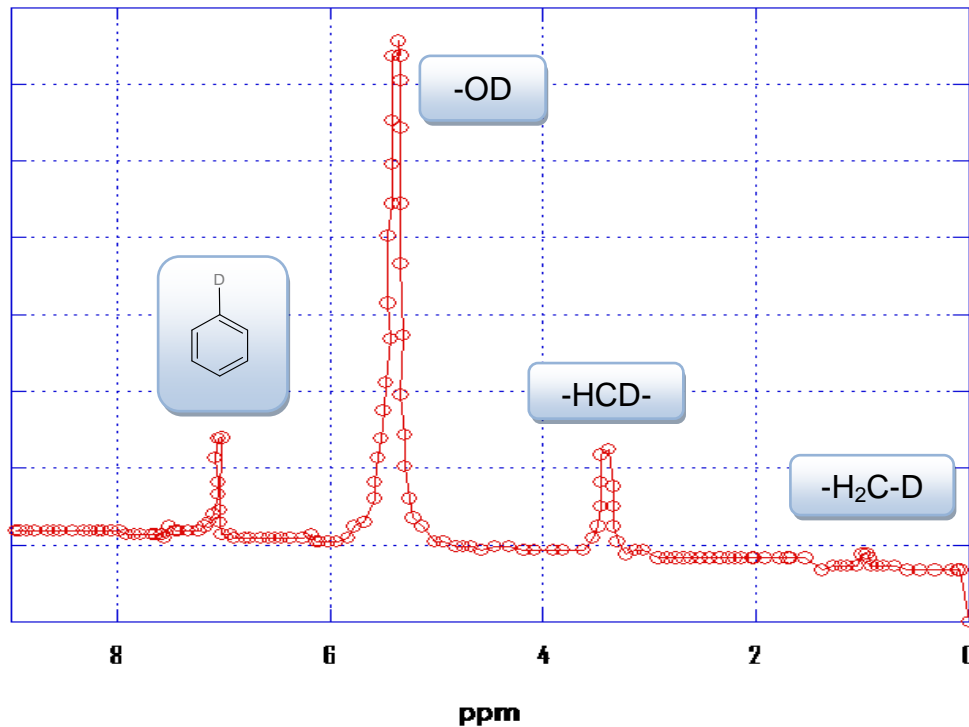


Figura 12. Espectro de ²D-RMN en fase líquida de los productos de HDCI del clorobenceno, empleando el catalizador Ni/γ-Al₂O₃ sulfurado y deuterado, bajo corriente de hidrógeno.

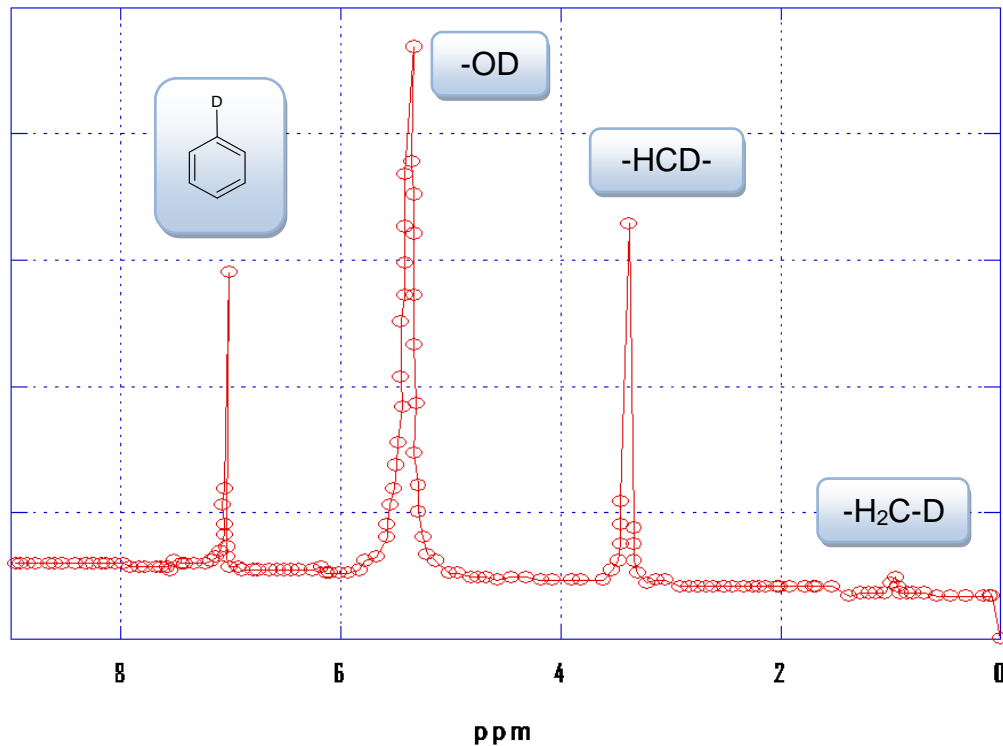


Figura 13. Espectro de ^2D -RMN en fase líquida de los productos de HDCI del clorobenceno, empleando el catalizador Ni-Mo/ γ - Al_2O_3 sulfurado y deuterado, bajo corriente de hidrógeno.

Es de hacer notar, que las intensidades de las señales correspondientes a benceno deuterado indican claramente un efecto sinérgico para el catalizador bimetálico. Siendo la señal benceno-deuterio casi 2,5 veces mayor. Este resultado soporta lo indicado sobre la necesidad del “contacto” de las fases sulfuradas de níquel y molibdeno, así como la presencia del spill-over de hidrógeno (deuterio). Bajo las condiciones de reacción (temperatura) el compuesto LiAlD_4 , se descompone de la siguiente manera [28]:



(Ecuación 1).

donde se genera deuterio molecular, que al igual que el hidrógeno (H_2), se disocia sobre la fase sulfurada de níquel y posteriormente recorre la superficie hacia la fase aceptora (MoS_2), tal como se esquematiza en la Figura 14.

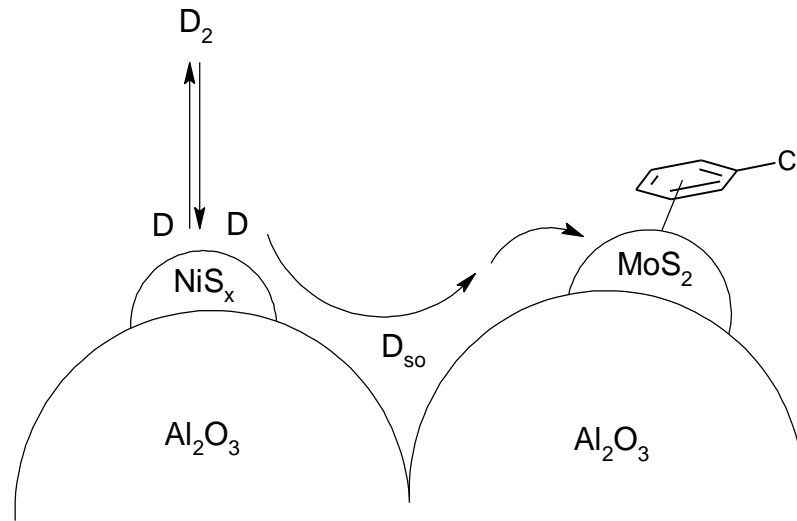


Figura 14. Esquema del efecto del spill-over de deuterio (hidrógeno).

Con el diseño experimental propuesto en este trabajo para el caso de clorobenceno, se propuso que dicho mecanismo, también sería factible al utilizar el Aroclor 1260 como reactivo de partida, obteniéndose como resultado la molécula de BPC deuterada. Para confirmar que sí ocurrió deuterización del BPC, se procedió a analizar, al producto líquido de esta reacción, por cromatografía de gases acoplado a espectroscopia de masas (CG-EM), cuyo espectro de Aroclor 1260 patrón y del producto después de la reacción, se muestran en las figura 15 y 16, respectivamente.

