

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



ESTUDIO DE LA HIDRODESCLORINACIÓN CATALÍTICA DE ACEITES DE TRANSFORMADOR CONTAMINADOS CON BIFENILOS POLICLORADOS (AROCLOR 1260) EMPLEANDO CATALIZADORES DE Ni-Mo

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de
Venezuela por la Br. Vanessa
Arciniegas Cabrera, para optar
por el título de Licenciada en
Química.

Caracas, Octubre del 2009.

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: **“Estudio de la hidrodeshlorinación catalítica de aceites de transformador contaminados con bifenilos policlorados (Aroclor 1260) empleando catalizadores de Ni-Mo”**

Presentado por la **Br. Vanessa Arciniegas Cabrera**, 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)

Prof. Miguel La Rosa

(Jurado)

Ing. Maria Virginia Barrios

(Jurado)

Yo Paulino Betancourt, Investigador del laboratorio de Tratamiento Catalítico Efluentes de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela. Certifico que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado: **“Estudio de la hidrodeshlorinación catalítica de aceites de transformador contaminados con bifenilos policlorados (Aroclor 1260) empleando catalizadores de Ni-Mo”** Que presenta la **Br. Vanessa Arciniegas C**, para aspirar al título de Licenciada en Química, ha sido realizado en el Laboratorio ó Centro de Investigación 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 del 2009

Dr. Paulino Betancourt Figueroa

AGRADECIMIENTOS

Gracias a Dios, por hacer esta meta posible y por enseñarme el valor de la constancia y del apoyo de mis seres queridos.

Jesús David, hijo con solo verte las dificultades del día a día se hacían pequeñas. Tú me diste la fuerza para seguir adelante. Este logro es para ti.

Mis padres, Morella y Rafael, ustedes me enseñaron todo lo necesario para cumplir esta meta, aun cuando me parecía imposible de alcanzar, siempre estuvieron allí para darme su apoyo. Como bien lo decías madre *“El equipo ganó”*

A mi esposo, amigo, compañero Antonio De Amorim, por estar a mi lado en cada momento, por darme tu palabra de apoyo, tu cariño, y las fuerzas necesarias para recordarme cada día que si se puede... gracias mi amor.

A mi querida hermana Verónica, quien con su manera peculiar siempre me animó, me escuchó y ayudo de una manera incondicional.

A mis compañeros del laboratorio 129, Susana, Keyla, Randolph por su agradable compañía y apoyo, especialmente a la Licenciada Elvimar Rivas una verdadera amiga quien con sus consejos y sutiles regaños estuvo a mi lado en la elaboración de este trabajo de grado.

A mi tutor el Doctor Paulino Betancourt, por brindarme la oportunidad de elaborar esta investigación, por su apoyo, paciencia y comprensión.

A mi *Alma Mater* y a todos aquellos que me acompañaron en este camino.....

Gracias a todos lo logré

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.

En el presente estudio se realizó la hidrodeshlorinación catalítica de bifenilos policlorados (Aroclor 1260), en un reactor de lecho fijo a una presión de 540psi y temperaturas entre 350 y 400°C. La solución reactante propuesta inicialmente es una mezcla de Aceite Mineral más 500ppm de BPC, simulando los aceites dieléctricos empleados a nivel comercial en los transformadores. Para llevar a cabo este proceso, se sintetizaron dos catalizadores monometálicos de Níquel (3%) y Molibdeno (8%), así como 3 bimetálicos de Ni-Mo con relaciones atómicas Ni/Ni+Mo de 0,75; 0,50 y 0,25. La caracterización de estos, abarcó los siguientes análisis: área específica, difracción de rayos x y análisis elemental. Dichos sólidos fueron presulfurados *in situ* durante 2 horas con una solución de CS₂, (presión de 1atm y 350°C), antes de iniciar las reacciones de hidrodeshlorinación, de 4 horas de duración.

Los productos de reacción fueron identificados por cromatografía de gases, técnica de análisis que permitió establecer que en aceite mineral no ocurrió la HDCl de BPC bajo las condiciones estudiadas, aun cuando se realizaron variaciones de algunos parámetros como incremento de temperatura, dilución del aceite en heptano, aumento de la masa del catalizador, los catalizadores no presentaron actividad en este medio.

Sin embargo, el emplear una solución de BPC en heptano, la deschlorinación mostró al benceno como producto, observándose que las conversiones aumentaban a medida que se incrementa la relación atómica entre el níquel y el molibdeno en los catalizadores.

INDICE GENERAL

I.	INTRODUCCIÓN	1
II.	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	3
	2.1) Contaminantes orgánicos persistentes	3
	2.2) Bifenilos Policlorados	3
	2.2.1) Estructura de los Bifenilos Policlorados	4
	2.2.2) Estereoquímica de las Bifenilos Policlorados	5
	2.2.3) Propiedades Fisicoquímicas de los Bifenilos Policlorados	6
	2.2.4) Clasificación según la Concentración de Bifenilos Policlorados	8
	2.2.5) Usos de los Bifenilos Policlorados	9
	2.2.6) Toxicidad de los Bifenilos Policlorados	11
	2.2.7) Marco regulatorio de los Bifenilos Policlorados	11
	2.2.8) Situación Nacional de los Bifenilos Policlorados	15
	2.2.9) Técnicas de Eliminación de los Bifenilos Policlorados	17
	2.3) Hidrotratamiento	21
	2.4) Catálisis	23
	2.5) Transformadores	24
	2.5.1) Aceites dieléctricos	26
	2.5.2) Uso de los Bifenilos Policlorados como aceites de transformadores	27
	2.5.3) Alternativas de fluidos para los transformadores.	30
III.	ANTECEDENTES	31
IV.	OBJETIVO	33
V.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	34
	5.1) Reactivos	34

5.2) Síntesis de los Catalizadores	34
5.2.1) Catalizador Mo/ γ -Al ₂ O ₃	34
5.2.2) Catalizador Ni/ γ -Al ₂ O ₃	35
5.2.3) Catalizador Ni-Mo/ γ -Al ₂ O ₃	35
5.3) Caracterización de los Catalizadores	36
5.3.1) Área Específica (BET)	36
5.3.2) Difracción de Rayos X (DRX)	36
5.3.3) Análisis Elemental (contenido de níquel)	36
5.4) Contaminación del aceite de transformador con Aroclor (1260)	36
5.5) Presulfuración de catalizadores	37
5.6) Reacción de Hidrodesclorinación Catalítica de BPC	37
5.7) Descripción y funcionamiento del equipo	38
5.9) Reacciones de Hidrodesclorinación	41
5.8) Análisis de los Productos de la Reacción	42
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
6.1) Caracterización de los catalizadores	43
6.1.1) Análisis químico y Área específica B.E.T	43
6.1.2). Difracción de rayos x	44
6.2) Reacciones de Hidrodesclorinación	45
6.2.1) Grupo 1. Solución de BPC y Aceite Mineral.	46
6.2.2) Grupo 2. Solución de BPC y Aceite Mineral.	47
6.2.3) Grupo 3. Solución de BPC, Aceite Mineral y Heptano.	49
6.2.4) Grupo 4. Solución de BPC y Heptano	50
6.2.5) Grupo 5. Solución de BPC y Aceite Mineral. Aumento de masa del catalizador.	51
VII. CONCLUSIONES	53
VIII. RECOMENDACIONES	54

IX.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55
X.	APÉNDICES	58

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Características fisicoquímicas de los BPC	7
Tabla 2. Propiedades de los congéneres de BPC	8
Tabla 3. Sistema de Clasificación de las concentraciones de BPC	9
Tabla 4. Usos más frecuentes de los BPC	10
Tabla 5. Marco Regulatorio Internacional Referente a los BPC	12
Tabla 6. Parámetros de Hidrotratamiento	22
Tabla 7. Tipos de reacciones del Hidrotratamiento	22
Tabla 8. Catalizadores de Acuerdo a cada Tipo de Reacción	23
Tabla 9. Cantidad de dieléctrico utilizado según capacidad del Transformador	26
Tabla 10. Catalizadores Ni-Mo soportados en alúmina sintetizados	35
Tabla 11. Grupo 1 de reacciones. Solución de 500ppm de BPC y Aceite Mineral. T=350°C	41
Tabla 12. Grupo 2 de reacciones Solución de 500ppm de BPC y Aceite Mineral. T=400°C	41
Tabla13. Grupo 3 de reacciones Solución de 500ppm de BPC, Aceite Mineral y n-heptano (1:1) T=400°C	41
Tabla14. Grupo 4 de reacciones. Solución de 500ppm de BPC y heptano. T=350°C	42
Tabla15. Grupo 5 de reacciones. Solución de 500ppm de BPC y Aceite Mineral. Aumento de masa del catalizador de Ni 4%.	42
Tabla 16. Resultados obtenidos de la caracterización de los Catalizadores	44
Tabla 17. Resultados HDCI obtenidos con la solución de BPC en Aceite Mineral. T=350°C	46
Tabla 18. Resultados HDCI obtenidos con la solución de BPC con Aceite Mineral. T=400°C	47

Tabla 19. Resultados HDCI obtenidos con la solución de BPC, Aceite Mineral, Heptano T=400°C	50
Tabla 20. Resultados HDCI obtenidos con la solución de BPC en Heptano T=350°C	51
Tabla 21. Resultados HDCI obtenidos con la solución de BPC y Aceite Mineral. Aumento masa catalizador	52

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura Molecular de los Bifenilos Policlorados. Donde A= H ó Cl	5
Figura 2. Bifenilo Monoclorado $C_{12}H_9Cl$	5
Figura 3. Bifenilo Decaclorado $C_{12}Cl_{10}$	5
Figura 4. Sustitución de Los congéneres de BPCs: no-orto Sustituidos (coplanares) y orto sustituidos (no coplanares).	6
Figura 5. Efectos químicos de la incineración de los BPC	18
Figura 6. Reacción de hidrodeshlorinación de BPC	21
Figura 7. Distribución de materiales en un transformador. Ref. Convenio de Basilea/PNUMA. 2003	25
Figura 8. Propuesta para el manejo de transformadores que contienen BPC	27
Figura 9. Diagrama de Flujo de Proceso de la Unidad de Hidrotratamiento Operado a Alta Presión	40
Figura 10. Difractograma correspondiente al catalizador de $Mo/\gamma-A$	45
Figura 11. Difractograma correspondiente al catalizador $NiMo-0,75$ (después de reacción)	48

I. INTRODUCCIÓN

El crecimiento de la población a nivel mundial ha ocasionado un incremento de las necesidades básicas de las sociedades, requiriendo el abastecimiento de energía para satisfacer la gran demanda industrial desarrollada. En este mismo sentido, se han realizado avances tecnológicos que permiten optimizar la calidad de vida y mejorar las fuentes de suministro de energía, sin determinar previamente las consecuencias ecológicas, ambientales y humanas, causadas en la mayoría de los casos por compuestos orgánicos con cierto grado de toxicidad.

El uso de estos compuestos tóxicos ha sido propiciado por la variedad de procesos químicos existentes en la actualidad, así como por equipos de aplicación industrial. Tal es el caso de los transformadores, los cuales juegan un importante papel en los distintos tipos de circuitos eléctricos, ya sean electrónicos de baja intensidad o sistemas de transmisión y distribución de la energía eléctrica. Parte de su funcionamiento comprende a los aceites dieléctricos utilizados para resistir un gradiente de potencial eléctrico, que le confiere propiedades aislantes. Uno de los compuestos químicos desarrollados por el hombre con este propósito son los bifenilos policlorados (BPC).

Sus propiedades fisicoquímicas han permitido clasificarlos como uno de los aceites aislantes de mayor uso comercial debido a su relativamente alta constante dieléctrica. Otras características como liposolubilidad y absorción de tejidos grasos, pueden causar alteraciones en el organismo, razón por la cual los BPC son clasificados como compuestos orgánicos persistentes (COP). La exposición aguda a estos, producirá efectos a corto plazo, mientras que las exposiciones prolongadas pueden ocasionar efectos tóxicos por diferentes mecanismos metabólicos, en un mayor lapso de tiempo.

Como consecuencia, se han desarrollado una serie de trabajos de investigación que poseen como tema principal la eliminación o destrucción de los BPC, así como legislaciones y convenios internacionales que estimulan la disminución de la contaminación de este compuesto químico bioacumulable.

Las diferentes tecnologías estudiadas para este fin, promueven una solución para su completa degradación. Algunas de ellas, causan la formación de sub-productos considerados también contaminantes orgánicos persistentes y en ocasiones, son muy costosas para ser implementadas, se pueden mencionar, la incineración, sistema de arco plasmático, biorremediación, fotodegradación e hidrodeshlorinación catalítica.

Esta última, es una reacción de hidrotreatmento empleado para la eliminación de compuestos organoclorados, donde se propone la hidrogenación de la molécula para reemplazar los átomos de cloro existentes. Entre sus principales ventajas, se encuentran: i) es un método reductivo, que no requiere del suministro de oxígeno, por lo que no genera furanos ni dioxinas, ii) recicla el material convirtiendo el elemento clorado en bifenilo y cloruro de hidrógeno, iii) no es costoso y iv) se requiere de temperaturas relativamente bajas.

Por lo antes descrito, el interés de este trabajo, se enfocó hacia la eliminación de bifenilos policlorados tanto en aceite mineral como en solvente, heptano, empleando el proceso de hidrodeshlorinación catalítica. Para ello, se sintetizaron y caracterizaron catalizadores de Ni-Mo soportados sobre una γ -alúmina, con un contenido metálico similar a un catalizador comercial.

II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

La crisis ambiental, se incrementa cada vez que el hombre intenta mejorar su calidad de vida por medio del desarrollo tecnológico. Estos avances, en su mayoría, se ven influenciados por el uso de compuestos químicos que tienen la capacidad de perjudicar tanto al ser humano como a su entorno, siendo estos conocidos como Compuestos Orgánicos Persistentes COP. Los Bifenilos Policlorados (BPC) pertenecen a este grupo de contaminantes, por lo que es necesario profundizar en este tema y relacionar este conocimiento con posibles soluciones que atenúen este problema químico-ambiental.

2.1) Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs)

Los contaminantes orgánicos persistentes (COP), son compuestos químicos tóxicos, que no se degradan fácilmente porque su estructura química es muy estable, lo que los hace perdurables y persistentes a través del tiempo. Pueden pasar décadas e incluso volverse obsoletos y aún mantener su toxicidad [1]. Los COP, son producidos por el hombre, no se encuentran en forma natural.

Es conocido que son bioacumulables y se biomagnifican a través de la cadena alimenticia, viajan a grandes distancias a través del agua, el aire y a través de los animales migratorios, contaminando todo a su paso [1]. Entre los tipos de contaminantes orgánicos persistentes, más comunes, se encuentran los plaguicidas, los bifenilos policlorados, las dioxinas y los furanos.

2.2) Bifenilos Policlorados (BPCs)

Los Bifenilos Policlorados constituyen una clase de hidrocarburos clorados que han sido utilizados desde 1930 para una gran variedad de aplicaciones industriales.

Fueron sintetizados por primera vez en el siglo XIX a escala de laboratorio y comercialmente fueron fabricados desde 1950. 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 en transformadores y capacitores.

Los bifenilos policlorados (BPC), son sustancias químicas orgánicas, que forman parte de la familia de los hidrocarburos aromáticos clorados. Poseen la fórmula estructural $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$, en la que n representa el número de átomos de cloro entre 1 y 10, por lo que comprenden una clase de 209 compuestos isoméricos y homólogos posibles [2] con una sustitución de átomos de cloro que puede variar el grado de cloración (entre 21% y 68% en peso) [3]. A pesar de presentar esta gran variedad de congéneres, ninguno de ellos se encuentra naturalmente en el medio ambiente, puesto que son obtenidos mediante procesos de síntesis de cloración progresiva del bifenilo, en presencia de un catalizador adecuado y según las condiciones de la reacción adecuadas.

