

**DISEÑO CONCEPTUAL PARA LA OXIDACIÓN SUPERCRÍTICA DE
BIFENILOS POLICLORADOS (PCB's) PRESENTES EN ACEITES
DIELÉCTRICOS COMO ALTERNATIVA PARA LA GESTIÓN DE
RESIDUOS DE APARATOS ELÉCTRICOS Y ELECTRÓNICOS EN
CUNDINAMARCA.**

**FABIÁN ALFONSO MENDOZA RIBERO
VALENTINA RUBIO GÓMEZ**

**Proyecto integral de grado para optar al título de
INGENIERO QUÍMICO**

Director

**Jaime Eduardo Arturo Calvache
Ingeniero Químico**

Co-director

**Carlos Emilio Gutierrez Ulloa
Phd en Química**

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA

FACULTAD DE INGENIERÍAS

PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA

BOGOTÁ D.C

2021

NOTA DE ACEPTACIÓN

Firma del jurado

Firma del jurado

Bogotá D.C, Octubre de 2021

DIRECTIVOS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. MARIO POSADA GARCIA PEÑA

Consejero Institucional

Dr. LUIS JAIME POSADA GARCÍA-PEÑA

Vicerrectoría Académica y de Investigación

Dr. ALEXANDRA MEJIA GUZMAN

Vicerrector Administrativo y Financiero

Dr. RICARDO ALFONSO PEÑARANDA CASTRO

Secretario General

Dra. JOSE LUIS MACIAS RODRIGUEZ

Decano de Facultad de Ingenierías

Ing. JULIO CÉSAR FUENTES ARISMENDI

Director Programa de Ingeniería Química

Ing. NUBIA LILIANA BECERRA OSPINA

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores.

DEDICATORIA

Le dedico este logro a mis padres, por haberme guiado y apoyado a lo largo de mi formación profesional como ingeniero químico y a lo largo de mi vida. A mi hermano, David Alfonso Mendoza Ribero por su apoyo incondicional y por haber estado presente a lo largo de todo este proceso. A mis amigos, especialmente a Santiago Arenas Suarez, por haber sido no solo un gran amigo sino también una inspiración para mi. A todos ellos les agradezco por ser parte de mi vida y con orgullo, este trabajo es dedicado a ustedes.

Fabián Alfonso Mendoza Ribero

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis padres y a mi hermano, por apoyarme en cada paso de mi vida, forjándome como persona y dedicando una gran cantidad de su tiempo en mí; a mi familia por creer en mi y demostrar siempre que lo necesité su afecto y comprensión.

Reconozco y agradezco a Jaime Eduardo Arturo Calvache y a Carlos Gutierrez por brindarme la confianza y el apoyo necesario para la correcta culminación de este trabajo, el tiempo utilizado en correcciones que finalmente dieron sus frutos.

También debo agradecer a mi compañera Valentina Rubio Gómez, por no solo brindarme su amor y apoyo incondicional en este trabajo sino también en la vida, a mis amigos, especialmente a mi amigo Juan Sebastián Hernandez por brindarme su amistad y apoyo incondicional cuando más era requerido para la realización de este proyecto.

Fabián Alfonso Mendoza Ribero

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi familia, por el apoyo que me brindaron para culminar este sueño, por creer en mí, y verme crecer en cada paso que di, gracias por tanto, ¡lo logramos!

Agradezco a mi compañero de vida por alentarme en todo momento a lograrlo, a mis amigos por recalcar me siempre dar lo mejor de mí.

A mis directivos Jaime Arturo y Carlos Gutiérrez por las enseñanzas y consejos para cumplir con las expectativas del proyecto.

Finalmente a mi compañero Fabián Mendoza por la paciencia, entrega y el amor al trabajar junto a mi este proyecto, no tengo más que palabras de agradecimiento y un ¡te dije que lo lograríamos !.

Valentina Rubio Gómez

TABLA DE CONTENIDO

	pág
RESUMEN	18
INTRODUCCIÓN	19
JUSTIFICACIÓN	22
1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	24
1.1 Fluidos supercríticos	24
1.1.1 <i>Propiedades de la Oxidación Supercrítica</i>	26
1.2 Bifenilos policlorados (PCB's)	27
1.3 Métodos de detección de PCB's	29
1.3.1 <i>Métodos cromatográficos</i>	29
1.4 Métodos de eliminación de PCB's	31
1.5 Normatividad ambiental de PCB's	36
1.6 Proceso de Oxidación Supercrítica PCB's	40
2 DESARROLLO EXPERIMENTAL	43
2.1 Análisis para la detección de PCB's	43
2.1.1 <i>Recolección de muestras:</i>	44
2.1.2 <i>Cuantificación de PCB's:</i>	48
2.1.3 <i>Calibración</i>	53
2.1.4 <i>Parámetros de interés en la cromatografía</i>	54
2.1.5 <i>Análisis y caracterización de resultados experimentales</i>	55
3 DESARROLLO DEL DISEÑO CONCEPTUAL DE LA PLANTA PI- LOTO	108
3.1 Aspectos cinéticos	111
3.2 Aspectos termodinámicos	121
3.3 Diseño del reactor	122
3.4 Modelamiento y simulación del sistema reactivo	125
3.5 Separación y recirculación	130

3.6	Red de intercambiadores de calor	134
3.7	Servicios auxiliares	137
3.8	Propuesta de diagrama PFD general para la planta piloto de oxidación supercrítica de PCB's	138
3.9	Diagrama P&ID para la planta piloto	139
4	ANÁLISIS DE COSTOS PARA LA IMPLEMENTACIÓN DE LA PLANTA PILOTO	142
4.1	Costos de inversión	142
4.2	Costos operativos	145
5	CONCLUSIONES	146
	BIBLIOGRAFÍA	148
	ANEXOS	154

