

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



**ESTIMAR LA REACTIVIDAD HACIA LA HIDRODESCLORINACIÓN CATALÍTICA
DE BIFENILOS POLICLORADOS (AROCOR 1260): SISTEMA NiW
SOPORTADO.**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de
Venezuela por la Br. Carla
Pérez García, para optar por el
título de Licenciada en Química.

Caracas, Febrero 2010

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: **“Estimar la reactividad hacia la hidrodesclorinación catalítica de bifenilos policlorados (Aroclor 1260): Sistema NiW soportado.”** Presentado por la **Br. Carla Pérez García** 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)

Dr. Joaquín L. Brito
(Jurado)

Prof. Miguel La Rosa
(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: **“Estimar la reactividad hacia la hidrodeshlorinación catalítica de bifenilos policlorados (aroclor 1260): Sistema NiW soportado”** Que presenta la **Br. Carla Pérez García**, 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 mi dirección, durante el año 2010 y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, febrero 2010

Dr. Paulino J. Betancourt Figueroa

AGRADECIMIENTOS.

Primero que todo le agradezco a Dios, por estar conmigo en cada paso que doy y darme de una u otra manera la energía y fortaleza necesaria para no desistir en ningún momento.

A mis padres Angélica y Carlos por su apoyo durante el desarrollo de todos mis estudios y por darme todas la herramientas necesarias para culminar con éxito.

A mis hermanos (Isiangel, Angélica, Raquel, Antonio y Tadeo), ti@s, prim@s, mi cuñis, y muy especialmente a mis abuelos Ángel, Angélica, Carlos e Isidora, que siempre tuvieron para mi palabras de aliento y consejos oportunos.

A todos mis amigos sin excluir a ninguno, pero en especial a, Jaylin una amiga que ha vivido conmigo todas esas aventuras durante nuestra estadía en la Universidad Central de Venezuela, compartiendo grandes momentos y siempre brindándome todo su apoyo, Johan y Efra mil gracias por todos los momentos que pasamos juntos, porque han estado conmigo siempre, aunque sea para molestar.

Al Dr. Paulino Betancourt por ser de gran apoyo y guía durante el lapso de mi tesis, por su tiempo de dedicación, ayuda, opiniones que me sirvieron para culminar este trabajo.

A los integrantes del laboratorio 129, pero en especial a Randolph, por su ayuda incondicional en todo momento, por su optimismo y compañía en el laboratorio haciendo los días de la semana más amenos.

Son muchas las personas a las que me gustaría agradecer su apoyo, en las diferentes etapas de mi vida. Algunas están conmigo, otras en mis recuerdos. Sin importar en donde estén o si alguna vez llegan a leer estas dedicatorias quiero darles las gracias por formar parte de mi.

RESUMEN

Los bifenilos policlorados (PCB) son mezclas de hidrocarburos clorados que se han utilizado en abundancia desde 1930 en diversas aplicaciones industriales, por ejemplo como material aislante de transformadores y condensadores grandes, fluidos de intercambio térmico, aditivos de pinturas, papel autocopiante y plásticos. El interés de los PCB para aplicaciones industriales radica en la inercia química, la resistencia al calor, la no inflamabilidad, la baja presión de vapor y la alta constante dieléctrica. Existen 209 PCB posibles, desde los tres isómeros monoclorados hasta el isómero decaclorobifenilo, completamente clorado. Generalmente, la solubilidad en agua y la presión de vapor disminuyen con el aumento de las sustituciones y la liposolubilidad se eleva a medida que hay más sustituciones de cloro. En el medio ambiente es más probable encontrar los PCB unidos a componentes orgánicos del suelo, sedimentos y tejidos biológicos, o bien al carbono orgánico disuelto en sistemas acuáticos, más que en solución acuosa. Los PCB se volatilizan de la superficie del agua a pesar de su baja presión de vapor, en parte como consecuencia de su hidrofobia; el transporte atmosférico, por consiguiente, puede ser una ruta importante para la distribución de los PCB en el medio ambiente. Las técnicas de remediación química usualmente se basan en la sustitución de cloros, reducción por hidruros, hidrodesclorinación, desclorinación empleando metales, radiólisis, oxidación, electrolisis. Algunas de ellas empleadas comercialmente para el tratamiento de líquidos y aceites contaminados con BPC. Sin embargo, la baja reactividad y / o selectividad hacia la desclorinación hace que los métodos de tratamiento más empleados requieran de altas temperaturas y presiones. La

hidrodesclorinación (HDCI) ha sido estudiada para el tratamiento de desechos líquidos contaminados por compuestos orgánicos clorados como: olefinas cloradas, bencenos clorados, clorofenoles, bifenilos policlorados (BPC), etc... La hidrodesclorinación de haluros orgánicos produce el hidrocarburo correspondiente y cloruro de hidrógeno. El cloruro de hidrógeno producido puede ser fácilmente separado, mientras que el hidrocarburo puede ser reciclado para minimizar el desecho o valorizarlos.

En el presente estudio se estudió la hidrodesclorinación catalítica de bifenilos policlorados (Aroclor 1260), empleando un reactor de lecho fijo a una presión de 540psi y temperaturas entre 350 y 400 °C con solución de BPC en heptano. Para llevar a cabo este proceso, se sintetizaron una serie de catalizadores NiW, variando el porcentaje del níquel (1-5%) siendo el porcentaje tungsteno constante a 20% en peso. La caracterización fisicoquímica se realizó mediante: área específica con N₂, difracción de rayos X, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X y análisis elemental. Los catalizadores fueron presulfurados con una solución de CS₂ (presión de 1atm y 350°C), antes de iniciar las reacciones de hidrodesclorinación, de 4 horas de duración. Los productos de reacción fueron identificados por cromatografía de gases, Obteniéndose benceno como único producto.

INDICE GENERAL

I.	INTRODUCCIÓN	1
II.	REVISIÓN BIBLIOGRAFICA	2
2.1	Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs)	3
2.2	Bifenilos Policlorados	4
2.2.1	Características fisicoquímicas de los BPCs	6
2.2.2	Uso de los Bifenilos Policlorados	8
2.2.3	Toxicidad de los bifenilos Policlorados	10
2.2.4	Regulación internacional de los bifenilos policlorados	11
2.2.5	Normativas y regulaciones para el tratamiento y transporte de BPCs en Venezuela.	13
2.2.6	Tecnologías de tratamiento y/o eliminación de los BPCs.	16
2.3	Hidrotratamiento	23
2.3.1	Catalizadores para Hidrotratamiento.	25
III.	ANTECEDENTES	27
IV.	OBJETIVOS	31

IV.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	31
5.1	Reactivos	32
5.2	Síntesis del soporte de alúmina	31
5.3	Síntesis de catalizador	33
5.4	Caracterización de los catalizadores.	34
4.4.1	Área específica (método BET)	34
4.4.2	Difracción de Rayos X	35
5.4.3	Análisis elemental	35
5.4.4	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	36
5.5	Reacción de Hidrodesclorinación Catalítica de BPC's	36
5.5.1	Sistema en continuo a alta presión.	36
5.5.2	Descripción y funcionamiento de la unidad.	37
5.5.3	Análisis de los productos de la reacción de Hidrodesclorinación.	38
VI.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	40
6.1	Caracterización de los catalizadores.	40
6.2	Análisis químico y Área específica B.E.T.	43

6.3	Análisis de Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X	44
6.4	Análisis de Difracción de Rayos X.	45
6.5	Reacciones en estudio.	53
VII.	CONCLUSIONES.	56
VIII.	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	57
IX.	APENDICE	65

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Características fisicoquímicas de los BPC's	7
Tabla 2. Características fisicoquímicas de los congéneres.	8
Tabla 3. Usos más frecuentes de los bifenilos policlorados.	9
Tabla 4. Existencia de Bifenilos Policlorados en Venezuela 2005	14
Tabla 5. Ventajas y desventajas de tecnologías de eliminación de BPCs.	21
Tabla 6. Tipos de reacciones de Hidrotratamiento y su función principal.	24
Tabla 7. Reactivos empleados en la síntesis de catalizadores.	31
Tabla 8. Resultados obtenidos de la caracterización de los catalizadores	44
Tabla 9. Energía de enlace para los diferentes catalizadores NiW / Al ₂ O ₃ .	51

INDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Estructura general de los BPC's y posibles orientaciones de los átomos de cloro.

Figura 2. Cromatografo de gases empleado en la reacción de hidrodesclorinación

Figura 3. Equipo empleado en la reacción de hidrodesclorinación

Figura 4. Diagrama de flujo de proceso de la unidad de hidrotratamiento.

Figura 5. Modelos esquemáticos de los catalizadores sulfurados NiW soportados. Los hexágonos negros corresponden a laminas de WS_2 , las esferas azules son átomos de Ni, y los clúster azul y amarillo representan al Ni_3S_2 .

Figura 6. Espectros de infrarrojo de la espinela de Zn.

Figura 7 Espectro de infrarrojo de la alúmina con ácido fosfórico.

Figura 8 Difractogramas correspondientes a la gamma-alúmina y gamma-alúmina dopada con contenido de cinc y fosforo

Figura 9 Difractogramas de los catalizadores calcinados de NiW con contenidos entre 0 y 2% de níquel

Figura 10 Difractogramas de los catalizadores calcinados de NiW con contenidos entre 3 y 5% de.

Figura 11 Difractogramas de los catalizadores sulfurados de NiW

Figura 12 Difractograma de catalizadores NiW después de reacción de HDCl

Figura 13 Difractograma de catalizadores NiW después de reacción de HDCI

Figura 14 Vista del plano basal del cluster de WS₂ con los átomos (rosado) coordinado en la arista (10 10) del WS₂

I. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el desarrollo y progreso tecnológico para obtener una mejor calidad de vida, ha traído como consecuencia la formación de diversos contaminantes, los cuales alteran el equilibrio físico y mental del ser humano. Uno de estos contaminantes son los llamados contaminantes orgánicos persistentes (COPs). Según lo establecido por el Programa de Naciones Unidas para el medio ambiente (PNUMA), se consideran hasta los momentos doce (12) COPs: Hexaclorobenceno, Endrín, Mirex, Toxáfeno, Clordano, Heptacloro, DDT, Furano, Aldrin, Dieldrin, Dioxinas y los bifenilos policlorados [2]. Siendo este ultimo el de mayor interés, por el alto grado de contaminación que este tiene en el país. La producción a gran escala de bifenilos policlorados se inició en 1929, pero fue hasta 1966 cuando en el Laboratorio de Arrhenius en la Universidad de Estocolmo (Suecia), el investigador Jesen observó el carácter tóxico y bioacumulativo [4], debido a la gran toxicidad y daños que causan al hombre y al ambiente, se han desarrollado una serie de métodos para la degradación de estos compuestos. La hidrodesclorinación catalítica (HDCl) es una de las alternativas más atractivas por ser sencilla y efectiva, dado que genera como producto HCl y bifenilo, los cuales pueden ser fácilmente separables. En las reacciones de hidrodesclorinación de BPC se han empleado catalizadores soportados de CoMo y NiMo [33-35]

En el presente trabajo de grado se estimará la reactividad hacia la hidrodesclorinación de BPCs (Aroclor 1260) del catalizador Ni-W/alúmina.

II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1) Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs)

Un Contaminante orgánico persistente es un compuesto orgánico elaborado artificialmente por el hombre, el cual posee un tiempo de persistencia en el ambiente largo [1]. Estos, actúan como poderosos plaguicidas y sirven para una amplia gama de fines industriales. Algunos de estos COPs también se emiten como subproductos no deliberados de la combustión con aire. Si bien el nivel de riesgo varía entre ellos, todos estos productos químicos coinciden en cuatro propiedades: Son altamente tóxicos; persistentes y tienen una duración de años, incluso décadas, antes de degradarse en formas menos peligrosas; Se evaporan y se desplazan largas distancias a través del aire y el agua, Se acumulan en el tejido adiposo [2]. Son considerados contaminantes porque en bajas concentraciones afectan gravemente la salud de los seres vivos y el ambiente. Son persistentes porque permanecen mucho tiempo en el ambiente, incluso decenas de años resistiendo la degradación por el sol, su degradación química y la degradación por otros microorganismos; son bioacumulables porque se acumulan en los tejidos grasos de los organismos; se biomagnifican, es decir, aumentan su concentración en cientos o hasta millones de veces en la medida que van subiendo en la cadena alimenticia. Se dispersan ampliamente en el medio ambiente, a través de los vientos, ríos y corrientes

marinas, trasladándose a todas las partes del planeta. Se han determinado la presencia de estos contaminantes en el agua, suelo, sedimentos, animales y personas, inclusive en el ártico y lugares muy alejados de donde originalmente fueron liberados [3].

Ante la prueba de que estas sustancias recorren largas distancias hasta llegar a regiones donde nunca se han usado o producido y del consiguiente peligro que representan para el medio ambiente de todo el mundo, la comunidad internacional ha pedido en diversas ocasiones a que se adopten medidas urgentes a nivel mundial para reducir y eliminar la liberación de esos productos químicos. El Programa de Naciones Unidas para el medio ambiente (PNUMA), ha llamado a establecer un convenio internacional obligatorio sobre los doce (12) COPs de manera prioritaria, que además defina los criterios para añadir nuevas sustancias y establezca algún mecanismo de apoyo a los países en desarrollo.

Los 12 contaminantes orgánicos persistentes contemplados en el Convenio son nueve plaguicidas (Aldrin, clordano, DDT, Dieldrin, endrin, heptacloro, hexaclorobenzeno, mirex y toxafeno); dos productos químicos industriales (BPC's y hexaclorobenzeno,); y subproductos no deliberados, de los cuales los más importantes son las dioxinas y los furanos.

2.2) Bifenilos policlorados

Los BPCs son una familia de compuestos producidos comercialmente por la cloración progresiva del bifenilo en presencia de cloruro férrico y/o yoduro férrico [4]. Los BPCs se pueden obtener por diferentes vías: fenilación de sustratos aromáticos (generalmente por radicales libres, formando clorobifenilos no simétricos); por reacciones de condensación arilo (produce clorobifenilos simétricos) y por sustitución directa sobre un sistema de bifenilos desarrollado previamente [5]. La fórmula química de los BPCs se representa como $C_{12}H_{10-n}Cl_n$, donde n es el número de átomos de cloro presentes en la molécula ($1 \leq n \leq 10$) [6].

La cloración del bifenilo puede reemplazar de 1 a 10 átomos de hidrógeno por cloro, lo que permite teóricamente la formación de 209 posibles compuestos de BPCs, variando en el número y en la posición de los cloros. Los BPCs se clasifican como homólogos e isómeros. Los BPCs homólogos son aquéllos que difieren en el número de cloros en la molécula; mientras que los isómeros, son los que varían en la distribución del mismo número de cloros [7]. Los isómeros individuales y homólogos son generalmente referidos como congéneres.

Los BPCs manufacturados comercialmente tienen diferentes nombres comerciales, por ejemplo Aroclor, Askarel, Clophen, entre otros [5]. Cada uno de los productores tiene su propio sistema para identificar sus productos. En la serie

Aroclor, se utiliza un código de cuatro dígitos: los primeros dos dígitos representan al bifenilo (12), mientras que los dos últimos indican el porcentaje en peso del contenido de cloro en la mezcla; por ejemplo, el Aroclor 1260 es una mezcla de BPC con un 60 % de cloro. Las excepciones a esta regla es: Aroclor 1242 contiene sólo el 1 % de cloro.