2.2.1) Estructura de los Bifenilos Policlorados (BPC)

Los diferentes congéneres de BPC se encuentran estructurados por el Bifenilo y los respectivos sustituyentes: hidrógeno y cloro. Existen 10 posiciones disponibles para tales sustituyentes (**Figura 1**). Los BPCs van desde el más sencillo o menos sustituido: Bifenilo Monoclorado, $C_{12}H_9Cl$ (**Figura 2**); hasta el Bifenilo Decaclorado, $C_{12}Cl_{10}$ (**Figura 3**). Ello origina familias y un rango de propiedades tales como lipofilicidad (afinidad por los lípidos), fusión, inflamabilidad, conductividad eléctrica, presión de vapor, solubilidad

en agua, apariencia desde líquido incoloro aceitoso a líquido viscoso oscuro. El vapor es invisible y produce un fuerte olor característico [4].

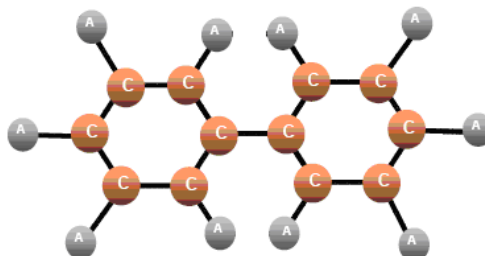


Figura1. Estructura Molecular de los Bifenilos Policlorados. Donde A= H ó Cl. [2]

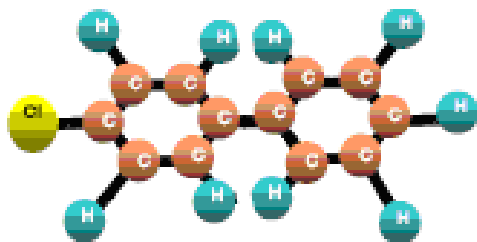


Figura 2. Bifenilo Monoclorado $C_{12}H_9Cl$ [2]

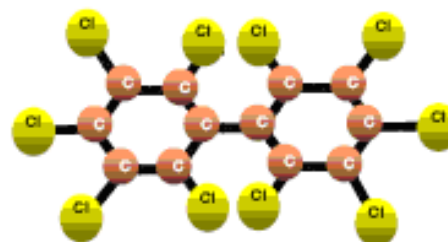


Figura 3. Bifenilo Decaclorado $C_{12}Cl_{10}$ [2]

2.2.2) Estereoquímica de los Bifenilos Policlorados (BPC)

Según la sustitución de los átomos de cloro en el bifenilo, la molécula puede adoptar dos configuraciones: Planar o coplanar si el congénere no posee átomos de cloro en posición *orto*; y no planar o no coplanar aquellos donde los sustituyentes de cloro se encuentran en posición *orto* (Figura 4).

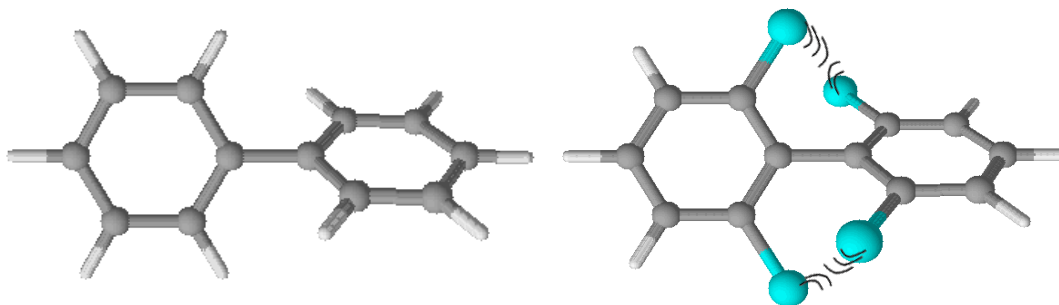


Figura 4. Sustitución de Los congéneres de BPC: no-orto Sustituidos (coplanares) y orto sustituidos (no coplanares). [22]

Como se observa en la **(Figura 4)**, las posibles repulsiones entre los átomos de cloro, ocasionan el movimiento de la molécula, por lo que adopta esta posición no-coplanar. El conocimiento de la disposición estereoquímica de los bifenilos policlorados, radica en la importancia de su utilidad industrial, donde son utilizados 130 congéneres a nivel comercial.

2.2.3) Propiedades Fisicoquímicas de los Bifenilos Policlorados (BPC)

En general, los BPC tienen baja presión de vapor, baja solubilidad en agua y alta afinidad por los lípidos. Aquellos BPC 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 existir en estado gaseoso.

Un valor mayor de la constante de Ley de Henry, indica la mayor capacidad de volatilización del BPC desde la superficie del agua. El coeficiente de distribución de carbono orgánico, K_{OC} , mide la tendencia de ser adsorbidos en el carbono orgánico del suelo o del sedimento; y el coeficiente de partición octanol-agua, K_{OW} , proporciona una medida del alcance de una partición química entre agua y octanol en el equilibrio y usualmente se utiliza como un indicador de la afinidad de una sustancia química por el

material liposoluble. A mayor K_{ow} , mayor potencial de acumulación en los tejidos grasos de los organismos [4].

En la Tabla 1, se muestran ciertas propiedades fisicoquímicas, para los diferentes congéneres de los bifenilos policlorados.

Tabla 1. Características fisicoquímicas de los BPCs [4]

PARÁMETRO	CARACTERÍSTICAS
Estado Físico	Líquido (a temperatura ambiente)
Densidad	1.182 – 1.566 g/mL
Solubilidad en Agua	Baja entre $1.08 \cdot 10^{-5}$ y $9.69 \cdot 10^{-10}$
Solubilidad en aceites y solventes orgánicos	Alta
Solubilidad en lípidos	Rápidamente absorbidos en tejidos grasos
Coefficiente de partición $\log K_{ow}$	4.46 – 8.18 (en el convenio de Estocolmo, establece que una sustancia es bioacumulable si el $\log K_{ow}$ es superior a 5)
Punto de Inflamación	Alto (170 – 380°C) (no explosivos)
Presión de vapor	Baja (semivolátiles), forman vapores más pesados que el aire pero no forman mezclas explosivas con el aire.
Constante de la Ley de Henry	$0.3 \cdot 10^{-4}$ – $8.9 \cdot 10^{-4}$ atm.m ³ /mol. Determinada para 20 congéneres
Constante dieléctrica	Alta (baja conductividad eléctrica)
Estabilidad Térmica	1.-Alta resistencia al fuego con temperaturas de inflamabilidad elevada. Al calentarse pueden producir dibenzofuranos policlorados, con máxima producción en un rango de 550-700°C 2.-No cristalizan a bajas temperaturas pero se transforman en resinas sólidas

Un resumen de las características fisicoquímicas de los BPC, se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades de los congéneres de BPC [4]

Congéneres	Peso Molecular (g/mol)	Presión de Vapor (pa)	Solubilidad en Agua (g/m ³)	Log K _{ow}
<i>Monoclorobifenilo</i>	188.7	0.9 – 2.5	1.21 – 5.5	4.3 – 4.6
<i>Diclorobifenilo</i>	223.1	0.008 – 0.6	0.06 – 2.0	4.9 – 5.3
<i>Triclorobifenilo</i>	257.5	0.003 – 0.22	0.015 – 0.4	5.5 – 5.9
<i>Tetraclorobifenilo</i>	292.0	0.002	0.0043 – 0.010	5.6 – 6.5
<i>Pentaclorobifenilo</i>	326.4	0.0023 – 0.051	0.004 – 0.02	6.2 – 6.5
<i>Hexaclorobifenilo</i>	360.9	0.0007 – 0.012	0.0004 – 0.0007	6.7 – 7.3
<i>Heptaclorobifenilo</i>	395.3	0.00025	0.000045	6.7 – 7.0
<i>Octaclorobifenilo</i>	429.8	0.0006	0.0002 – 0.0003	7.1
<i>Nonaclorobifenilo</i>	464.2	-	0.00018 – 0.0012	7.2 – 8.16
<i>Decaclorobifenilo</i>	498.7	0.00003	0.000001	8.26

2.2.4) Clasificación de los Bifenilos Policlorados (BPC) según su concentración

Se han desarrollado sistemas de clasificación de fluidos y materiales que contienen BPC como herramientas de priorización de actividades de manejo, así como para establecer condiciones de uso y trabajo seguro [2]. La concentración de los BPC en equipos tales como, condensadores o capacitores y transformadores varía ampliamente. Aún cuando se les haya drenado el aceite dieléctrico, pueden contener concentraciones superiores a los 500 ppm de BPC. La Tabla 3 muestra la clasificación según las concentraciones de BPC, tal como lo señala el Convenio de Estocolmo [4].

Algunos países, incluidos Alemania, Australia, Canadá, Estados Unidos, Reino Unido, Suecia e incluso Venezuela, consideran que los aceites y otros residuos con 50 ppm (partes por millón por peso, que se expresa también como miligramo por

kilogramo, mg/kg) o más de BPC, constituirían el nivel de referencia para la reglamentación de estos materiales. Además, los niveles de concentración de los BPC son útiles para determinar cuál sería el método de eliminación más adecuado [3].

Tabla 3. Sistema de Clasificación de las concentraciones de BPC [4].

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

2.2.5) Uso de los Bifenilos Policlorados (BPC)

Los usos o 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 [4].

Esta clasificación tiene su razón de ser en factores asociados a las posibilidades de fugas y descargas, así como a la identificación de las vías de migración y a los efectos primarios y secundarios producidos por dichas fugas [4].

En la Tabla 4, se muestra un resumen de los usos más frecuentes de los BPC.

Tabla 4. Usos más frecuentes de los BPC [4].

Sistemas cerrados	Sistemas Parcialmente Cerrados	Sistemas Abiertos
Transformadores Servicios de electricidad	Líquidos de termotransferencia Productos químicos inorgánicos u orgánicos, plásticos y sintéticos, e industrias de refinado de petróleo	Lubricantes <ul style="list-style-type: none"> • Aceites de inmersión para microscopios • Revestimiento de frenos • Aceite para corte • Aceite 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 revestimiento de pared 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, instrumentos	Revestimiento de superficies <ul style="list-style-type: none"> • Pinturas (para el fondo de navíos) • Tratamiento de superficies para textiles • Papel de calco sin carbón • Retardadores de llama
	Reguladores de voltaje Servicios de electricidad	Tintas <ul style="list-style-type: none"> • Tintes • Tintas de imprenta
	Disyuntores rellenos con líquido Servicios de electricidad	

2.2.6) Toxicidad de los Bifenilos Policlorados (BPC)

Al determinar el uso de lo BPC en los distintos sistemas, es importante destacar el principal problema de estos organoclorados, común al resto de los COP, la toxicidad crónica, una vez que estas sustancias son vertidas al ambiente no es posible controlar su migración y eventual ingreso a la estructura trófica. En el caso de los BPC, estos se encuentran distribuidos en el medio ambiente a nivel mundial. Se acumulan en la cadena alimenticia por ser persistentes. Por otra parte, es difícil intentar evaluar la toxicidad de los BPC por ser compuestos que se encuentran en mezclas y pueden contener diversas impurezas [3].

La toxicidad producida por los BPC está asociada a las formas de ingreso al organismo humano. La exposición aguda producirá efectos a corto plazo, mientras las exposiciones crónicas ocasionarán efectos tóxicos por diferentes mecanismos a más largo plazo. Se han reportado síntomas por exposición aguda tales como hipersecreción de las glándulas membranas de los ojos, inflamación de los párpados y pigmentación de las uñas y de las membranas mucosas, ocasionalmente acompañado de cansancio, náuseas y vómitos. Además, se han reportado edemas en brazos y piernas, aumento en el tamaño del hígado y otros trastornos hepáticos, alteraciones del sistema nervioso central, problemas respiratorios y cambios en el sistema inmunológico, etc. [4].

2.2.7) Marco Regulatorio de Bifenilos Policlorados (BPC)

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 en el proceso de elaboración de la legislación apropiada y de políticas acordes con las prioridad de las naciones en una gestión ambientalmente racional de las sustancias químicas [4].

En la siguiente Tabla 5, se muestran los convenios internacionales junto con sus objetivos y la repercusión.

Tabla 5. Marco Regulatorio Internacional Referente a los BPC ^[4]

Convenios	Objetivos	Repercusión
Convenio de Basilea	Sobre el control de los movimientos transfronterizos de los desechos peligrosos y su eliminación, adoptado el 22/03/1989 y ratificado por el gobierno venezolano en fecha de 16/02/1998, convirtiéndose en ley de la república en ese momento.	Este Convenio, está considerado en la ley 55 de la República Bolivariana de Venezuela.
Convenio de Róterdam	Sobre el Procedimiento de Consentimiento Fundamentado Previo, aplicable a ciertos plaguicidas y productos químicos peligrosos objeto de comercio internacional, este convenio fue aprobado el 10/09/1998 y ratificado el 09/03/2004.	Este Convenio, es considerado en la ley 55 de la República Bolivariana de Venezuela.
Agenda 21	Creada en la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo, el 22/12/1989, aborda los problemas acuciantes de hoy, además, trata de preparar al mundo para los desafíos del próximo siglo.	No es un documento normativo, sino un plan de acción. Pretende ser un instrumento práctico para conducir el aprovechamiento de los recursos de la Tierra de manera sostenible. Hay líneas generales aplicables a los BPC.

Tabla 5. Marco Regulatorio Internacional Referente a los BPC [4]

Convenios	Objetivos	Repercusión
Convenio de Estocolmo	Sobre Compuestos Orgánicos Persistentes, aprobado el 28/05/2001. Su objetivo principal es la protección de la salud humana y el medio ambiente frente a los COP.	Este Convenio prohibirá la producción de BPC pero concederá a los países un plazo hasta 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.
Foro intergubernamental sobre seguridad química	Fue creado por la Conferencia Internacional sobre Seguridad Química celebrada en Estocolmo (04/1994). Se estableció en respuesta a la petición de los gobiernos formulada en la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Ambiente.	Las partes se comprometen a manejar adecuadamente las sustancias químicas peligrosas.
Convenio sobre la prevención y el control de riesgos profesionales causados por las sustancias y agentes cancerígenos	Este convenio fue aprobado en la ciudad de Ginebra, el 08/06/1977 y suscrito por Venezuela el 05/04/1987. Tiene como objetivo "proteger a los trabajadores contra los riesgos resultantes de la exposición en el trabajo a sustancias o agentes carcinógenos.	Las partes se comprometen a respetar los convenios sobre derechos humanos y a gestionar adecuadamente las sustancias peligrosas.

Tabla 5. Marco Regulatorio Internacional Referente a los BPC [4]

Convenios	Objetivos	Repercusión
Directrices de Londres	El Consejo de Administración del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), adoptó la versión enmendada de las mismas, la adición principal de las enmiendas es la aplicación del principio de información y para consentimiento previo a los productos químicos prohibidos y severamente restringidos incluidos los plaguicidas. Sus directrices tienen un carácter genérico, y con ellas se aspira facilitar la gestión nacional de productos químicos por medio del intercambio de información.	Las partes se comprometen a mantener la información completa y pública acerca del manejo de los productos químicos prohibidos por su toxicidad.
Cumbre de Johannesburgo	La reunión de Johannesburgo tuvo como uno de sus principales objetivos evaluar los resultados alcanzados por las naciones del mundo al transcurrir 10 años de la cumbre realizada en Río de Janeiro. Además, buscó concretar una política internacional que de prioridad al desarrollo económico, social y político respetando el medio ambiente global.	Pretende ser un instrumento práctico para conducir el aprovechamiento de los recursos de la Tierra de forma sostenible. Este convenio persigue que las industrias contaminantes cambien su modo de producción y no continúen con el uso y liberación al ambiente de sustancias peligrosas.