LISTA DE FIGURAS

	pág
Figura 1 <i>Diagrama de presión vs temperatura para una sustancia pura</i>	24
Figura 2 <i>Diagrama de bloques para el proceso de incineración de PCB's</i>	32
Figura 3 <i>Reacción de declorinación catalítica</i>	33
Figura 4 <i>Esquema del proceso de oxidación supercrítica para PCB's</i>	34
Figura 5 <i>Rutas de exposición de los PCB's al cuerpo humano</i>	39
Figura 6 <i>Diagrama del proceso de oxidación supercrítica</i>	40
Figura 7 <i>Procedimiento para el muestreo de PCB's en aceites dieléctricos</i>	45
Figura 8 <i>Clases de muestreo de PCB's</i>	47
Figura 9 <i>Condiciones del cromatógrafo</i>	49
Figura 10 <i>Muestras a analizar en las instalaciones de la CAR pre-acondicionadas</i>	51
Figura 11 <i>Cromatógrafo para el análisis de muestras de PCB'S empleado en la CAR</i>	52
Figura 12 <i>Muestra 1.1 (m2128) Analizada en el cromatógrafo de gases masas</i>	56
Figura 13 <i>Muestra 1.2 (m2128) Analizada en el cromatogafio de gases masas</i>	56
Figura 14 <i>Muestra 1.3 (m2128) Analizada en el cromatografo de gases masas</i>	57
Figura 15 <i>Compuesto Benzene-1,3,5 Trichloro</i>	58
Figura 16 <i>Pico cromatográfico del analito TrichloroBenzene-1,3,5 en el tiempo 9,361</i>	58
Figura 17 <i>Estructura química TrichloroBenzene-1,3,5</i>	59
Figura 18 <i>Espectro de masas TrichloroBenzene-1,3,5</i>	60
Figura 19 <i>Espectro de masas TrichloroBenzene-1,3,5 pico máximo</i>	61
Figura 20 <i>Estructura química Dodecamethyl- Cyclohexasiloxane</i>	62
Figura 21 <i>Análisis cromatográfico del contaminante Cycloheptasiloxane - Tetra- decamethyl</i>	63
Figura 22 <i>Análisis cromatográfico del contaminante Cyclooctasiloxane - Hexade- camethyl</i>	63
Figura 23 <i>Isómeros PCB's 101 y estructura química</i>	67
Figura 24 <i>Isómeros PCB's 118 y estructura química</i>	68
Figura 25 <i>Pico máximo PCB's 101, compuesto 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl</i>	69

Figura 26	<i>Espectro de masas PCB's 101, compuesto 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl</i>	69
Figura 27	<i>Pico máximo PCB's 101, compuesto 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl</i>	71
Figura 28	<i>Espectro de masas PCB's 101, compuesto 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl</i>	71
Figura 29	<i>Espectro de masas PCB's 101 según la NIST</i>	72
Figura 30	<i>PCB's 153 isómeros y estructura química</i>	74
Figura 31	<i>Pico máximo PCB's 153, compuesto 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl</i>	75
Figura 32	<i>Score y RT PCB's 153, compuesto 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl</i>	75
Figura 33	<i>Espectro de masas PCB's 153, compuesto 2,2',4,4',5,5' - Hexachlorobiphenyl</i>	76
Figura 34	<i>Espectro de masas librería de la NIST PCB's 153, compuesto 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl</i>	76
Figura 35	<i>Muestra 1.1 (m2129) Analizada en el cromatógrafo de gases masas</i>	77
Figura 36	<i>Muestra 1.2 (m2129) Analizada en el cromatógrafo de gases masas</i>	78
Figura 37	<i>Muestra 1.3 (m2129) Analizada en el cromatógrafo de gases masas</i>	78
Figura 38	<i>PCB's 52 isómeros y estructura química</i>	80
Figura 39	<i>Pico máximo PCB's 53, compuesto 2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl</i>	80
Figura 40	<i>Espectro de masas PCB's 52, compuesto 2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl</i>	81
Figura 41	<i>Espectro de masas librería PCB's 52, compuesto 2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl</i>	81
Figura 42	<i>Isómeros PCB's 101, compuesto 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl</i>	82
Figura 43	<i>Estructura química del isómero del PCB's 101, compuesto 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl</i>	83
Figura 44	<i>Estructura química del PCB's 101, compuesto 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl</i>	84
Figura 45	<i>Pico máximo isómero PCB's 101, compuesto 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl</i>	84
Figura 46	<i>Espectro de masas isómero PCB's 101, compuesto 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl</i>	85
Figura 47	<i>Espectro de masas NIST, de isómero PCB's 101, compuesto 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl</i>	86
Figura 48	<i>Isómero PCB's 118, compuesto 2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl</i>	86
Figura 49	<i>Estructura química del analito 2,3',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl, y 2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl</i>	87
Figura 50	<i>Match PCB's 118, compuesto 2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl</i>	87
Figura 51	<i>Pico máximo isómero PCB's 118, compuesto 2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl</i>	88

Figura 52	<i>Isómeros PCB's 153, compuesto 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl</i>	89
Figura 53	<i>Estructura química del analito 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl, y 2,3,3,4',5,6-Hexachlorobiphenyl</i>	90
Figura 54	<i>Pico máximo isómero PCB's 153, compuesto 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl</i>	91
Figura 55	<i>Pico máximo isómero PCB's 153, compuesto 2,2',3,5,5',6-Hexachlorobiphenyl</i>	91
Figura 56	<i>Espectro de masas isómero PCB's 153, compuesto 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl</i>	92
Figura 57	<i>Espectro de masas librería isómero PCB's 153, compuesto 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl</i>	92
Figura 58	<i>Resultados cromatográficos de la muestra 2130</i>	93
Figura 59	<i>Resultados de espectrometría de gases masas de la muestra 2130</i>	94
Figura 60	<i>Isómeros siloxano</i>	95
Figura 61	<i>Estructura química Dodecamethyl-cyclohexasiloxane</i>	96
Figura 62	<i>Estructura química Naphthalene, 1,4,6-trimethyl</i>	97
Figura 63	<i>Estructura química de algunas impurezas presentes en la muestra</i>	97
Figura 64	<i>Pico máximo PCB's 28, compuesto 2,2,3'-Trichlorobiphenyl</i>	98
Figura 65	<i>Espectro de masas isómero PCB's 28, compuesto 2,2,3'-Trichlorobiphenyl</i>	99
Figura 66	<i>Espectro de masas NIST isómero PCB's 28, compuesto 2,2,3'-Trichlorobiphenyl</i>	99
Figura 67	<i>Modelo de cebolla para el diseño de procesos</i>	109
Figura 68	<i>Vías competitivas de reacción de PCB's en agua supercrítica</i>	110
Figura 69	<i>Formación de ROP's (ring-open products) a partir de la declorinación del 3,3',4,4'-Tetraclorobifenilo</i>	111
Figura 70	<i>Estructura química del PCB's 77</i>	113
Figura 71	<i>Diagrama de flujo para el cálculo de parámetros cinéticos</i>	116
Figura 72	<i>Ajuste de datos teóricos con datos experimentales</i>	118
Figura 73	<i>Gráfico de conversión experimental vs conversión calculada</i>	119
Figura 74	<i>Gráfica isocinética a 25,3 MPa</i>	119
Figura 75	<i>Gráfica isoconversa a 25,3 MPa</i>	120
Figura 76	<i>Comparación entre los datos experimentales y los obtenidos por la ecuación de estado SRK para diferentes condiciones de operación</i>	123