Desde el punto de vista químico, la estructura de un BPCs comprende al Bifenilo y los sustituyentes: hidrógeno o cloro (figura1). Existen 10 posiciones disponibles para tales sustituyentes. Los BPC's van desde el más sencillo o menos sustituido: Bifenilo Monoclorado, $C_{12}H_9Cl$, hasta el Bifenilo Decaclorado, $C_{12}Cl_{10}$.

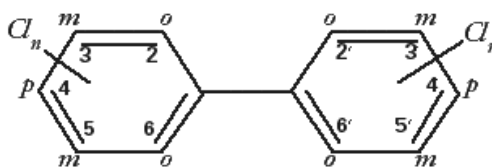


Figura 1. Estructura general de los BPC's y posibles orientaciones de los átomos de cloro [8].

Los átomos de cloro pueden ubicarse en posiciones orto o posiciones meta y para [9]. Cada posición puede ser sustituida por un átomo de cloro. Si las posiciones 2,2',6 y 6' no tienen ningún cloro los bifenilos se mantienen coplares, en el cual los dos anillos bencénicos están sobre el mismo plano, hablando por tanto

de BPCs coplanares o no-orto. Si tenemos una posición sustituida en cada lado, son BPCs mono-orto sustituidos, y el resto son los BPCs no coplanares.

Las propiedades de estos congéneres son variantes, algunas de estas son: lipofilicidad, temperatura de fusión, inflamabilidad, conductividad eléctrica, presión de vapor, solubilidad en agua y su apariencia, la cual varía desde un líquido aceitoso incoloro, a un líquido viscoso oscuro y de resinas amarillas a negras [11]. Los BPCs coplanares tienen importancia medioambiental y analítica debido a su toxicidad, parecida a la de las dibenzodioxinas policloradas (PCDD) y dibenzofuranos policlorados (PCDF), posiblemente debido a la coplanaridad de la molécula.

2.2.1) Características fisicoquímicas de los BPCs

Las propiedades físico-químicas de los BPC varían principalmente según los congéneres, es decir, según la cantidad de átomos de cloro que sustituyen a los bifenilos, en general los BPCs tienen baja presión de vapor, baja solubilidad en agua y alta afinidad por lípidos. Aquellos BPCs con mayor solubilidad en agua pueden ser dispersos rápidamente a través de los componentes no lipídicos del ambiente, tendiendo a ser mas móviles en el suelo, sedimentos 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.

Las tablas 1 y 2, presentan algunas características de los Bifenilos y algunas mezclas. [11].

Tabla 1. Características fisicoquímicas de los BPC's [11].

PARÁMETRO	CARACTERÍSTICAS
Estado Físico	Líquido aceitoso ó sólido (polvo)
Color	Desde incoloros hasta amarillos
Olor	Ninguno
Punto de Fusión (°C)	29
Punto de Ebullición (°C)	340-345
Punto de inflamación (°C)	Alto, debido a la presencia de cloro, aproximadamente 380°
Densidad (g/mL)	Cercana a 1.5
Constante Dieléctrica	Muy Alta
Solubilidad en Agua	Muy baja
Solubilidad en solventes orgánicos	Alta
Solubilidad en lípidos	Rápidamente absorbidos por los tejidos grasos
Coeficiente de Partición log K_{OW}	4,46-8,18
Presión de Vapor	Baja, vapores más pesados que el aire, no forman mezclas explosivas con él.

Tabla 2. Características fisicoquímicas de los congéneres.

Congéneres	Peso molecular (g/mol)	Presión de vapor(Pa)	Solubilidad en H₂O (g/m³)	Log K_{ow}
Monoclorobifenilo	188,7	0,9 – 2,5	1,21 – 5,5	4,3 – 4,6
Diclorobefinilo	223,1	0,008 – 0,60	0,06 – 2,0	4,9 – 5,3
Triclorobifenilo	257,5	0,003 – 0,22	0,015– 0,4	5,5 – 5,9
Tetraclorobifenilo	292,0	0,002	0,0043–0,010	5,6 – 6,5
Pentaclorobifenilo	326,4	0,0023 – 0,051	0,004 – 0,02	6,2 – 6,5
Hexaclorobifenilo	360,9	0,0007 – 0,012	0,0004 – 0,0007	6,7 – 7,3
Heptaclorobifenilo	395,3	0,00025	0,000045	6,7 – 7,0
Octaclorobifenilo	429,8	0,0006	0,0002 – 0,0003	7,1
Nonaclorobifenilo	464,2	-----	0,00018 – ,0012	7,2 – 8,1
Decaclorobifenilo	498,7	0,00003	0,000001	8,26

2.2.2) Uso de los Bifenilos Policlorados

Debido a su gran estabilidad térmica los bifenilos policlorados fueron utilizados mayormente en el sector eléctrico como líquidos para enfriamiento, [11] aunque también se emplearon como agentes plastificadores, transmisores de calor,

fluidos en bombas de vacío y compresoras, lubricantes, adhesivos especiales y cubierta para papel de copiado sin carbón. [12]. Cabe destacar que estos usos fueron clasificados según su facilidad de escape hacia el medio ambiente en sistemas cerrados, parcialmente cerrados y abiertos. Esto se puede observar en la tabla 3 [11].

Tabla 3. Usos más frecuentes de los bifenilos policlorados

Sistemas Cerrados	Sistemas Parcialmente Cerrados	Sistemas Abiertos
Transformadores Servicios de electricidad	Líquidos de termotransferencia: Productos químicos orgánicos u inorgánicos, plásticos, sintéticos e industriales refinados de petróleo	Lubricantes -Aceites de inmersión para microbios -Revestimiento de frenos -Aceite para cortes -Aceites lubricantes
Capacitares Servicios de electricidad	Líquidos hidráulicos Equipos mineros, industrias productoras de aluminio, cobre, acero y hierro	Adhesivos -Adhesivos especiales -Adhesivos para el revestimiento de pared repelentes del agua
Reactores de encendido Lámparas fluorescentes	Interruptores Servicios de electricidad	Ceras para colada -Ceras de moldeo para fusión a cera perdida

2.2.3) Toxicidad de los Bifenilos Policlorados

Los BPCs se encuentran ampliamente distribuidos en el medio ambiente de todo el mundo, son persistentes y se acumulan en la cadena alimenticia, La exposición humana a estas sustancias se debe fundamentalmente al consumo de alimentos contaminados, pero también a la inhalación y absorción cutánea en los lugares de trabajo. Los BPCs se acumulan en el tejido adiposo de los seres humanos y de los animales, causando efectos tóxicos, particularmente en el caso de exposiciones repetidas [9], el riesgo de intoxicación con BPCs por inhalación es mínimo debido a la baja presión de vapor de estas sustancias. La mayoría de los envenenamientos reportados se deben fundamentalmente a la ingestión de la sustancia a través de alimentos.

Estudios de algunos de estos casos muestran que los primeros síntomas aparecen en la piel (acné, queratosis, hipersudoración) y en los ojos (lagrimeo y edema en los párpados). Como síntomas más comunes se reportan: náuseas, vómito, fatiga, anorexia, pérdida de peso, edemas y dolores en el vientre bajo. Cuando el hígado sufre lesiones severas el paciente puede entrar en coma y llegar a producirse la muerte [13].

La información sobre los efectos de los BPC en la salud se recopiló a partir 1968, debido a varios accidentes ocurridos. En esa fecha se contaminó con BPCs,

el aceite de arroz de una fábrica industrializadora de alimentos. Esto sucedió en Yusho, Japón [14], el cual fue debido a la fuga de éste compuesto tóxico, que se presentó en un intercambiador de calor. Las consecuencias fueron desastrosas, pues más de 1200 personas consumieron ese aceite y sufrieron diversos daños a su salud. Entre los síntomas inmediatos se reportaron: cloracné, cambios en la pigmentación de la piel, mareos, dolor y debilidad en las extremidades, malestares gastrointestinales y trastornos en la reproducción. Trece años más tarde, en 1981, ocurrió otro incidente en el Binghamton State Office Building en Nueva York, al sobrecalentarse un tablero, que a su vez sobrecalentó un transformador adyacente con BPCs. Lo que sucedió entonces, fue la formación de dibenzodioxinas (DDPC) y dibenzofuranos policlorados (DFPC), compuestos que contaminaron todo el edificio.

A partir de esto episodios se estimó que la dosis mínima necesaria para producir un efecto es de aproximadamente 0,5 g en unos ciento veinte días, aunque, se observaron efectos con dosis menores de 0,1 mg/Kg/día [14].

2.2.4)Regulación internacional de los bifenilos policlorados

A medida que un número mayor de estudios descubrían la presencia de bifenilos policlorados en el ambiente y se demostraba su capacidad de acumularse en la cadena alimenticia y se identificaban sus efectos en la salud, en algunos países desarrollados se hizo evidente la necesidad de crear un marco normativo en relación a los BPCs. Estas disposiciones legales van dirigidas a los gobiernos con el

fin de ayudarlos en el proceso de elaboración de la legislación apropiada y de políticas acordes con las prioridades de las naciones en una gestión ambientalmente racional de las sustancias químicas. Cabe destacar que estas disposiciones deben respetar los elementos y principios comunes de los acuerdos bilaterales, regionales y mundiales, así como, los convenios, protocolos, reglamentos nacionales pertinentes y demás documentos jurídicamente vinculantes. [11]

En el marco de las relaciones internacionales, el Convenio de Estocolmo, entra en vigencia desde el 17 de Mayo de 2004 y un año después en Venezuela, establece que con respecto al manejo ambientalmente adecuado de Bifenilos Policlorados contenidos en equipos (ej. transformadores, condensadores u otros receptáculos que contengan resistencias de líquidos residuales), cada país signatario deberá dentro de un plazo de tiempo establecido, adoptar y/o implementar las medidas necesarias para la eliminación de su uso.

Asimismo, el convenio establece que el país, de acuerdo a las prioridades establecidas, deberá promover las medidas adecuadas para la reducción de la exposición y el riesgo; así como también velar por que no existan importaciones y exportaciones de estos equipos, salvo para fines de gestión ambiental.

El Convenio de Basilea, sobre el Control de los Movimientos Transfronterizos de los desechos peligrosos y su eliminación, adoptado el 22 de marzo de 1989 y

ratificado por el Gobierno Venezolano en fecha 16 de febrero de 1998, convirtiéndose en Ley de la República a partir de ese momento. [15]

El otro Convenio en el que se hace referencia a este tipo de sustancias peligrosas, es el Convenio de Rotterdam [16], el cual estuvo enfocado en los Procedimientos de Consentimiento para el manejo ciertos plaguicidas y productos químicos peligrosos.

2.2.5) Normativas y regulaciones para el tratamiento y transporte de BPCs en Venezuela.

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 de la salud pública, por lo que promulgó leyes y reglamentos orientados a este fin. Los instrumentos legales en Venezuela comprenden a la constitución, leyes, reglamentos, normas, resoluciones, entre otros. Existen algunos instrumentos que son específicos para regular las sustancias químicas, los cuales pueden tener aplicación nacional, regional o local.

Venezuela no ha sido productor de aceite dieléctrico ni de equipos contentivos de BPCs; la presencia de este compuesto en el país se debe únicamente a la importación de equipos eléctricos, principalmente transformadores y condensadores

que contenían estos aceites como fluido dieléctrico, provenientes en su mayoría de fabricantes europeos, norteamericanos, y asiáticos [17] tales como Estados Unidos de Norteamérica, Alemania, Francia, Italia y Japón [11] .

Estas importaciones fueron realizadas por numerosas empresas, tanto públicas como privadas [17]. En la tabla 4, se encuentra un resumen sobre la existencia de BPC's en Venezuela. Este análisis fue realizado por el Ministerio del Poder Popular para el Ambiente [10].

Tabla 4. Tabla resumen referente a la existencia de Bifenilos Policlorados en Venezuela 2005 [10]

Nombre del Generador.	Cantidad (Unidades)	Descripción.	Peso estimado (Ton).	Volumen estimado (L).
Compañía Anónima de Administración y Fomento Eléctrico (CADAFE).	13	Transformadores.	D	10
	11	Transformadores.	8.6	75
	36	Transformadores.	D	9
	58	Capacitores/Conde	D	D
	2	nsadores.	D	D
	6	Otros.	D	D
Corporación	36	Reguladores de distribución.	D	D
		Transformadores.		D

ESTIMAR LA REACTIVIDAD HACIA LA HIDRODESCLORINACION CATALITICA DE BIFENILOS POLICLORADOS (AROCOR 1260): SISTEMA NiW SOPORTADOS

Venezolana de Guayana (CVG).	D	Desechos Sólidos.	8	D
Electrificación del Caroní (EDELCA).	D 130	Desechos sólidos. Transformadores.	1 D	D D
Siderúrgica del Orinoco (SIDOR)	205 89 189	Transformadores. Desechos líquidos. Desechos sólidos.	D 2146 312	D D D
		Total Estimado (Ton)	2548,8	17789

D: Desconocido.

Es muy difícil realizar una estimación real del contenido de desechos que están contaminados con BPCs en las empresas, dado que las inspecciones realizadas por organismos oficiales, muchos de los transformadores desincorporados poseen todavía el aceite dieléctrico dentro y/o sus partes están impregnadas del mismo, por lo que se consideran como desechos peligrosos. Por otro lado, no se conocen las dimensiones de los contenedores con aceite retirado de viejos equipos y en consecuencia, no se puede estimar la cantidad exacta y precisa de estos desechos. Además, existen transformadores en uso que contienen aceites con BPC que no se encuentran registrados en el inventario, según reportes preliminares 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, desechos y aceites contaminados con BPCs [11].

Debido a la alta toxicidad que presentan los bifenilos policlorados se han desarrollado distintas tecnologías para su tratamiento y eliminación, que permiten al ser humano y al medio ambiente el estar libres de los desechos de estos peligrosos compuestos. Estas tecnologías se describen a continuación.

2.2.6) Tecnologías de tratamiento y/o eliminación de los BPCs.

La destrucción de los BPCs y de los materiales o equipos que los contienen, 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.

Las siguientes son las tecnologías más empleadas para el tratamiento y eliminación de los BPCs hasta el momento, las cuales pueden aplicarse a las diferentes categorías de sustancias, equipos o residuos, [18]

1 – Incineración

La incineración tiene como fin la destrucción de aceites, residuos o equipos con desechos que contienen BPCs por medio de altas temperaturas en un horno,

obteniéndose dióxido de carbono y agua, como productos principales, y cloruro de hidrógeno, dioxinas y furanos como productos secundarios. Se requieren mecanismos de retención de las dioxinas y furanos formados en el horno dado que son muy tóxicos.

2 – Sistema Arco Plasmático.

El Sistema Arco Plasmático es una tecnología de destrucción térmica de aceites, líquidos y sólidos, que pueden ser bombeados, de desechos de BPC. Este sistema crea temperaturas altas, superiores a los 10.000 °C. El más utilizado es por una descarga eléctrica vía gas, la energía eléctrica es convertida es energía térmica y es absorbida por las moléculas gaseosas que están activadas a estados ionizados. El sistema arco plasmático es un proceso de pirolisis.