2.2.8) Situación Nacional de los Bifenilos Policlorados (BPC)

El Estado Venezolano, consciente de los problemas ambientales que genera el aprovechamiento irracional de los recursos naturales renovables, reconoció la necesidad de un organismo rector en la materia y un marco jurídico específico para el control ambiental y la salud pública, por lo que promulgó leyes y reglamentos orientados a este fin. Los instrumentos legales en Venezuela comprenden la Constitución, Leyes, Reglamentos, Normas, Resoluciones, entre otros. Existen algunas que son específicas para regular las sustancias químicas las cuales pueden tener aplicación nacional, regional o local [5].

En Venezuela, desde hace más de 40 años, empresas del sector servicio o de producción, privadas y de la administración pública, importaron numerosos equipos contentivos de BPC en sus diversas presentaciones comerciales. Estos equipos fueron traídos desde Estados Unidos, Alemania, Francia, Italia y Japón [5]. En el país, existen diferentes fuentes generadoras de BPC las cuales se pueden clasificar en dos grupos: públicas y privadas [4]. Entre las fuentes públicas destacan: PDVSA, CADAPE, EDELCA, CVG, Institutos Autónomos de Aeropuertos y Puertos, entre otras. En las fuentes privadas encontramos a las empresas que no corresponden a la administración pública.

Las existencias de BPC reportadas preliminarmente a la Unidad de Coordinación para la Elaboración del Plan Nacional de Implementación del Convenio de Estocolmo (UCEPNI), suman un total de 8.724,91 toneladas, que incluyen equipos eléctricos en uso, desincorporados (en su mayoría transformadores, seguidos por condensadores y reguladores de distribución, y en menor escala, disyuntores y balastos de electricidad), desechos y aceites contaminados con BPC (carcasas de equipos, guantes, trapos, bragas, materiales cerámicos, entre otros)[6]. Esta información corresponde al 27 % del universo encuestado. Esto indica que existe un importante porcentaje (73 %) de

empresas e instituciones cuya información acerca de las posibles existencias de BPC, aun no ha sido evaluada o reportada [6].

Es importante resaltar, que los resultados obtenidos no permiten señalar un total consolidado de las existencias actuales de BPC en el país, debido a diversas dificultades encontradas durante el procedimiento de inventario, entre las que se pueden mencionar:

- Fuentes consultadas que no reportaron u ofrecieron datos concluyentes.
- Carencia de datos o registros exactos de los equipos que se encuentran en uso y desincorporados.
- Instalaciones distantes y de difícil acceso.
- Equipos y carcasas sin placa de identificación.
- Tiempo y recursos limitados para la caracterización y evaluación de existencias.
- Otras fuentes potenciales que no han sido evaluadas, para descartar las existencias con BPC (haciendas y hatos, edificios universitarios y edificaciones antiguas, entre otros) [6].

Teniendo en cuenta estas dificultades, la UCEPNI conjuntamente con las Direcciones Estatales Ambientales del Ministerio del Ambiente, y las comisiones regionales conformadas durante el desarrollo del inventario nacional, continuarán con las actividades de levantamiento y confirmación de información de equipos en uso, desincorporados y desechos contentivos de BPC [6].

2.2.9) Técnicas de eliminación de los Bifenilos Policlorados (BPC)

Aunque los aceites de los transformadores pueden ser sustituidos por otros fluidos dieléctricos, es necesario tomar medidas para reducir las emisiones de dioxinas, furanos, hexaclorobencenos y BPC como sus productos de combustión o de la producción industrial, con la meta de reducirlos al mínimo y si es viable, eliminarlos definitivamente [7].

Esto exige que se rompan los enlaces de la molécula de bifenilo mediante una aportación de energía térmica o química. También se han estudiado procesos de biotratamiento o mediante radiaciones, pero hasta ahora estos estudios no han tenido consecuencias comerciales [4].

2.2.9.1).Incineración

Los incineradores para desechos peligrosos poseen dos cámaras. La cámara principal se utiliza para quemar los BPC. La segunda cámara se utiliza para extender el tiempo de residencia para la máxima destrucción del material y la oxidación térmica para los gases y los sólidos persistentes. La efectividad depende del tipo de desecho, turbulencia, temperatura y el tiempo de residencia [4].

Entre las desventajas de esta técnica, se encuentran las emisiones de aire peligrosas si el diseño o la operación del incinerador, son inadecuadas. En la figura 5 se muestra los efectos químicos del contacto de los bifenilos con calor y oxígeno, produciéndose cloruro de hidrógeno gaseoso, monóxido de carbono, y ciertas cantidades de dioxinas y furanos que deben ser controladas por el incinerador.

2.2.9.2) Sistema de Arco Plasmático

Este sistema se encarga de convertir la energía eléctrica en energía térmica y para que sea absorbida por las moléculas gaseosas que están activadas a estados ionizados. Utilizado solo para líquidos. Crea temperaturas altas, superiores a los 10.000°C para la destrucción de desechos que contienen BPC. El sistema arco plasmático es un proceso de pirolisis. No requiere energía para calentar el aire en exceso como los incineradores, es portátil y de fácil movilidad [4].

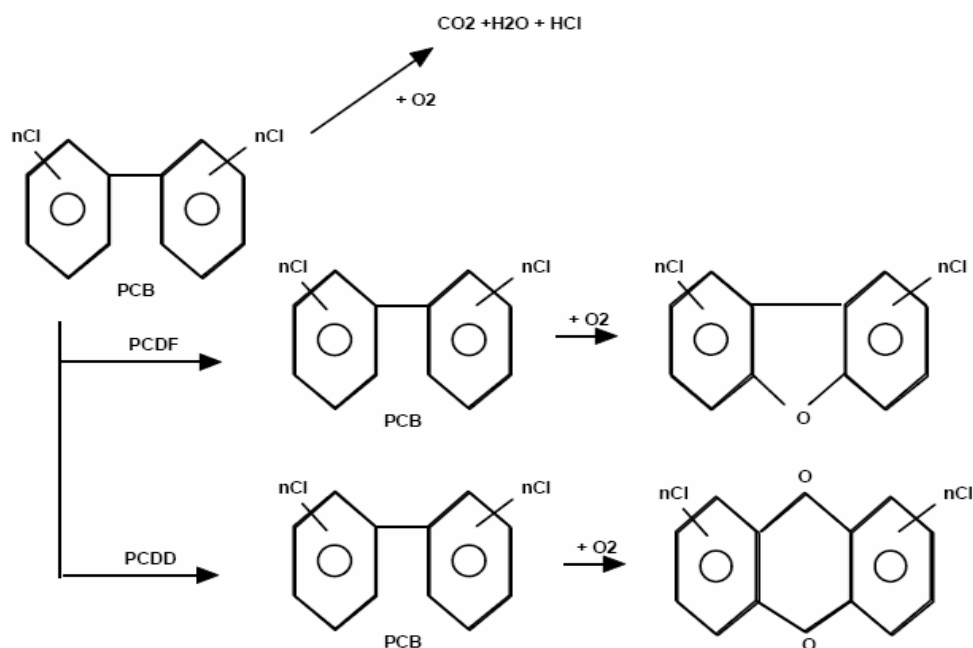


Figura 5. Efectos químicos de la incineración de los BPC. [13]

2.2.9.3) Vitrificación *in situ*

En condiciones *in situ* no se requiere excavación ni manejo de suelos contaminados, por lo que se minimiza el riesgo para los trabajadores, la comunidad y/o el ambiente. Esta técnica consiste en calentar y fundir suelo y/o lodos contaminados mediante electrodos, alcanzando una temperatura de 2000 °C. El resultado es la

destrucción parcial de contaminantes orgánicos y la inmovilización permanente de los contaminantes inorgánicos no-volátiles en un producto vítreo, por lo que el desecho se puede tratar como no peligroso.

Puede tratarse más de 150 toneladas de material contaminado con un porcentaje de destrucción de 99,99%. El producto vitrificado no posee contaminantes orgánicos. Se puede mezclar líquidos contaminados con el suelo, pero incrementará el costo del tratamiento. Requiere tratar los orgánicos volátiles, así como una estación de control del proceso [4].

2.2.9.4) Autoclave

Consiste en la descontaminación con solvente halogenados que extrae los BPC del material contaminado. Después el material descontaminado puede ser llevado a un relleno y tratado como desecho no peligroso. Para transformadores se drena el aceite y es completamente desarmado antes de introducirse en la cámara de autoclave [4].

2.2.9.5. Desorción

Esta tecnología es utilizada en suelos o lodos contaminados. Se basa en el calentamiento de la materia contaminada en una cámara donde el agua, contaminantes orgánicos y algunos metales son vaporizados. Sin embargo se requiere de otros procesos para el tratamiento de los compuestos orgánicos separados [4].

2.2.9.6) Descloración o tratamiento por reacción alcalina.

Esta técnica es utilizada empleando un metal alcalino, óxido de metal o un hidróxido. En el caso del sodio este reacciona violentamente con el agua produciendo hidrógeno gaseoso. Su aplicación es debida a su reacción con los átomos de cloro de

las moléculas de los BPC. Se llevan a cabo a bajas temperaturas mientras los BPC son eliminados en un solo paso. La mayor desventaja es la formación de dioxinas y furanos por los riesgos de inflamación [4]

2.2.9.7) Biorremediación

En este caso, los microorganismos son utilizados para romper enlaces de los compuestos orgánicos en suelos contaminados. Debe controlar parámetros como temperatura, niveles de oxígeno, fósforo y nitrógeno. Tienen una velocidad de destrucción lenta, aunque es una de las tecnologías más benéficas para el ambiente [4]

2.2.9.8) Hidrodesclorinación catalítica

Es un tratamiento por desclorinación e hidrogenación catalítica, mediante el uso de catalizadores en fase heterogénea como el Ni/Mo – Co/Mo, en una atmósfera de hidrógeno a bajas temperaturas y presiones. Es utilizada en líquidos y aceites

Las ventajas de utilizar la hidrodesclorinación como técnica de eliminación de BPC son:

- En comparación con la incineración, es mucho mas efectiva a bajas temperaturas (350°C vs 1200 a 1600°C) [8].
- En el proceso de HDCI catalítica, los hidrocarburos clorados se descomponen para generar ácido clorhídrico (HCl), que es fácilmente separable e hidrocarburos refinados, como el bifenilo (C₁₂H₁₀), que pueden ser reutilizados como materia prima en otros procesos, como combustibles o que pueden ser desechados de manera segura por incineración [9].

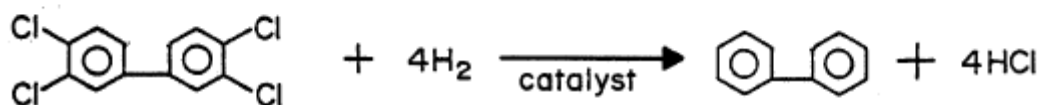


Figura 6. Reacción de hidordesclorinación de BPC.

- Para la formación de dioxinas y furanos es necesario la presencia de oxígeno [8], en la hidordesclorinación catalítica no se necesita oxígeno por lo que estos contaminantes orgánicos persistente no son generados.

2.3) Hidrotratamiento

Después de 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 de azufre, nitrógeno y metales, y también olefinas saturadas, bajo presión de hidrógeno. Hidrotratamiento es el término general para una serie de reacciones diferentes. Usualmente el proceso se nombra cuando una reacción es dominante a las condiciones especificadas [10].

El hidrotratamiento, 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 [11]. En la Tabla 7 se observan algunos de los parámetros que se deben manejar en una reacción de hidrotratamiento:

Tabla 6. Parámetros de Hidrotratamiento [10]

PARÁMETROS DEL HIDROTRATAMIENTO	RANGO
Temperatura (°F)	520-645
Presión (psig)	100-3000
Hidrógeno, por unidad alimentada	
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. Poseen su basamento en el uso de hidrógeno, entre las más importantes se encuentran resumidas en la Tabla 8.

Para comprender las reacciones de hidrotratamiento es necesario, tener conocimiento acerca de catálisis, los catalizadores y su forma de prepararlos.

Tabla 7. Tipos de reacciones del Hidrotratamiento [10]

Proceso	Beneficio primario
1. Desmetalización	Remoción de metales: V, Ni
2. Hidrocraqueo	Reducir P. e. disminuyendo el Peso molecular
3. Hydrodesnitrogenación	Remoción de N
4. Hydrodesoxigenación	Remoción de O
5. Hidrodesulfuración	Remoción de S
6. Hidrodesclorinación	Remoción de Cl
8. Hidrogenación	Saturar aromáticos
9. Hidroprocesamiento	Remoción de cantidades significativas de S y N, disminuir el punto de ebullición.

2.4) Catálisis

Es esencialmente un fenómeno químico. La habilidad de una sustancia para actuar como catalizador en un sistema específico depende de su naturaleza química. En catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo por supuesto estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido. En la Tabla 9 se observaran algunos ejemplos de catalizadores [12].

En la Tabla 9 se puede observar que los metales de transición Fe, Ni, Pt, Pd, etc, son buenos catalizadores en reacciones que incluyen hidrógenos e hidrocarburos, esto se debe a que esas moléculas interaccionan fácilmente con la superficie del metal. Los óxidos son muy buenos catalizadores de oxidación debido a que fácilmente interaccionan con el oxígeno y los hidrocarburos en su superficie. Existe una clase especial de óxidos como alúmina, sílice, etc; que no interaccionan mucho con el oxígeno, por lo tanto son malos catalizadores de oxidación, sin embargo estos óxidos interaccionan fácilmente con el agua y son muy buenos catalizadores de deshidratación. Se observa entonces que existe cierta compatibilidad entre catalizador, reactivos y productos.

Tabla 8. Catalizadores de Acuerdo a cada Tipo de Reacción [12].

Tipos de Sólido	Reacciones	Catalizadores
Conductores	Hidrogenación	Fe, Ni, Pt, Pd, Ag, Rh, Ru
	Deshidrogenación	
	Hidrólisis (oxidación)	
Semiconductores	Oxidación Deshidrogenación	NiO, ZnO, MnO ₂ , Cr ₂ O ₃ , Bi ₂ O ₃ -MoO ₃ , WS ₂ , MoS ₂
Óxidos y sulfuros	Desulfuración (hidrogenación)	
Aislantes	Deshidratación	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO
Óxidos		
Ácidos	Isomerización Polimerización	H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ , SiO ₂ -Al ₂ O ₃
	Craqueo Alkilación	Zeolitas

Cualquier reacción que tome lugar en una superficie comprende cinco pasos consecutivos:

- 1) Difusión de reactivos a la superficie.
- 2) Adsorción de los reactivos.
- 3) Reacción en superficie.
- 4) Desorción de los productos.
- 5) Difusión de los productos hacia la fase fluida.

Usualmente los pasos 1 y 2 son rápidos por tanto cualquiera de los otros tres pasos, puede ser el paso limitante en cualquier reacción heterogénea. Langmuir asumió que el paso 3 es el paso lento del proceso, por lo que no es de extrañar que se utilicen las isothermas de Langmuir para estimar la concentración de especies adsorbidas [12].

La determinación de parámetros cinéticos en una reacción catalizada es importante desde muchos puntos de vistas. Por ejemplo la determinación de los órdenes de reacción respecto a reactivos y productos es esencial para el establecimiento del mecanismo de la reacción, cuyo conocimiento es indispensable para optimizar el catalizador. Asimismo, la información concerniente a los órdenes de reacción se utiliza para el diseño de reactores, tamaño y forma del lecho catalítico. Otro parámetro cinético importante es la energía de activación, nos da información acerca de cómo la temperatura afectará la velocidad de la reacción [12].