Figura 77	<i>Variación de los flujos molares de salida de PCB's en función de la longitud del reactor PFR de 12 in de diámetro</i>	125
Figura 78	<i>Diagrama PFD inicial para el sistema reactivo</i>	126
Figura 79	<i>Diagrama PFD utilizando reactor de Gibbs en aspen plus</i>	127
Figura 80	<i>Diagrama PFD utilizando reactor PFR en aspen plus</i>	127
Figura 81	<i>Método escogido para la simulación de Aspen plus</i>	129
Figura 82	<i>Reacciones en Aspen plus</i>	130
Figura 83	<i>Diagrama de bloques para la separación de la corriente efluente del reactor</i>	132
Figura 84	<i>Diagrama de flujo PFD del proceso</i>	132
Figura 85	<i>Diagrama PFD para el sistema de reacción y separación llevado a cabo en aspen plus</i>	133
Figura 86	<i>Integración térmica propuesta</i>	135
Figura 87	<i>Gráfico temperatura vs entalpía para el análisis pinch</i>	136
Figura 88	<i>Diagrama PFD propuesto para la planta piloto de oxidación supercrítica</i>	138
Figura 89	<i>Diagrama P&ID para la planta piloto propuesta</i>	140
Figura 90	<i>Características corrosivas para diferentes materiales de construcción</i>	144

LISTA DE TABLAS

		pág
Tabla 1	Propiedades del agua supercrítica y subcrítica	25
Tabla 2	<i>Tiempos de vida media de los PCB's en el organismo</i>	38
Tabla 3	<i>Resultados de las concentraciones obtenidas para las 3 muestras inyectadas</i>	55
Tabla 4	<i>Composiciones de la corriente de entrada de PCB's al proceso</i>	65
Tabla 5	<i>Posibles isómeros de PCB's cuantificados por muestra</i>	66
Tabla 6	<i>Lista de los posibles compuestos con nomenclatura exacta hallados en los resultados por cada muestra</i>	67
Tabla 7	<i>Lista de los posibles compuestos exactos hallados en los resultados por cada muestra</i>	102
Tabla 8	<i>Listado de los isómeros analizados en los resultados por muestra</i>	104
Tabla 9	<i>Tiempos de retención por muestra</i>	105
Tabla 10	<i>Concentraciones de los PCB's obtenidos en el análisis</i>	106
Tabla 11	<i>Datos cinéticos experimentales para la descomposición del PCB 77 en agua supercrítica a 25,3 MPa</i>	112
Tabla 12	<i>Datos a 673 K</i>	117
Tabla 13	<i>Datos a 698 K</i>	117
Tabla 14	<i>Datos a 723 K</i>	117
Tabla 15	<i>Datos a 748 K</i>	117
Tabla 16	<i>Datos a 773 K</i>	118
Tabla 17	<i>Datos experimentales del proceso de oxidación supercrítica presentados por García Jarana para fenoles a diferentes condiciones de operación</i>	122
Tabla 18	<i>Análisis de corrientes obtenidas en aspen plus para los dos sistemas reactivos</i>	128
Tabla 19	<i>Lista de componentes tomados de Aspen plus</i>	128
Tabla 20	<i>Propiedades y composición de la corriente "S12"</i>	131
Tabla 21	<i>Propiedades y composiciones del proceso arrojadas por aspen plus</i>	133
Tabla 22	<i>Características energéticas para las corrientes implicadas en la integración energética</i>	135
Tabla 23	<i>Flujos de calor y áreas calculadas para los intercambiadores de calor</i>	136

Tabla 24	<i>Datos de diseño para las bombas presentes en el proceso</i>	137
Tabla 25	<i>Costos estimados por equipo empleado en la planta piloto</i>	142

LISTA DE ABREVIATURAS Y SIMBOLOS

$-r_{PCB}$	Velocidad de desaparición de los PCB's [mol/m ³ s]
α	Orden de la reacción
$\Delta_r G_i(T^{op})$	Energía libre de Gibbs estándar a la temperatura de operación para el compuesto i [J]
$\Delta_r H_i(T^{op})$	Entalpía estándar a la temperatura de operación para el compuesto i [J]
$\Delta_r S_i(T^{op})$	Entropía estándar a la temperatura de operación para el compuesto i [J/K]
\hat{f}_j	Fugacidad para el sistema [Pa]
$\nu_{i,j}$	coeficiente estequiométrico de la especie molecular j en equilibrio i
θ_i	Concentración del compuesto i con respecto al reactivo límite
A	Factor pre-exponencial
C_P	Calor específico para una sustancia i [J/molK]
$C_{PCB,0}$	Concentración inicial de PCB's [mol/m ³]
C_{PCB}	Concentración final de PCB's [mol/m ³]
E	Energía de activación [J/mol]
f_j°	Fugacidad a condiciones estándar [Pa]
K	Constante cinética [m ³ s ⁻¹ mol ⁻¹]
R^2	Coefficiente de determinación [%]
S^2	Sumatoria del cuadrado de los errores
$t_{1/2}$	Tiempo de vida media [s]
t_{ao}	Tiempo espacial para un reactor PFR [s]

V_{PFR} Volumen para un reactor PFR [m^3]

X_{ic} Conversión calculada [%]

X_{im} Conversión medida experimentalmente [%]

RESUMEN

El presente trabajo tiene como fin plantear una alternativa amigable con el medio ambiente, que permita la degradación de PCB's, los cuales se encuentran en aceites dieléctricos de algunos transformadores eléctricos, a partir de la implementación de un diseño conceptual de una planta piloto de oxidación supercrítica, haciendo uso de agua como medio de reacción, peróxido de hidrógeno como agente oxidante y metanol como co-solvente.

Esto se logró inicialmente realizando cromatografías con el apoyo de la corporación autónoma regional de Cundinamarca(CAR), usando muestras extraídas por LITO S.A.S de transformadores eléctricos, que presentaban un contenido de PCB's superiores a 1000 ppm. Dichas muestras permitieron observar la presencia de diferentes congéneres de PCB's, los cuales fueron empleados como datos de entrada para el posterior diseño.

Con el fin de poder determinar las condiciones técnicas del proceso y la eficiencia del mismo, se llevó a cabo una simulación en el simulador de procesos Aspen plus, en donde se evidenció las altas eficiencias y la oxidación completa llevada a cabo dentro del reactor.