3 – Vitrificación *In Situ*.

Esta tecnología es empleada principalmente para suelos o lodos contaminados. Utiliza electricidad para la calefacción y fundir suelo y/o lodos contaminados por medio de electrodos, la temperatura máxima es de 2000 °C. La Vitrificación *In Situ* tiene como fin la destrucción parcial de contaminantes orgánicos y la inmovilización permanente de los contaminantes inorgánicos no-volátiles en un producto de apariencia vítrea, por lo que el desecho se puede tratar en algunos casos como no peligroso.

4 – Autoclave.

El proceso con Autoclave es utilizado para descontaminar partes de transformadores (celulosa, madera, y piezas de cerámica son incineradas) y capacitares con un solvente (normalmente solventes halogenados) que extrae los BPCs del material contaminado. Después el material descontaminado puede ser llevado a un relleno y tratado como un desecho no peligroso. El aceite y los residuos del proceso son llevados a incineración.

5 – Desorción.

La desorción tiene como principal fin la descontaminación de suelos o lodos contaminados. Esta tecnología se basa en el calentamiento del suelo en una cámara donde el agua, los contaminantes orgánicos y ciertos metales son vaporizados. Un sistema de vacío transporta al gas a un sistema de tratamiento que pueden ser filtros, adsorción con carbón, destruidos en una segunda cámara o utilizando oxidación catalítica.

6 – Descloración o tratamiento por reacción alcalina.

Esta tecnología tiene como propósito descontaminar líquidos o aceites que contengan BPCs basándose en reacciones con un metal alcalino, óxido de metal ó un hidróxido metálico. El método más utilizado emplea sodio metálico, el cual tiene

una fuerte afinidad por ciertos elementos, como el cloro. El sodio reacciona con los átomos de cloro de las moléculas de BPC dando cloruro sodio, que puede separarse de la fracción orgánica por filtración o centrifugación.

7 – Bioremediación.

Se eliminan o descontaminan suelos o lodos contaminados utilizando micro-organismos para romper enlaces de los compuestos orgánicos en suelos contaminados. La clave del proceso es la identificación del organismo apropiado. La Bioremediación *in situ* usualmente utiliza bacterias autóctonas y se suplementa con nutrientes para incrementar la tasa microbial. Tecnologías *ex situ* tratan suelo excavado bajo condiciones controladas donde la temperatura y la mezcla son monitoreadas constantemente.

8 – Solidificación y Estabilización.

Esta técnica, es utilizada para la destrucción y descontaminación de líquidos y aceites que contengan bifenilos policlorados, así como la movilidad del compuesto tóxico por contención física. Las más utilizados son: solidificación por reacciones podzolánicas (cementos), micro encapsulación termoplástica y macro encapsulación.

9 – Oxidación Química.

La oxidación química tiene como objetivo la destrucción y descontaminación de líquidos y aceites que contengan bifenilos policlorados utilizando oxidantes como son el peróxido de hidrógeno, el permanganato de potasio, el ozono, el peroxidisulfato, el peróxido de hidrógeno activado con ultravioleta y catalizadores como el TiO_2 . Los compuestos orgánicos se convierten en dióxido de carbono (CO_2), agua y sales inorgánicas.

10 – Hidrodesclorinación.

La hidrodesclorinación es utilizada para la destrucción y descontaminación de líquidos y aceites contentivos de BPCs. El tratamiento por desclorinación e hidrogenación catalítica, mediante el uso de catalizadores en fase heterogénea, los más utilizados son los Ni/Mo y Co/Mo, bajo una atmósfera de hidrógeno a relativamente bajas temperaturas y presiones.

La siguiente tabla presenta las ventajas y desventajas de cada tecnología presentada.

Tabla 5. Ventajas y desventajas de tecnologías de eliminación y tratamiento de BPCs.

TECNOLOGÍA	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Incineración	-Destrucción total del sistema (99,99%) -Tecnología aceptada por muchas naciones -Experiencia comprobada.	-Emisiones de aire peligrosas (dioxinas y furanos) -Movimiento transfronterizo por vía marítima -No disponible en Venezuela
Sistema Arco Plasmático	-Es portátil y fácilmente movable -Sistema de tratamiento con una baja emisión de gas	-Limitada experiencia operativa -Solo utilizada para líquidos -Costoso en comparación con la incineración -No disponible en Venezuela
Vitrificación In Situ	-En condición in situ no requiere excavación y manejo de suelo contaminado. -Puede tratarse más de 150 toneladas de material contaminado por día -El porcentaje de destrucción es el 99,99% -El producto vitrificado no posee contaminantes orgánicos	-Requiere tratar los compuestos orgánicos volátiles -Es costoso para proyectos con poca cantidad de desechos -Requiere una estación de control del proceso, además de un generador de poder de diesel. -No disponible en Venezuela
Autoclave	-Excelente porcentaje de descontaminación -Recuperación de metales (Cu, Fe y Al) -Bajas emisiones -Es una buena opción cuando existen grandes	- Se utiliza gran cantidad de solvente -Se requiere otra tecnología para el tratamiento de las demás partes del equipo. -Requiere tratamiento posterior de la mezcla solvente/aceite.

	cantidades de transformadores y capacitares	-No disponible en Venezuela.
Desorción	-Calentamiento indirecto -Muy efectivo para suelos	-Se requiere de otro proceso para tratar los compuestos orgánicos separados. -Se puede formar dioxinas y furanos -No disponible en Venezuela
Decloración	-Los BPC's se destruyen en un solo paso -Proceso simple con pocas emisiones -Tecnología comprobada -Útil para todas las moléculas cloradas -Convierte el aceite con BPC's en un aceite libre de cloro, el cual es reutilizable. -Utiliza bajas temperaturas	-Pueden formarse dioxinas y furanos -Se debe utilizar extracción con solvente con los transformadores o capacitores u otro pre-tratamiento -Se produce gas hidrógeno -Algunos ensayos en Venezuela.
Bioremediación	-Muy benéfica para el ambiente -Los contaminantes generalmente son destruidos -Se requiere un mínimo o ningún tratamiento posterior	-Es un tratamiento costoso -Funciona para suelos con niveles relativamente bajos de contaminación -La velocidad de destrucción es lenta. -No probado en Venezuela.
Solidificación y Estabilización	-Son efectivos en cuanto a costo -Pueden realizar en periodo corto de tiempo -El equipo es accesible, no necesita mucha energía ni ingeniería	-No elimina los contaminantes del suelo, si no que los atrapa en una matriz sólida. -Limitación en los usos posteriores del suelo. -No disponible en Venezuela.

Oxidación Química	-El gas involucrado es CO₂ -No se forman dioxinas o furanos -Bajo costo operativo	-Los reactivos son costosos -Las reacciones puede no llegar a la mineralización completa -La velocidad de reacción es moderada -No disponible en Venezuela.
Hidrodechlorinación	-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 de costos	-Aún está en fase experimental -Puede que se necesite instalar una planta específica -La velocidad de reacción es moderada.

2.3) Hidrotratamiento.

El Hidrotratamiento se emplea comúnmente para remover heteroátomos de azufre, nitrógeno, cloro, oxígeno, metales. Se lleva a cabo en un reactor químico con un catalizador sólido, que en la mayoría de los casos está constituido por alúmina impregnada con molibdeno, níquel y/o cobalto. A continuación, se muestra una lista con siete tipos de reacciones de hidrotratamiento con su principal función [19].

Tabla 6. Tipos de reacciones de Hidrotratamiento y su función principal.

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
Hidrogenación	Saturar aromáticos
Hidroprocesamiento	Remoción de cantidades significativas de S y N, disminuir el P. e.

La hidrodesclorinación (HDCI) consiste en la ruptura de enlaces carbono-cloro en moléculas orgánicas. La HDCI no tiene por objetivo la destrucción de las moléculas orgánicas, resolviendo por completo el problema de contaminación, sino la transformación de los compuestos organoclorados en otras moléculas más fáciles de tratar [20].

El proceso de Hidrodesclorinación catalítica (HDCI) puede ser usado como un método alternativo para la eliminación de los BPCs. Posee ventajas considerables en el aspecto económico y ambiental sobre otros procedimientos actualmente empleados para tal fin, al fundamentarse en un procedimiento químico de no

combustión. Es efectivo a temperaturas de operación mucho más bajas, alrededor de los 350 °C, que las empleadas en el proceso de incineración, que varían entre los 1200 y 1600 °C [21].

Los productos de reacción, como el bifenilo de gran importancia industrial y comercial, pueden ser recuperados luego del proceso debido a que el método es no destructivo. La formación de dioxinas [22], Policlorodibenzofuranos, óxidos de nitrógeno, CO y CO₂, inherentes al proceso de descomposición térmica de los BPCs es virtualmente eliminada en este proceso.

2.3.1) Catalizadores para Hidrotratamiento.

Los catalizadores empleados para hidrotratamiento son muy diversos. Generalmente están basados en metales de transición soportados, éstos requieren la evaluación y optimización de tres factores para poder ser aplicados industrialmente, éstos son:

- ✓ La actividad: Se define como una velocidad de reacción en moles transformados por segundo por gramo de catalizador.
- ✓ La selectividad: Está relacionada con el efecto orientador de la reacción en un camino preferente en el mecanismo. Esta cualidad es debida a que el catalizador proporciona

- ✓ nuevas rutas de reacción con una menor energía de activación, lo que provoca una mayor cantidad de producto.

- ✓ La estabilidad: Es una variable que se debe optimizar en la aplicación industrial y se relaciona directamente con la vida útil del catalizador, que debe ser evaluada en función de la cantidad de productos formados, de manera que en el mínimo de tiempo debe permitir, amortizar el costo del catalizador y la operación del proceso. [24]

III. ANTECEDENTES

Algunos trabajos realizados en el área, de interés para la realización de este trabajo de investigación, se pueden mencionar a continuación.

El trabajo pionero en la HDCI de BPCs fue realizado por Murena y colaboradores [33], quienes estudiaron una hidrodeshlorinación catalítica de Bifenilos Policlorados, los cuales se encontraban presentes en un aceite dieléctrico comercial. Para ello, las reacciones en un reactor por carga a 50 Bar de hidrógeno y un catalizador soportado y sulfurado de Ni-Mo, a una temperatura de 350°C en un tiempo de 200 minutos. Los resultados mostraron una hidrodeshlorinación completa de los PCBs presentes en la mezcla, dando como productos de reacción Bifenilos y ácido clorhídrico. Posteriormente, estos autores [34] realizaron un estudio de la hidrodeshlorinación catalítica del Decaclorobifenilo. Este experimento fue llevado a cabo en un reactor agitado a temperaturas entre 250 y 300°C, y a una presión de hidrógeno de 20 Bar. El catalizador empleado fue el sulfuro de Ni-Mo/ γ -Al₂O₃. Los resultados obtenidos mostraron una desclorinación completa en un tiempo de 240 min para una temperatura de 250°C y menor a 60 min para una temperatura de 300°C. Cabe destacar que el reactante empleado por los autores viene contaminado con cantidades de nona- y octa-clorobifenilo, introduciendo errores en las medidas cinéticas realizadas por estos autores.

El primer trabajo realizado en Venezuela fue llevado a cabo por De la Rosa [36], estudiando la hidrodeshlorinación de bifenilos policlorados (Aroclor 1246) con catalizadores comerciales de Co-Mo y Ni-Mo (Haldor-Topsoe) a diferentes temperaturas y un amplio rango de presiones. Obtuvo como resultado una conversión del 100% empleando el catalizador de Ni-Mo a las condiciones de 370°C y 45 atm de H₂.

Seguidamente, Verenzuela [38] realizó estudios en flujo continuo de reactividad para tres catalizadores soportados: NiMo (comercial), Mo (12%) y Ni (4%), variándose los parámetros de temperatura, flujo de H₂ y cantidad de agente sulfurante, todo ello a fin de observar cómo se comportaban los catalizadores en la reacción empleando Aroclor 1246. La autora, obtuvo como conclusiones: a) la necesidad de presulfurar los catalizadores, b) una fuerte dependencia del hidrógeno en las reacciones, y c) las reacciones de HDCl seguían un comportamiento cinético ajustado a la ecuación de Langmuir-Hinshelwood.

Hacia la misma fecha, Murena y Schioppa. [35] estudiaron la hidrodeshlorinación del 2,4,4',6-tetraclorobifenilo y del 2,3,4,5-tetraclorobifenilo en la presencia de un catalizador sulfurado de Ni-Mo soportado en Alúmina. Los resultados mostraron que la velocidad de hidrodeshlorinación es menor cuando los átomos de carbono adyacente al carbono con el cloro a ser sustituido, están enlazados a otros átomos de cloro, debido al efecto inductivo que ejercen los átomos de cloro. También, se

mostró que la orto-sustitución es más lenta que en las posiciones meta y para, debido a efectos tanto estéricos como electrónicos.

En su trabajo de grado, Rivas [32] preparó catalizadores de vanadio soportados en alúmina. Realizó la síntesis de catalizadores monometálicos de vanadio y bimetálicos (Ni-V), el porcentaje de níquel se varió de 0.25 hasta 4 % en peso, siendo el porcentaje de vanadio constante a un 12%. Los resultados mostraron una actividad y selectividad promedio de los catalizadores del 100% para las reacciones de hidrodechlorinación catalítica de bifenilos policlorados e hidrogenación de tolueno, lo que les da un comportamiento superior al catalizador comercial AERO HDS-3A, empleado para la comparación.

En cuanto a los catalizadores, se pueden mencionar algunos trabajos de investigación como los siguientes:

Spojakina [40] y colaboradores trabajo en el La sinergia entre Ni y W en catalizadores de hidrotratamiento NiW / γ -Al₂O₃, los catalizadores preparados contenían entre un 20 y 30% de tungsteno y entre 1 y 5% de níquel, Se observó que el níquel incrementa la actividad del catalizador, siendo este efecto atribuido a la formación de la fase mixta NiWS y a la alta dispersión del precursor de óxido NiW.

Por otro lado, Halachev [49] y colaboradores realizaron sus estudios en la actividad de los catalizadores P-Ni-W/ Al_2O_3 variando el contenido de fósforo para la reacción de hidrogenación del naftaleno, los catalizadores preparados contenían bajo contenido de tungsteno y el porcentaje en peso del fósforo fue variando desde 0 a 6%, los resultados mostraron que el fósforo se comporta como un promotor, así como también que la actividad catalítica contiene un máximo y un mínimo a medida que se varia el contenido de fósforo, observándose la máxima actividad a 0,6%.

Atanasova [50], y colaboradores, trabajo sobre el efecto que el Fósforo induce en la formación de la fase de NiWO_4 presentes en catalizadores oxídicos P-Ni-W/ Al_2O_3 , los catalizadores preparados contenían un porcentaje en peso de tungsteno de 1,6% y el contenido de fósforo fue variado, las muestras fueron secadas a 393K y calcinadas a 823K, los resultados mostraron que al agregar fósforo a la alúmina se forma la especie AlPO_4 , así mismo, se observo que la distribución y la dispersión de tungsteno en muestras que contienen fósforo no es homogénea y las fases WO_3 , NiWO_4 se observan dependiendo del contenido de níquel en las muestras.