2.5) Transformadores

Los transformadores son equipos que pueden tener dimensiones y formas variables y que juegan un papel muy importante en los distintos tipos de circuitos eléctricos ya sean electrónicos de baja intensidad o sistemas de transmisión y distribución de energía eléctrica [1].

Consiste fundamentalmente en una caja cerrada que contiene dos series de bobinas de cobre que comparten un núcleo magnético. El número relativo de alambres de cobre en cada bobina determina la relación de reducción (o aumento) del voltaje. El transformador tiene en su exterior dos puntos de conexión consistentes en un conductor eléctrico y una protección aislante de cerámica [4].

Como se observa en la Figura 7, los bifenilos policlorados presentes en el aceite dieléctrico, pueden contaminar también el resto de la estructura del transformador.

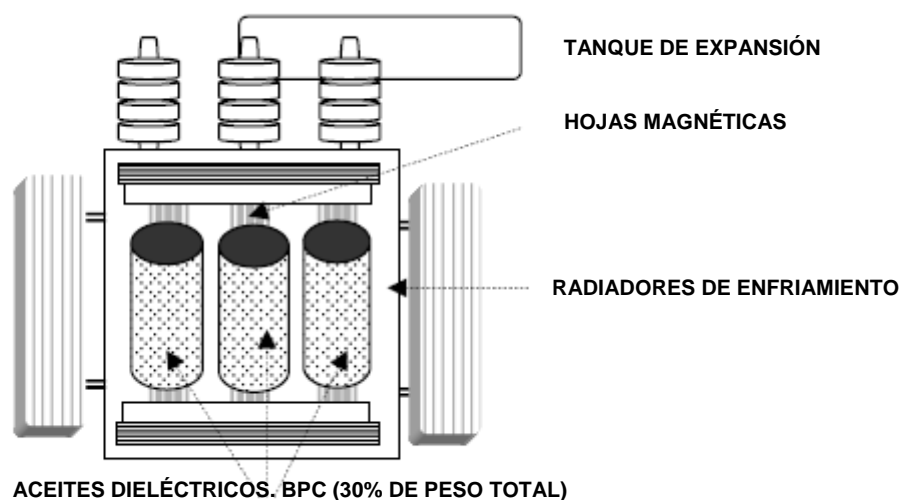


Figura 7. Distribución de materiales en un transformador [13]. Ref. Convenio de Basilea/PNUMA. 2003

Las cantidades de dieléctrico que figuran en los transformadores son directamente dependientes de la capacidad del transformador. La siguiente regla puede ser aplicada para estimar esta cantidad de electricidad:

1 kVA = 1 litro de dieléctrico

1 litro de dieléctrico = 1,5 kg

Este aceite dieléctrico, ha sido a menudo mezclado con aceite mineral usado en operaciones de reciclaje de aceites [3]. Por tal motivo, la extracción de los BPC del transformador genera tres residuos potenciales, a partir de uno: el aceite contaminado, el recipiente que contiene el aceite y el transformador mismo [4].

Tabla 9. Cantidad de dieléctrico utilizado según capacidad del transformador [13].

Capacidad del transformador (kVA)	Cantidad de dieléctrico (Kg)
100	140
160	215
200	295
250	295
315	300
400	450
500	425
630	615
800	575
1000	670
1250	800

Para el proceso de descontaminación de un transformador existen dos estrategias: la *descontaminación completa*, que conduce a la destrucción del transformador con posible recuperación; o con el transformador en funcionamiento se reemplazan los líquidos dieléctricos por un sustituto que no contenga BPC, método llamado *retroalimentación*.

2.5.1) Aceites dieléctricos.

Los aceites dieléctricos, son fluidos capaces de resistir un gradiente de potencial eléctrico, lo que le confiere propiedades aislantes [14]. Para ser considerados libres de

BPC, deben poseer una concentración menor de 50ppm, si el rango de concentración se encuentra entre 50 a 500ppm, se determinan como aceites contaminados por BPC [14].

Como se muestra en la Figura 8, los transformadores son manejados según la cantidad de BPC que contengan.

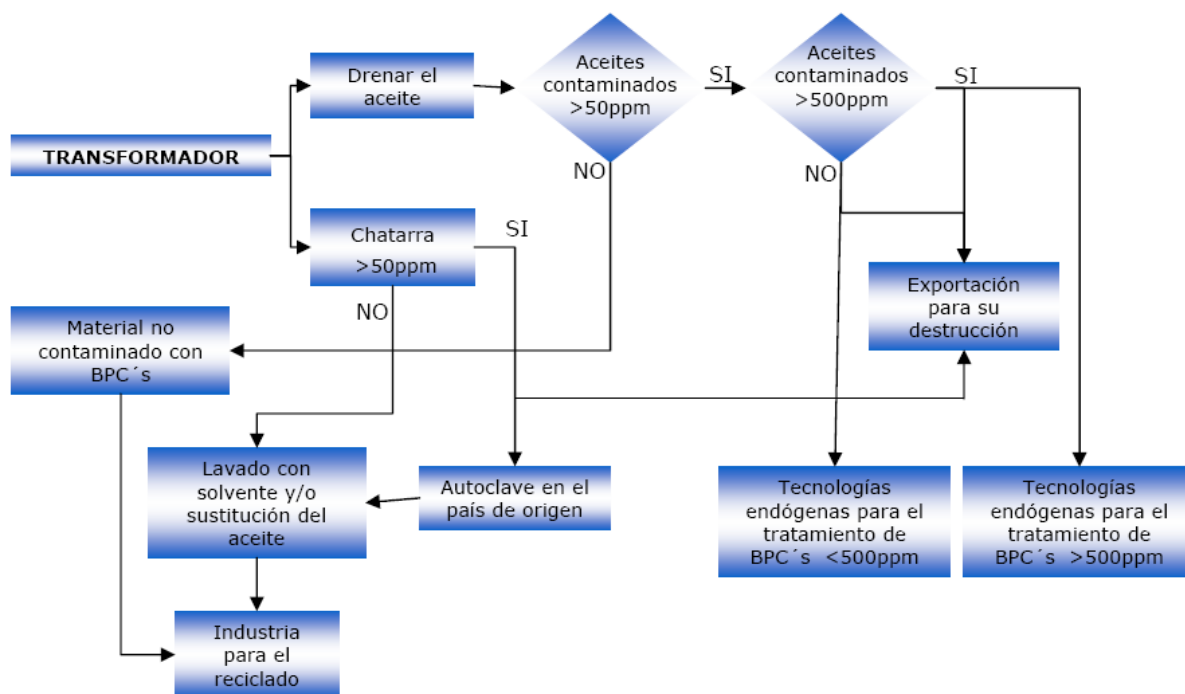


Figura 8. Propuesta para el manejo de transformadores que contienen BPC [4]

2.5.2) Uso de los Bifenilos Policlorados (BPC) en aceites dieléctricos utilizados en transformadores

Ventajas

Las características fisicoquímicas de los BPC, establecen la justificación para su uso en equipos eléctricos de manera que mejoren su funcionamiento, entre estas:

- Los BPC difieren notablemente en cuanto a su contenido en cloro.

- Vienen en forma de líquidos viscosos o incluso resinas, lo cual facilita la transferencia de calor generado en el transformador.
- Son prácticamente insolubles en agua, lo que permite que no disminuya operacionalmente la rigidez dieléctrica, en particular los que tienen el más alto contenido en cloro.
- BPC no se ven afectadas por la luz.
- Notable estabilidad térmica al aumentar su contenido de cloro.
- Sólo descomponen a muy alta temperatura ($> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$).
- BPC tienen un alto nivel de inercia química y son altamente resistentes a agentes químicos tales como ácidos, bases y oxidantes lo que incrementa el funcionamiento por largos períodos a los transformadores.
- Si bien no afectan a los metales, pueden disolver o ablandar algunas gomas y plásticos [13].

Aunque los bifenilos policlorados mantienen su precio 25% mayor al de los aceites minerales comunes utilizados en los transformadores, son utilizados porque:

- No son inflamables, los riesgos de incendios disminuían, así como los costos por instalaciones de cortafuegos y sistemas de extintores.
- Reducción del precio de cables eléctricos y la reducción de pérdidas de la red eléctrica, ya que los transformadores que usan BPC pueden ser equipados mucho más cerca de la zona de uso, lo que significa que los cables de baja tensión no necesita ser tan largos.
- Prácticamente no hay necesidad de transformadores de mantenimiento, ya que no hay regeneración periódica de dieléctricos.

Desventajas

A pesar de las ventajas técnicas de los bifenilos policlorados en su uso en transformadores, estos equipos están propensos a tres tipos principales de accidentes.

Accidentes relacionados con defectos mecánicos en el equipo eléctrico. Contaminación en frío

Ocasionados por fugas de BPC de la cubierta del transformador, pero sin afectar a la composición de los dieléctricos. Este tipo de accidente contamina al equipo por la dispersión de los BPC, posiblemente en una amplia zona si el aparato no tiene ningún sistema de retención. Puede ocurrir con el aparato instalado o en su transporte (por ejemplo, cuando el aparato está siendo enviada para su destrucción). La contaminación por BPC rápidamente penetra en el suelo y, en algunos casos, pueden incluso llegar a las aguas subterráneas. Las cantidades involucradas son del orden de decenas o cientos de kilogramos de BPCs.

Accidentes eléctricos simples. Accidente frío

Resultan de trastornos eléctricos causados por los aumentos repentinos de tensión y defectos de aislamiento. El arco eléctrico resultante conduce a la liberación de gas clorhídrico y una acumulación de presión que provoca a la fuga de dieléctricos en forma líquida o como spray. La consiguiente dispersión de los BPC, es más vigoroso que en los accidentes del primer grupo, y la formación de aerosoles causan la contaminación de las emisiones.

Accidentes con fuego o la descomposición de BPC's en calor y en presencia de aire. Contaminación caliente.

El calor basado en la descomposición de BPC en presencia de oxígeno podría causar dibenzofuranos policlorados y dibenzodioxinas policloradas. En los accidentes de este tipo, la dispersión del humo y hollín causan la propagación de la contaminación.

Así, en los accidentes registrados, todos los edificios en cuestión parecen haber sido contaminados a niveles muy diferentes. La longitud de tiempo que del fallo eléctrico (la presunta causa de accidentes) parece desempeñar un papel importante [13].

2.5.3) Alternativas de fluidos para los transformadores.

Aceites Minerales. En realidad son aceites “convencionales” que pueden ser, y han sido, utilizados en transformadores.

Fluidos De Silicona. Estos fluidos no contienen cloro, son compuestos organosilícicos. Son sensibles al agua, su contenido máximo de agua es de 50 ppm. Es más difícil eliminar un aceite de silicona contaminado con BPC que el aceite de BPC. Esto se debe que a elevadas temperaturas se puede formar sílice (óxido de silicio en polvo).

Aceites De Éster Sintético. Son sustitutos reconocidos y con buenas propiedades. Estos fluidos tienen ventajas técnicas notables con respecto a muchos otros productos [14].

III. ANTECEDENTES

La hidrodeshlorinación catalítica de bifenilos policlorados (penta y nonaclorobifenilos) fue realizada por primera vez por Murena, Schioppa, Giogia [15], empleando un aceite dieléctrico comercial que contenía bifenilos policlorados. La reacción se llevó a cabo en un reactor batch con una presión de hidrógeno de 50 bar y un catalizador de Ni-Mo no soportado. La transformación de los BPC's a bifenilos y ácido clorhídrico fue completada a una temperatura de 350°C en un tiempo de 200min. A temperaturas más bajas se necesitaban mayores tiempos de reacción.

Posteriormente, el mismo grupo Murena y Giogia [9], desarrolló la hidrodeshlorinación del decaclorobifenilo con un catalizador de NiMo/ γ -Al₂O₃ y en estado presulfurado. A una presión de hidrógeno de 20 bar, y una temperatura de 250°C, se completó la reacción de cloruro orgánico a cloruro inorgánico (HCl) en 240 min. A una temperatura de 300°C la reacción se culminó en un tiempo menor (60min).

En Venezuela, se realizó un trabajo pionero con la conversión de los bifenilos policlorados en un 100% mediante la técnica de hidrodeshlorinación. De la Rosa [11], utilizó un catalizador comercial de Ni-Mo, y las condiciones de la reacción fueron 45 atmósferas y 370°C. En comparación el catalizador de Ni-Mo, posee una mayor actividad que el de Cobalto.

Continuando con la investigación de la hidrodeshlorinación de bifenilos policlorados contenidos en aceite de transformadores Wenhai Wu y colaboradores [16], realizaron la reacción con un aceite que poseía alrededor de 88 congéneres de BPC's con un 60% en peso de cloruros. Utilizaron hidruro de sodio nanométrico (nano-NaH) y metales de transición como catalizadores. Se alcanzó una eficiencia de destrucción y eliminación de 89,8%. Con el uso de nano-NaH y 99,8% con la adición de catalizadores

como $(\text{Ni}(\text{OAc})_2 + i\text{-PrONa})$ y $(\text{Ni}(\text{OAc})_2 + \text{TiCl}_4)$. La reacción se llevo a cabo bajo un proceso de pseudo primer orden.

Gryglewicz, y colaboradores [17] trabajó con la hidrodeshlorinación de 2,3; 2,4 - y 2,5-diclorobifenilos usando un catalizador sulfurado de Ni-Mo/ Al_2O_3 (preparados por el método de atomización y secado). La reacción se mantuvo en un reactor agitado con una presión de hidrógeno de 3 MPa. Como medio de reacción, aceites de transformadores. Los resultados de la hidrodeshlorinación catalizada mantuvo una eficiencia de 86% al compararlo con la HDCl no catalizada, la eficiencia disminuyó al 16%., manteniendo las mismas condiciones de reacción, una temperatura de 290°C en 120min.

Observando la actividad de los catalizadores, Verenzuela y colaboradores [18] desarrollaron el estudio en la reactividad de diferentes catalizadores en la hidrodeshlorinación de los bifenilos policlorados, donde se obtuvieron conversiones de aproximadamente 50% ó mayores. El catalizador más activo fue el Ni-Mo (comercial), $> \text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, a una temperatura de 350 °C y presión atmosférica.

IV. OBJETIVO

Objetivo General

Estudio de la reactividad y cinética de la hidrodeclorinación catalítica de aceites de transformador contaminados con bifenilos policlorados.

V. METODOLOGÍA

A continuación se describe la metodología experimental llevada a cabo en el desarrollo del estudio de la hidrodeshlorinación de los BPC en aceite mineral

5.1) Reactivos

- Aroclor 1260, provisto por PDVSA Intevep, (50,5% de bifenilo policlorado y el resto, hexaclorobenceno).

Los congéneres de bifenilo se encuentran en los siguientes porcentajes: 8,74% en pentaclorobifenilo, 43,35% en hexaclorobifenilo, 38,54% en heptaclorobifenilo, 8,27% en octaclorobifenilo y 1,1% en el resto de los congéneres (mono,di,tri, tetra y nonaclorado).