Posteriormente, al conocer las condiciones técnicas requeridas para el proceso, se procedió a obtener los requerimientos técnicos para el correcto funcionamiento de cada uno de los equipos, a partir del simulador, para luego utilizar dichos datos y tomarlos como datos de entrada para el análisis financiero llevado a cabo.

Finalmente, para el análisis financiero realizado, este se dividió en dos partes, la primera se refiere a los costos variables, los cuales son básicamente los costos energéticos mensuales que requiere el proceso para funcionar correctamente; no obstante, también fue requerido el cálculo de los costos fijos, en los que se realizaron las estimaciones de costos por cada equipo, a partir de la implementación de un programa denominado CAPCOST, cuya ventaja es que permite llevar a tiempo presente cada costo estimado, haciendo uso de un indicador económico denominado como CEPCI (Plant Cost Index), el cual es un indicador de costos para una planta promedio.

INTRODUCCIÓN

Actualmente el control de residuos peligrosos generados industrialmente se ha convertido en una de las principales prioridades para el mundo, por esto mismo, en el presente proyecto se plantea la degradación de uno de estos residuos peligrosos PCB's en Cundinamarca, los cuales se encuentran principalmente en los aparatos dieléctricos, donde cumplen la función de aislantes eléctricos.

Con la finalidad de eliminar estos componentes, se plantea una oxidación en agua supercrítica como método de destrucción de PCB's, la cual evidencia una elevada efectividad de descomposición de compuestos. Esto debido a que en el proceso se utilizan altas presiones y temperaturas, sobrepasando el punto crítico del agua, provocando un estado de la materia intermedio entre líquido y vapor, incrementando así la cinética de la reacción y generando con mayor rapidez la descomposición de estos compuestos con un porcentaje de efectividad del 99,98 % .

Estos compuestos son característicos por su alta estabilidad química, incrementando la posibilidad en los seres vivos de provocar cáncer o defectos genéticos e incluso daños en los órganos tras exposiciones prolongadas.[1]

Por esta razón, la finalidad del proceso de destrucción por medio de oxidación supercrítica es disminuir el impacto ambiental que estos compuestos altamente tóxicos generan en el ambiente, debido a que su permanencia en el se evidencia en tiempos prolongados, ya sea en afluentes, suelos o aire, lo cual permite que los animales, y los seres humanos estén en contacto permanente con estos residuos altamente tóxicos.

La exposición a estos compuestos tóxicos pueden ocasionar daños graves a la salud ya sea a corto o a largo plazo y daños severos al ambiente, debido a que descomposición es casi nula, esto quiere decir que maneja prolongados niveles de bioconcentración, bioacumulación, y biomagnificación.

En este documento se pretende realizar un diseño conceptual a nivel planta piloto de un proceso de oxidación supercrítica para la eliminación de PCB's presentes en aparatos eléctricos, con el fin de reducir la cantidad de desechos de estos compuestos que se encuentran en Cundinamarca.

Al disminuir las concentraciones de PCB's en Cundinamarca, no solo se favorece al ambiente, sino también se logra disminuir las exportaciones de PCB's hacia otros países en Europa. Estas exportaciones, generan costos elevados para las empresas relacionadas con la exportación, esto sin tener en cuenta otros factores como los trámites extensos y tiempos prolongados de acumulación y destrucción, añadiendo el sobre costo generado por el transporte de estos compuestos debido a sus niveles elevados de toxicidad.

Además de aportar una disminución notable a la contaminación del medio ambiente en conjunto con la Corporación Autónoma Regional de Cundinamarca, por la cual se llevaron a cabo investigaciones por medio de sus líneas I+D+i, donde se implementaron tecnologías y biotecnologías para la sostenibilidad ambiental. Por esto mismo, con este proyecto, se pretende solucionar la problemática medioambiental presente en Cundinamarca, provocada por la acumulación de PCB's en residuos eléctricos y electrónicos, y además se innova en los procesos de descontaminación y degradación de componentes orgánicos persistentes (COP's), a partir del uso de la oxidación con agua supercrítica de PCB's como método de tratamiento.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Diseñar conceptualmente la oxidación supercrítica de bifenilos policlorados (PCB's) presentes en aceites dieléctricos como alternativa para la gestión de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos en Cundinamarca.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar las muestras a concentraciones mayores a 1000 ppm procedentes de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos.
- Plantear las condiciones técnicas del proceso de oxidación supercrítica a nivel de planta piloto para la oxidación de PCB's.
- Evaluar la eficiencia del proceso de oxidación supercrítica haciendo uso de simuladores.
- Realizar un análisis de costos para la implementación del proceso de oxidación supercrítica a nivel planta piloto.

JUSTIFICACIÓN

La investigación tiene como finalidad presentar una alternativa sostenible, eficiente, y amigable ambientalmente para el tratamiento de PCB's a elevadas concentraciones (> 1000 ppm), este tratamiento busca solucionar la problemática medioambiental, económica y empresarial a la que se ven expuestas entidades como Lito S.A.S, empresa dedicada a la degradación, manipulación y gestión de estos residuos, entidad en la cual se presenta una problemática al momento de degradar los PCB's con concentraciones elevadas, ya que estos PCB's manejan una estabilidad térmica, biológica, y bioquímica, esto se debe a la cantidad de Cl que poseen en su estructura química, asimismo esa estabilidad térmica los clasifica como compuestos orgánicos persistentes (COP's), con una elevada toxicidad, por lo tanto, su degradación presenta una complejidad mayor, así que deben ser exportados a Europa para una gestión correcta de estos residuos, por consiguiente, esto acarrea costos de exportación elevados, tiempos de acumulación de los PCB's y manipulación de los mismos, lo cual representa una peligrosidad para los trabajadores de dicha entidad.

La alternativa planteada para la solución de estas problemáticas requiere la implementación de una planta piloto que permita la degradación de PCB's con concentraciones superiores a 1000 ppm, estas concentraciones se caracterizan por su dificultad de degradación debido a su estabilidad térmica, biológica y química, por lo tanto recibiendo la ayuda de la Corporación Autónoma Regional de Cundinamarca (CAR) en pro de convertirse en protagonista dentro del sistema nacional de ciencia, tecnología e innovación con el fin de abordar problemas medioambientales en su territorio, se planteó un proceso de oxidación supercrítica como mejoría a la tecnología actualmente existente en el territorio nacional la incineración, proceso que se realiza en la EPM de Medellín, y que a pesar de que presenta una eficiencia elevada para aceites con bajas concentraciones de PCB's, se imposibilita el manejo de estos mismos con concentraciones mayores de estos residuos peligrosos (1000 ppm).