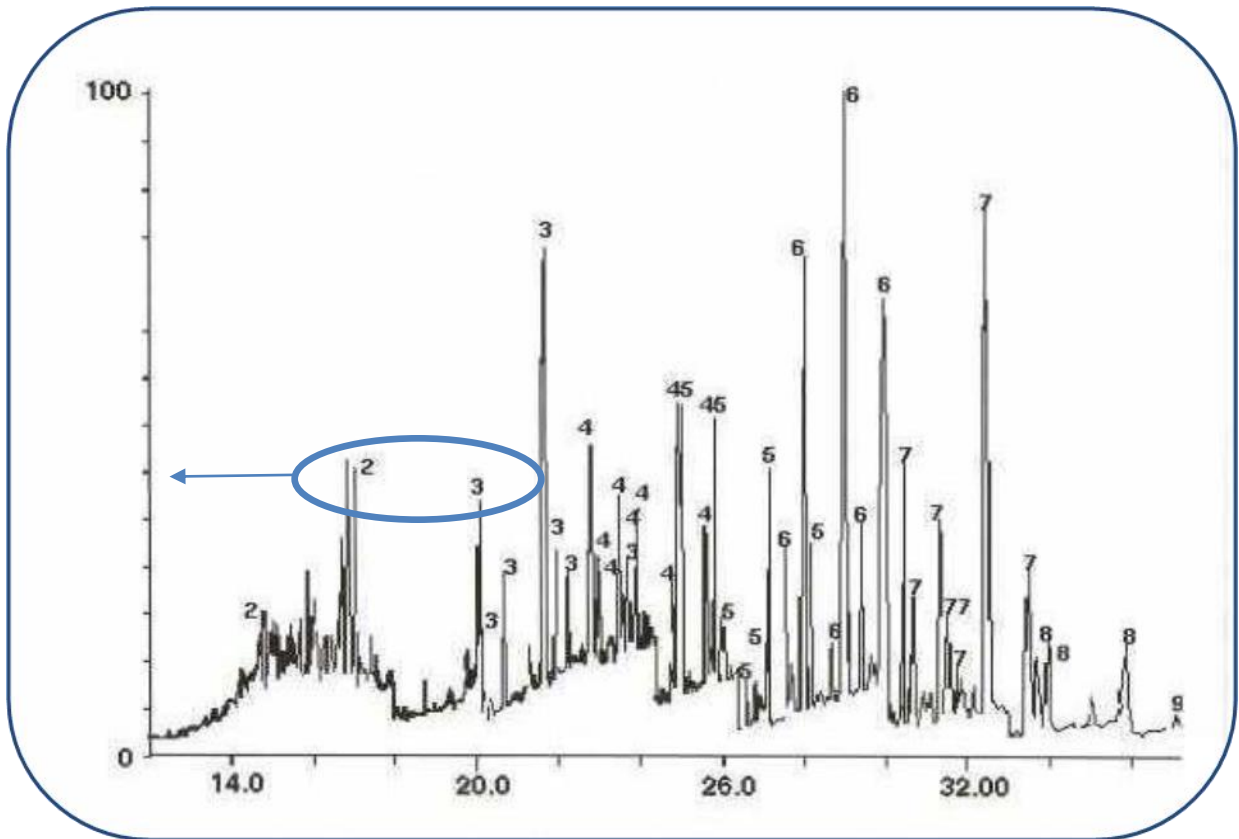


Figura 15. Cromatograma de CG-EM de un Aroclor 1260.

El cromatograma de la figura 15, muestra señales correspondientes a cada uno de los congéneres que conforman al Aroclor 1260. Se observa que posee congéneres que contienen desde 2 hasta 9 átomos de cloros. Este cromatograma se utilizó como patrón comparativo.

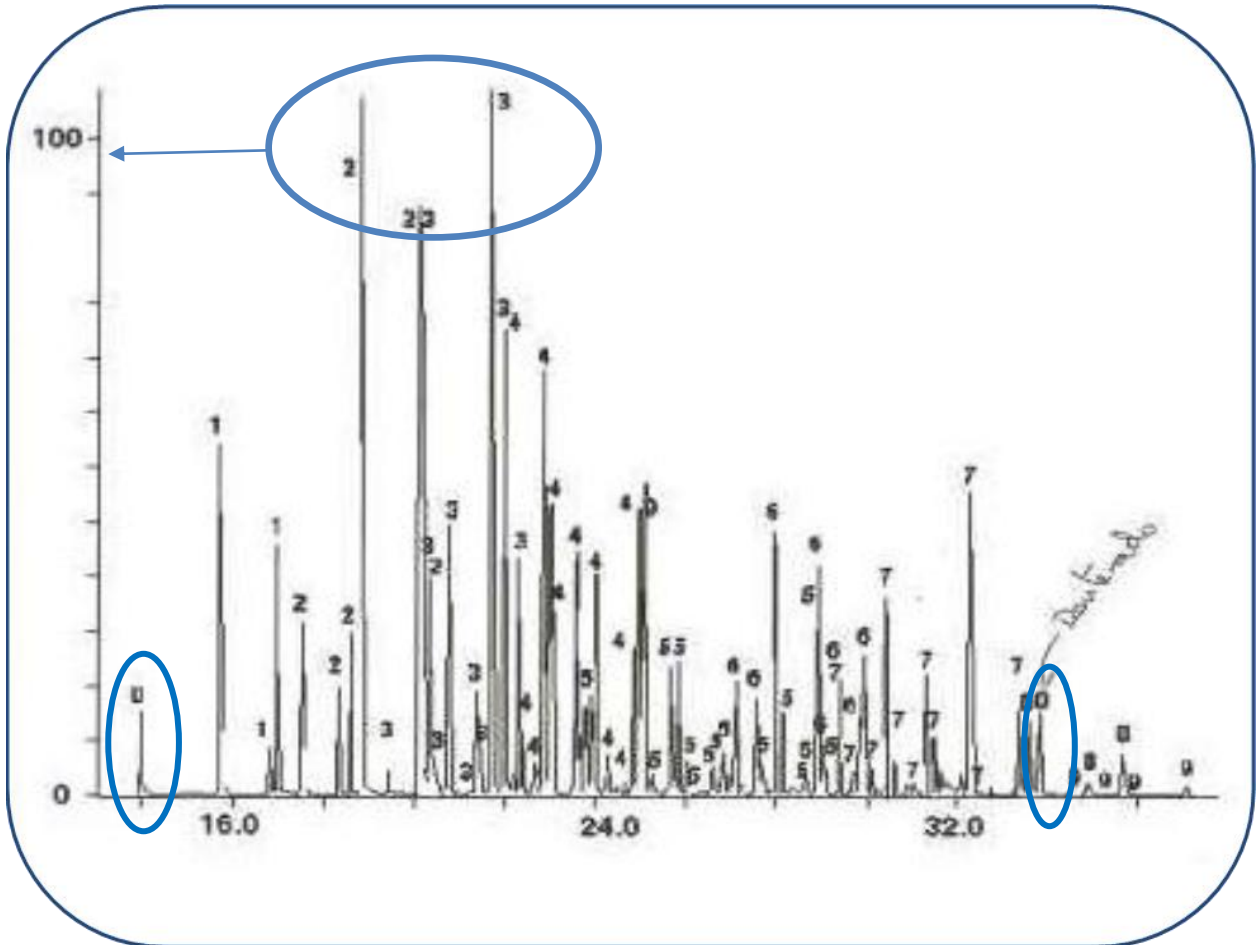


Figura 16. Cromatograma de CG-EM del producto deuterado obtenido a partir de la reacción de Aroclor 1260, con catalizador Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ y corriente de hidrógeno.

Al comparar este cromatograma con el de la figura 15, se pudo observar la aparición de una señal en un tiempo menor a 10 minutos que no estaba antes de la reacción, este corresponde a la molécula de bifenilo, sin átomos de cloro, indicando con esto, que hubo HDCI. Se observa además, el aumento en la intensidad de los picos, correspondientes a los congéneres que poseen menor número de cloros, siendo otro indicativo de que si ocurrió HDCI. Y por último, la aparición de una señal en un tiempo mayor a 30 minutos, que no contiene cloro en su estructura, muestra que hubo HDCI y que además se obtuvo BPC deuterado.

A partir de lo obtenido anteriormente, se realizaron estudios de ^2D -RMN en el estado sólido de los catalizadores $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ni-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, antes y después de la reacción con Aroclor 1260. El interés principal fue determinar la disociación del deuterio sobre la fase sulfurada de níquel. A este respecto, se muestran, en las figuras 17 y 18, la señal que está ubicada en el rango de 2 a 7 ppm, la cual ha sido asignada a la interacción metal-deuterio [29-30].

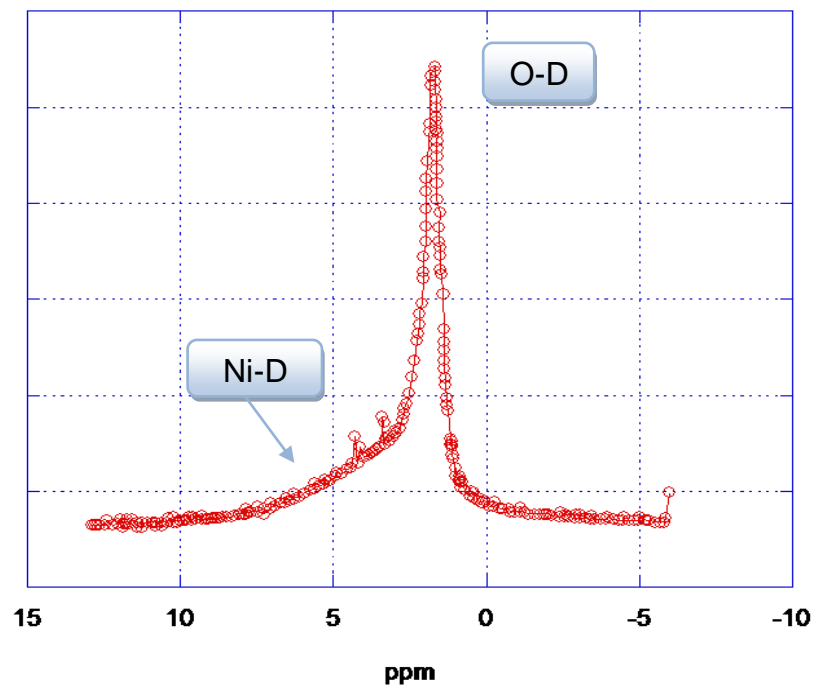


Figura 17. Espectro de ^2D -MAS-RMN del catalizador sulfurado de $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y tratado con deuterio.