- Bombona de Hidrógeno (AGA, pureza de 99,999%).
- Heptano de 99% de pureza, suministrado por Burdick & Jackson, B & J Brand.
- Hidróxido de Potasio de 85% de pureza, suministrado por Riedel – de Haën.
- Acido clorhídrico al 37%, suministrado por Riedel – de Haën
- Heptamolibdato de amonio de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
- Nitrato de Níquel Hidratado $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Pureza 97%p/p
- Solución de Disulfuro de Carbono (CS_2) al 15%

5.2) Síntesis de catalizadores

Los sólidos sintetizados, comprenden dos catalizadores monometálicos de Níquel (3%) y Molibdeno (8%), así como tres bimetálicos de Ni-Mo, soportados sobre γ -Alúmina, la cual fue tamizada para obtener un tamaño de partícula entre 30 y 60mesh

5.2.1) Catalizador $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

El catalizador soportado de molibdeno (8% p/p Mo) fue preparado por el método de adsorción en equilibrio con una solución de heptamolibdato de amonio a 50°C por 100 horas con agitación ocasional en un equipo de reflujo convencional. Una vez

culminadas las 100 horas se filtró, luego se secó en estufa a 100°C por 24 h y finalmente fue calcinado a 500°C.

5.2.2) Catalizador Ni/ γ -Al₂O₃

Se realizó siguiendo el método de impregnación a sequedad de nitrato de níquel hidratado sobre γ -alúmina (AE = 255 m².g⁻¹). El contenido metálico del catalizador es de 3% como óxido de níquel; para ello se realizó la impregnación en un rotaevaporador Buchi, en baño de agua a 70°C y vacío mecánico. Seguidamente se secó a 150°C por 2h y se calcinó a 500°C en aire por 5 h.

5.2.3) Catalizador Ni-Mo/ γ -Al₂O₃

Estos sólidos fueron preparados impregnando el catalizador de Molibdeno con la solución de la sal de níquel hidratada. La relación corresponde a la fracción Ni/ (Ni+Mo), con los valores 0,25; 0,50; 0,75.

Los catalizadores preparados en este trabajo se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 10. Catalizadores NI-Mo soportados en alúmina sintetizados

Catalizador	Relación Ni/Ni+Mo
1	0
2	0,25
3	0,50
4	0,75
5	1

5.3) Caracterización de los catalizadores

La caracterización de los catalizadores se realizó con la finalidad de obtener información acerca de su composición y estructura. Existen diversas técnicas para el estudio físico y químico de los catalizadores. En la presente investigación se emplearon las técnicas de área específica BET (AE-BET), difracción de rayos X (DRX) y análisis elemental por ICP-EEA (contenido de níquel).

5.3.1) Área específica (AE-BET)

Las medidas de área específica de los catalizadores estudiados fueron determinadas mediante la adsorción de nitrógeno a 196°C en un sorptómetro Micromeritics, ASAP 2010c (IVIC). Para cada una de las determinaciones fue pesado alrededor de 200 mg de sólido.

5.3.2) Difracción de rayos X (DRX)

Las medidas de difracción de rayos X, se obtuvieron en un equipo Bruker modelo D-8 Advance (Siemens 5000) equipado con un ánodo de cobalto sin filtrar ($\lambda=1790$ nm), con una velocidad de barrido de 1 °C/min y un voltaje 35 kV. Los análisis se realizaron entre 2 y 90 grados 2θ . El equipo está unido a una PC para la adquisición de la data empleando el software Diffract/AT.

5.3.3) Análisis Elemental (contenido de níquel)

El análisis elemental del contenido de níquel se realizó en un equipo FISIONS EA 1108 (IVIC), mediante la técnica de plasma inductivamente acoplado en la modalidad de emisión atómica.

5.4) Contaminación del aceite mineral con Aroclor (1260)

Se manejaron tres tipos de solventes de reacción, las cuales fueron contaminados con Aroclor (1260) en una concentración de 500ppm.

- *Aceite de mineral puro.*
- *Aceite mineral diluido en heptano (relación 1:1).*
- *Heptano.*

5.5) Presulfuración de catalizadores.

La presulfuración de los catalizadores se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones:

Temperatura: 350°C y 400°C

Presión: 1atm

Flujo de líquido: 0.05 mL./min

Flujo de H₂: 60 mL/min

Solución: 15% de CS₂ al 15 % en η-heptano

Presión parcial de H₂S, 0–0.3.10⁵ Pa.

Tiempo de Presulfuración: 2h

5.6) Reacción de Hidrodeclorinación Catalítica de BPCs

En el caso de la reacción de HDCl de BPC las condiciones utilizadas fueron las siguientes:

Temperatura: 350°C y 400°C

Presión: 540psi.

WHSV (velocidad espacial en peso: 28h⁻¹;

Flujo de líquido: 0,75 mL/min

Flujo de H₂: 45 mL/min

Solución reactante: 500ppm de BPC, 1% CS₂, aceite mineral y η-heptano

Presión parcial de H₂S, 0–0.3.10⁵ Pa.

La unidad de hidrotratamiento utilizada, posee un reactor que opera en flujo continuo, de 40 cm de longitud y 2 cm de diámetro, el cual se cargó con 0,3 g de catalizador. En el resto del volumen del reactor se utilizaron perlas de porcelana (difusión), carborundum (transferencia de calor), y lana de vidrio. Al concluir la presulfuración, se iniciaba la reacción de HDCl, haciendo pasar la solución con bifenilos policlorados por el sistema continuo mediante una bomba de líquido a alta presión (Isco65D) durante cuatro horas, hasta alcanzar estado estacionario.

Una vez alcanzado el estado estacionario, se tomaban las primeras muestras gaseosas, captadas después del separador gas-líquido cada 30 min.

5.7) Descripción y Funcionamiento de la Unidad

En la Figura 9, se muestra el diagrama de flujo de proceso para la reacción en estudio.

La mezcla de reacción y la mezcla presulfurante entran al sistema por la corriente 1, la cual es recirculada mediante una bomba de pistón a alta presión hasta obtener el flujo másico adecuado; dándose paso hacia el reactor al abrir la válvula V-1. La corriente 2 permite el ingreso de hidrógeno a la unidad mediante las válvulas V-3 y V-4, el cual es sometido a un control de presión, hasta 40 atmósferas, uniéndose al abrir las válvulas V-5 y V-6 a los BPC, antes de entrar al reactor en la corriente 3; antes de esta mezcla, se encuentra una válvula de seguridad, previendo cualquier sobrepresión en la alimentación del gas. El reactor contiene en su lecho el catalizador, en este punto es donde se ejerce el control de temperatura; el reactor a su vez está dentro de un horno. Por la parte inferior del reactor sale la corriente 4; que es dividida en dos; una de las cuales ingresa a un condensador y de allí es enviado a un separador de gases por la corriente 5. Por el fondo del separador, se envía la corriente 6 hacia una trampa de KOH para neutralizar las especies sulfuradas y trazas de cloruro de hidrógeno. La corriente 7, sale del separador para unirse con la otra división de la corriente 4. La corriente 8 transporta los productos finales hacia la "Back-pressure" donde a su salida

se encuentra, la división de la corriente de productos, una parte va al cromatógrafo de gases para el análisis de los productos, y la otra es dirigida a un medidor (burbujómetro).

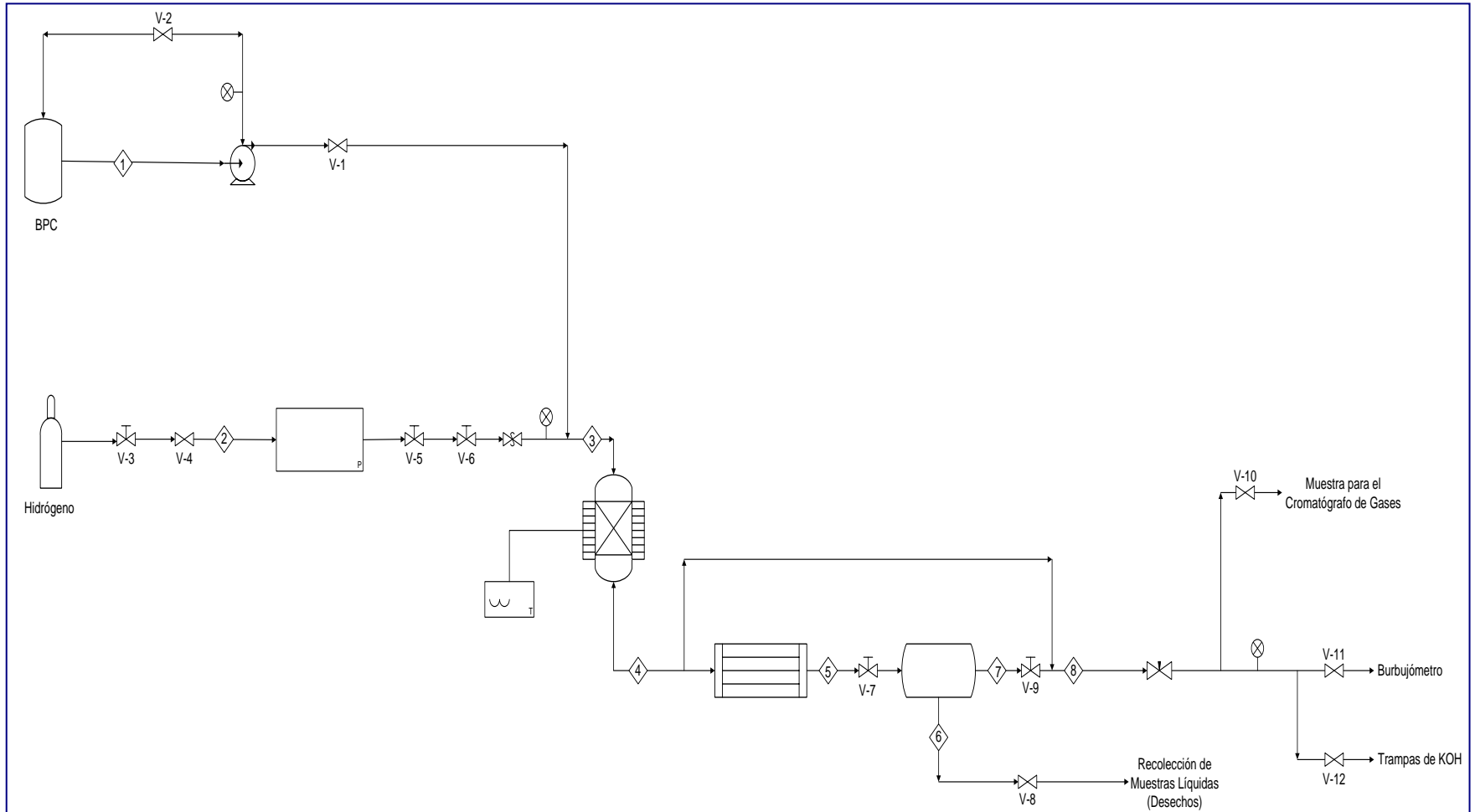


Figura 9. Diagrama de Flujo de Proceso de la Unidad de Hidrotratamiento.

5.8) Reacciones de Hidrodesclorinación

Se desarrollaron un total de 19 reacciones, alternando condiciones como temperatura, solución reactante (solvente) y masa de catalizador. Los primeros cuatro grupos de reacciones se trabajaron con 0,3 gramos de catalizador. Seguidamente se muestra en las tablas 11, 12, 13, 14 y 15, la distribución de cada una de ellas.

Tabla 11. Grupo 1 de reacciones. Solución de 500ppm de BPC y Aceite Mineral. T=350°C

Reacción	Catalizador utilizado
1	Ni/Ni+Mo=0.25
2	Ni/Ni+Mo=0.50
3	Ni/Ni+Mo=0.75
4	Ni 4%
5	Mo 9%

Tabla 12. Grupo 2 de reacciones Solución de 500ppm de BPC y Aceite Mineral. T=400°C

Reacción	Catalizador utilizado
6	Ni 4%

Tabla13. Grupo 3 de reacciones Solución de 500ppm de BPC, Aceite Mineral y n-heptano (1:1) T=400°C

Reacción	Catalizador utilizado
7	Ni/Ni+Mo=0.25
8	Ni/Ni+Mo=0.50
9	Ni/Ni+Mo=0.75
10	Ni 4%
11	Mo 9%

Tabla14. Grupo 4 de reacciones. Solución de 500ppm de BPC y n-heptano. T=350°C

Reacción	Catalizador utilizado
12	Ni/Ni+Mo=0.25
13	Ni/Ni+Mo=0.50
14	Ni/Ni+Mo=0.75
15	Ni 4%
16	Mo 9%

Tabla15. Grupo 5 de reacciones. Solución de 500ppm de BPC y Aceite Mineral.

Aumento de masa del catalizador de Ni 4%. T=400°C

Reacción	Masa del catalizador de Ni 4% (g)
17	0.5955
18	0.8929
19	1.1370

5.9) Análisis de los productos de hidrodesclorinación

En cada reacción, los productos fueron identificados por GC-FID, utilizando el software Chemistation.

El método analítico empleado para determinar la conversión de los productos, fue la calibración de estándar externo, en donde se emplearon muestras patrones de benceno, bifenilo, clorobenceno, ciclohexano y heptano, con el fin de conocer los tiempos de retención de cada uno de ellos y compararlos con los obtenidos en los productos de cada reacción.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se muestran las caracterizaciones realizadas a los catalizadores sintetizados. Los catalizadores serán nombrados empleando el siguiente acrónimo, M/ γ -A, donde M representa al metal (Níquel o Molibdeno) mientras que γ -A, se refiere al soporte empleado, gamma-alúmina, por ejemplo, Ni/ γ -A simboliza al catalizador de Ni(3%)/ γ -Al₂O₃; mientras que el Mo/ γ -A, corresponde al catalizador de Mo/ γ -Al₂O₃ con un contenido de 8%.

En el caso de los catalizadores bimetálicos, se señalan los metales de transición soportados sobre la alúmina y seguido de un guión se indica el contenido metálico expresado en átomos. Por ejemplo, NiMo-0,75, donde se hace referencia al catalizador de níquel y molibdeno soportado, con una relación de 0,75 la cual representa la relación atómica, Ni/(Ni+Mo).

6.1) Caracterización de los catalizadores

6.1.1) Análisis químico y Área específica B.E.T.

El análisis elemental fue empleado para determinar el contenido metálico en los catalizadores sintetizados. Según los resultados mostrados en la tabla 16, se encuentra que el valor experimental se ajusta en buena medida al valor obtenido teóricamente, tanto para los catalizadores monometálicos como para las relaciones atómicas en los diferentes catalizadores bimetálicos, lo cual permite establecer que el método de adsorción en el equilibrio empleado para la síntesis de los sólidos soportados, es satisfactorio, dado que permite obtener resultados acordes a lo esperado con una buena fijación del metal sobre la superficie del catalizador [20],

Tabla 16. Resultados obtenidos de la caracterización de los catalizadores

CATALIZADOR	Análisis Químico		Relación Ni/Ni+Mo	Área específica (m ² .g ⁻¹)
	Ni (%)	Mo (%)		
γ -A	—	—	—	255
Mo/ γ -A	—	7,99	—	187
Ni/ γ -A	3,10	—	—	192
NiMo-0,25	1,24	7,69	0,21	193
NiMo-0,50	4,15	7,66	0,47	199
NiMo-0,75	12,69	7,26	0,73	157

Una vez evaluado el contenido metálico de los sólidos, se prosiguió con el análisis de área específica (Tabla 16). Al analizar los resultados, puede apreciarse que en general, estos valores disminuyeron al aumentar el contenido de níquel en los catalizadores, siendo más significativa dicha disminución para el caso del NiMo-0,75, esto puede deberse a la alta dispersión de la fase metálica sobre la superficie de la γ -alúmina.

En el caso del catalizador Mo/ γ -A, se determinó por cálculo que tiende a formar una monocapa en la superficie hasta un valor máximo de 21% en peso, por lo que a un contenido inferior de 8%, es de esperarse que el área específica no disminuya apreciablemente

6.1.2) Difracción de rayos x.