IV. OBJETIVO.

Objetivo General:

Evaluar la reacción de hidrodesclorinación catalítica de bifenilos policlorados (Aroclor 1260) empleando catalizadores de NiW soportados sobre alúmina

V. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

5.1) Reactivos.

A continuación se muestran en la tabla 7 los reactivos utilizados para la síntesis de catalizadores así como, los empleados en la reacción de hidrodesclorinación

Tabla7 Reactivos empleados en la síntesis de catalizadores

Sustancia	Pureza %	Casa Fabricante
H ₂	99,99	BOC
Aroclor 1260	—	PDVSA
n-C ₇ H ₁₆	99,00	Burdick & Jackson, B & J Brand.
H ₃ PO ₄	30%	Merck
3Na ₂ WO ₄ .9WO ₃ .XH ₂ O	—	Aldrich
NaOH	85,00	Riedel – de Haën.
CS ₂	—	Aldrich
Ni (NO ₃) ₂ .6H ₂ O,	97,00	Sigma-Aldrich

5.2) Dopado del soporte de alúmina.

El soporte a emplear en el presente trabajo fue una gamma-alúmina estrudada, fabricada por la casa Rhône-Poulanc (actualmente Rhodia) con un área específica determinada de 255 m².g⁻¹.

La alúmina fue sometida a molienda en un mortero y tamizada hasta obtener un tamaño de grano entre 35 y 60 Mesh (0,25 y 0,50 mm). Seguidamente, se sometió a secado por 6 horas en una mufla a una temperatura de 150°C y finalmente, se calcino a 500°C por doce (12) horas. Una vez culminado esto, se procedió al dopado de la alúmina. El orden de dopado será: (i) cinc, como aditivo para disminuir la formación de fases espinela de níquel y (ii) fósforo, como aditivo para incrementar la acidez superficial.

Para el dopado, se empleo una solución de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ al 2% en peso, empleándose el método de impregnación incipiente, seguidamente se seco a una temperatura de 150°C por 2 horas y calcino a 500°C por 12 horas. El añadido de fósforo se realizó empleando una solución de ácido fosfórico (0.6% en peso), se seco a 105°C, y luego se calcino a 500°C por 6 horas. Se realizaron estudios por espectroscopía infrarroja en cada etapa del proceso de dopado, a fin de seguir la evolución del soporte. Los espectros de infrarrojo fueron registrados en el rango $1200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ empleando un equipo Nicolet-320 FTIR usando KBr para la obtención de la pastilla.

5.3) Síntesis de los catalizadores.

Los catalizadores soportados con diferentes contenidos de Ni y W fueron preparados por el método de impregnación en vía húmeda empleando un rotaevaporador (Buchí). El W y Ni fueron impregnados consecutivamente sobre la γ -alúmina dopada usando soluciones acuosas de $3\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 9\text{WO}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ y Ni

$(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La sal de tungsteno se trabajo para obtener un contenido nominal de aproximadamente 20% en peso, mientras las concentraciones de níquel fueron variadas desde 1 hasta 5 % en peso. Después de la impregnación, los catalizadores se secaron a 120°C por 3 horas en una estufa y calcinados en flujo de aire por ~4 h.

Síntesis de las fases binarias, NiWO_4 y NiWS .

Se preparó una mezcla estequiométrica de óxido de níquel (NiO) y óxido de tungsteno (WO_3 , Merck) en una relación molar 1:1, la cual fue sometida a 10 horas de tratamiento mecánico de molienda. Seguidamente, se llevo a una mufla a una temperatura constante de 800 °C para que se dé la reacción en estado sólido entre el NiO y WO_3 . El óxido de níquel se preparó a parte calcinando $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en una mufla a 500 °C por 12 horas. Esté sólido fue sulfurado en un reactor de flujo continuo con una mezcla $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ a una temperatura de 800 °C. Tanto el precursor oxídico como el sulfuro fueron examinados por difracción de rayos X, a fin de obtener un patrón de comparación o referencia para los catalizadores soportados.

5.4) Caracterización de los catalizadores:

5.4.1) Área específica (BET)

Las medidas de área específica superficial de los catalizadores fueron determinadas mediante adsorción de nitrógeno a -196°C en un equipo ASAP 2010c

(IVIC). Las muestras fueron secadas a 120°C por 2 horas, y seguidamente desgasificadas a 300°C bajo vacío mecánico.

5.4.2) Difracción de Rayos X (DRX)

Las medidas de difracción de rayos X se obtuvieron en un equipo Bruker, modelo D8 (ICT-UCV) equipado con un ánodo de cobre, a una velocidad de barrido de 1 °C/min y con un voltaje de 35 kV. Los análisis se realizaron haciendo un barrido entre los 2 y 90 grados 2θ. Esta técnica permitió conocer las fases cristalinas presentes en la superficie del catalizador.

5.4.3) Análisis Elemental

El contenido elemental de Ni y W, en los catalizadores en su estado oxidado fue determinado en un equipo FISIONS EA 1108 (IVIC), mediante la técnica de plasma inductivamente acoplado en la modalidad de emisión atómica. Algunos procedimientos estándar fueron necesarios para disolver las muestras. El método dependió de la naturaleza de la muestra. Para los análisis de tungsteno las muestras fueron disueltas en una mezcla ácida H₂SO₄/ HNO₃ a una temperatura de 250°C.

5.4.4) Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

XPS con una fuente de Mg 1253.6 eV La cámara de ultra alto vacío contiene facilidades para tratamiento "in situ" de muestras. La cámara está dedicada al análisis electrónico de las muestras de catalizadores empleando un analizador hemisférico Leybold-Heraeus (LHS10) para detectar electrones eyectados de las muestras.

5.5) Reacción de Hidrodesclorinación Catalítica de BPC's

5.5.1) Sistema en continuo a alta presión.

La reacción de HDCl de BPC's se llevó a cabo en un reactor de flujo continuo a 40 atmósfera de presión y 350°C. El reactor posee una longitud de 40 cm, fue cargado con 0,3 g de catalizador y empacado con carborundum (SiC) y esferas de cerámica. La alimentación en BPC tuvo una concentración inicial en cloro de 500ppm.

El catalizador fue pre-sulfurado empleando una mezcla de H₂S en H₂ al 2 % a una temperatura de 300 °C por 1 h. Después de la pre-sulfuración el reactor fue llevado en una corriente de H₂S / H₂ a la temperatura deseada y seguidamente se cambió a una corriente con BPC e hidrógeno. La solución de reactante (BPC en

heptano) fue introducida al reactor por medio de una bomba de líquido a alta presión (Isco 65D).

5.5.2) Descripción y funcionamiento de la unidad

En la figura 2, se muestra el diagrama de flujo de proceso de la unidad de hidrotratamiento a alta presión, en donde La disolución la cual contiene BPC's, y el dimetildisulfuro 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, al abrir la válvula V-1. Se da paso de esta disolución hacia el reactor. La corriente 2 permite el ingreso de hidrogeno a la unidad mediante las válvulas V-3 y V-4, el cual es sometido a un control de presión hasta aproximadamente 40 atmosferas, este hidrogeno se une a los BPC's al abrir las válvulas V-5 y V-6, (antes de entrar al reactor en la corriente 3), antes de esta mezcla, se encuentra una válvula de seguridad, la cual previene cualquier sobrepresión en la alimentación del gas. El reactor contiene en su lecho el catalizador, en este punto es donde se ejerce control de temperatura, el reactor a su vez esta dentro de un horno. Por la parte inferior del reactor sale la corriente 4, la cual 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, la cual se encarga de neutralizar las especies sulfuradas y con trazas de cloruro de hidrogeno. La corriente 8 transporta los productos, una parte va al cromatografo de gases para el análisis de hidrogeno y bifenilo, y la otra es dirigida a un medidor (burbujometro).

5.5.3) Análisis de los productos de la reacción de hidrogenación

Los productos de la reacción fueron determinados en un cromatógrafo de gases HP 6890, a medida que transcurre la reacción utilizando Nitrógeno como gas de arrastre. El análisis de productos gaseosos se realizó por CG-FID para detectar bifenilo y GC-TCD para el balance de hidrogeno.



Figura 2. Cromatógrafo de gases empleado en la reacción de hidrogenación



Figura 3. Equipo empleado en la reacción de hidrogenación

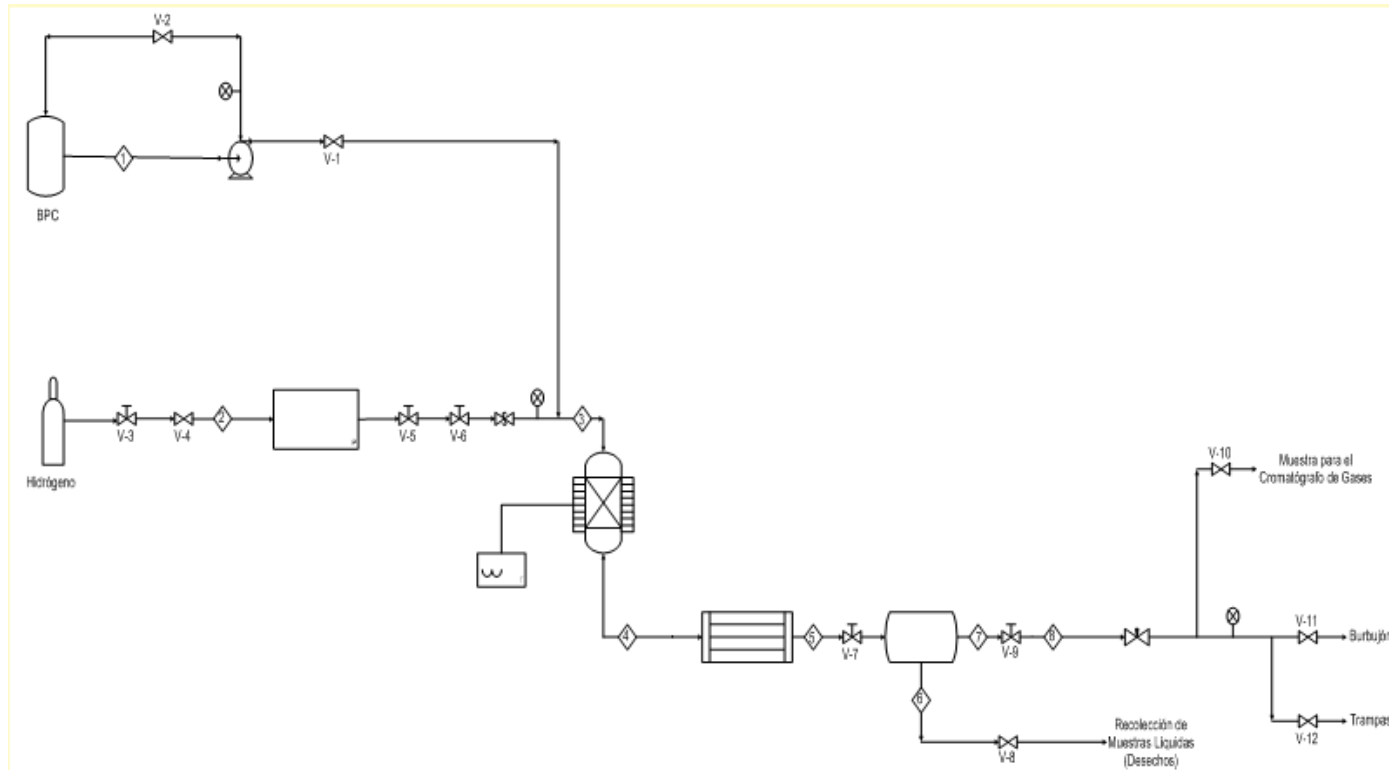


Figura 4 Diagrama de flujo de proceso de la unidad de hidrotratamiento

VI. RESULTADOS Y DISCUSION

En el presente capítulo se muestran las caracterizaciones realizadas a los catalizadores sintetizados. Los catalizadores serán nombrados empleando el siguiente acrónimo, W Ni(X), donde W simboliza al tungsteno, con un porcentaje nominal en peso de 20% para todos los catalizadores. Ni representa el metal níquel, mientras que X representa el porcentaje en peso de níquel, por ejemplo, el catalizador W Ni(3), es una muestra que contiene un 3% de níquel, y un 20% de tungsteno. En todos los casos el soporte empleado fue la gamma alúmina, por lo que se omite en el acrónimo empleado.

6.1 Caracterización de los catalizadores

La Figura 3 muestra el espectro de infrarrojo del soporte dopado con cinc calcinado a una temperatura de 500°C. De los espectros se puede extraer la ausencia del pico característico del óxido de cinc (ZnO), el cual debería de aparecer a una frecuencia cercana a los 430 cm⁻¹. En este mismo sentido, se observan bandas alrededor de 650 cm⁻¹, y 700 cm⁻¹ las cuales corresponden según la literatura a los grupos AlO₆, que conforman la espinela ZnAl₂O₄ [46]. La aparición de la espinela de cinc se ve favorecida por una temperatura de calcinación superior a los 450 °C. En la figura AAA se muestra la superficie de un catalizador que contiene la espinela de níquel.

Mientras que la banda observada a los 800 cm⁻¹ es característica del grupo Al-O en un ambiente octaédrico. De acuerdo al trabajo de Donghua [46], la banda de

absorción que aparece a 2350 cm^{-1} , se debe al modo de vibración de la tensión del $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. Esta banda se produce dado que la alúmina ($255\text{ m}^2/\text{g}$), permite la absorción de agua y dióxido de carbono provenientes del aire circundante.

La incorporación de cinc a las muestras, se hizo con el propósito de formar la espinela de Zn, con la finalidad de que la alúmina no forme la espinela con el níquel al momento de agregar el contenido metálico, logrando de esta manera que el níquel esté disponible en toda la superficie del catalizador.