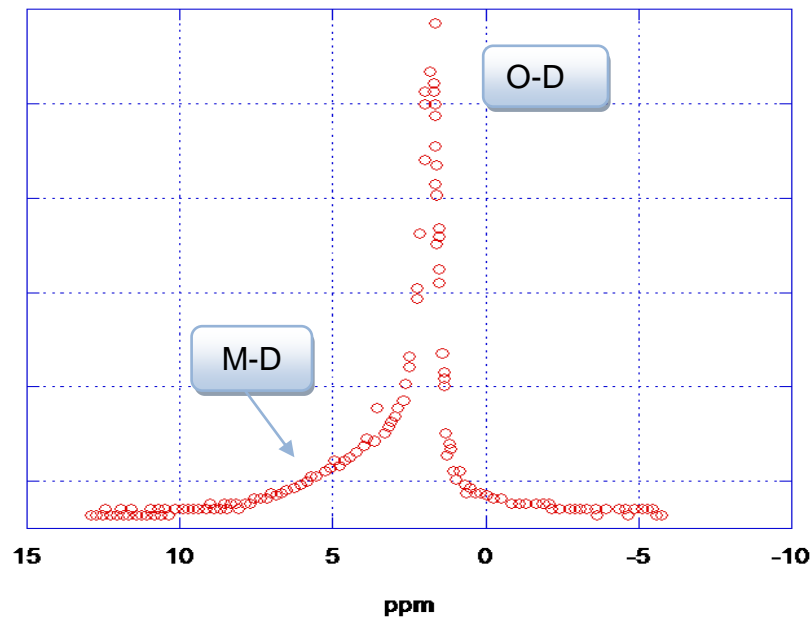


Figura 18. Espectro de ^2D -MAS-RMN del catalizador sulfurado de Ni-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y tratado con deuterio.

Sin lugar a dudas, podemos indicar que la fase sulfurada de níquel es responsable de la disociación del deuterio (o hidrógeno). Ahora bien, para el caso bimetálico puede observarse un incremento en el área bajo la curva, (2,5 al emplear el bimetálico respecto a un 1,8 al utilizar el catalizador monometálico), en el rango especificado. Esto es debido a la dispersión del níquel. El hidrógeno es un reactante “acompañante” en las reacciones de hidrotratamiento. En la mayoría de las investigaciones cinéticas el hidrógeno es una función de la forma presente de la expresión de velocidad de Langmuir-Hinshelwood (f_{H_2}). Un término de adsorción implica un sitio diferente de adsorción para el H_2 , de acuerdo a lo planteado por Owens y Amberg [31], donde el hidrógeno disociado y adsorbido se encuentra débilmente enlazado a la superficie del catalizador. Así mismo, hay innumerables evidencias de la presencia de hidrógeno disociativamente adsorbido sobre catalizadores sulfurados.

La mayoría de los estudios realizados sobre la estructura de las fases sulfuradas han evidenciado que la mayoría de los átomos presentes de Mo se encuentran como MoS_2 , con una pequeña proporción de oxi-sulfuro de molibdeno. Dado que la catálisis ha sido asociada a los átomos de níquel ubicados en las aristas de los cristalitas de MoS_2 , una mayor dispersión implica una mayor cantidad de aristas con átomos superficiales de níquel, o más átomos de níquel expuestos. Esta mayor cantidad de Ni expuesto, permitiría una mayor adsorción y por supuesto, disociación del hidrógeno. Todo ello en concordancia con lo observado en el presente trabajo.

La mayoría de los estudios empleando trazadores muestra que el hidrógeno disociado se encuentra relacionado con los grupos SH, los cuales toman parte de la reacción de HDCI de BPC (*vide Infra*). Soportando esto último, se le realizó al catalizador bimetálico sulfurado el análisis de ^2D -MAS-RMN después de reacción de hidrodeshlorinación con Aroclor[®]. La figura 19, muestra tres señales bien definidas, siendo la de mayor intensidad la correspondiente al intercambio H-D de los grupos OH de la alúmina.

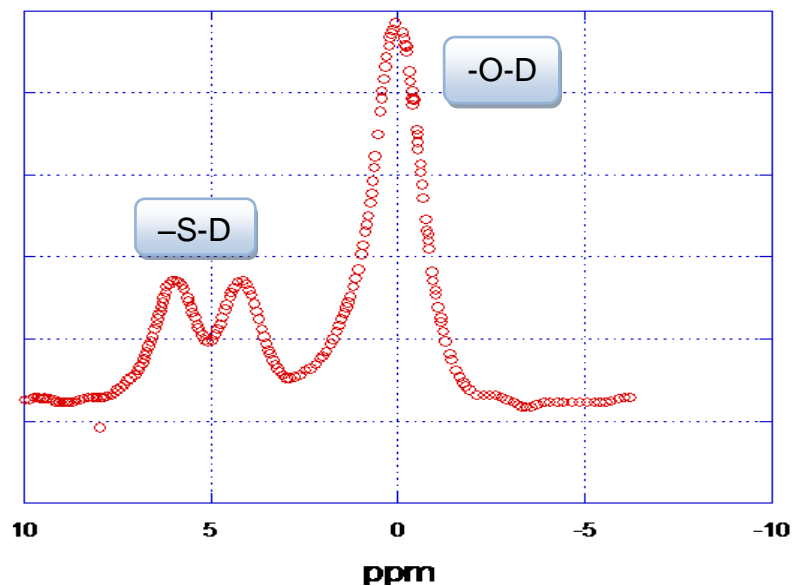


Figura 19. Espectro de ^2D -MAS-RMN en estado sólido del BPC adsorbido sobre el catalizador sulfurado Ni-Mo/ γ - Al_2O_3 después de la reacción con Aroclor 1260.

Además, hay dos señales de menor intensidad que se encuentran a campos más altos. Este desplazamiento es debido al enlace azufre-deuterio, el cual está ligeramente corrido respecto a lo reportado en la literatura quizás por efecto de la molécula orgánica.

Aún cuando parece un acuerdo general del enlace a la superficie con los electrones π , existen divergencias en la literatura sobre los sitios involucrados en la reacción de hidrodeshlorinación [32-33]. Muchos autores han propuesto que los sitios para hidrodeshlorinación son vacancias ubicadas en las aristas del cristal, pero difieren sobre los sitios involucrados en el mecanismo de desclorinación directa. De manera de poder acomodar la molécula de BPC paralela a la superficie, deben existir sitios multi-vacancia. Por ejemplo, se ha sugerido [34-35], que la hidrodeshlorinación ocurre sobre las aristas de Mo con átomos expuestos de molibdeno en la superficie, dado que estos átomos se esperan estén involucrados en el enlace formado entre la superficie y los electrones π de la molécula de BPC. Algunos otros autores han considerado reacciones que involucran átomos de molibdeno descubiertos en las aristas [36-39].

Sin embargo, los estudios de DFT (teoría del funcional de densidad) realizados por Byskov y col. [40], muestran que los átomos expuestos de Mo no están favorecidos energéticamente. Estudios posteriores [41-43], han calculado la mayoría de las estructuras favorables de Mo en las aristas del MoS_2 para diferentes condiciones de sulfuración y de reacción, mostrando la posibilidad de estar involucrado en la reacción de HDCl. Con ayuda de lo mencionado anteriormente, y junto al resultado obtenido del análisis con el ^2D -RMN en estado sólido, permitió dar el primer indicio de deuterización del BPC.

A fin de entender la reacción de hidrodeshlorinación es importante adquirir conocimientos en las reacciones que están relacionadas con la activación de los hidrógenos en los clusters de MoS_2 y la ubicación de las especies adsorbidas del

hidrogeno. Resultados previos muestran que los grupos SH pueden ser formados, [44-46], y estarían localizados en las aristas de MoS_2 [44]. Los estudios realizados por microscopia de efecto túnel y DFT [43-47-48], han provisto de un conocimiento detallado sobre la activación y ubicación del hidrógeno en estas estructuras. Estos experimentos mostraron que la activación del hidrógeno molecular está inhibida a bajas presiones de hidrógeno, la cual está relacionada con la alta barrera de energía de activación para la disociación de hidrogeno bajo las condiciones experimentales. Pero si se pre-dosifica hidrógeno (deuterio), esta barrera puede ser removida y el hidrógeno ser adsorbido.

Los experimentos realizados por microscopia de efecto túnel muestran que la adsorción de hidrogeno sobre los clusters de MoS_2 ocurre preferentemente sobre los dímeros del azufre y permite la formación de las especies SH sobre la arista. Cálculos teóricos indican que la posición más estable para el hidrógeno es aquel unido al azufre de la fase mixta Ni-Mo-S. La combinación del hidrógeno adsorbido sobre la arista y la fase Ni-Mo-S capaz de adsorber a las moléculas de BPC o clorobenceno, puede ser importante en la capacidad de transferir hidrógeno, dada la cercanía de los reactantes se puede promover la reacción de hidrodesclorinación. Antes de discutir el mecanismo, debemos notar que la exposición deuterio pre-disociado permite la creación de vacancias sobre las aristas [49-50].

Ciertamente, los grupos SH juegan un papel esencial, tanto en la creación de las vacancias, como en proveer el hidrógeno para las reacciones de hidrodesclorinación.

VII.- CONCLUSIONES.