La difracción de Rayos-X fue empleada para determinar las fases cristalinas presentes en la superficie del catalizador. En todos los sistemas sintetizados, se obtuvo un patrón de difracción semejante, mostrándose en la Figura 11 el correspondiente al Mo/ γ -A, en el cual solo se observa la presencia de la fase γ -Alúmina, que coincide con la ficha JCPDF N° 81-1468, donde se muestra que la γ -Alúmina posee señales a

valores $2\theta = 38^\circ$, 44° y 67° . Esto puede deberse a que se trabajó con un bajo contenido metálico, que además quedó altamente disperso en la superficie del soporte. Komandur y col. [21], encontraron que aún con un alto contenido de Ni (10%) soportado en alúmina, no se presentaron las señales correspondientes a los óxidos de níquel.

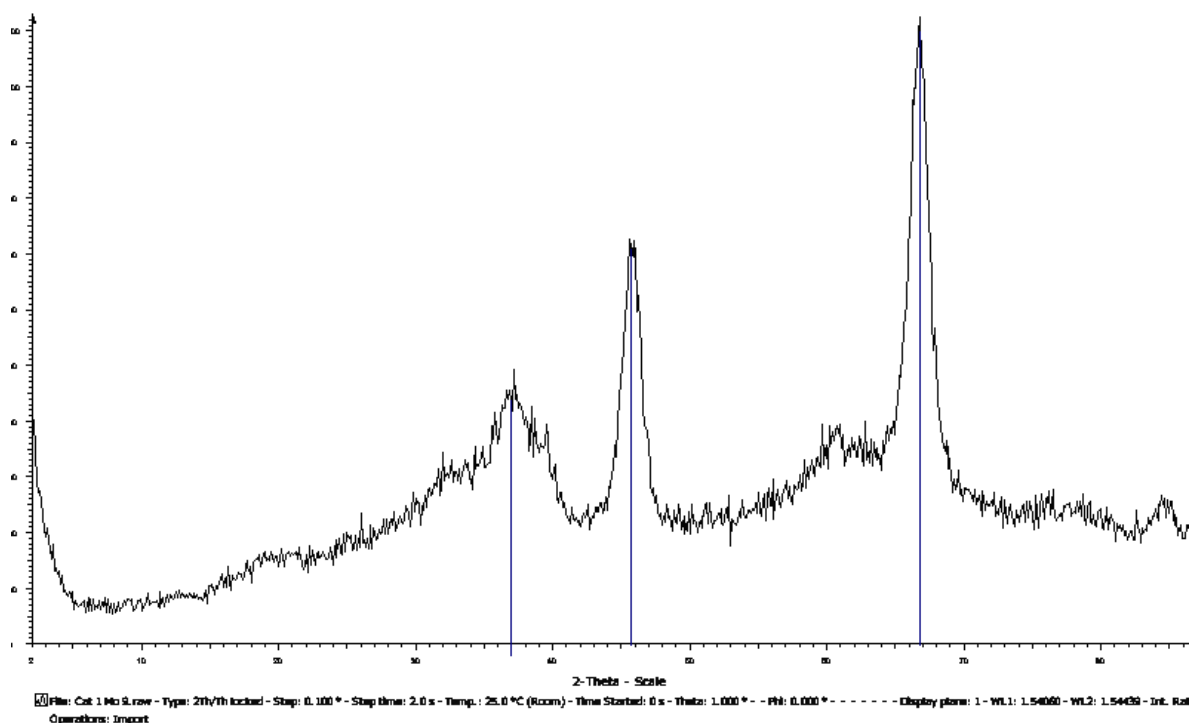


Figura 10. Difractograma correspondiente al catalizador de Mo/ γ -A.

6.2) Reacciones de Hidrodesclorinación

Para dar inicio a las reacciones de hidrodesclorinación, se establecieron ciertos parámetros de partida, como temperatura, presión de hidrógeno, solución del reactante y masa del catalizador, los cuales cambiaron con el avance del trabajo, con la finalidad de alcanzar el objetivo propuesto. Entre las variaciones efectuadas se encuentran: incremento de temperatura, empleo solvente y aumento de la masa de catalizador; estos originaron la creación de diferentes grupos de reacción. Algunos parámetros

permanecieron constantes, como la concentración de 500ppm de BPCs con 1% de CS₂ en el medio de reacción (aceite mineral y/o heptano) y la presión de hidrógeno de 540psi. Al emplear las condiciones propuestas inicialmente (T=350°C, aceite mineral como solución reactante), se origina el primer grupo de reacciones.

6.2.1) Grupo 1. Solución de BPC y Aceite Mineral.

El estudio de las reacciones, se inició con la preparación de una solución de BPC en aceite mineral realizada con el fin de simular las condiciones reales de los aceites dieléctricos empleados en los transformadores (Tabla17). Una vez avanzado el proceso de HDCI, se tomaba una muestra gaseosa en la entrada y a la salida del reactor para ser inyectadas en el cromatógrafo de gases, se comparaban ambos cromatogramas para identificar los posibles productos obtenidos. (Ver Apéndice 1)

Tabla 17. Resultados HDCI obtenidos con la solución de BPC en Aceite Mineral. T=350°C

Reacción	Solución Reactante (Carga)	Catalizador	Productos
1		NiMo-0,21	No se obtuvo
2		NiMo-0,47	No se obtuvo
3	Aceite puro, BPC. T=350°C	NiMo-0,73	No se obtuvo
4		Ni/γ-A	No se obtuvo
5		Mo/γ-A	No se obtuvo

En los resultados de estas corridas, se produjo un condensado de color naranja, producto de la descomposición del aceite mineral empleado como solvente de la alimentación en cada reacción. Tal como se presenta en la tabla 17, no se obtuvo la formación de productos completamente desclorinados como bifenilos, benceno o ciclohexano.

Una vez culminadas las reacciones, se analizaron nuevamente los catalizadores mediante la técnica de difracción de Rayos-X, el difractograma del catalizador NiMo-

0,75, mostró señales adicionales a las identificadas en el catalizador fresco, $2\theta = 43,3^\circ$, $62,8^\circ$, lográndose identificar la especie NiO (ficha 78-0643), tal como se muestra en la Figura 12. La aparición de esta especie, pudo ser causada por la sinterización de la fase metálica, generada por las condiciones de presión y temperatura a las que fue sometido el sólido durante la reacción.

Ahora bien, bajo las condiciones empleadas en el primer grupo de reacciones, se puede decir que la hidrodeshlorinación de BPC, no es reactiva, por lo que se propuso la variación de ciertos parámetros, para así alcanzar el objetivo de estudio. El primer cambio se realizó en la temperatura, como se estableció en el segundo grupo de reacciones.

6.2.2) Grupo 2. Solución de BPC y Aceite Mineral.

Posteriormente, se realizó una prueba con el catalizador de Ni/ γ -A incrementando la temperatura a 400°C , con el fin de optimizar las condiciones de reacción. Sin embargo, no se observó variación con respecto a los resultados anteriores (Tabla 18).

Tabla 18. Resultados HDCI obtenidos con la solución de BPC con Aceite Mineral. $T=400^\circ\text{C}$

Reacción	Solución Reactante (Carga)	Catalizador	Productos
6	Aceite puro, BPC. $T=400^\circ\text{C}$	Ni/ γ -A	No se obtuvo

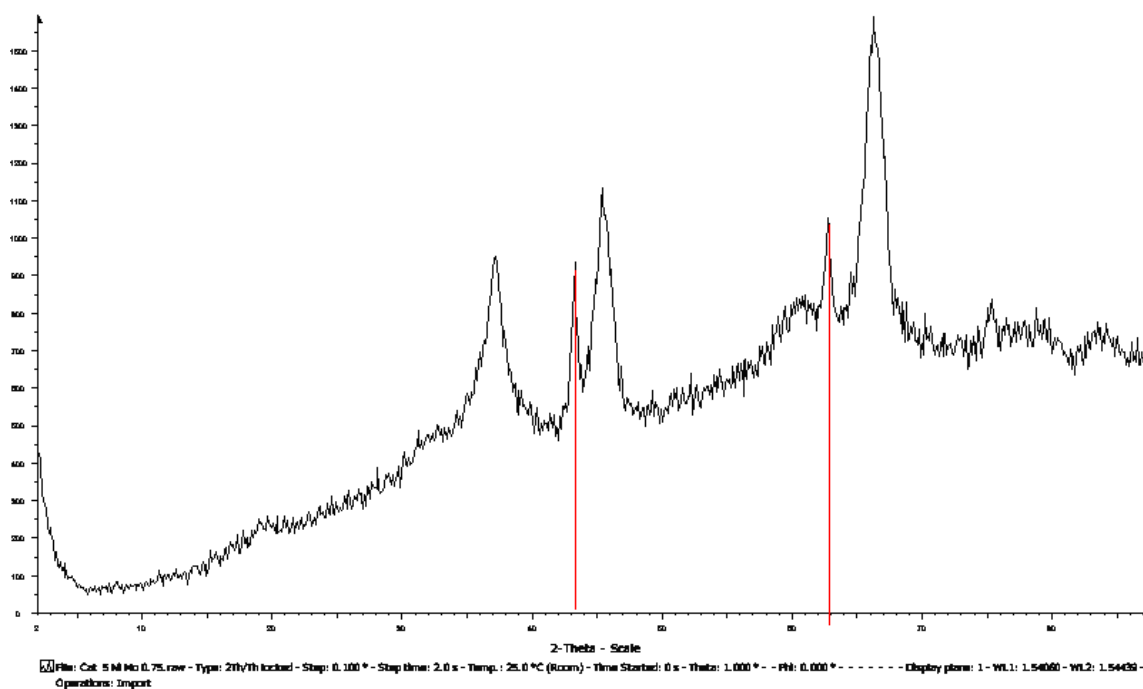


Figura 11. Difractograma correspondiente al catalizador NiMo-0,75 (después de reacción)

Para las reacciones antes expuestas, se esperaba obtener como productos la desclorinación total de los BPC (bifenilos) y/o el posible craqueo de esta molécula (benceno), lo cual según estos resultados no fue posible.

Como se ha mencionado, los BPC son compuestos orgánicos que presentan alrededor de 209 congéneres que van desde el bifenilo decaclorado hasta el monoclorado, con propiedades fisicoquímicas similares, como por ejemplo su estabilidad a elevadas temperaturas. El Aroclor 1260, es un tipo de aceite comercial que contiene una mezcla de los diferentes isómeros de los BPC. En este estudio no se descarta la posibilidad de haber obtenido la descloración parcial de los BPC con mayor contenido de cloro, hacia BPC de menor grado de cloración, sin embargo bajo las condiciones de estudio este es un hecho que no puede ser afirmado puesto que el cromatógrafo empleado trabaja con un detector de llama que no permite la identificación

de estas moléculas. A pesar de ello, se proponen ciertas hipótesis para explicar la reactividad de la hidrodeshlorinación de BPC en aceite mineral, entre ellas:

Sinterización del catalizador. Este cambio físico impide que el metal se encuentre disperso uniformemente sobre la superficie del soporte, lo que ocasiona una disminución de los sitios activos del catalizador.

Envenamiento de la superficie catalítica. El aceite empleado en esta investigación, juega un papel decisivo en estos resultados como solvente en la reacción de hidrodeshlorinación catalítica de BPC. Su composición específica es desconocida por ser una muestra real de transformadores eléctricos. Sin embargo, es conocido que posee un bajo coeficiente de viscosidad, (incluso a elevadas temperaturas), un elevado contenido de sílice, lo cual puede permitir la posible formación de sílice y por consiguiente, el bloqueo de los sitios activos del catalizador. Por otra parte, una vez que el aceite entra en contacto con el catalizador, se promueve la oxidación de la especie sulfurada del sólido a la especie NiO, identificado en el difractograma de la figura 11. Al obtener esta especie en uno de los sistemas empleados en la reacción de HDCl, se propone que en este medio de reacción no es posible mantener la fase activa del catalizador.

El siguiente paso del presente estudio, fue la dilución del aceite en un solvente previamente estudiado en este tipo de hidrotreatmento, como lo es el heptano [20].

6.2.3) Grupo 3. Solución de BPC, Aceite Mineral y Heptano.

La dilución del aceite mineral en heptano se realizó con una relación de 1:1, para disminuir los posibles efectos del aceite mineral sobre los catalizadores, lo que define el tercer grupo de reacciones, junto con una temperatura de 400°C.

Efectivamente, como se muestra en la siguiente tabla (Tabla 19), el uso de heptano, permitió obtener nuevos resultados con los catalizadores monometálicos, indicando que el aceite mineral podría ser el responsable de la desactivación del catalizador en la hidrodeshlorinación.

Tabla 19. Resultados HDCl obtenidos con la solución de BPC, Aceite Mineral, Heptano T=400°C

Reacción	Solución Reactante (Carga)	Catalizador	Productos
7		NiMo-0,21	No se obtuvo
8		NiMo-0,47	No se obtuvo
9	Aceite, Heptano (1:1) y BPC	NiMo-0,73	No se obtuvo
10		Ni/ γ -A	Bifenilo
11		Mo/ γ -A	Benceno

A pesar de obtener señales correspondientes a la desclorinación de los BPC, con la formación de bifenilo y benceno, las conversiones son relativamente bajas entre 6%, tomando en cuenta el error de las mediciones (alrededor del 10%). Dado estos resultados, era necesario confirmar que el aceite mineral altera directamente la HDCl de BPC, por lo que fue eliminado totalmente del medio de reacción y se utilizó una solución de BPC en heptano puro.

6.2.4) Grupo 4. Solución de BPC en Heptano.

La hidrodeshlorinación catalítica de BPC en heptano ha sido previamente analizada [11], por lo que se incluyó en esta investigación para descartar inconvenientes causados por el equipo de hidrotratamiento o en los catalizadores sintetizados.

Además, el heptano es empleado por ser un solvente que se craquea a productos más livianos y no intervienen en el análisis, facilitando de esta manera la identificación de los productos en el cromatógrafo de gases.

Tabla 20. Resultados HDCI obtenidos con la Solución de BPC en Heptano T=350°C

Reacción	Solución Reactante (Carga)	Catalizador	Productos	Conversión
12		NiMo-0,21	No se obtuvo	
13		NiMo-0,47	Benceno	21%
14	Heptano y BPC	NiMo-0,73	Benceno	57%
15		Ni/ γ -A	Benceno	91%
16		Mo/ γ -A	No se obtuvo	

En la Tabla 20, se puede apreciar que al disminuir la relación atómica entre el níquel y el molibdeno (Ni/Ni+Mo) en los catalizadores sintetizados, se favorece la conversión de BPC a benceno, obteniéndose un mayor porcentaje con el sistema Ni/ γ -A, (donde se encuentra el níquel puro). La presencia de este metal en los catalizadores favorece la hidrodeshlorinación; por ser el promotor de la catálisis, mantiene la hidrogenación de la molécula [12], hasta lograr la desclorinación completa del compuesto organoclorado. Con estos resultados, se determina que los catalizadores sintetizados no son el problema de la poca reactividad de las reacciones anteriormente estudiadas. De la misma manera se puede inferir que el equipo de hidrotreatmento, se encuentra en óptimas condiciones para la elaboración de estas reacciones. (Ver apéndice 3)

Estos hechos, conllevaron a seguir buscando posibles causas que afectarían la desclorinación de los BPC en aceite mineral, por lo que se estudió un nuevo parámetro, la difusividad de la mezcla de reacción en los catalizadores, De allí surge la ejecución de un quinto grupo de reacciones, donde se realizó el aumento de la masa del catalizador.

6.2.5) Grupo 5. Solución de BPC y Aceite Mineral. Aumento de masa del catalizador.