Para el desarrollo del proyecto se recolectaron muestras de 3 diferentes canecas que contenían PCB's procedentes de aparatos dieléctricos que se encontraban en la jurisdicción de Lito S.A.S, muestras que fueron analizadas en la Dirección de Laboratorio e Innovación Ambiental de la CAR, donde se realizó un análisis y cuantificación para conocer el contenido

exacto de cada muestra, sus propiedades fisicoquímicas y plantear así las condiciones cinéticas, termodinámicas y propiedades con las que se lleva a cabo el proceso; con base a los análisis realizados se planteó un diseño conceptual de un proceso de eliminación de PCB's a partir de oxidación supercrítica, técnica que incrementa la cinética y eficiencia de la reacción química de manera continua, destruyendo estos residuos peligrosos sin la formación de subproductos nocivos y de difícil separación[2], esto basado en las propiedades que tiene el agua en estado supercrítico, tales como una elevada difusividad (similar a los gases) y la capacidad de disolver componentes en fase gaseosa de forma eficiente como el oxígeno, además evita el uso de algunos oxidantes como el $K_2Cr_2O_7$ o microorganismos que representan un incremento de costos en el proceso y el aumento del tiempo de reacción, imposibilitando el uso de reactores continuos y requiriendo la implementación de reactores Batch o Semibatch; por otro lado es posible apreciar los bajos tiempos de residencia dentro del reactor que implica el uso de este proceso , ya que según bibliografía es posible obtener tiempos de reacción dentro del reactor de alrededor de 25 segundos[3] pudiendo así manejar reactores de flujo continuo, incrementando aún más la eficiencia del proceso.

Asimismo la técnica de oxidación supercrítica evitaría la exportación de varios de estos residuos tóxicos a otros países disminuyendo los costos de exportación, tratamiento y el tiempo de almacenamiento de estos residuos, por esto mismo, a partir de un diseño conceptual se busca asegurar el cumplimiento de la ley 1196 de 2008 en su anexo A, parte II literal a) y literal e) la cual implica la extinción total de esta clase de residuos a más tardar en el 2028.

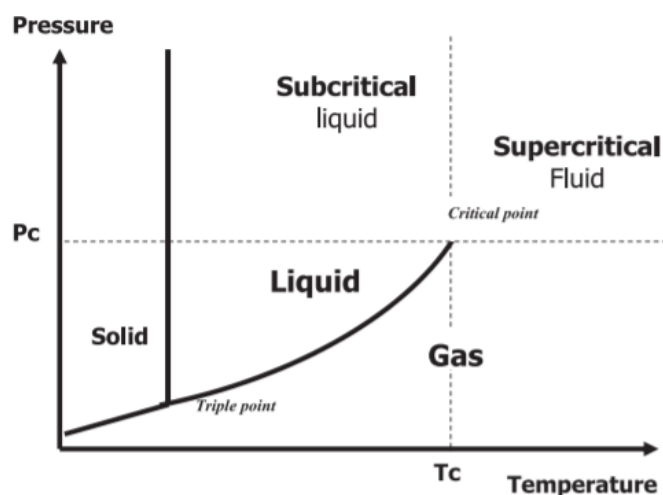
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1. Fluidos supercríticos

Los fluidos supercríticos son sustancias, las cuales se encuentran a condiciones de temperatura y presión superiores a las condiciones de dicha sustancia en el punto crítico, generando que las propiedades en este estado sean una mezcla entre líquido y vapor, como se ilustra en la figura 1, la cual presenta un gráfico de temperatura vs presión para una sustancia pura, en donde se delimitan cada una de los estados de la materia, incluyendo la zona en donde se obtiene el fluido supercrítico.

Figura 1.

Diagrama de presión vs temperatura para una sustancia pura



Nota. Diagrama de presión vs temperatura por una sustancia pura. Tomado de: M. Perrut and V. Perrut, Supercritical fluid applications in the food industry. Elsevier Inc., 2019.

En condiciones supercríticas, las sustancias comienzan a exhibir comportamientos distintos, tales como altas difusividades similares a los gases permitiéndoles difundirse fácilmente, sin embargo, también presentan propiedades fisicoquímicas similares a las de un líquido como la capacidad de disolver materiales con gran facilidad o incluso, cambios de densidad significativamente altos con variaciones mínimas de presión, por lo tanto, esto

hace que sean de interés comercial como solventes no contaminantes que presentan altas eficiencias; de las sustancias más usadas en la industria suelen ser dióxido de carbono y agua, debido a la facilidad de trabajar a temperaturas cercanas a las ambientales para el dióxido de carbono y la alta reactividad combinado con un alto poder oxidante y altas conductividades térmicas para el caso del agua[4].

El comportamiento de la mayoría de propiedades de un fluido supercrítico tiende a variar en función de la naturaleza química de la sustancia y de las condiciones de temperatura y presión, ya que la mayoría de sustancias que se encuentran en este estado se comportan como fluidos compresibles, con densidad variable con respecto a los cambios de presión del sistema.

Para el caso específico del agua en estado supercrítico, ésta tiende a tener las propiedades que se observan en la tabla 1, en donde se evidencia como la densidad del agua supercrítica es mas parecida a la del agua líquida (subcritical water) que a la del vapor (Subcritical steam), sin embargo, para la viscosidad dinámica, el agua supercrítica tiende a comportarse similar al vapor subcrítico; cabe resaltar que para la difusividad de partículas pequeñas se observa un comportamiento similar al de agua subcrítica, esto debido fundamentalmente a que al ser un fluido supercrítico, experimenta cambios significativos en sus propiedades al alterar ligeramente la presión[5].

Tabla 1.
Propiedades del agua supercrítica y subcrítica

Material	Subcritical water	Supercritical water	Subcritical steam
temperature (°C)	25	400	150
pressure (MPa)	0,1	30	0,1
density (kg/m ³)	997+	358+	0.52+
dynamic viscosity, λ (kg/(m s))	$890,8 \times 10^{-6}$	$43,83 \times 10^{-6}$	14.19×10^{-6}
diffusivity of small particles (m ² /s)	$1,0 \times 10^{-9}$	$1,0 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-5}$
dielectric constant	78,46	5,91	1,0
thermal conductivity, λ (W/(m K))	607×10^{-3}	330×10^{-3}	$28,8 \times 10^{-3}$
Prandtl number, $C_p\mu/\lambda$	6,13	3,33	0,97

Nota. “+” hace referencia a que la propiedad puede aumentar para el estado de la materia tomado en cuenta. Tomado de: P. Basu, Hydrothermal conversion of biomass. 2018. Disponible en: 10.1016/B978-0-12-812992-0.00009-1

Por otro lado, cuando se habla de fluidos supercríticos en mezclas, el sistema tiende a ser mucho más complejo y la mayoría de ecuaciones teóricas de estado que buscan acercarse al comportamiento de sustancias en estado subcrítico fallan estrepitosamente cuando éstas mismas se evalúan en estos sistemas.