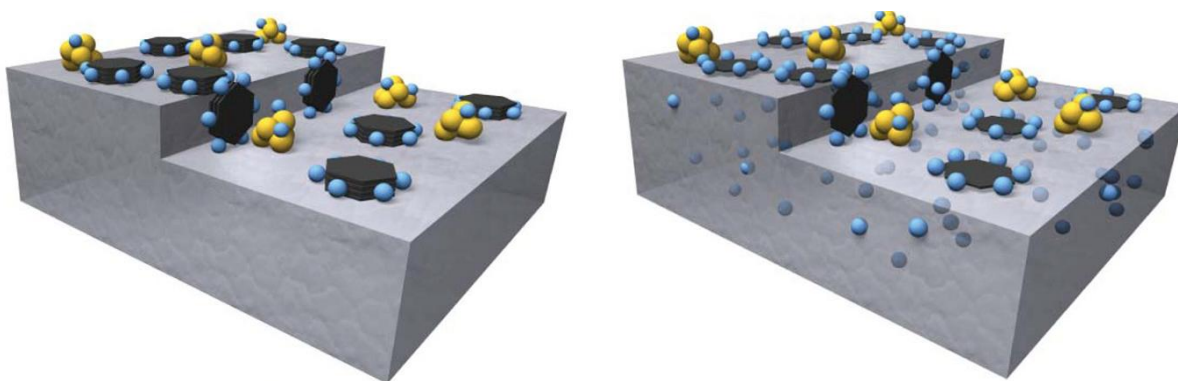


Figura 5. Modelos esquemáticos de los catalizadores sulfurados NiW soportados. Los hexágonos negros corresponden a laminas de WS_2 , las esferas azules son átomos de Ni, y los clúster azul y amarillo representan al Ni_3S_2 . [54]

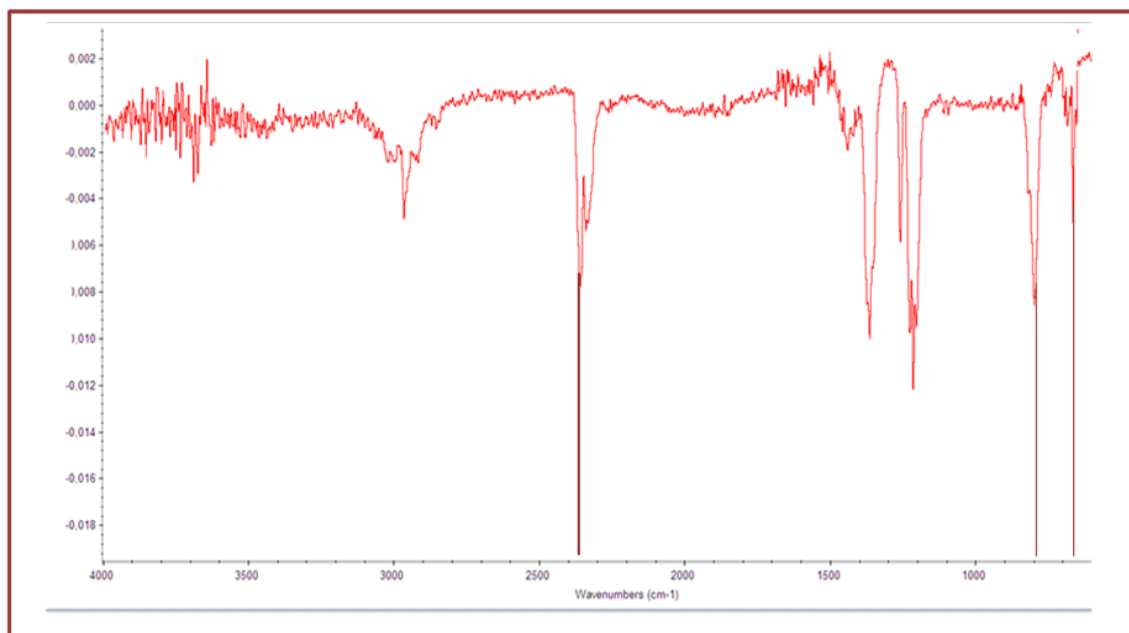


Figura 6. Espectros de infrarrojo de la espinela de Zn

En la figura 4, se muestra el espectro de infrarrojo, realizado a la alúmina posterior a la incorporación del fósforo, este muestra una banda ancha alrededor de los 3500 cm^{-1} , la cual es característica de los grupos hidroxilo (-OH) que se forma luego de agregar el H_3PO_4 a la alúmina. Al Comparar con la Figura 3, inmediatamente puede observarse el incremento del área en la región de los OH. Se observa de igual manera, una banda ancha comprendida en el rango de 590 a los 1100 cm^{-1} . Esta banda ha sido asignada por Powel [47], a interacciones del tipo O-Al-O (650-700 cm^{-1}), Al-O (750-800 cm^{-1}). Esta misma señal fue atribuida por Daniel y col. [48] quienes muestran que el ión fosfato se encuentra interactuando fuertemente con la alúmina formando especies AlPO en la superficie del mismo. Estos mismos autores indican que la adición de pequeñas cantidades de fósforo a la alúmina permite aumentar la

actividad del catalizador, debido a que permite una buena dispersión del contenido metálico.

La incorporación de fósforo a las muestras, se hizo con la finalidad de incrementar la distribución homogénea del tungsteno sobre la alúmina, formando más especies de óxido de tungsteno.

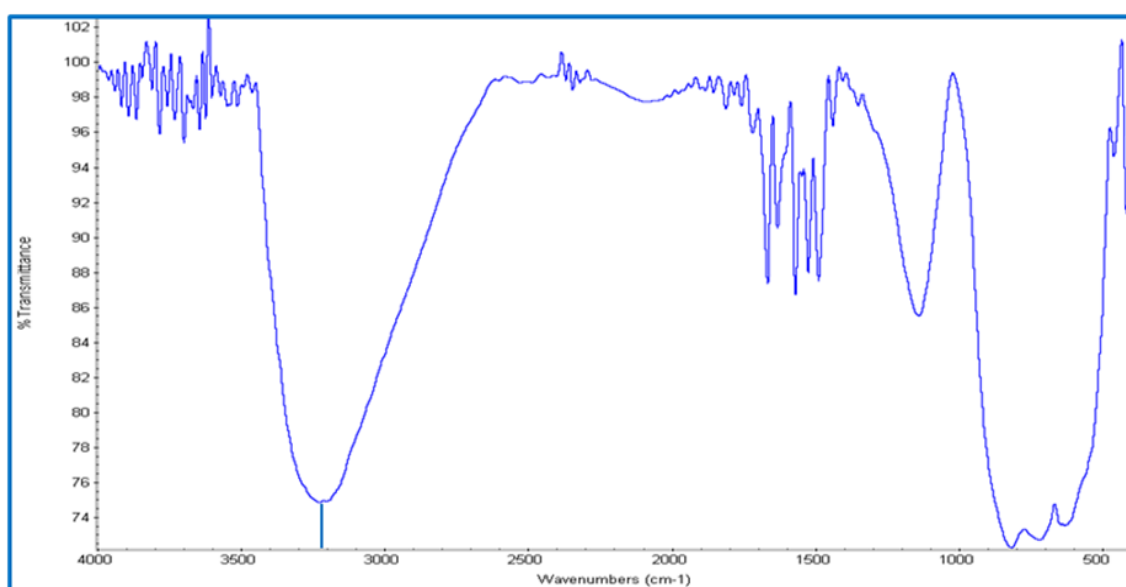


Figura 7 espectro de infrarrojo de la alúmina con ácido fosfórico

6.2 Análisis químico y Área específica B.E.T.

El análisis químico elemental fue empleado para determinar el contenido metálico sobre los catalizadores sintetizados. Los resultados se encuentran expresados en la tabla 7. Se determinó que el porcentaje de tungsteno en los catalizadores fue de 18,4% siendo su valor muy cercano al nominal de 20%. De igual manera el contenido de níquel en las muestras fue muy próximo a lo deseado.

Los resultados en la determinación de área específica se muestran en la tabla 7. La γ -alúmina usada como soporte se caracteriza por poseer un área específica de 255 m^2/g . Puede apreciarse una disminución del área que va desde 255 m^2/g hasta 208 m^2/g con la incorporación de las fases oxídicas. Halachev [49] explica, que la adición de ácido fosfórico ocasiona la obstrucción de poros en el soporte, produciendo una disminución del área específica del mismo, al aumentar el contenido de níquel en los catalizadores, se observa una disminución que está dentro del error de un 10%, lo que nos indica que se obtuvo una buena dispersión de la fase metálica sobre la superficie del soporte.

Se puede apreciar un comportamiento parecido en el volumen de poro, en donde inicialmente se encuentra una disminución que va de 0,54nm a 0,38nm, y luego prácticamente el volumen del poro es constante al ir aumentando el contenido metálico.

Se aprecia de igual manera como el porcentaje de sulfuración varía, al incrementar el contenido metálico del níquel, pasando por un máximo de sulfuración del 84% para el catalizador con 3% y luego decae hasta un 76% de sulfuración con el catalizador con 5% de Ni.

Tabla7 Resultados obtenidos de la caracterización de los catalizadores

Catalizador	Análisis Químico		Ni/(Ni+W)	Área específica (m ² .g)	Volumen de Poro (nm)	%Sulfuración
	W (%)	Ni (%)				
γ.alumina	—	—	0	255	0,54	0
W	18,4	0	0	208	0,38	68
W Ni (1%)	18,4	0,6	0,09	202	0,36	75
W Ni (2%)	18,4	1,4	0,19	199	0,35	80
W Ni (3%)	18,4	2,2	0,27	200	0,36	84
W Ni (4%)	18,4	3,6	0,38	189	0,35	82
W Ni (5%)	18,4	4,2	0,46	197	0,35	76

6.4 Análisis de difracción de rayos X.

La técnica de difracción de Rayos-X fue empleada para determinar las fases cristalinas presentes en la superficie del catalizador. El análisis realizado a la gamma alúmina, así como a la γ-alúmina con contenido de cinc y de fosforo, antes de la impregnación del contenido metálico, muestran un patrón de difracción semejante, mostrándose en la Figura 5 , el cual presenta señales a valores 2θ: 38 , 44 y 67 ; según la ficha JCPDF N° 81-1468, estas señales son características de la fase, γ-Alúmina.

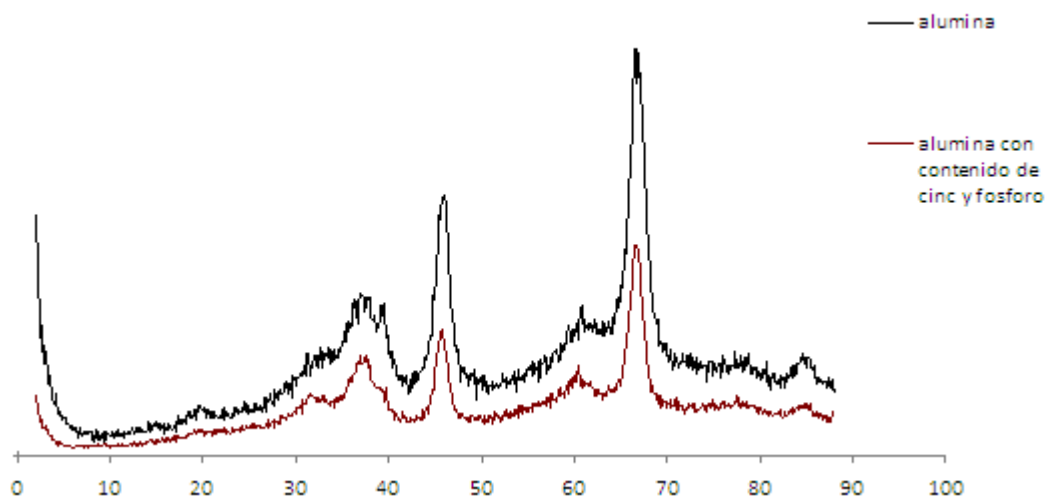


Figura 8. Difractograma de la gamma alúmina y de la gamma alúmina con contenido de cinc y fosforo

Para catalizadores con porcentajes de 0, 1 y 2% de Ni presentaron un difractograma semejante, que coincide con la ficha JCPDF N° 83-0951 correspondiente al WO_3 , donde se muestra que el WO_3 posee señales a valores 2θ : 23,6; 34,1; 55,6, 66,7. (Figura 6)

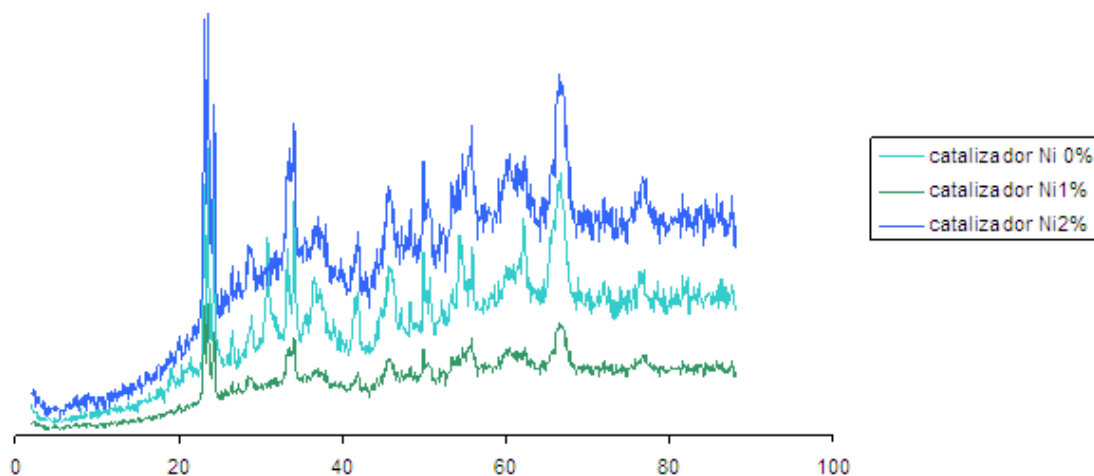


Figura 9. Difractograma para catalizadores con 0%, 1%, 2% de níquel, antes de reacción de HDCI (WO_3)

Según el trabajo de Halachev [49] , y el realizado por Atanasova [51], estos autores indican que solo una parte del tungsteno participa en la formación de la fase mixta NiWO_4 , el resto está presente en una fase muy dispersa, siendo esta fase la responsable de la alta actividad catalítica, por otro lado mencionan que la distribución del Ni y W no es homogénea en la estructura de la forma de óxido de una muestra $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ que posea contenido de fósforo, reportan también que el contenido de níquel en baja proporción hace que se forme la fase WO_3 , luego al incrementar gradualmente el porcentaje del mismo hace que se forme la fase NiWO_4 , también establecen que los catalizadores pueden presentar una mezcla de complejos diferentes de los componentes activos

En los resultados por difracción de rayos X, (DRX) de los trabajos mencionados mostraron que se forman las especies NiWO_4 y WO_3 siendo este último no detectable por el análisis de difracción de rayos X (XRD), sin embargo la presencia de WO_3 no fue excluida de sus análisis.

En la figura 7 se muestran los difractogramas para catalizadores con 3, 4 y 5% de níquel, así como también el difractograma para la fase binaria NiWO_4 , este último se realizó como patrón de referencia.