El presente trabajo muestra la importancia del modelo de "Control Remoto" y el rol que juega en la sinergia hacia la HDCI. Desde el punto de vista fundamental, los resultados permiten avanzar en la comprensión del mecanismo de "spill-over" del hidrógeno. En una primera aproximación, los resultados obtenidos empleando deuterio indican cierta facilidad para disociarse, adsorberse y migrar sobre la superficie; esto se observó al emplear clorobenceno, así como Aroclor 1260. En ambos casos se obtuvieron productos deuterados, partiendo de la disociación del agente reductor tetradeuterado pasando por la formación del deuterio molecular, (D_2), el cual se disoció y se adsorbió sobre el sulfuro de níquel, creando así el deuterio spill-over, migrando éste hacia el sulfuro de molibdeno para luego llevarse a cabo el intercambio hidrogeno-deuterio sobre la molécula organoclorada, obteniéndose así el benceno deuterado en el caso del clorobenceno o el bifenilo deuterado en el caso del Aroclor 1260.

Por otra parte, este trabajo propone la existencia de sinergia entre las fases de sulfuro de níquel y sulfuro de molibdeno en la reacción de hidrodeshlorinación de Aroclor 1260, debido a que se requieren dos fases y una especie móvil, es decir, una fase donadora como es el caso del sulfuro de níquel y una aceptora como lo es el sulfuro de molibdeno; y la especie que se movilice de una fase a otra, como lo es el deuterio spill-over; el cual, suponemos, se activa en la fase donadora (NiS_x), migrando luego a la fase aceptora (MoS_2), variando la cantidad de sitios activos, y promoviendo la HDCI.

VIII.- RECOMENDACIONES.

- 1.- Continuar con el estudio del mecanismo de HDCI, empleando otros catalizadores, soportes como carbón, así como condiciones de temperatura y presión más elevadas, que permitan optimizar el proceso de HDCI y lograr obtener mayores conversiones.
- 2.- Verificar en condiciones de reacción la fase tipo Ni-Mo-S.

IX.- BIBLIOGRAFIA.

- [1] Gil, L. y colaboradores, **(PNUD, MARN y USB)**. Manual Técnico para el Manejo de los Bifenilos Policlorados (BPC). Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales (MARN) y el Programa para las Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD).2004 Venezuela.
- [2] Plan Nacional de implementación para la Gestión de los Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP) en Chile Fase I, 2006-2009.
- [3] Fundación Aguaclara. “Convenios Internacionales ratificados por la República Bolivariana de Venezuela”. (2006). www.aguaclara.org/convenios.
- [4] Constitución de la República Bolivariana de Venezuela. 2da versión: Gaceta Oficial 5.453 del 24-Mar-2000. Reedición 2007.
- [5]. Gil, M. E. Fundación Aguaclara. “Informe ciudadano de la situación de los contaminantes orgánicos persistentes en Venezuela”. Marzo 2006 Venezuela.
- [6] CONAMA, UNEP Chemicals. “Manual de Chile sobre el Manejo de los Bifenilos Policlorados (PCBS; Askareles): un estudio de caso sobre la aplicación de guías”. Chile, Julio 2004.
- [7] Olivero, S. “Bifenilos policlorados (BPC), historia y antecedentes” Mayo 2003. Buenos Aires, Argentina.
- [8] Ramos, L. D.; (CESCCO) y Ferrari, M.; (UNAH). “Determinación de Bifenilos Policlorados (BPC) Residual y Plaguicidas organoclorados en peces comestibles de la Bahía de la isla de Utila” Noviembre, 1994. Honduras.

[9] <http://www.estrucplan.com.ar/producciones/entrega.asp?identrega=871>

[10] Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (ATSDR). 2000. Reseña Toxicológica de los Bifenilos Policlorados (BPC) (en inglés). Atlanta, GA: Departamento de salud y Servicios Humanos de los EE.UU., Servicio de Salud Pública. <http://www.atsdr.cdc.gov/es/>.

[11] Technical guidelines for the environmentally sound management of wastes consisting of, containing or contaminated with polychlorinated biphenyls (PCBs), polychlorinated terphenyls (PCTs) or polybrominated biphenyls (PBBs). www.basel.int

[12] www.epa.gov/osw/hazard/tsd/pcbs/

[13] Betancourt, P. "Guía de Hidrotratamiento", (2000).

[14] De la Rosa, M. "Hidrodesclorinación Catalítica de Bifenilos Policlorados provenientes de aceites dieléctricos bajo condiciones de hidrotratamiento convencional". Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. (2005)

[15] Weiss, A.H.; y Krieger, K.A. Journal of catalysis 6, 167-185 (1966).

[16] LaPierre, R.B.; Wu, D.; Kranich, W.L.; and Weiss, A.H. Journal of catalysis 52, 59-71 (1978).

[17] LaPierre, R.B; Guzzi, L.; Kranich, W.L.; and Weiss, A.H. Journal of catalysis 52, 230-238 (1978)

[18] Yakovlev, V.A.; Simagina, V.I.; y Likholobov, V.A. React. Kinet. Catal. Letter. Vol. 65, No. 1, 177-183 (1998).

- [19] Yakovlev, V.A.; Terskikh, V.V.; Simagina, V.I.; y Likholobov, V.A. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 153 (2000) 231-236.
- [20] Murena, F.; Schioppa, E.; y Gioia, F. *Environ. Sci. Technol.* (2000), 34, 4382-4385.
- [21] Murena, F.; y Gioia, F. *Applied Catalysis B: Environmental* 38 (2002) 39–50.
- [22] Medina, M. V.; “Estudio del mecanismo de reacción en la hidrodeshlorinación catalítica del clorobenceno y decaclorobifenilo empleando catalizadores soportados de Ni y Mo”. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. (2008).
- [23] Leyva, C.; Rana, M.S.; Trejo, F.; Ancheyta, J. *Catalysis Today*, Volume 141, Issues 1-2, 15 March 2009, Pages 168-175.
- [24] Topsoe, H.; Clausen, B.S.; Topsoe, N. *Catalysis in Petroleum Refining*, Stud. Surf. Sci. Catal, vol. 53. Elsevier Amsterdam, 1990, p.77.
- [25] Alfa Aesar, Johnson Matthey. Hoja de seguridad según 91/155/CEE. Fecha de impresión 30/04/2002, y refundido el 30/04/2002.
- [26] Delmon, B. Proc. 3rd Int. Conf. on Chemistry and uses of molybdenum, Climax Company, (1979) p. 73.
- [27] Giraldo, S; Grange, P; y Delmon, B. *New Aspects of spill-over effect in catal.* (1993) 345.
- [28] Johnson, J. E.; Blizzard, R. H.; Carhart, H. W. *J. Am. Chem. Soc.* 1948, 70, 3664.
- [29] Ledoux. M. J.; Michaux, O.; Agostini, G.; Panissod, P. *J. Catal.*, 96 (1985) 189.

- [30] Schuit, G. C. A.; Gates, B. C. *AIChE. Journal*, 19 (1973) 417.
- [31] Owens, P. J.; y Amberg, C. H. *Adv. Chem. Ser.*, 33 (1961) 181.
- [32] Topsøe, H.; Clausen, B.S.; Massoth, F.E.; in: J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.), *Hydrotreating Catalysis—Science and Technology*, vol. 11, Springer Verlag, Berlin, 1996.
- [33] Song, C. *Catal. Today* 86 (2003) 211.11,31.
- [34] Ma, X.L.; Schobert, H.H. *ACS. Div. Petrol. Chem. Prep.* 213 (1997) 15.
- [35] Ma, X.; Schobert, H.H. *J. Mol. Catal. A* 160 (2000) 409.
- [36] Kasztelan, S.; Jalowiecki, L.; Wambeke, A. Grimblot, J.; Bonnelle, J.P. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 96 (1987) 1003.
- [37] Raybaud, P.; Hafner, J.; Kresse, G.; Toulhoat, H.; en: D. Delmon, et al. (Edit.), *Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions*, Elsevier, 1999, p. 309.
- [38] Yang, H.; Fairbridge, C.; Ring, Z. *Energ. Fuels* 17 (2003) 387.
- [39] Cristol, S.; Paul, J.F.; Payen, E.; Bougeard, D.; Hutschka, F.; Clemendot, S. *J. Catal.* 224 (2004) 138.
- [40] Byskov, L.S.; Nørskov, J.K.; Clausen, B.S.; Topsøe, H. *J. Catal.* 187 (1999) 109.
- [41] Raybaud, P.; Hafner, J.; Kresse, G.; Kasztelan, S.; Toulhoat, H. *J. Catal.* 189 (2000) 129.

- [42] Cristol, S.; Paul, J.F.; Payen, E.; Bougeard, D.; Clemendot, S.; Hutschka, F. J. Phys. Chem. B 104 (2000) 11220.
- [43] Bollinger, M. V.; Jacobsen, K.W.; Nørskov, J.K. Phys. Rev. B 67 (2003) 410.
- [44] Topsøe, N.Y.; Topsøe, H. J. Catal. 139 (1993) 641.
- [45] Payen, E.; Kasztelan, S.; Grimblot, J. J. Mol. Struct. 174 (1998) p 71.
- [46] Sundberg, P.; Moyes, R.; Tomkinson, J. Bull. Soc. Chim. Belg. 100 (1991) 967.
- [47] Lauritsen, J.V.; Nyberg, M.; Nørskov, J.K.; Clausen, B.S.; Topsøe, H.; Lægsgaard, E.; Besenbacher, F. J. Catal. 224 (2004) 94.
- [48] Byskov, L.S.; Bollinger, M.; Nørskov, J.K.; Clausen, B.S.; Topsøe, H. J. Mol. Catal. A 163 (2000) 117.
- [49] Helveg, S.; Lauritsen, J.V.; Lægsgaard, E.; Stensgaard, I.; Nørskov, J.K.; Clausen, B.S.; Topsøe, H.; Besenbacher, F. Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 951.
- [50] Lauritsen, J.V.; Helveg, S.; Lægsgaard, E.; Stensgaard, I.; Clausen, B.S.; Topsøe, H.; Besenbacher, F. J. Catal. 197 (2001) 1.