Es requerido predecir propiedades tales como la solubilidad o la conversión en condiciones específicas con un alto grado de precisión, sin embargo, es posible aplicar una ecuación de estado válida con base a datos experimentales que permita predecir las condiciones de equilibrio finales para este tipo de mezclas con fluidos supercríticos.

1.1.1. *Propiedades de la Oxidación Supercrítica*

La Oxidación supercrítica maneja propiedades de los líquidos y gases al tiempo, debido a que en su estado supercrítico este compuesto se comporta como un líquido y gas a la vez, esto genera un favorecimiento en el momento de la oxidación, ya que tanto los componentes orgánicos como los gases presentan una solubilidad infinita, así mismo manejan diferentes propiedades favorables como son:

- **Constante dieléctrica:** la constante dieléctrica a condiciones normales (T: 25°C, P: 1 atm) es de aproximadamente 80, pero debido a las uniones que se presentan entre las diferentes moléculas por los puentes de hidrógeno, aumentando la temperatura la constante disminuye, y al aumentar la densidad, esta constante aumenta. Basado en lo anterior, la constante dieléctrica que se puede observar en el punto crítico se encuentra hasta 6.[6]
- **Miscibilidad:** El agua en estado supercrítico se comporta como un compuesto totalmente miscible con la mayoría de los gases, incluyendo O₂, pero se presenta insolubilidad de sales inorgánicas. [7]
- **Viscosidad:** Debido a las condiciones supercríticas, el agua disminuye su viscosidad notablemente, esto logra favorecer la velocidad de reacción, ya que aumentan los choques y solubilidad entre moléculas y las moléculas presentes de soluto tienden a difundirse con mayor facilidad. [6]

- **Reacciones:** El medio de agua supercrítica, se comporta como un medio pobre para reacciones iónicas, pero favorece reacciones que presenten radicales libres. [6]
- **Disolvente apolar:** Debido a la disminución en la constante dieléctrica, el agua tiene a manejar un comportamiento de disolvente apolar; esto favorece las interacciones de tipo dipolo-dipolo. [6]
- **Única fase:** Con base al comportamiento del agua en estado supercrítica, este obtiene una única fase homogénea, lo cual genera mayor contacto íntimo entre los diferentes contaminantes orgánicos y agentes oxidantes, generando oxidaciones convencionales rápidas y completas, debido a que su velocidad de reacción aumenta. [6]

1.2. Bifenilos policlorados (PCB's)

Los bifenilos policlorados (PCB's) son compuestos químicos organoclorados que hacen parte de hasta 209 congéneres de clorados individuales, los cuales presentan una fórmula química $C_{12}H_{10-n}Cl_n$, $n=1-10$. [8], pueden ser líquidos aceitosos, resinosos o sólidos, y debido a que presentan átomos de cloro en su estructura se configuran como compuestos muy estables y resistentes a la degradación térmica, biológica, química y mecánica; al existir 209 congéneres de PCB's, su variación se basa según la posición de los cloros en su estructura y así mismo su configuración, esta variación presenta cambios en las propiedades químicas como su punto de ebullición, y presión de vapor. [8] y debido a su elevada toxicidad, estos compuestos han sido identificados según agencias internacionales y nacionales como contaminantes ambientales altamente tóxicos y como contaminantes orgánicos persistentes (COP's).

Los PCB's, debido a su estabilidad térmica y biológica, disminuyen el riesgo de incendios en plantas industriales o la formación de subproductos por la interacción medioambiental, pero así mismo, su estabilidad genera una bioacumulación elevada de concentraciones de PCB's, lo cual al pasar de los años se evidenció como un problema medioambiental, ya que su descomposición y biodegradación es casi nula, y se encuentran en elevadas concentraciones de PCB'S (>1000 ppm) los cuales solían usarse como aislantes en dispositivos eléctricos, tales como transformadores, condensadores, interruptores o

termostatos[8].

Existen diferentes grupos y clasificaciones de PCB's, estas clasificaciones varían según su composición química y estructura molecular, aunque manejen características similares como su apolaridad y bajo punto de inflamación, características por las cuales han sido catalogados como ideales para su uso en transformadores, como aceites dieléctricos, estos aceites presentes en transformadores dieléctricos son una mezcla de varios congéneres, existen diferentes grupos de congéneres, basados en su concentración de PCB's, los que se encuentran en mayor concentración son denominados Askareles, estos manejan un porcentaje mayor al 60 % de PCB's, estas mezclas pueden ser generadas a propósito para obtener una mayor eficiencia o por el contrario pueden ser debido a una contaminación cruzada.

Cabe resaltar que los Askareles son los PCB's mas utilizados en la industria de los transformadores, pero existe otra clasificación de PCB's que se encuentra presente y con frecuencia, denominado Arocloros. Los Arocloros mas frecuentes presentados en la industria de los transformadores son los 1242, 1254 y 1260, y su denominación se debe a los dos últimos dígitos en el nombre; por ejemplo, el Aroclor 1242 hace referencia a que presenta 42 % de cloro en peso.

En las propiedades de los Bifenilos policlorados, se encuentra, baja presión de vapor y altos puntos de inflamación, así mismo, no son hidrolizables ni solubles en agua, pero si altamente solubles en solventes orgánicos, como son los aceites y grasas [9], Por lo tanto, los PCB's presentes en Cundinamarca, son recolectados por diferentes empresas, en las cuales se encuentra Lito S.A.S, empresa que se encarga de la recolección, análisis y disposición final de los Bifenilos Policlorados (PCB's) en Colombia. Esta empresa esta encargada del análisis para la degradación de los PCB's, y esta dedicada al almacenamiento, manejo, clasificación, segregación, tratamiento y aprovechamiento de diferentes excedentes industriales y residuos peligrosos en los cuales se encuentran los PCB's [10], en sectores que se encuentran bajo la jurisdicción de la CAR, y los cuales manejan la siguiente distribución:

1. PCB's < 1000 ppm, se realiza un proceso de declorinación en la planta de EPM ubicada en Medellín.

2. PCB's > 1000 ppm, exportados a Europa para su degradación final.

La declorinación realizada en la planta EPM ubicada en Medellín, tiene como finalidad la remoción del cloro presente en los aceites que contienen PCB's. Este proceso se realiza a concentraciones menores a 1000 ppm, ya que los insumos a utilizar para concentraciones elevadas no presentan viabilidad económica; así mismo, se presentan limitaciones del proceso en el momento del mezclado, el uso del catalizador y el agente reductor.