Este grupo de reacciones fueron realizadas a una temperatura de 400°C junto con un aumento en la masa del catalizador, a fin de comprobar si la difusividad del aceite mineral en los catalizadores afecta la hidrodesclorinación de los BPC. Se utilizó el Ni/ γ -A como catalizador para estas pruebas, dado que permitió obtener una mayor conversión (91%) en la HDCI de los BPC en heptano. En la Tabla 21, se resumen estos resultados: al duplicar, triplicar y cuadruplicar la masa del catalizador en el reactor, no se obtiene producto, es decir, el flujo de materia a través de la superficie del sólido no influye en la reactividad.

Tabla 21. Resultados HDCI obtenidos con la solución de BPC y Aceite Mineral. Aumento masa catalizador

Reacción	Solución Reactante (Carga)	Catalizador	Productos
17		2Ni/ γ -A	No se obtuvo
18	Aceite puro y BPC	3Ni/ γ -A	No se obtuvo
19		4Ni/ γ -A	No se obtuvo

En ese caso, se afirma que la hidrodesclorinación catalítica de BPC en aceite dieléctrico no es posible según las hipótesis explicadas, como lo son la sinterización de los catalizadores así como su desactivación por envenenamiento; originados por los posibles componentes del aceite mineral.

Este hecho coincide con los resultados de la investigación de HDCI en aceites minerales con catalizadores Ni-Mo soportados sobre carbón activado, realizado por Gómez C. y col [22],

VII. CONCLUSIONES

1. En el presente trabajo se mostró que el aceite mineral empleado en la hidrodeshlorinación catalítica del Aroclor 1260, empleando catalizadores Ni-Mo/ γ -Alúmina, no permitió obtener productos completamente desclorinados, probablemente debido a la desactivación de los catalizadores por los componentes del aceite usado como medio de reacción.
2. La hidrodeshlorinación catalítica del Aroclor 1260 en heptano, se ve favorecida por la presencia del níquel en los catalizadores Ni-Mo/ γ -Alúmina. Al incrementar la relación atómica (Ni/Ni+Mo) en los catalizadores, aumenta el porcentaje del producto obtenido (benceno).

VIII. RECOMENDACIONES

Se sugiere el estudio de la composición específica de los aceites minerales para conocer cuál de sus componentes influye en la desactivación de los catalizadores en las reacciones de hidrodeclorinación de BPC.

Realizar un análisis de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos x (XPS) para determinar los estados de oxidación de los catalizadores antes y después de realizar las reacciones y así verificar si el aceite, varia el estado de oxidación de los catalizadores.

IX. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. Gil, Informe Ciudadano de la Situación de los Contaminantes Orgánicos Persistentes en Venezuela. Fundación Aguaclara. (2006)
- [2]. M. Abó. Guía para el manejo de los Bifenilos Policlorados (PBC) Centro de Información, Gestión y Educación Ambiental (CITMA). Cuba (2006).
- [3] C. Paratori, Manual de Chile sobre el manejo de Bifenilos Policlorados (PCB's; Askareles). Programa de las Naciones Unidas para el medio ambiente (PNUMA). (2004).
- [4] L. Gil, Manual Técnico para el manejo de los Bifenilos Policlorados (BPC's). Ministerio del Poder Popular para el Ambiente. (2004).
- [5] L. Gil, Lineamientos Estratégicos para la Gestión de los Bifenilos Policlorados (BPC's) en Venezuela. Ministerio del Poder Popular para el Ambiente. (2004)
- [6] E. Monroy, Informe Preliminar de Inventarios de Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP) en la República Bolivariana de Venezuela. Ministerio del Poder Popular para el Ambiente. (2006)
- [7] UTE. Norma sobre gestión de aceites dieléctricos usados de transformadores. Uniones Temporales de Empresas. Uruguay (2004).
- [8] D. Allen. "Catalytic Hydrodechlorination". University of California. Los Angeles.(2003)

- [9] F. Murena. "Catalytic hydrodechlorination of decachlorobiphenyl". *Applied Catalysis B: Environmental* 38 (2002) Pág 39-50
- [10] P. Betancourt, Guía de Hidrotratamiento. Trabajo no publicado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Centro de Catálisis, Laboratorio de Tratamiento Catalítico de Efluentes, Caracas. (2000).
- [11] M. De La Rosa. "Hidrodesclorinación catalítica de bifenilos policlorados provenientes de aceites dieléctricos bajo condiciones de hidrotratamiento convencional". Trabajo Especial de Grado (2005). Universidad Central de Venezuela
- [12] P Betancourt. Guía de Catálisis Heterogénea. Trabajo no publicado. Universidad Central de Venezuela Facultad de Ciencias. Centro de Catálisis, Laboratorio de Tratamiento Catalítico de Efluentes, Caracas (2002).
- [13] UNEP. Training Manual for the preparation of a national Environmentally Sound Management plan for PCBs and PCB-contaminated equipment. Switzerland (2003).
- [14] PNUMA Transformadores y condensadores con PCB: desde la gestión hasta la reclasificación y eliminación. Productos Químicos. Primera Edición (2002).
- [15] F. Murena. "Catalytic hydrodechlorination of PCB dielectric oil". *decaclorobiphenyl*" *Environ Sci Technol* 34 (2000). Págs 4382-4385
- [16] W. Wenhai. "A practical approach to the degradation of polychlorinated biphenyls in transformer oil". *Chemosphere*. 60 (2005). Pág 944-950.

- [17] G. Gryglewicz. "Hydrodechlorination of dichlorobiphenyls over Ni–Mo/Al₂O₃ catalysts prepared by spray-drying method". *Chemosphere* 62 (2006). Pág 135–141
- [18] J. Verenzuela "Estudio Cinético de la Hidrodesclorinación Catalítica de Bifenilos Policlorados a Presión Atmosférica". Trabajo Especial de Grado (2006). Universidad Central de Venezuela.
- [19] G. Gryglewicz. "Study on hydrodechlorination of polychlorinated biphenyls during reductive pyrolysis in the presence of a catalyst". *Fuel* 85 (2006) 374–381.
- [20] E. Rivas, Desclorinación catalítica de bifenilos policlorados empleando catalizadores soportados a base de vanadio. Trabajo Especial de Grado (2008). Universidad Central de Venezuela
- [21] V. Komandur , *Catalysis Communications* 4 (2007) 886-893
- [22] C. Gómez. Síntesis, Caracterización y Estudio de La Reactividad En HDCl de BPCs del Sistema Ni-Mo/Carbón Activado. Trabajo Especial de Grado. (2009). Universidad Central de Venezuela.

X. APÉNDICE.

APÉNDICE 1. Cromatogramas de las Reacciones

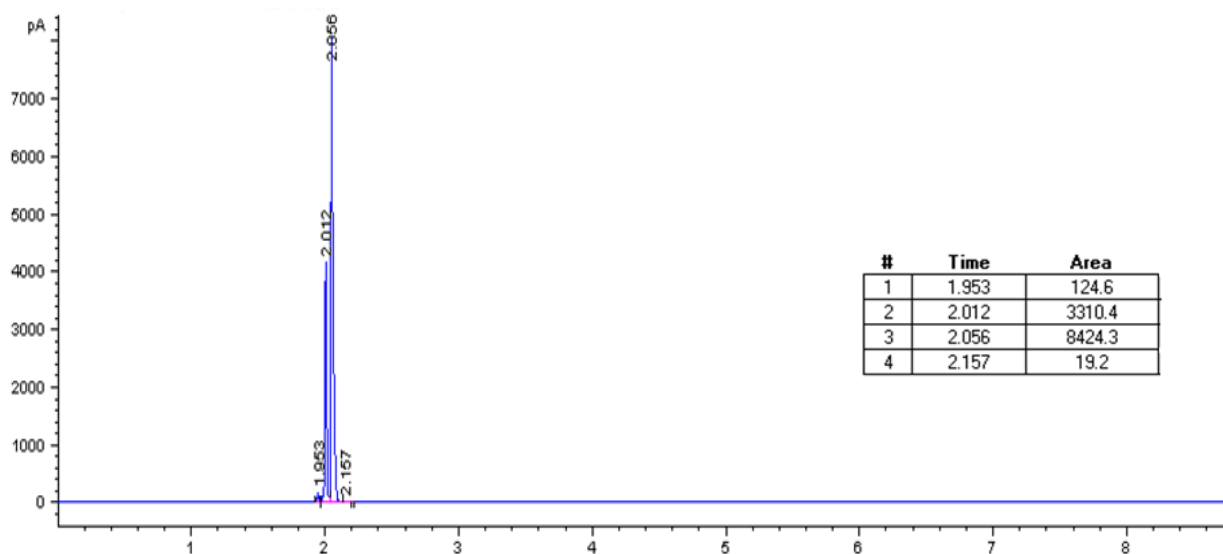


Figura 12. Cromatograma tipo para la HDCI de BPC en Aceite Mineral a $T=350^{\circ}\text{C}$. Catalizador $\text{Ni}/\gamma\text{-A}$
Muestra tomada a la entrada del reactor

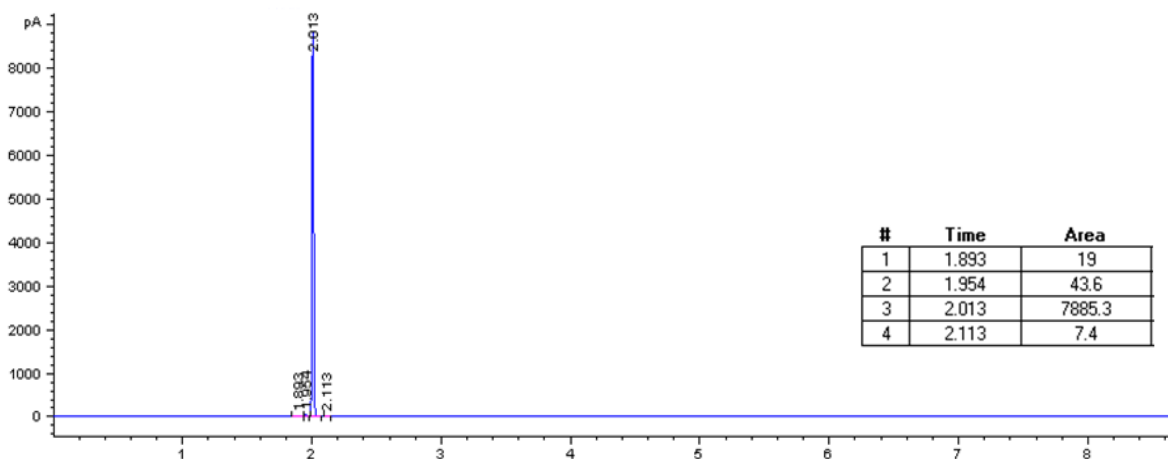


Figura 13. Cromatograma tipo para la HDCI de BPC en Aceite mineral a $T=350^{\circ}\text{C}$. Catalizador $\text{Ni}/\gamma\text{-A}$
Muestra tomada a la salida del reactor

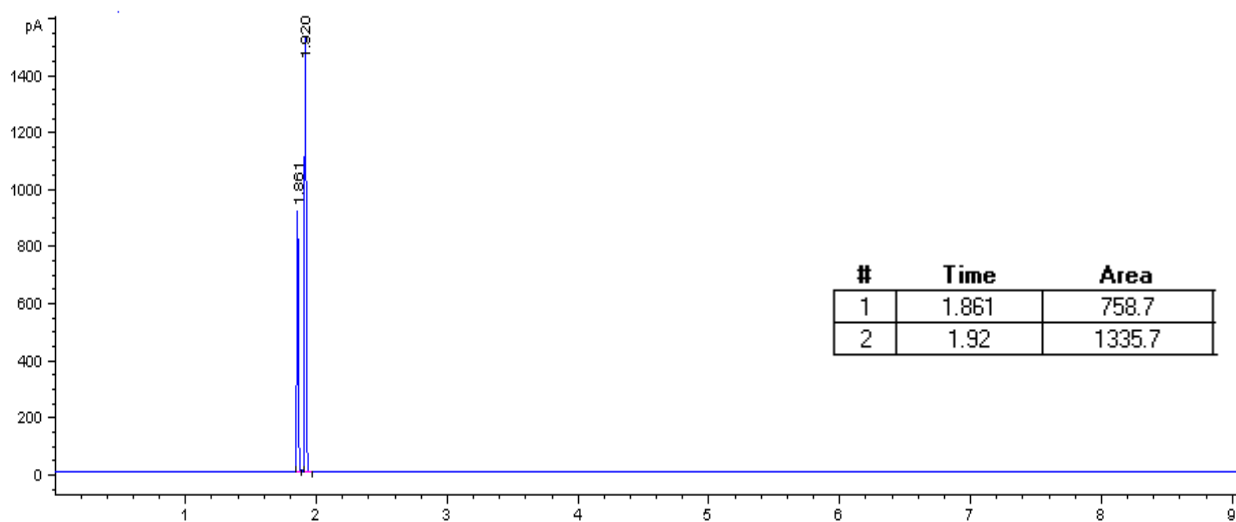


Figura 14. Cromatograma tipo para la HDCI de BPC en Aceite mineral a T=400°C. Catalizador Ni/ γ -A
Muestra tomada a la entrada del reactor

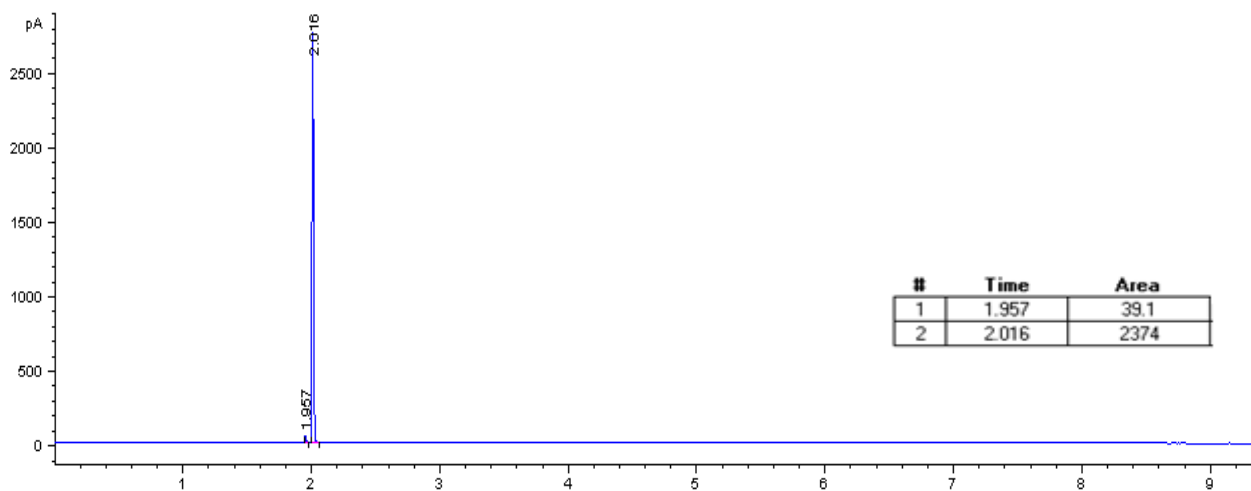


Figura 15. Cromatograma tipo para la HDCI de BPC en Aceite mineral a T=400°C. Catalizador Ni/ γ -A.
Muestra tomada a la salida del reactor

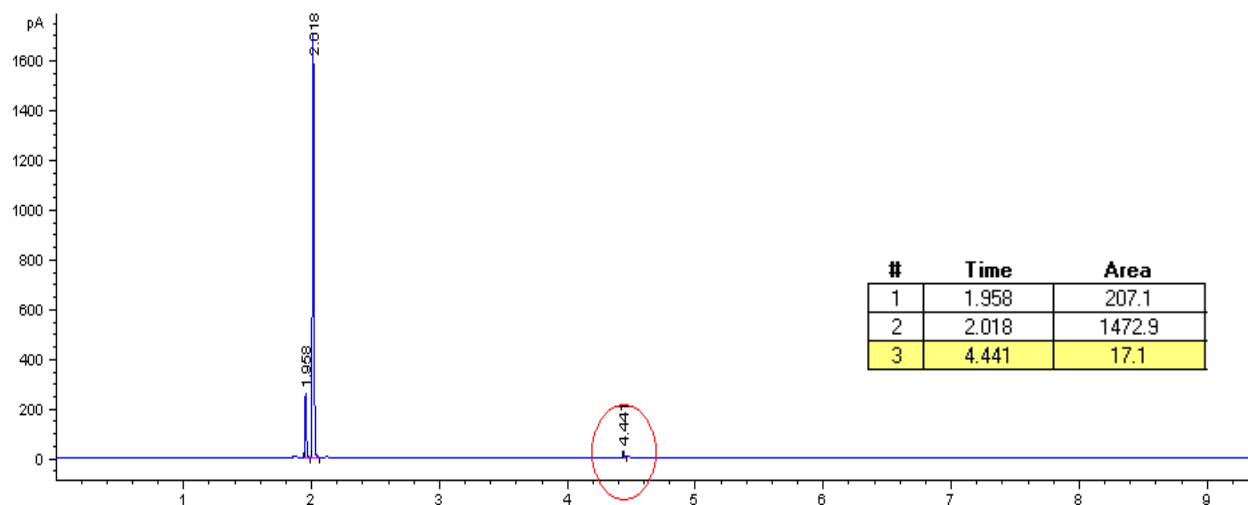


Figura 16. Cromatograma tipo para la HDCI de BPC en Aceite mineral y heptano a $T=400^{\circ}\text{C}$. Catalizador $\text{Ni}/\gamma\text{-A}$. Producto señalado: Bifenilo.