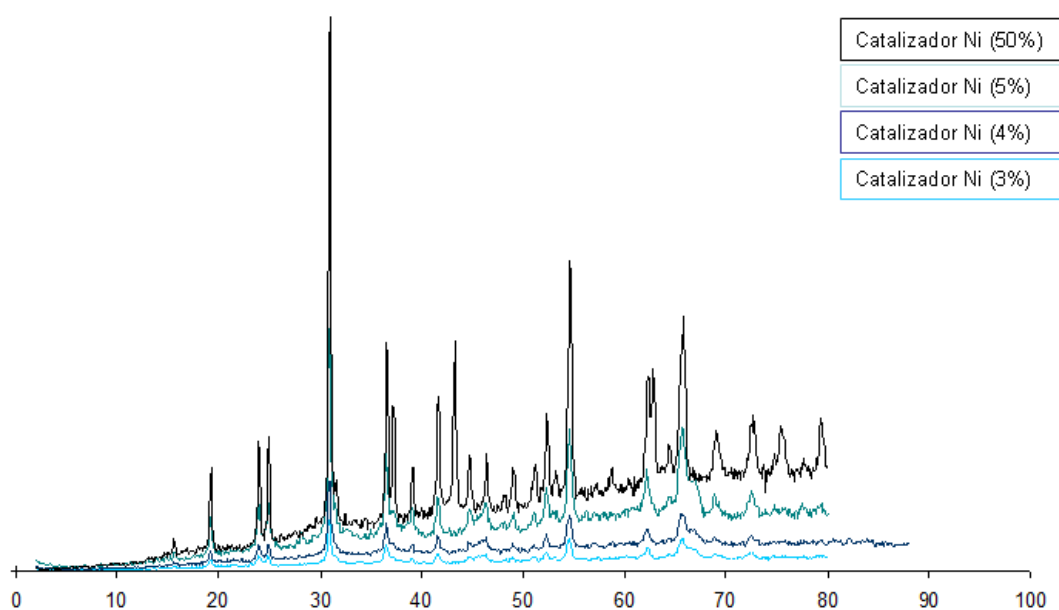


Figura 10. Difractograma correspondiente a catalizadores con 3% 4% 5% Ni y la fase binaria, antes de reacción de HDCl (NiWO_4)

Como se puede observar en esta figura, al aumentar el contenido de níquel de 3% en adelante, se observa un cambio de fase en el catalizador, ya que las señales que

presentan ahora los catalizadores proviene de la fase NiWO_4 , según la ficha JCPDF N° 72-1189, dicha fase posee señales a valores 2θ : 19,2; 23,9; 24,9; 30,9; 36,6; 36,7 54,6; 65,8, es en este catalizador donde se observa el máximo porcentaje de sulfuración, luego, al seguir aumentando el contenido de níquel en el catalizador, el porcentaje de sulfuración disminuye. Según el trabajo realizado por Breysse [41] la temperatura es un parámetro importante en la sulfuración de este tipo de catalizadores, debido a que la sulfuración total en catalizadores que posean la fase NiWO_4 , requiere temperaturas superiores a 670°C , siendo la temperatura de sulfuración de nuestros catalizadores 350°C .

Por otro lado, el análisis de DRX realizado a todos los catalizadores sulfurados se muestra en la figura 8, donde se observa que todos los catalizadores sin importar el contenido de níquel, presentaron señales semejantes, mostrando que los catalizadores con alto contenido de Ni poseen en superficie las fases NiO (no observado) y WO_3 .

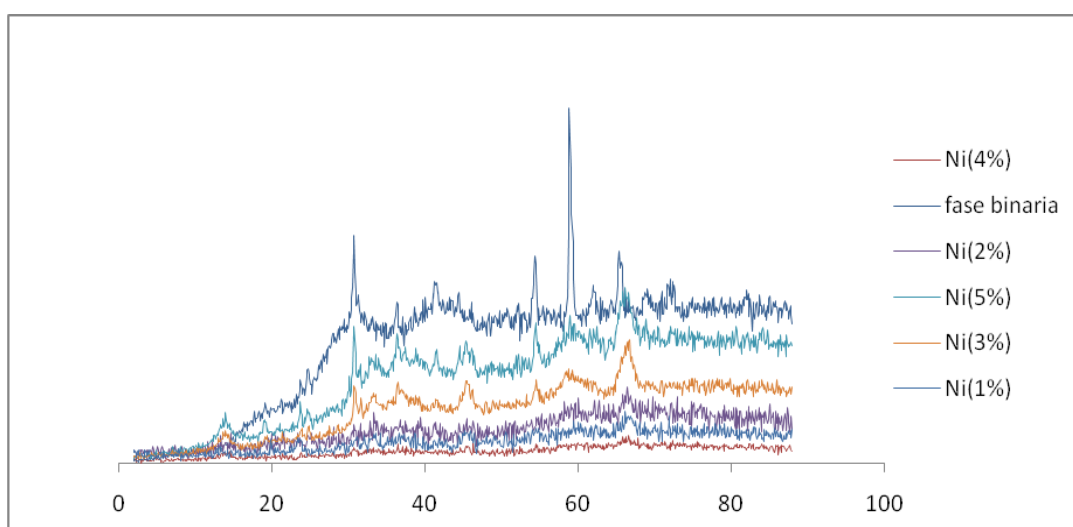


Figura 11. Difractogramas para todos los catalizadores sulfurados

La figura 9, muestra los difractograma de diferentes catalizadores, después de reacción de HCl, en estos difractogramas se observa una menor intensidad de la relación señal-ruido, este hecho puede ser asociado a la disminución del tamaño de partícula en el catalizador, es decir a una transformación a material “amorfo”.

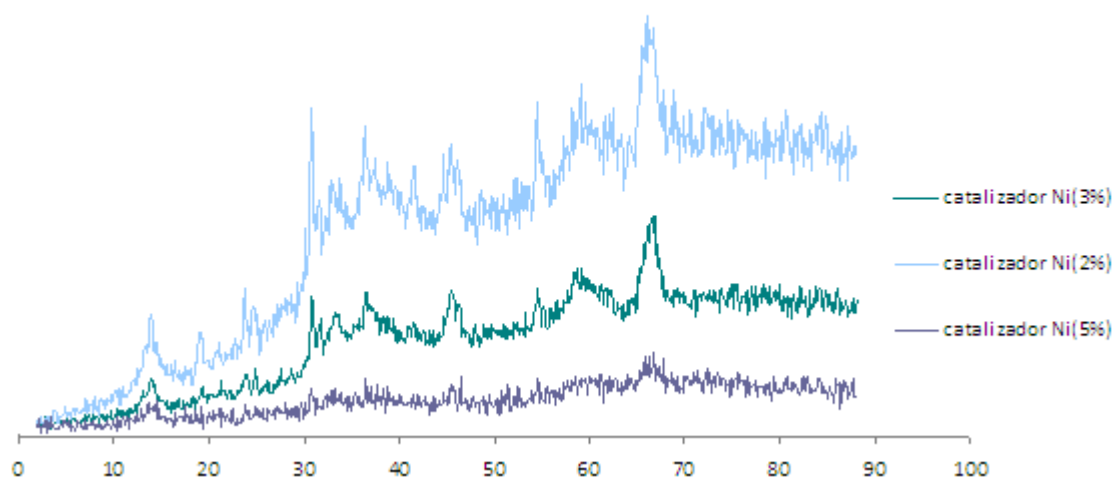


Figura 12 Difractogramas de catalizadores después de la reacción de HCl

En los difractogramas de los catalizadores sulfurados se presenta señales en 38 , 44 y 67 ; según la ficha JCPDF N° 81-1468, estas señales son características de la fase que representa la γ -Alúmina (figura 10). En el trabajo de Cruz [53], establece que esto puede ser atribuido, debido a que la fase mixta NiWO_4 no fue sulfurada completamente, por la temperatura empleada, por lo que la fase sulfurada es WO_3 , como esta fase está muy dispersa en la superficie del catalizador, no puede ser detectada por medio de esta técnica [48].

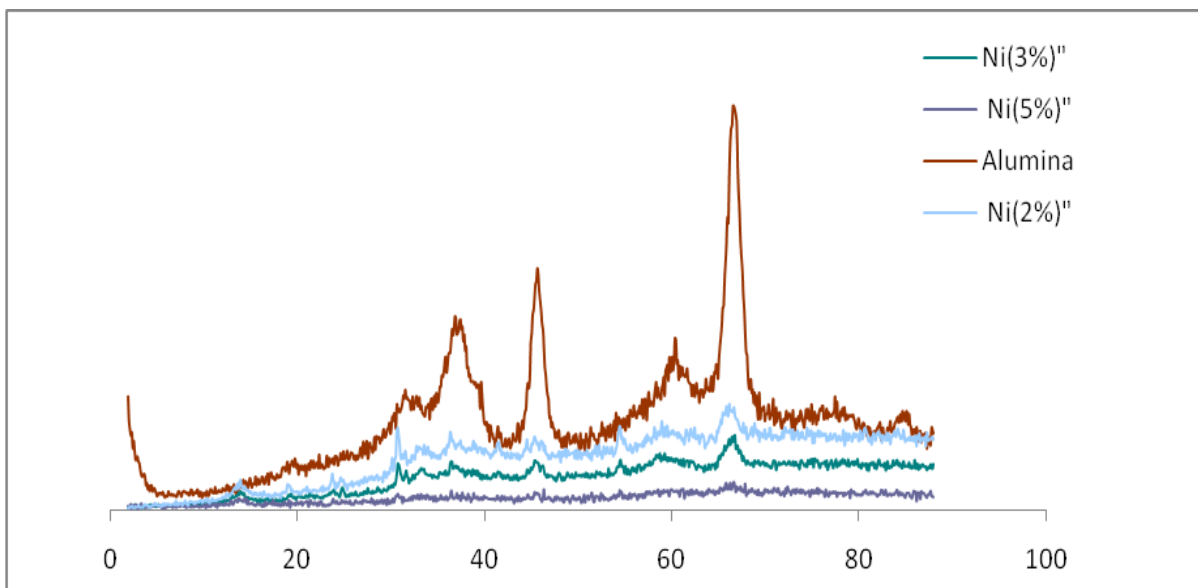


Figura 13. Difractograma de la alúmina y catalizadores después de reacción de HDCI

6.3 Análisis de Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X

Los valores de energías de enlace (eV) en XPS para $W4f_{7/2}$, $Ni2p_{3/2}$, $P2p_{3/2}$ y $S2p_{3/2}$ de todos los catalizadores en estado sulfurado se muestran en la tabla 8. Para comparación están incluidas las energías de enlace de algunos estándares.

Tabla 9 energía de enlace para los diferentes catalizadores NiW / Al₂O₃

Catalizador	W4f7/2 eV	Ni2p3/2 eV	P 2p 3/2 eV	S 2p3/2 eV
W Ni (0%)	32,0	-	134,3	162,6
W Ni (1%)	32,0	853,6	134,2	162,4
W Ni (2%)	32,2	853,6	134,2	162,5
W Ni (3%)	32,2	853,4	135,2	162,6
W Ni (4%)	32,2	853,4	135,0	162,6
W Ni (5%)	32,1	853,5	135,1	162,6
estándares				
WO ₃	31,8	-		-
WS ₂	31,6	-		161,2
NiWO ₄	31,8	853,4		161,8

El valor correspondiente a la señal del W4f posee una energía de enlace de 32eV, la cual ha sido atribuida a la especie W⁶⁺ correspondiente a una fase WS₂. La señal correspondiente al Ni2p de 853.4 eV junto a la señal de S2p a 162 eV, evidencia la presencia de sulfuro de níquel [52]. Llama la atención que el valor también puede ser asignado al óxido mixto NiWO₄ [53]

los análisis de XPS de S2p en los catalizadores NiW/ γ -Al₂O₃ exhiben energías de enlace de ~162,6 eV la cual corresponde a la especie S²⁻, según muestra el trabajo de Donghua [45], además no ocurre una oxidación en la superficie del catalizador dado que los resultados muestran la ausencia de una señal a 169 eV de especies sulfato.

En el caso de las señales del P2p, estas corresponden a la especie fosfato, tal como ha sido reportado en la literatura [53].

En la tabla 8, se observa algo muy particular con el catalizador que contiene 3% Ni, la energía de enlace del fósforo P 2p 3/2, aumenta de 134,2eV a 135,2eV, y la energía de enlace del níquel Ni2p3/2 disminuye pasando de 853,6 a 853,4, según Atanasova [50] esto puede atribuirse a la presencia del fósforo, ya que en su trabajo, establece que el estado de oxidación de el níquel, esta fuertemente influenciado por la presencia del fósforo, también se observa que para este catalizador con 3% Ni es donde ocurre el máximo porcentaje de sulfuración (tabla 7).

6.5 Reacciones en estudio

Para las reacciones de hidrodeshlorinación catalítica de bifenilos policlorados, con Aroclor 1260, en las condiciones experimentales utilizadas, se lograron conversiones del 100%, para todos los sistemas catalíticos ensayados, comprobando así la eficiencia de los catalizadores sintetizados, así como el hecho de que no se observó cambio significativo en la actividad catalítica en el transcurso de la reacción al modificar el contenido de Ni en los catalizadores. Voorhoeve [42] - [44] justificó que este tipo de reacciones que son de pseudo-primer orden y se dan en centros activos diferentes, que son vacancias aniónicas de azufre, estos centros activos son iones de tungsteno probablemente en los vértices y bordes de las láminas de disulfuro de tungsteno, el níquel está colocado en la última capa de la estructura WS₂, entre capas de azufre adyacentes. El efecto del promotor aumenta concentración electrónica de las láminas de WS₂, produciendo un aumento en el número de iones de tungsteno activo en la superficie.

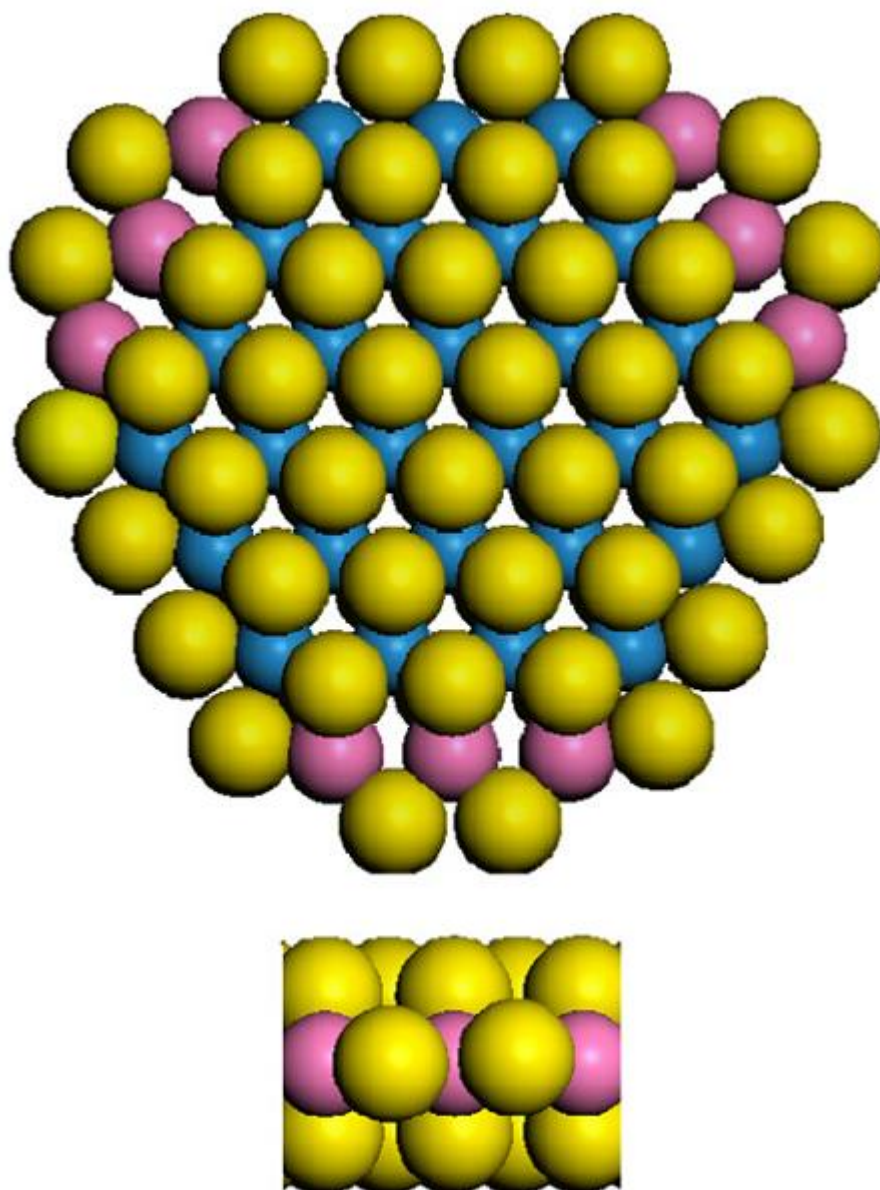


Figura 14 Vista del plano basal del cluster de WS₂ con los átomos (rosado) coordinado en la arista (10 10) del WS₂.