X.- ANEXOS.

Modelo de cálculo.

1.- Síntesis de catalizadores.

a.- Catalizador de níquel soportado sobre γ -alúmina. (4% en níquel)

Tabla 23. Detalles de la sal nitrato de níquel hexahidratado utilizada.

Datos	
Reactivo	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Peso molecular	290,81 g/mol
Peso atómico Ni	58,71 g/mol
% pureza de la sal	97%

$$\frac{4 \text{ g Ni}}{100 \text{ g catal.}} \times \frac{5 \text{ g cat}}{1} \times \frac{1 \text{ mol Ni}}{58,71 \text{ g Ni}} \times \frac{1 \text{ mol molec sal}}{1 \text{ mol Ni}} \times \frac{290,81 \text{ g sal}}{1 \text{ mol sal}} \times \frac{100}{97} =$$

$$= 1,0213 \text{ gramos de la sal de níquel a pesar.}$$

b.- Catalizador de molibdeno soportado sobre γ -alúmina. (9% en molibdeno).

Tabla 24. Detalles de la sal heptamolibdato de amonio tetrahidratado utilizada.

Datos	
Reactivo	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Peso molecular	1235,86 g/mol
Peso atómico Ni	95,94 g/mol
% pureza de la sal	99%

$$\frac{9 \text{ g Mo}}{100 \text{ g cat.}} \times 5 \text{ g cat.} \times \frac{1 \text{ mol Mo}}{95,95 \text{ g Mo}} \times \frac{1 \text{ mol molec HMA}}{7 \text{ mol Mo}} \times \frac{1235,86 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol HMA}} \times \frac{100}{99} =$$

$$= 0,8364 \text{ gramos de la sal de molibdeno a pesar.}$$

2.- Cálculo de la cantidad de agente reductor a utilizar.

Tabla 25. Detalles del agente reductor tetrauteruroaluminato de litio utilizada.

Datos	
Reactivo	LiAlD ₄
Peso molecular (g/mol)	37,91
% pureza de la sal LiAlD ₄	98%
Peso molecular CB (g/mol)	112,56 g/mol
Concentración de CB (ppm)	500 ppm

$$\frac{500 \text{ mg CB}}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ g CB}}{1000 \text{ mg CB}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times 50 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ mol CB}}{112,56 \text{ g CB}} \times \frac{1 \text{ mol D}}{1 \text{ mol CB}} \times \frac{1 \text{ mol LiAlD}_4}{4 \text{ mol D}} \times \frac{37,91 \text{ g LiAlD}_4}{1 \text{ mol LiAlD}_4} \times \frac{100}{98}$$

$$= 0,002148 \text{ g LiAlD}_4$$

3.- Preparación de disolución de clorobenceno de 500 ppm para preparar los patrones para la curva de calibración.

$$\text{Gr. impuros CB} = \frac{500 \text{ mg CB}}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ g CB}}{1000 \text{ mg CB}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{250 \text{ mL}}{1} \times \frac{100}{99,9} =$$

Gramos impuros de CB = 0,125 g

- Con la densidad calculo V_{CB}.

$$\rho = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} ; \quad \text{Despejo el volumen,} \quad \text{Volumen} = \frac{\text{masa}}{\rho}$$

$$\text{Volumen} = \frac{0,125 \text{ g}}{1,106 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} = 0,113 \text{ mL de clorobenceno}$$

El volumen de clorobenceno puro que se requería para preparar 250 mL de una disolución de clorobenceno de 500 ppm en etanol, fue 0,113mL.

4.- Concentración real de disolución de clorobenceno en etanol.

Tabla 26. Datos para calcular la concentración real de clorobenceno.

V_{medido}	Densidad (ρ)	Pureza	V_{final}
0,13 mL	1,106 g/mL	99,9 %;	250 mL.

$$[CB]_{\text{real}} = \frac{0,13 \text{ mL}}{1} \times \frac{1,106 \text{ g}}{1 \text{ mL}} \times \frac{99,9}{100} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \times \frac{1}{250 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} =$$

$$[CB]_{\text{real}} = 574,54 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

5- Cálculo para preparar la disolución de 500 ppm en BPC.

Para la disolución de Aroclor 1260, se preparó una madre de concentración real de 2257 ppm y de allí se tomó una alícuota de la madre y se preparó la disolución de 500 ppm. Se realizó el cálculo y la concentración real de la disolución fue de 564,34 mg/L en BPC.

a.- Disolución de 2000 ppm.

$$\frac{200 \text{ mg BPC}}{1 \text{ L sol.}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{100 \text{ mg sol.}}{50,5 \text{ mg BPC}} = 396,04 \text{ mg solución Aroclor 1260.}$$

b.- Calculo del volumen de Aroclor

$$V_{\text{Aroclor}} = \frac{396,04 \text{ mg soluc}}{1} \times \frac{1 \text{ g soluc}}{1000 \text{ mg soluc}} \times \frac{1 \text{ mL}}{1,49 \text{ g soluc}} =$$

$$= 0,27 \text{ mL solución de Aroclor 1260, } V_{\text{Aroclor}} \sim 0,3 \text{ mL}$$

6.- Cálculo de concentración real de Aroclor 1260.

$$\frac{0,3 \text{ mL Aroclor}}{1} \times \frac{1,49 \text{ g solución}}{1 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mg soluc}}{1 \text{ g soluc}} \times \frac{1}{100 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} =$$

$$= 2257,35 \text{ mg/L. Concentración real de madre de BPC}$$

b.- Cálculo de la alícuota de la disolución madre de BPC.

$$500 \text{ ppm BPC} \times \frac{100 \text{ mL BPC}}{2257,35 \text{ ppm BPC}} = 22,15 \text{ mL de disolución madre}$$

c.- Cálculo de la concentración real de la disolución de 500 ppm de BPC.

$$25 \text{ mL} \times \frac{2257,35 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}{100 \text{ mL}} = [\text{BPC}]_{\text{real}} = 564,34 \text{ ppm en BPC}$$

7.- Cromatogramas de los productos obtenidos a partir de las reacciones con clorobenceno y Aroclor 1260.

a.- Cromatogramas de los patrones utilizados.

A continuación se mostrarán los cromatogramas con los picos identificados así como los que pertenecen a los productos de cada reacción.

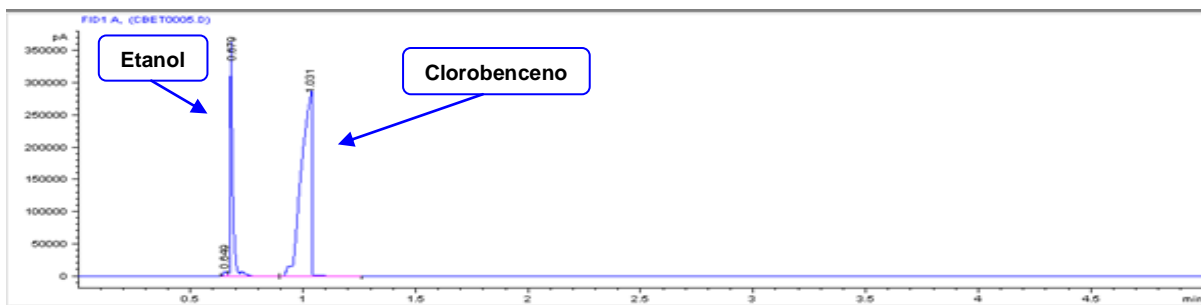


Figura 20. Cromatograma de una mezcla de clorobenceno y etanol.

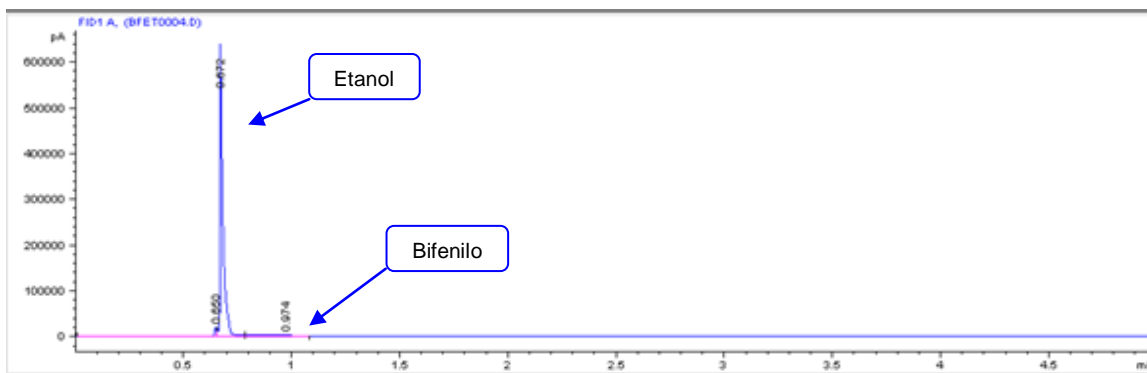


Figura 21. Cromatograma del etanol y bifenilo respectivamente.