1.3. Métodos de detección de PCB's

Los métodos para detectar PCB's suelen ser variados, sin embargo en esta sección se hará principal énfasis en los mas utilizados y los principios físicos que sustentan el funcionamiento de estos mismos.

En la industria se presentan varias técnicas para la determinación de PCB's con un alto grado de precisión, debido a que en sectores como el de alimentos es un potencial significativo de exposición en seres humanos, provocando daños en la salud de las personas, por esto mismo, esta industria al igual que muchas otras, precisan un método de detección que no solo sea preciso con respecto a la cuantificación, sino que también permita identificar entre los 209 congéneres de PCB's descritos anteriormente; es posible dividir estas técnicas analíticas de PCB's en dos grandes grupos, estas son las técnicas basadas en cromatografía y las que no, las cuales se explicarán a lujo de detalle a continuación.

1.3.1. *Métodos cromatográficos*

Para poder explicar a lujo de detalle los métodos cromatográficos, es de vital importancia explicar el concepto de cromatografía.

La cromatografía, en principio es un método que permite separar, identificar y determinar componentes químicos en mezclas complejas, por esto mismo, es una técnica altamente precisa que no solo permite determinar la cantidad de los componentes químicos presentes en la mezcla sino que también permite establecer la estructura química de cada uno de los compuestos presentes; este proceso consta de diferentes métodos de separación basadas en propiedades físicas de ciertos materiales que interactúan con sustancias químicas en la

mezcla, permitiendo descomponer y analizar cada uno de los constituyentes de ésta[11].

Las técnicas cromatográficas empleadas para la determinación de PCB's son:

- **Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC):** Éste método permite determinar hasta a 13 congéneres diferentes de PCB's, con un rango de detección de 0,1 a 0,5 ppm y se exhibieron coeficientes de correlación desde 0,997 a 0,999[12]; cabe resaltar que este método es indicado para compuestos orgánicos semivolátiles, la fase estacionaria es sílica, la cual se ha tratado con RMe₂SiCl y la fase móvil es la que contiene la muestra; esto con el fin de que los componentes presentes en la solución se transfieran a las interacciones no-covalentes de los compuestos con la columna[13].
- **Cromatografía de gases acoplada a un espectrofotómetro de masas (CG-MS):** la variabilidad entre los métodos se basa principalmente en el tipo de matriz que se llevara a cabo, pero el fundamento teórico y práctico de las cromatografías es esencialmente el mismo, la cromatografía de gases manejando un espectrofotómetro de masas, permanece el mismo gas de arrastre (Helio) con un flujo de 1 ml/min, el gradiente inicial de temperatura oscila entre 60 °C y 80 °C, luego aumentando 10°C/min hasta aumentar 100 °C, o llegar aproximadamente a los 180°C, esto así luego disminuyendo el gradiente de temperatura de 3 a 5°C/min, para así aumentar la temperatura hasta los 280 °C o 310 °C. En relación a las condiciones de operación del espectrómetro de masas la identificación se realizó por comparación de los tiempos de retención empleando para ello estándares certificados y monitorización selectiva de iones (SIM). La temperatura de la fuente iónica estuvo en un valor cercano a los 250°C[14].

De las técnicas cromatográficas observadas, la más utilizada es la cromatografía de gases, debido fundamentalmente a que presenta bajos límites de detección y alta precisión, no obstante, presenta restricciones con respecto a otras técnicas como un espectrofotómetro de masas, el cual permite incrementar el grado de sensibilidad de la prueba[14], haciendo que sea un factor diferencial con respecto a los otros métodos, ya que disminuye las interferencias y el ruido de las respuestas del perfil cromatográfico.

1.4. Métodos de eliminación de PCB's

Los Bifenilos Policlorados al ser muy estables y resistentes a las diferentes degradaciones, ha generado una investigación mas amplia para sus métodos de eliminación y destrucción, ya que no solo están denominados como compuestos altamente tóxicos, y perjudiciales para la salud humana y animal, sino que con base a esto, han sido firmados diferentes tratados y convenios que prohíben el uso de estos compuestos químicos en aproximadamente 151 países; convenios tales como el de Basilea o Estocolmo que prohíben la producción de los PCB's en estos países, y se rigen por el tratamiento de sustancias toxicas presentes en el mundo.

Colombia según la ley 1196 de 2008 del Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial, decretó que para el 2025 el uso de los PCB's se prohibió y para el 2028 se debe manejar un tratamiento correcto de estos residuos peligrosos; por lo cual se tomo la decisión de analizar los diferentes métodos de eliminación y degradación de estos residuos peligrosos, obteniendo resultados óptimos de un método en específico que no genera subproductos tóxicos y maneja un porcentaje de destrucción elevado del 99 % basado en la Oxidación Supercrítica.

- **Tratamiento térmico:** Este consiste principalmente en descomponer los PCB's a partir del incremento de temperaturas entre $870^{\circ}C$ y $1200^{\circ}C$, ya sea en un incinerador especializado o en una planta de producción de cemento adaptada para este propósito. Este proceso consta de tres grandes etapas, las cuales son oxidación térmica, generación de vapor con calor residual y finalmente tratamiento de gases en un tren de tratamiento[2].

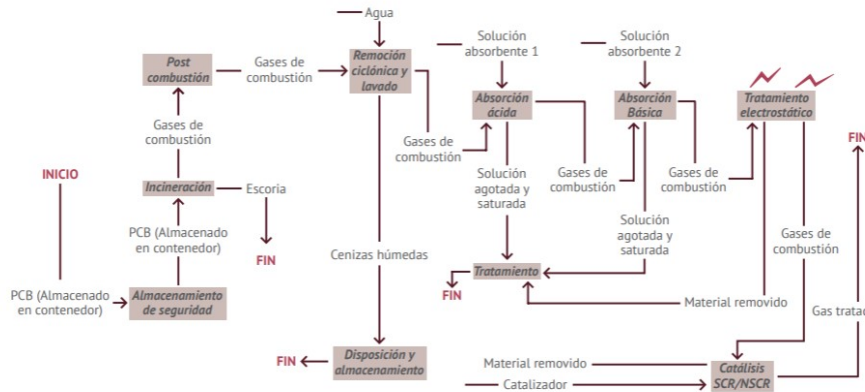
Sin embargo, al observar las condiciones de operación es indispensable reconocer que el proceso presenta costos elevado por las altas temperaturas requeridas y emisión de gases tóxicos (PCDDs, PCDFs,N/SOx) debido a la combustión incompleta presentada a lo largo del proceso[2].