Sin embargo, en el grupo de investigación [55], se determinó que la reacción de hidrodesclorinación procedía vía radicales libres, donde el sulfuro de níquel (Ni_3S_2) es responsable de la disociación homolítica del hidrógeno generando radicales H. mientras, el sulfuro de molibdeno (tungsteno, en este trabajo) genera el sitio de adsorción del bifenilo policlorado a través de la nube π con una vacancia aniónica de azufre. Una vez adsorbidos, las especies radical H, se desplazan hacia las cercanías de la molécula de BPC y se produce la reacción de desclorinación.

En todos los catalizadores sintetizados, inclusive el Aero 3A, se encontró que la selectividad de los productos de la reacción alcanzó un 100% hacia la formación de benceno, este producto se pudo formar por medio de la hidrogenólisis de la molécula de bifenilo.

VII. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se logró desarrollar una serie de catalizadores de NiW soportados sobre una alúmina dopada con Zn y P, que permitieron alcanzar conversiones del 100% hacia la hidrodeshlorinación de Aroclor 1260, dando como único producto de reacción el benceno. Estos notables resultados podrían deberse a los siguientes aspectos fundamentales: (i) la supresión en la formación de la espinela de níquel, que permitió un mayor rendimiento por metal expuesto en superficie; (ii) la mayor dispersión de las fases por efecto del fósforo añadido; y (iii) al efecto sinérgico producido por la interacción del clúster de WS_2 y sulfuro de níquel. Determinándose dos (2) procesos que dependen del contenido de níquel. Para contenidos superiores al 3% en peso de níquel se presenta la fase $NiWO_4$, una vez sulfurada desaparece, segregando en los sulfuros monometálicos. Mientras que a contenidos menores del 3% en Ni, solamente están presentes las fases cristalinas WO_3 y NiO , que en su estado sulfurado genera las fases WS_2 y NiS_x .

VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] M. Gil, Informe Ciudadano de la Situación de los Contaminantes Orgánicos Persistentes en Venezuela. Fundación Aguaclara. (2006)
- [2] Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente.” Eliminando los COPs del mundo: guía del convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes. 27
- [3] Persistent Organic Pollutants: Criteria and Procedures for Adding New Substances to that Global POPs treaty. Technical Issue Brief, World Wildlife Fund, August 1999. <http://www.worldwildlife.org/toxics/>
- [4] Abramowicz, D.A. Critical Rev Biotechnol, (1990), 10(3), 241-251.
- [5] Hutzinger, O., Safe, S. y Zitko, V. (1974). The chemistry of PCBs, CRC Press Inc., USA.
- [6] OMS (1993). Polychlorinated biphenyls and terphenyls, en Environmental Health Criteria 140, 2da. Edición, World Health Organization, Geneva.

[7] Quensen III, J.F., Boyd, S.A. y Tiedje, J.M. (1990). Dechlorination of four comercial polychlorinated biphenyls mixtures (Aroclors) by anaerobic microorganisms from sediments, *Appl Environ Microbiol* 56(8), 2360-2369.

[8] James D. McKinney, and Chris L. Waller "Polychlorinated Biphenyls as Hormonally Active Structural Analogues", *Environmental Health Perspectives* Volume 102, Number 3, March 1994. <http://www.ehponline.org/members/1994/102-3/mckinney-full.html>

[9] Manual de Chile Sobre el Manejo de Bifenilos Policlorados (PCBs; Askareles). Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA). Chile. (2004). http://www.sinia.cl/1292/articles-37249_recurso_1.pdf

[10] Prof. Anzola Feliciano Roberto. Informe ciudadano de la situación de los COPs en Venezuela, proyecto internacional de eliminación de los COPs, 2006, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Agronomía.

[11] Manual Técnico para el Manejo de los Bifenilos Policlorados (BPC's). Ministerio del Poder Popular para el Ambiente. Venezuela. (2004).

[12] Comisión para la Cooperación Ambiental de América del Norte, Plan de Acción Regional de América del Norte (PARAN). (2008)

[13] Guía para el manejo de los de los bifenilos policlorados (bpcs) Republica de Cuba. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. 2006
<http://www.medioambiente.cu/cops/proyectos/GuiaPCBVersionFinal.pdf>

[14] Furue. M, Uenotsuchi. T, Urabe. K, Ishikawa T, Kuwabara M. "Overview of Yusho". Journal of Dermatological Science. www.intl.elsevierhealth.com/journals/jods

[15] Convenio de Basilea sobre contaminantes químicos.
http://www.geocities.com/rap_al/Convenios2a

[16] Convenio de Rotterdam sobre el procedimiento de consentimiento fundamentado previo aplicable a ciertos plaguicidas y productos químicos peligrosos objeto de comercio internacional.
http://www.msal.gov.ar/htm/site/pdf/convenio_Rotterdam.pdf

[17] Informe Preliminar de Inventario sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes República Bolivariana de Venezuela.

[18] Balanza M., Guía para el manejo de los Bifenilos Policlorados (PCB). Programa de las Naciones Unidas para el medio ambiente (PNUMA). (2006)

[19] Betancourt, P. (2000). Guía de Hidrotratamiento. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Centro de Catálisis, Laboratorio de Tratamiento Catalítico de Efluentes

[20] “Tratamiento con hidrógeno de las aguas contaminadas por organoclorados: hidrodechloración Enviado el jueves, 21 de septiembre de 2006.<http://weblogs.madrimasd.org/remtavares/archive/2006/09/21/42507.aspx>

[21] Hagh. F, Allen. D. “Catalytic Hydrodechlorination”. Departamento de Ingeniería Química de La Universidad de California, Los Ángeles. EEUU. 14 mar 2007, 10:30 UTC. <http://www.p2pays.org/ref/32/31768.pdf>

[22] Weber. R, Sakurai. T. Applied Catalysis B: Environmental 34 (2001) 113 – 117.

[23] Zinovyev. S, Miertus. S. “Alternative Technologies for POP destruction. Main features and applications” . Publicado por la ICS y UNIDO. 14 mar 2007, 10:30 UTC. <<http://www.ics.trieste.it/Documents/Downloads/df3946.pdf>>

[24] Pérez. K, Estudio de la desactivación catalítica durante la hidrodesclorinación de Bifenilos Policlorados a presión atmosférica. Trabajo Especial de Grado. (2007) Universidad Central de Venezuela

[25] Capitulo III: caracterización de catalizadores

http://www.tdx.cesca.es/tesis_upc/available/tdx-1020104-122205//04nam04de09.pdf

[26] Brunauer. S. "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers." Journal of American Chemical Society. Vol 60, (1938) 309-319.

[27] Cerbuna. P, Difracción con Rayos X. Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón. (2008) (icma). <http://www.cienciaviva.net/noticias/difracrayosx.pdf>

[28] Universidad de Córdoba, Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS) (2008) <http://www.uco.es/~iq2sagrl/TranspTema8.pdf>

[29] Cañada. P. Servicios centrales de apoyo a la investigación. (scai) (2008)
<http://www.uma.es/scai/servicios/xps/xps.html>

[30] Skoog. D, "Principios de Análisis instrumental". 5ta Edición., Mc Graw – Hill Interamericana de España, S.A.U., España (2001)

[31] Bello. F, Nuevo microanálisis cuantitativo de metales empleando microscopía electrónica de barrido con dispersión de energía de Rayos X. Tesis Doctoral (1999) Universidad Complutense de Madrid.

[32] Rivas, E, Desclorinación catalítica de bifenilos policlorados empleando catalizadores soportados a base de vanadio. Trabajo Especial de Grado (2008). Universidad Central de Venezuela.

[33] Murena. F, "Catalytic Hydrodechlorination of a PCB Dielectric Oil" Environ. Sci. Technol. 2000, 34. 4382-4385

[34] Murena. F, Applied Catalysis B: Environmental 38 (2002) 39–50

[35] Murena, F., Schioppa, E. "Kinetic analysis of catalytic hydrodechlorination process of polychlorinated biphenyls (PCBs)". Applied Catalysis B: Environmental 27. (2000). Pág 257-267

[36] De la Rosa, M. (2005). "Hidrodechlorinación catalítica de bifenilos policlorados provenientes de aceites dieléctricos bajo condiciones de hidrotratamiento convencional". Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela

[37] Minichini M. (2007). "Estudio de la actividad catalítica en la hidrodechlorinacion de bifenilos policlorados empleando catalizadores de carburo y nitruro de molibdeno" Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela.

- [38] Verenzuela, J. (2006). "Estudio cinético de la hidrodeshlorinación catalítica de bifenilos policlorados a presión atmosférica" Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela.
- [40] A. Spojakinaa, R. Palchevaa, Catalysis Letters Vol. 104, Nos. 1–2, October 2005
- [41] M.Breysse, M. Cattenot, T. Decamp, Catalysts Today 4 (1988) 39.
- [42] R.J.H. Voorhoeve y J.C.M. Stuver, Journal of Catalysis 23 (1971) 228.
- [43] R.J.H. Voorhoeve, Journal of Catalysis 23 (1971) 236.
- [44] R.J.H. Voorhoeve y J.C.M. Stuver, Journal of Catalysis 23 (1971) 243.
- [45] Z. Donghua, V. Michel, M. Françoise, Catalysis Today 93–95 (2004) 751–760.
- [46] D. Chen y X. Wei, Science Direct, Volumen 60, issue 6 (2006) 823-827
- [47] P.J. Powel. thin solid films 415(2002)219-223.
- [48] J. Daniel, M. Jeffrey, Science Direct, Volumen 62 issue 1 (1990)205-220.
- [49] T.Halachev, Science Direct, Volumen 136 issue 2 (1996)161-175.

- [50] P. Atanasova, science Direct, Volumen 108 (1994) 123-139.
- [51] P. Atanasova, science Direct, Volumen 161 (1997) 105-119
- [52] B. Pawelec, L. Daza, Appl. Catal.A, 145 (1996)307.
- [53] J.Cruz, R. Lopez J. Fierro Applied Catalysis A: General 224 (2002) 97–110.
- [54] D. Kelly, N.Yang. E.Mickelson Journal of Catalysis 263 (2009) 16–33

IX. APÉNDICE

APÉNDICE 1. Cromatogramas de las Reacciones

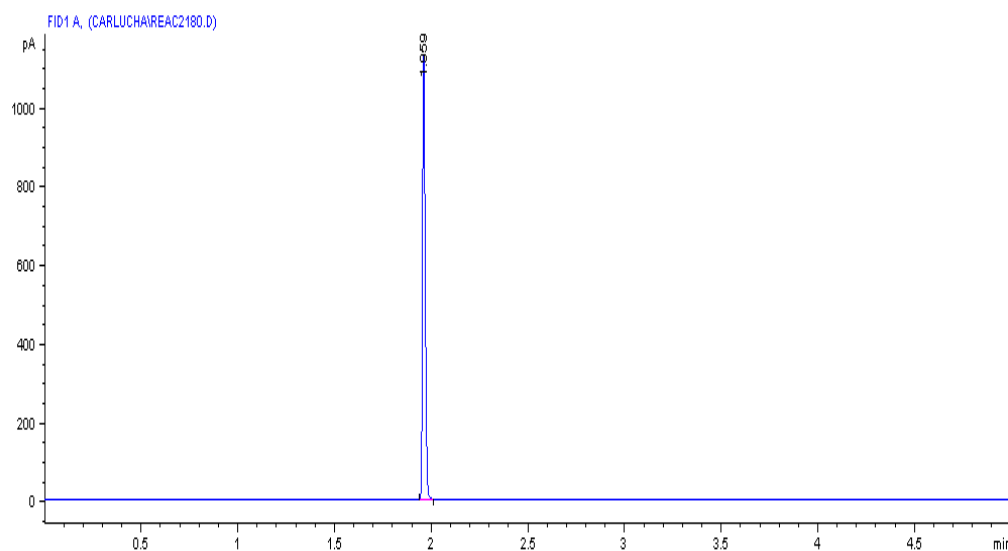


Figura 13. Cromatograma tipo para la HDCI de BPC en heptano a T=350°C. Catalizador W/ γ -A I₂O₃

Muestra tomada a la salida del reactor.

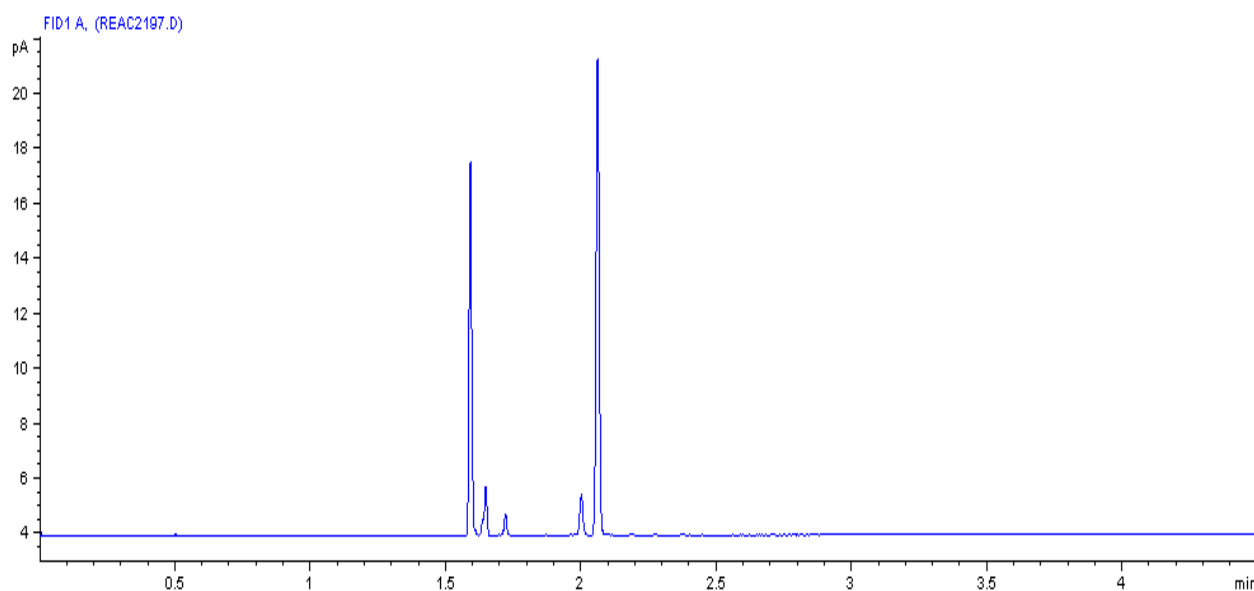


Figura 14. Cromatograma tipo para la HDCI de BPC en heptano a T=350°C. Catalizador W20% Ni

1% γ -A I₂O₃ Muestra tomada a la salida del reactor.