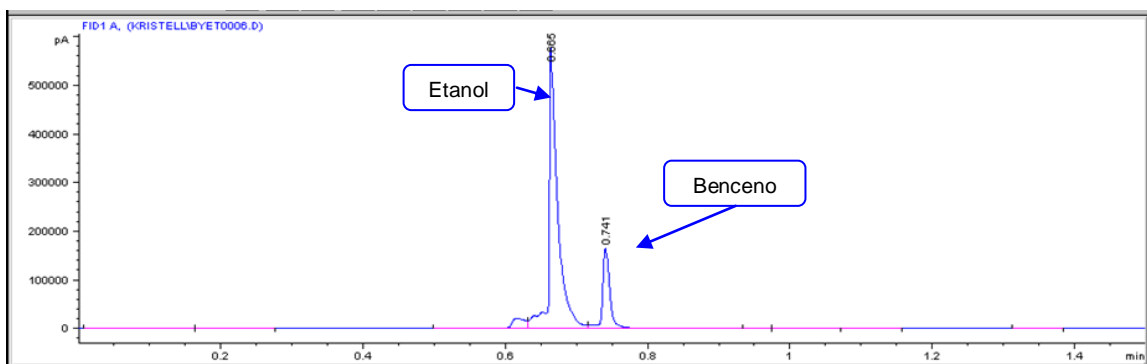


Figura 22. Cromatograma del benceno y etanol respectivamente.

b.- Cromatogramas de los productos de cada reacción al utilizar clorobenceno.

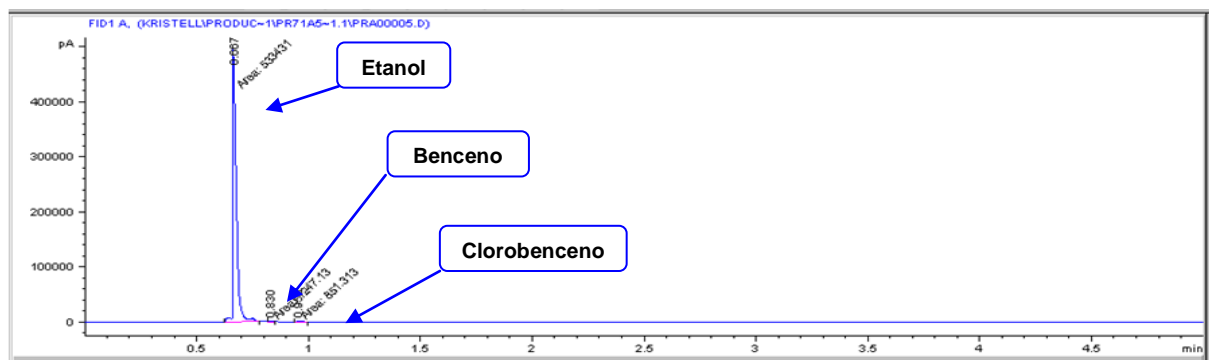


Figura 23. Cromatograma del producto de reacción obtenido a partir del clorobenceno, catalizador bimetalico Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ y corriente de hidrógeno.

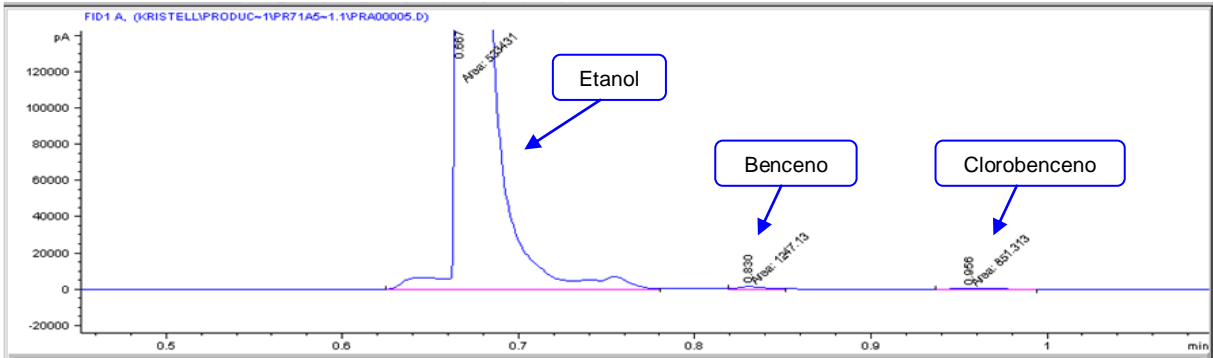


Figura 24. Ampliación del cromatograma del producto de reacción obtenido a partir del clorobenceno, catalizador bimetalico Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ y corriente de hidrógeno.

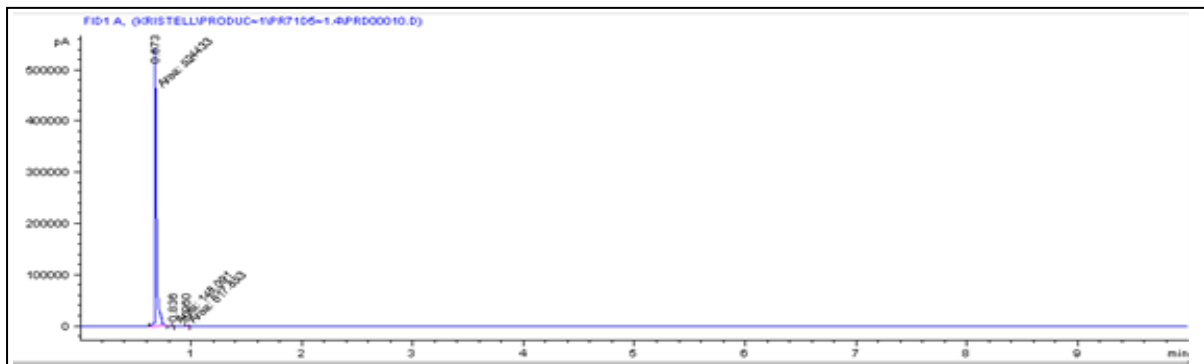


Figura 25. Cromatograma del producto de reacción obtenido a partir del clorobenceno, catalizador bimetalico Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ y sin corriente de hidrógeno.

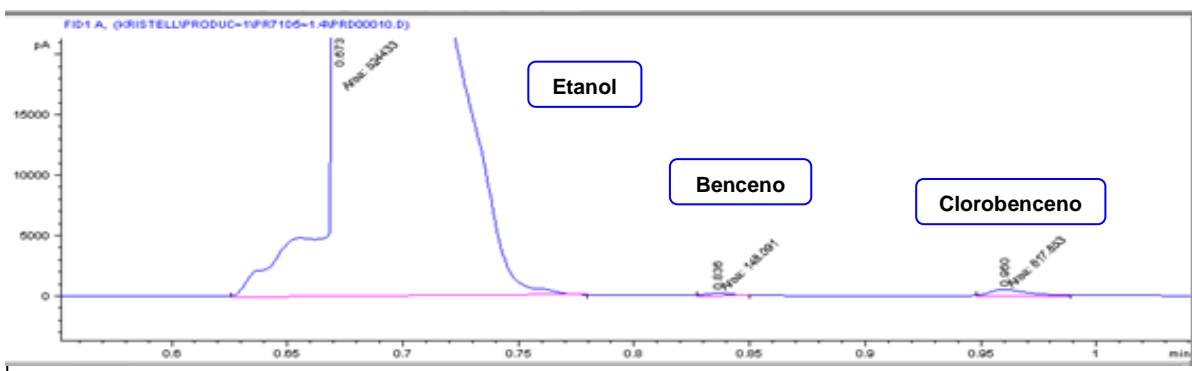


Figura 26. Ampliación del cromatograma del producto de reacción obtenido a partir del clorobenceno, catalizador bimetalico Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ y sin corriente de hidrógeno.

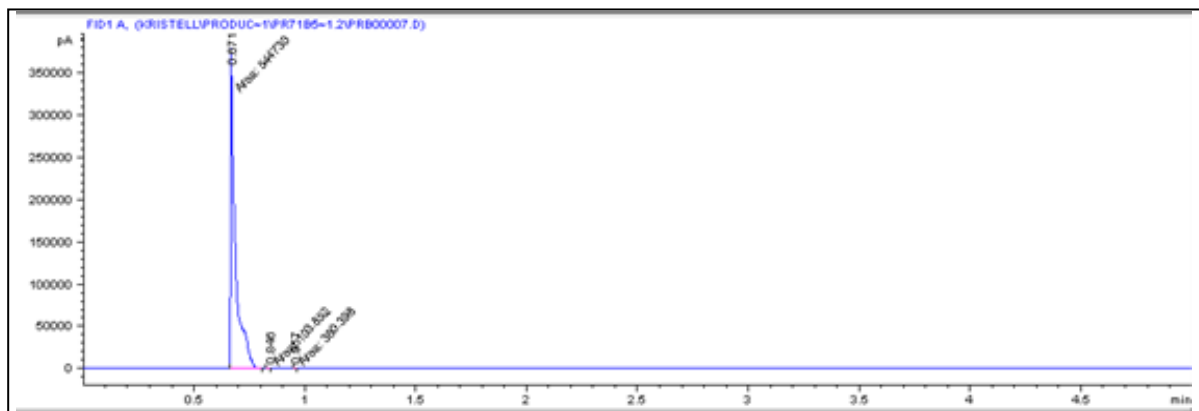


Figura 27. Cromatograma del producto de reacción obtenido a partir del clorobenceno, catalizador monometálico Ni/ γ -Al₂O₃ y corriente de hidrógeno.