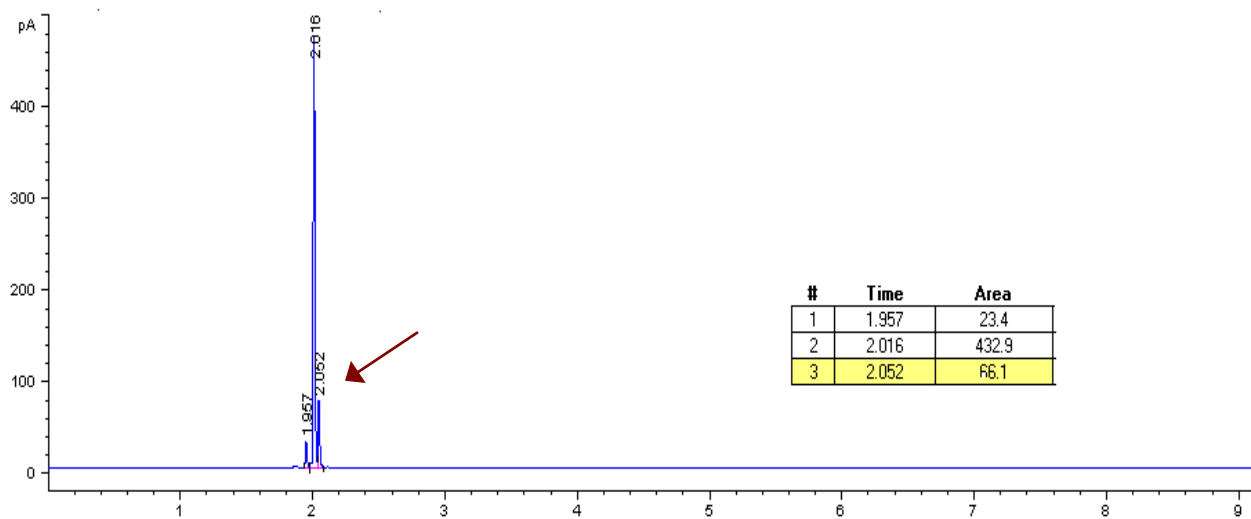


Figura 17. Cromatograma tipo para la HDCI de BPC en Aceite mineral y heptano a $T=400^{\circ}\text{C}$. Catalizador $\text{Mo}/\gamma\text{-A}$. Producto señalado: Benceno.

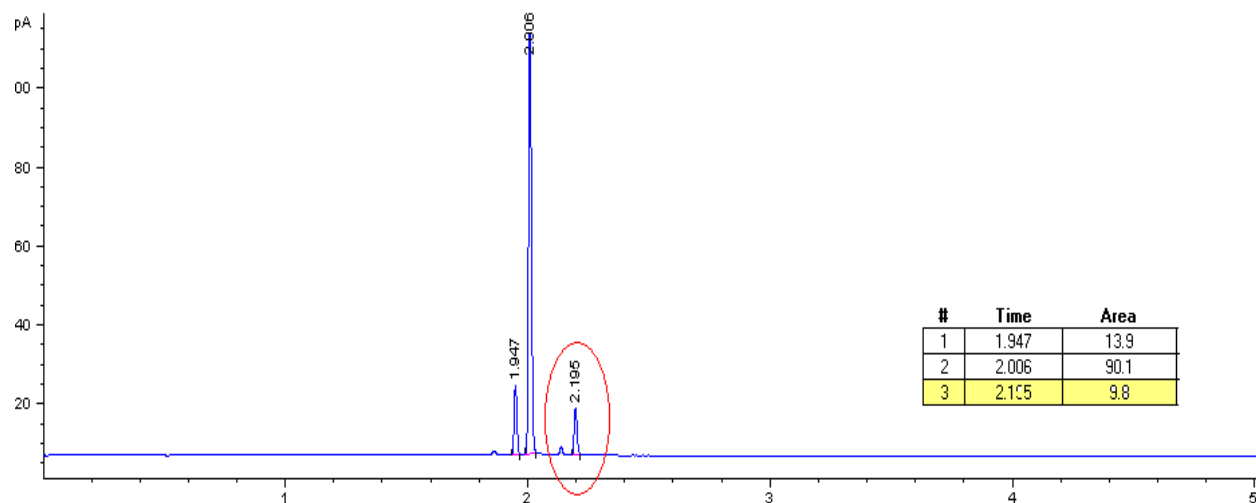


Figura 18. Cromatograma tipo para la HDCI de BPC en heptano a $T=400^{\circ}\text{C}$. Catalizador $\text{Ni}/\gamma\text{-A}$. Producto señalado: Benceno

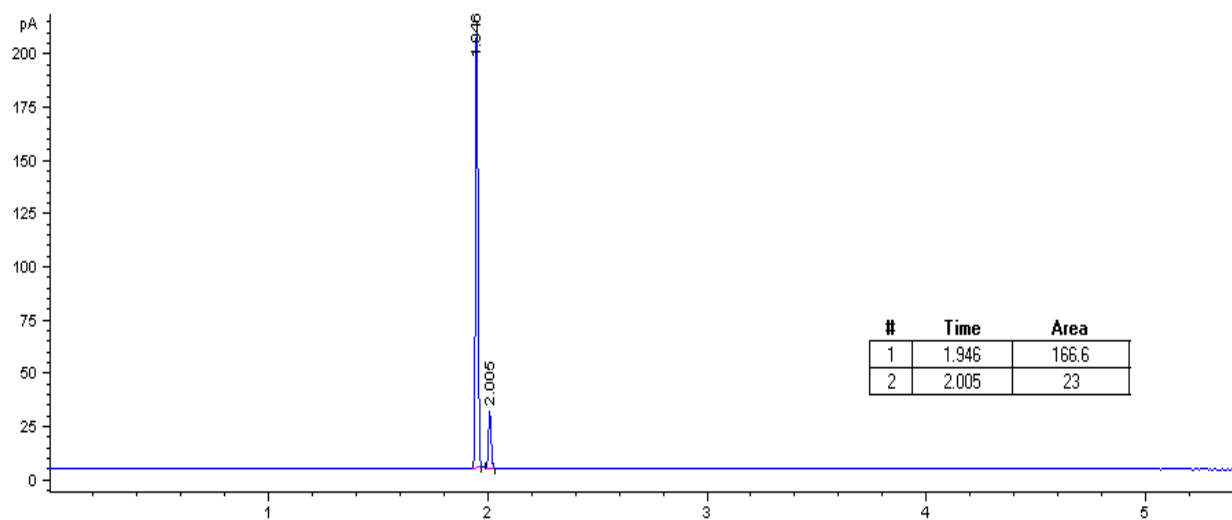
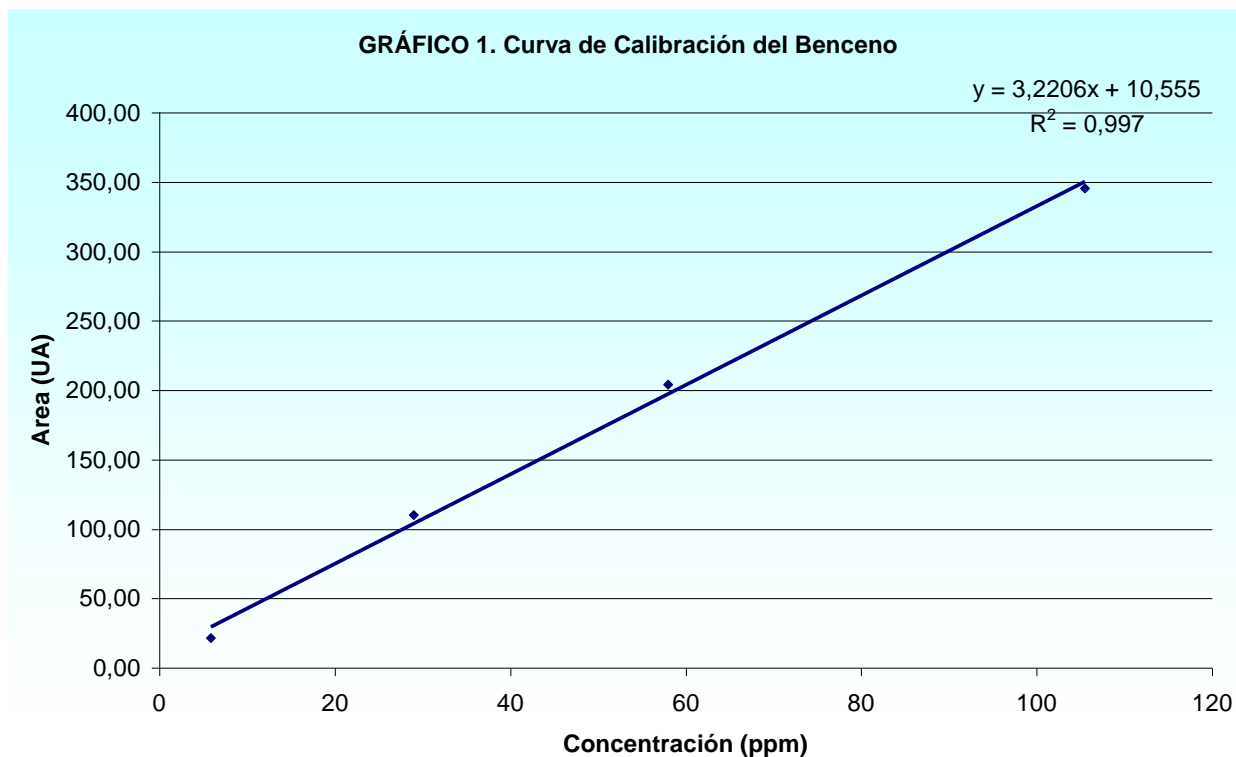


Figura 19. Cromatograma tipo para la HDCI de BPC en Aceite mineral a $T=400^{\circ}\text{C}$ aumentando la masa del catalizador $\text{Ni}/\gamma\text{-A}$

APÉNDICE 2. Modelo de cálculo

Curva de calibración del benceno



Ecuación de la recta y R^2

$$y = 3,2206x - 10,555$$

$$R^2 = 0,997$$

Porcentaje de conversión.

En la reacción del catalizador NiMo 3/15 se tiene.

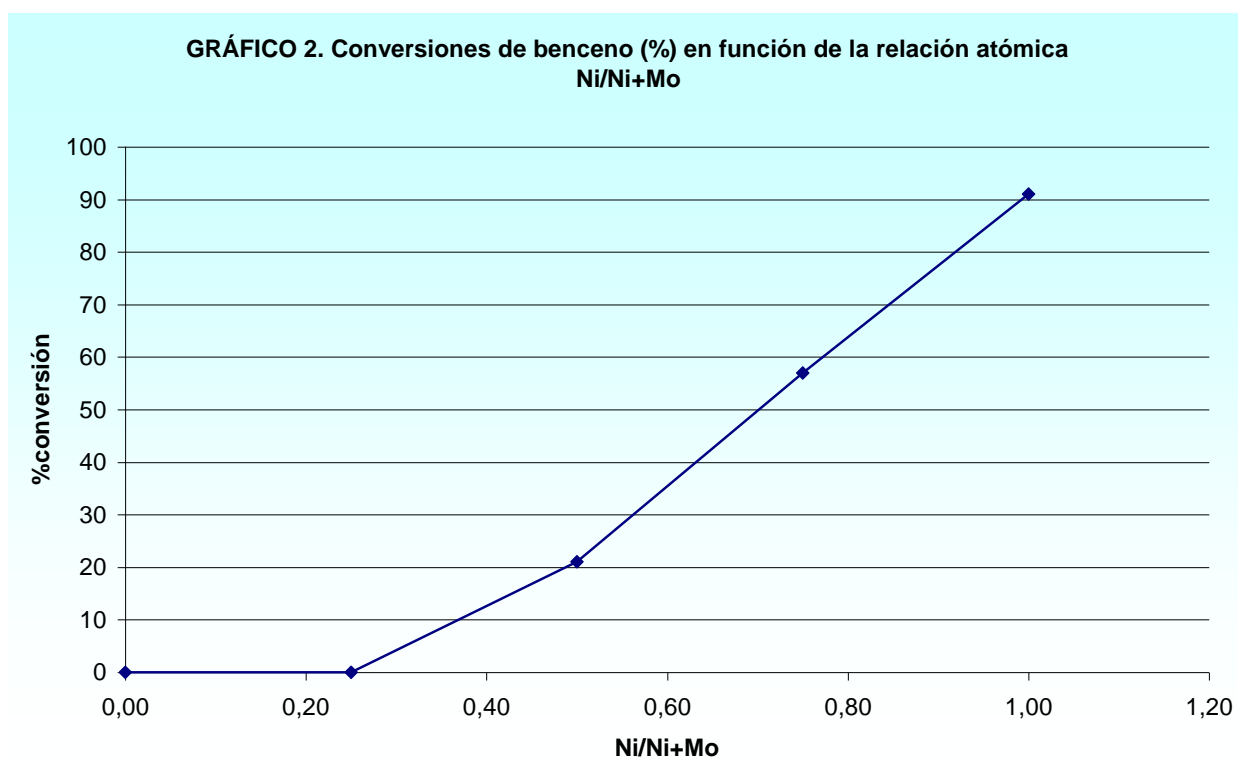
$$[BPC]_f = 2.28 \text{ ppm} \times (200 \mu\text{L} / 1 \mu\text{L}) = 456.46 \text{ ppm}$$

$$\% \text{ conversión} = ([BPC]_f / [BPC]_o) \times 100$$

$$\% \text{ conversión} = (456.46 \text{ mg/L} / 500 \text{ mg/L}) \times 100$$

$$\% \text{ conversión} = 91,29$$

APÉNDICE 3. Gráfico correspondiente a los resultados de la hidrodeshlorinación de BPC en heptano.



APÉNDICE 4. Fotografías de la Unidad de Hidrotratamiento a Alta Presión

Vista frontal



Vistas laterales