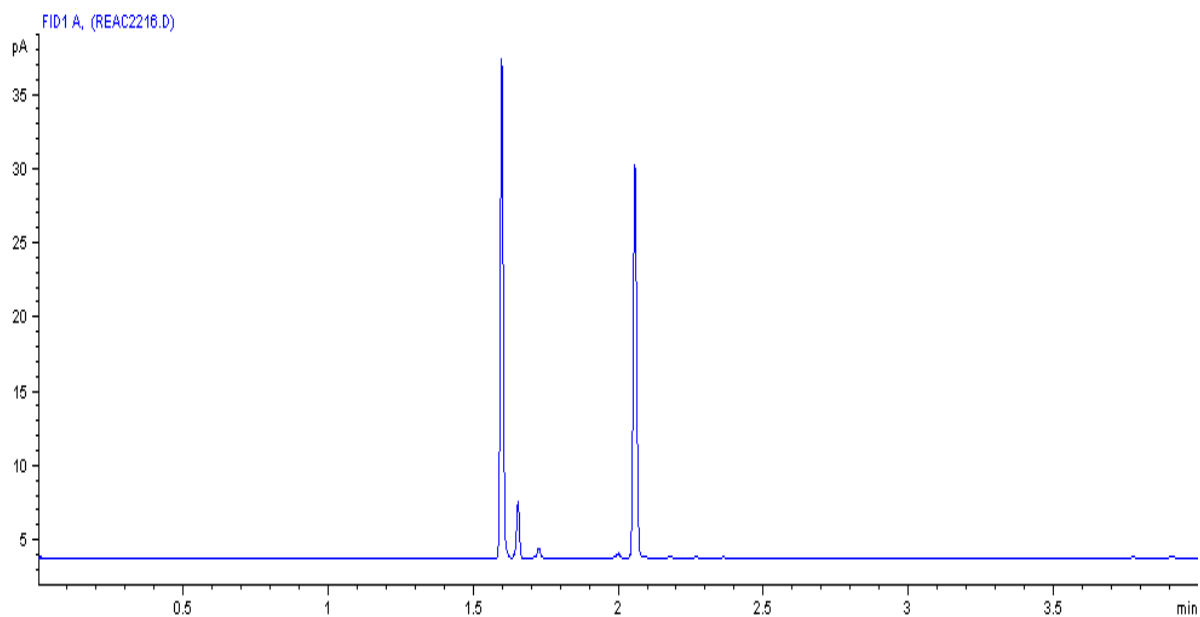


Figura 15 Cromatograma tipo para la HDCl de BPC en heptano a T=350°C. Catalizador W20% Ni 2% / γ -Al₂O₃ Muestra tomada a la salida del reactor.

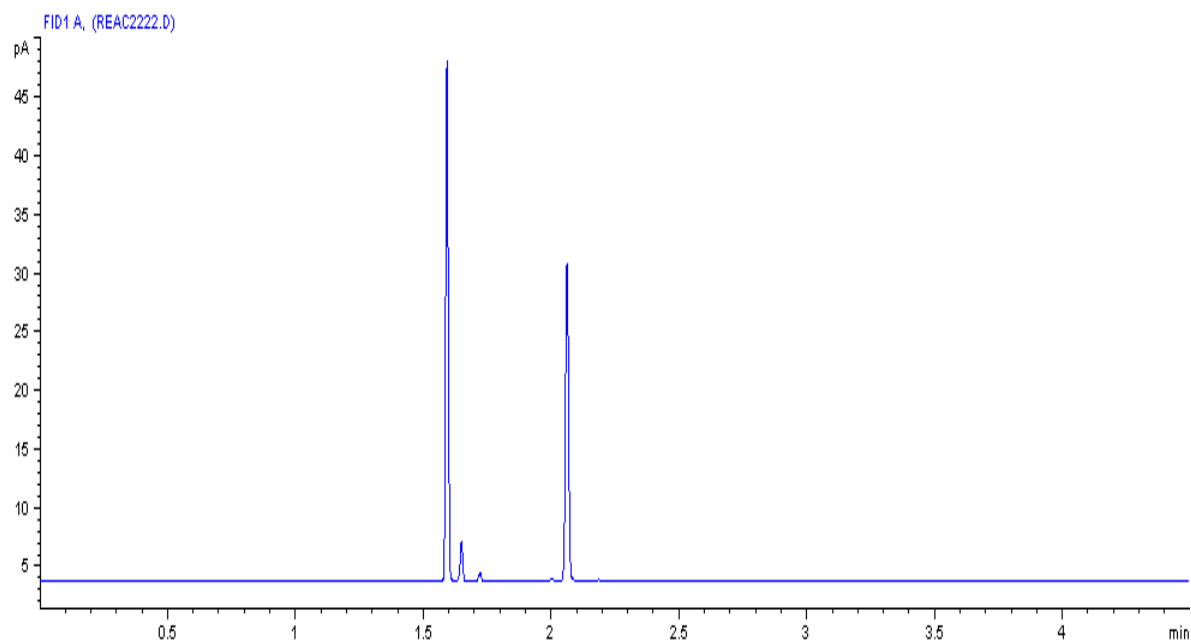


Figura 16 Cromatograma tipo para la HDCl de BPC en heptano a T=350°C. Catalizador W20% Ni 3% / γ -Al₂O₃ Muestra tomada a la salida del reactor.

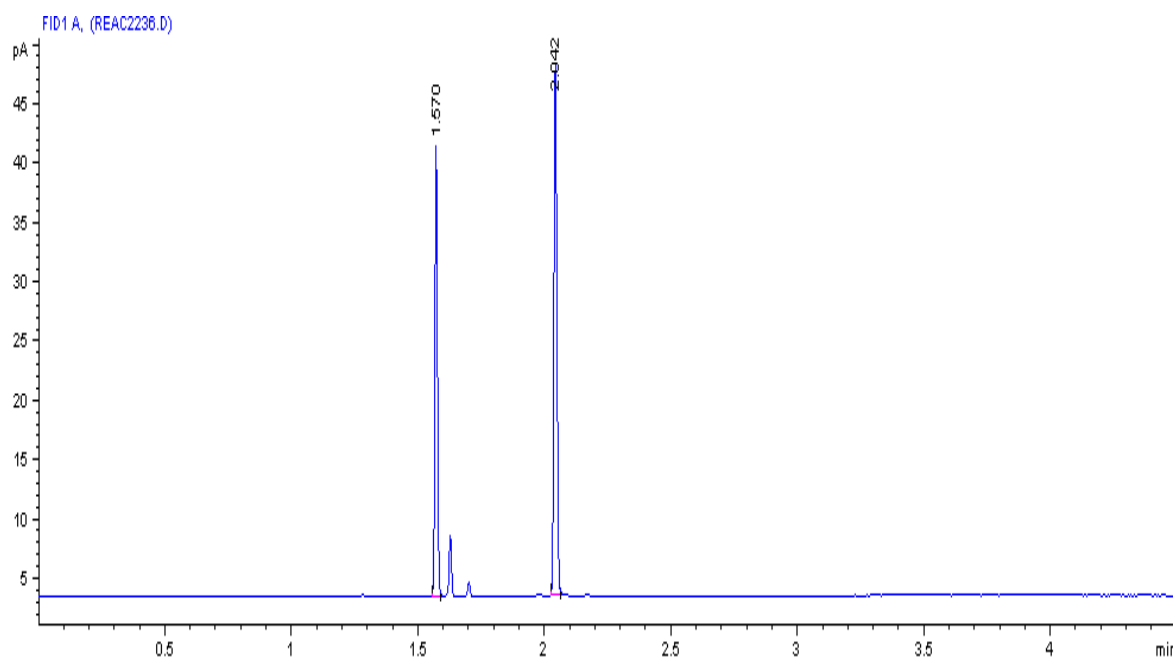


Figura 17 Cromatograma tipo para la HDCl de BPC en heptano a T=350°C. Catalizador W20% Ni 4% / γ -A I₂O₃ Muestra tomada a la salida del reactor.

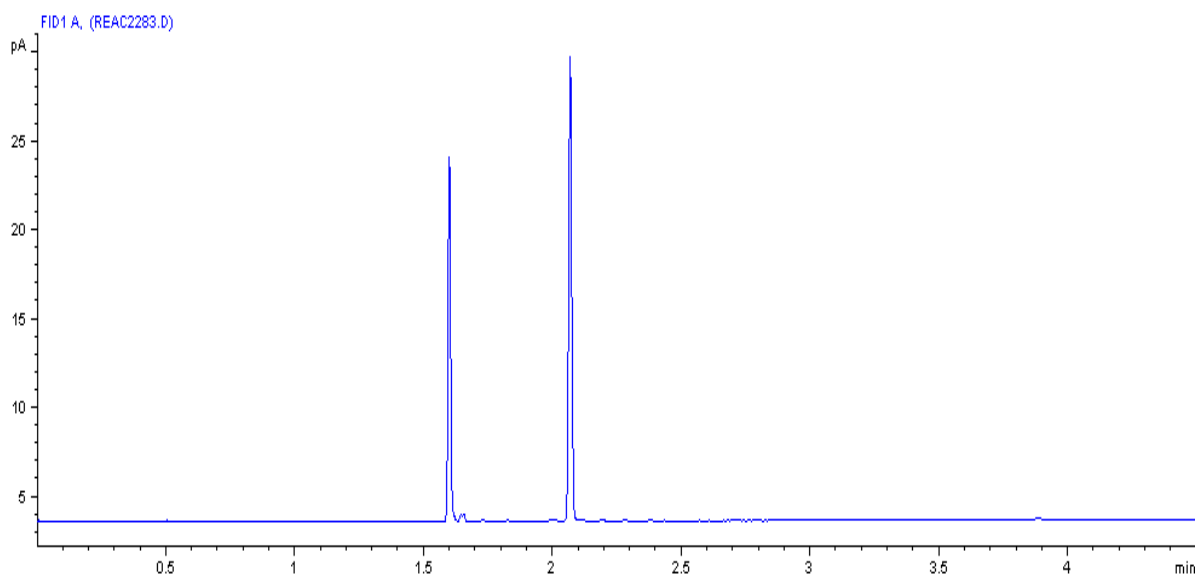


Figura 18 Cromatograma tipo para la HDCl de BPC en heptano a T=350°C. Catalizador W20% Ni 5% / γ -A I₂O₃ Muestra tomada a la salida del reactor.

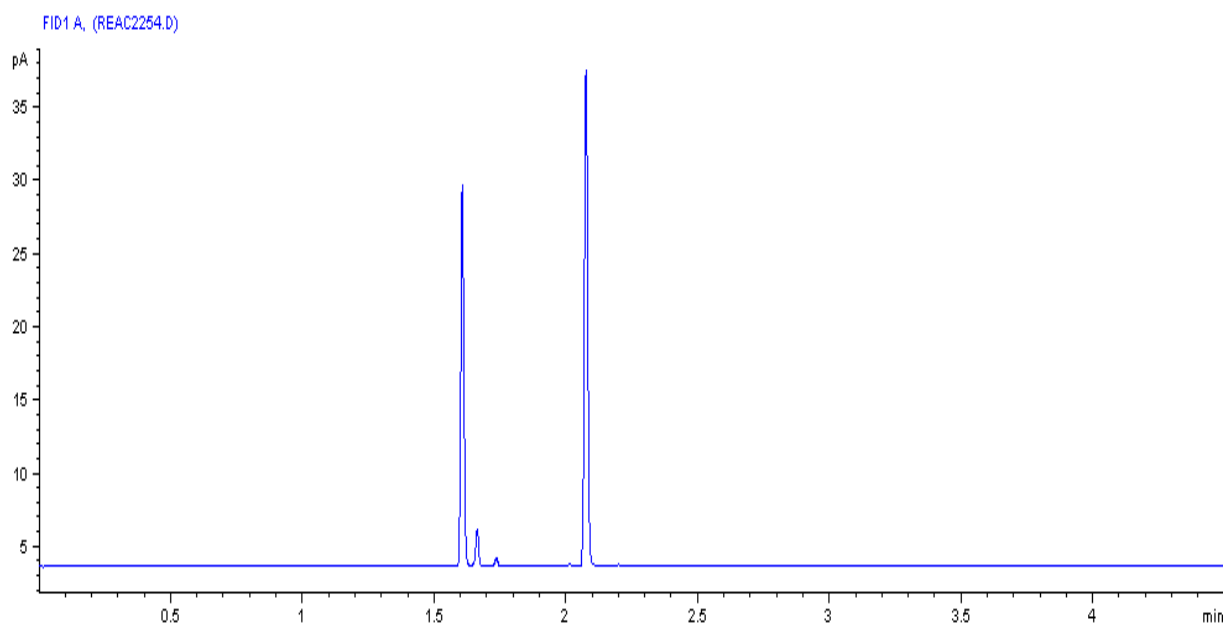


Figura 19 Cromatograma tipo para la HDCl de BPC en heptano a T=350°C. Catalizador W50% Ni 50% γ -A I_2O_3 (fase binaria) Muestra tomada a la salida del reactor.

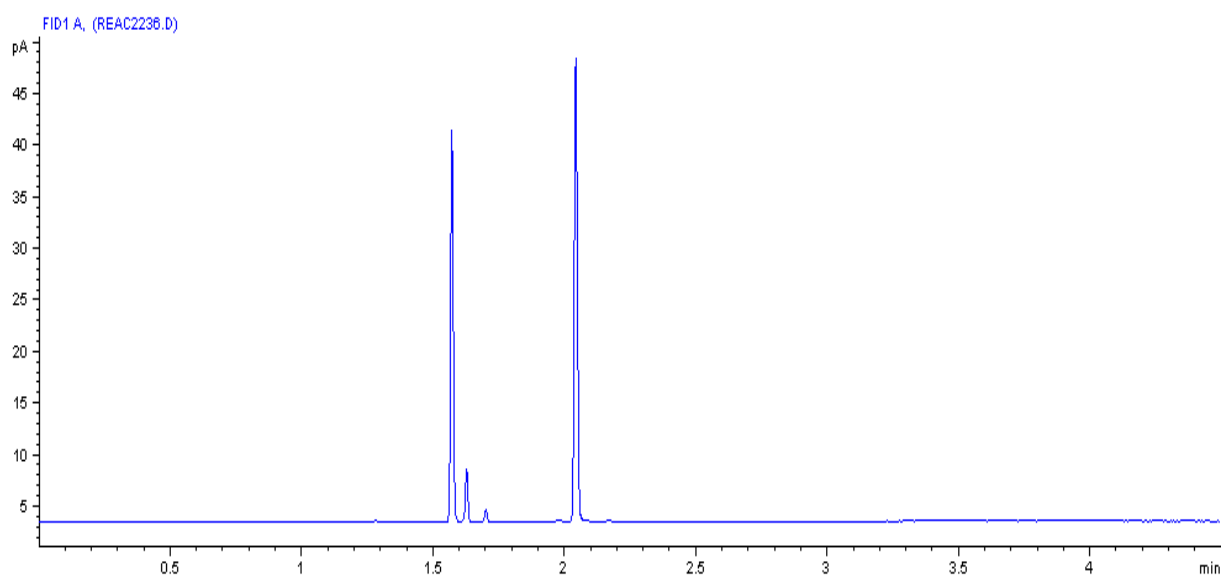


Figura 20 Cromatograma tipo para la HDCl de BPC en heptano a T=350°C. Catalizador comercial AERO Muestra tomada a la salida del reactor.