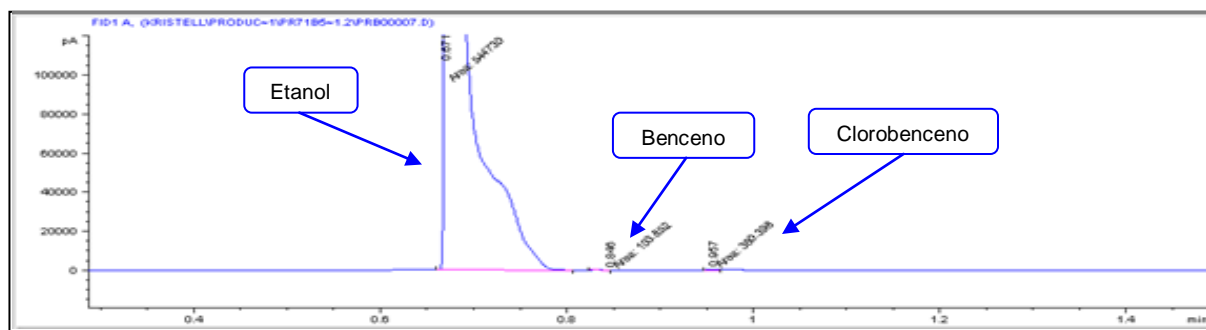


Figura 28. Ampliación del cromatograma del producto de reacción obtenido a partir del clorobenceno, catalizador monometálico Ni/ γ -Al₂O₃ y corriente de hidrógeno.

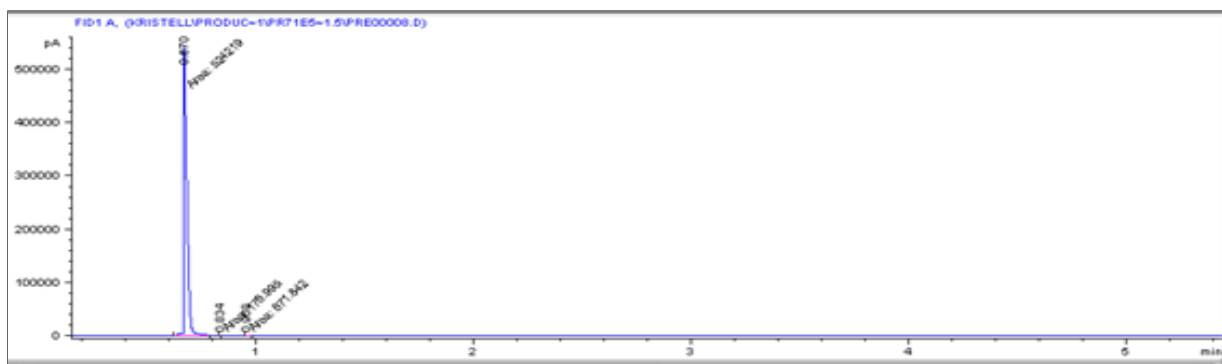


Figura 29. Cromatograma del producto de reacción obtenido a partir del clorobenceno, catalizador monometálico Ni/ γ -Al₂O₃ y sin corriente de hidrógeno.

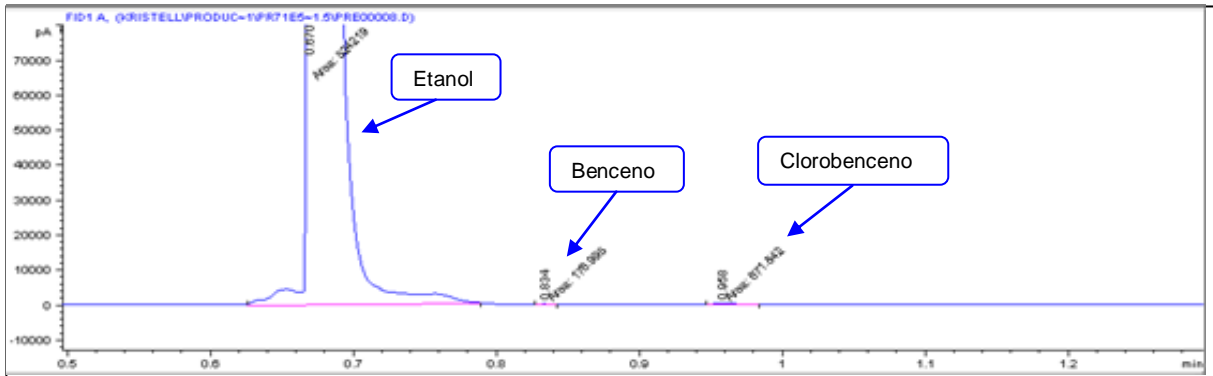


Figura 30. Ampliación del cromatograma del producto de reacción obtenido a partir del clorobenceno, catalizador monometálico Ni/ γ -Al₂O₃ y sin corriente de hidrógeno.

c.- Cromatogramas de los productos de reacción a partir del Aroclor 1260.

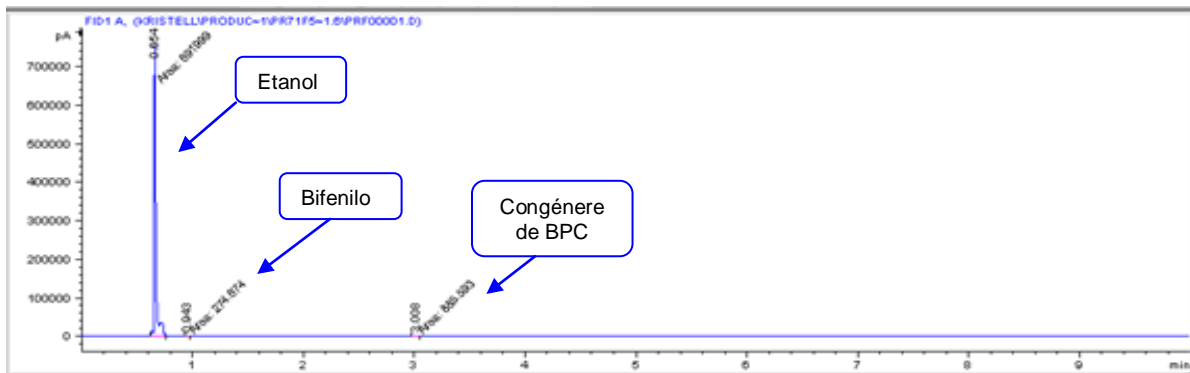


Figura 31. Cromatograma del producto de reacción obtenido a partir del Aroclor 1260, catalizador monometálico Ni/ γ -Al₂O₃ y corriente de hidrógeno.

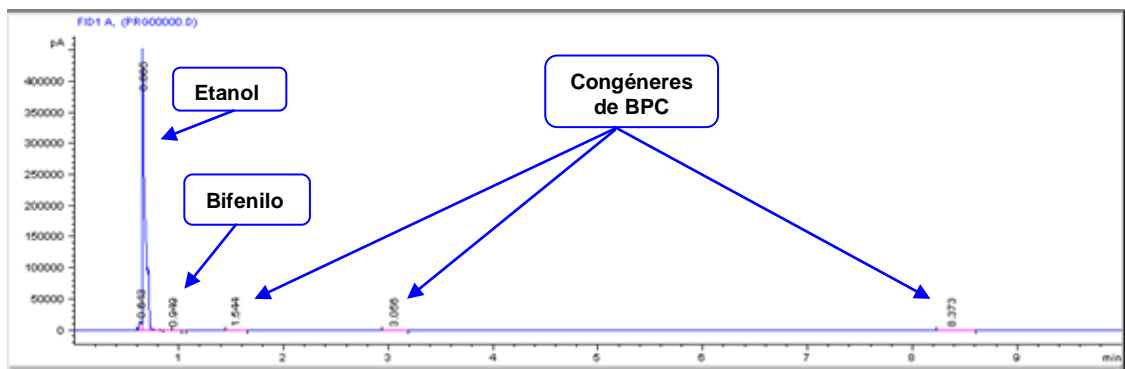


Figura 32. Cromatograma del producto de reacción obtenido a partir del Aroclor 1260, catalizador bimetálico Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ y corriente de hidrógeno.

8.- Curvas de calibración de los principales productos de cada reacción, benceno y bifenilo.

A continuación se muestran las curvas de calibración de benceno y bifenilo, figura 33 y 34 respectivamente.

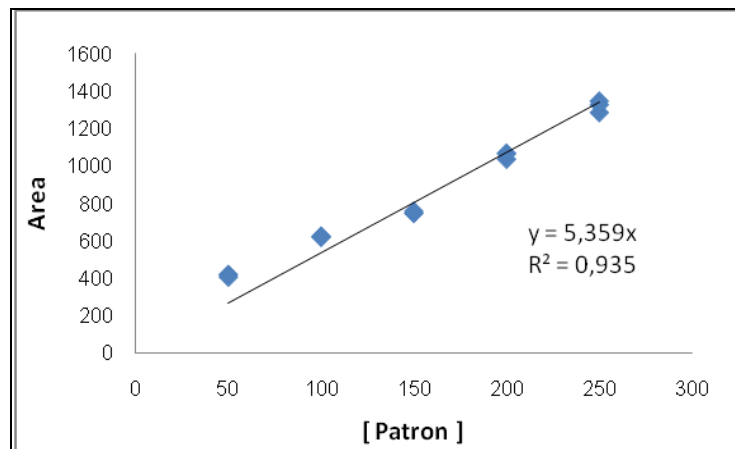


Figura 33. Curvas de calibración del benceno.

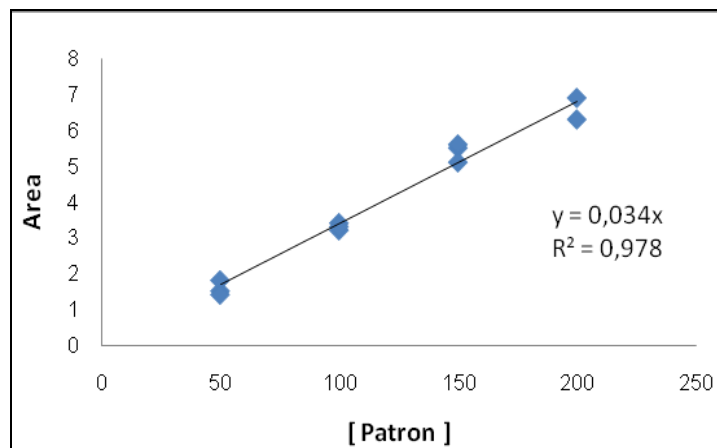


Figura 34. Curva de calibración de bifenilo.

9.- Cálculos de la conversión a productos, de las reacciones de HDCI.

a.- Para reacciones que partieron de clorobenceno.

$$\% \text{ conversion} = \frac{R}{[CB]_i} \times 100\%$$

$$\text{Donde } R = \frac{\text{Area Bz} \times \frac{[Bz] \frac{mg}{L}}{\text{Area Bz}} \times \frac{1 \text{ mmol Bz}}{PM \text{ Bz (mg)}} \times \frac{1 \text{ mmol CB}}{1 \text{ mmol Bz}} \times \frac{PM \text{ CB}}{1 \text{ mmol CB}}}{}$$

b.- Cálculo modelo.

Tabla 27. Datos de la curva de calibración utilizados para calcular la conversión.

Pendiente	1/Pendiente	PM Bz (g/mol)	1/PM Bz	PM CB (g/mol)	[CB] inicial (mg/L)
5,3590	0,1866	78	0,01282	113	574,54

$$R = 1247,1 \times \frac{1}{5,3590} \times \frac{1}{78} \times 1 \times \frac{113}{1} = 337,09 \frac{mg \text{ CB}}{L}$$

$$\% \text{ conversion} = \frac{337,09}{574,54} \times 100\% = 58,67$$

Lo mismo se realizó para cada reacción, tanto clorobenceno como Aroclor 1260.

10.- Espectros de los patrones de RMN en estado líquido del solvente etanol y del agente reductor deuterado.

A continuación se muestra el espectro de ²D-RMN en estado líquido, (Frecuencia = 182 MHz) para el etanol, usado como solvente en el estudio del mecanismo de HDCI.

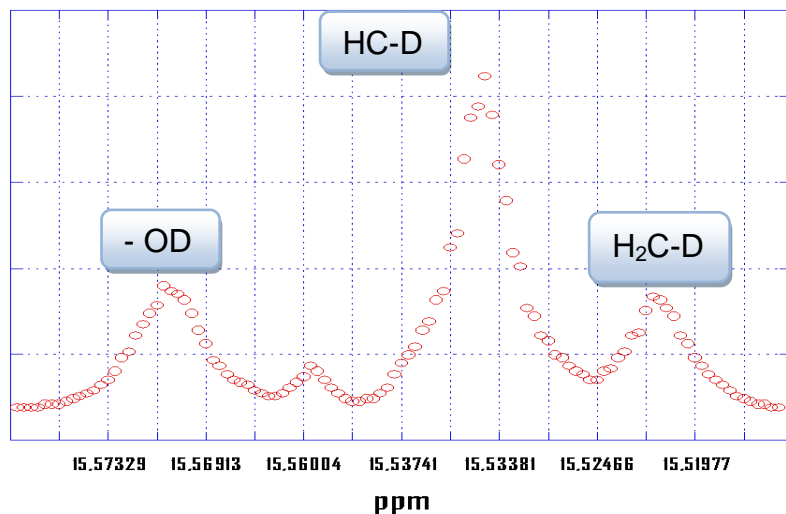


Figura 35. Espectro en fase líquida de ²D-RMN del solvente etanol parcialmente deuterado (Intercambio H-D).

A continuación, en la figura 36, se muestra el espectro de ²D-RMN de la sal deuterada disuelta en etanol.

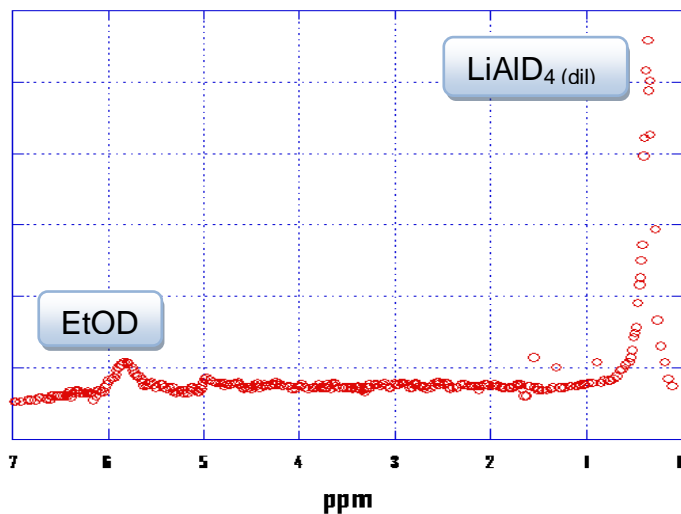


Figura 36. Espectro en fase líquida patrón de ²D-RMN de la sal deuterada (LiAlD₄) en etanol.

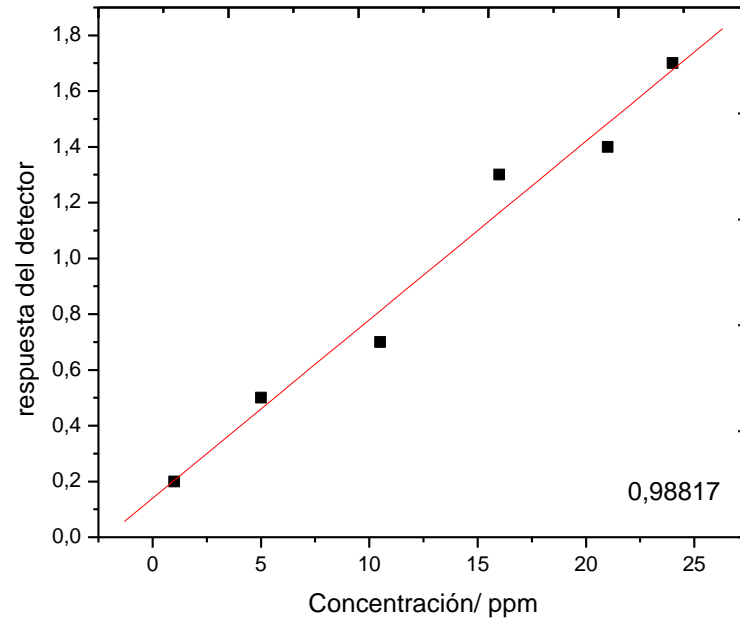


Figura 37. Gráfica de respuesta del detector de masas respecto a la concentración de BPC.

XI.- GLOSARIO DE TERMINOS.

COPs	Compuestos Orgánicos Persistentes.
BPCs	Bifenilos Policlorados.
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	Catalizador monometálico de níquel soportado sobre γ -alúmina.
Mo/ γ -Al ₂ O ₃	Catalizador monometálico de molibdeno soportado sobre γ -alúmina.
Ni-Mo/ γ -Al ₂ O ₃	Catalizador bimetálico de níquel molibdeno soportado sobre γ -alúmina
DRX	Difracción de Rayos X.
CG	Cromatografía de Gases
CG-EM	Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría de Masa.
RMN	Resonancia Magnética Nuclear.
² D-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de deuterio en estado líquido.
² D-MAS-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de deuterio en estado sólido de ángulo mágico (54°).
HDCI	Hidrodeshlorinación.
ASE	Área Superficial Específica.
BET	Brunnauer, Emmett y Teller.
Scf/bbl	Unidad de relación gas/líquido
Puig	Unidad de presión.
LHSV	Velocidad espacial: La definición de LHSV es la relación de la hora y el volumen de petróleo procesado para el volumen de catalizador. Por lo general, se expresa como $v / v / h$, o $hr^{-1} \cdot h^{-1}$. Controla el tiempo de residencia de los reactivos líquidos en general, los reactores cilíndricos.
CB	Clorobenceno.
Bz	Benceno
Mo	Molibdeno
HMA	Heptamolibdato de amonio.