En la figura 2 se observa un diagrama de bloques para un proceso de eliminación de PCB's a partir de incineración donde se puede observar claramente las tres fases del proceso anteriormente mencionado, donde se busca primordialmente reducir la cantidad de dioxinas, furanos (Subproductos altamente tóxicos) e incluso material

particulado debido a la oxidación incompleta presentada en este proceso.

Figura 2.

Diagrama de bloques para el proceso de incineración de PCB's



Nota. Diagrama de bloques para el proceso de incineración de PCB's. Tomado de: J. M. Santos, G. López, P. Samper, J. Gómez, and A. López, “ Manejo ambientalmente racional de equipos y desechos contaminados con PCB,” in Manual para la Gestión Integral de Bifenilos Policlorados - PCB, no. 6, Bogotá, D.C., 2015.

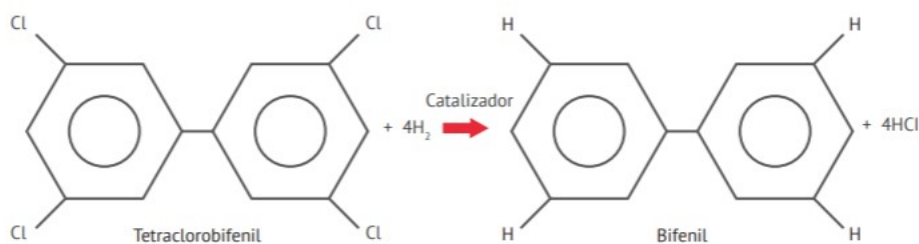
- Declorinación catalítica:** Este proceso consiste principalmente en remover el cloro presente en los PCB's a partir de la reacción promovida por un catalizador metálico entre el hidrógeno puro gaseoso o un un solvente orgánico que contenga un agente reductor o donante de hidrógeno y el cloro de estos residuos, obteniendo como productos de dicha reacción el bifenil y ácido clorhídrico[2].

En la figura 3 se muestra la reacción química de declorinación, a partir del uso de un catalizador metálico; es importante resaltar que debido a que se requiere un catalizador metálico, el cual a condiciones normales se encuentra sólido, el tipo de catálisis manejada será heterogénea dificultando el mezclado del sistema reactivo.

No obstante, es importante recalcar que existen limitaciones de orden técnico, ambiental y económico que impide su escalamiento a nivel planta piloto o industrial, tales como la dificultad de mezclado del sistema heterogéneo entre la reacción como tal y el catalizador en fase sólida, la peligrosidad del uso de hidrógeno gaseoso como agente reductor debido a la liberación de calor producida por la reacción altamente

Figura 3.

Reacción de dechlorinación catalítica



Nota. Reacción de dechlorinación catalítica. Tomado de: J. M. Santos, G. López, P. Samper, J. Gómez, and A. López, “Manejo ambientalmente racional de equipos y desechos contaminados con PCB,” in Manual para la Gestión Integral de Bifenilos Policlorados - PCB, no. 6, Bogotá, D.C., 2015.

exotérmica, y los elevados costos de los insumos para concentraciones mayores a 500 ppm.

Por otro lado se observa también, la alta reactividad de catalizadores metálicos al tener contacto con agua, la fácil desactivación del catalizador incrementando los costos de operación y finalmente uno de los subproductos usualmente producidos como se observa en la figura 3, los cuales son el bifenil y el ácido clorhídrico que presentan alta toxicidad y corrosión respectivamente.

■ **Oxidación supercrítica:**

Este proceso consiste en eliminar los PCB's a partir de oxidar estos compuestos utilizando agua en fase supercrítica, es decir en condiciones de temperatura y presión superiores al punto crítico del agua (647 K y 22.1 MPa), usualmente se suelen trabajar temperaturas entre 450°C y 560°C junto con presiones ligeramente superiores a las del punto crítico (24,1 MPa), junto con un agente oxidante que puede ser oxígeno gaseoso o peróxido de hidrógeno que presentan eficiencias altas al manejar excesos entre 300 % y 400 % [3]; a estas condiciones, tanto los compuestos orgánicos como la mayoría de compuestos que se encuentran naturalmente gaseosos como el oxígeno son completamente solubles con el agua supercrítica permitiendo que la oxidación carezca de limitaciones provocadas por la transferencia de masa de una fase a otra que en procesos como la dechlorinación catalítica si poseen; esto

genera que la oxidación se de 99,9 % completa haciendo que el proceso como tal sea altamente eficiente.

Por otro lado, como subproductos de esta reacción se obtienen el dióxido de carbono, nitrógeno gaseoso y ácido clorhídrico debido a la presencia de sustancias orgánicas cloradas[2].

A diferencia de algunos subproductos generados en otros procesos de destrucción, como la incineración, con subproductos como dioxinas y dibenzofuranos, siendo compuestos con elevada toxicidad; los subproductos generados a partir de la oxidación supercrítica no acarrearán ningún perjuicio al medio ambiente y se pueden almacenar, como el Ácido clorhídrico, o en dado caso recircular en el mismo proceso, como el agua o vapor, para así generar aprovechamiento de los productos y disminuir costos de operación en el proceso.

Figura 4.

Esquema del proceso de oxidación supercrítica para PCB's



Nota. Esquema del proceso de oxidación supercrítica para PCB's. Tomado de: J. M. Santos, G. López, P. Samper, J. Gómez, and A. López, "Manejo ambientalmente racional de equipos y desechos contaminados con PCB," in Manual para la Gestión Integral de Bifenilos Policlorados - PCB, no. 6, Bogotá, D.C., 2015.

En la figura 4 se observa un diagrama de bloques detallado del proceso llevado a cabo para la eliminación de PCB's y muestra como se produce un efluente líquido, el cual contendrá ácido clorhídrico en su mayoría y un efluente gaseoso que se compone principalmente de dióxido de carbono y nitrógeno.

La oxidación supercrítica, revela una mayor eficiencia y eficacia en el proceso, se evidencian porcentajes de eliminación elevados, cercanos al 100 % con tiempos de residencia de pocos segundos (menores a 1 minuto), además de la ausencia de subproductos tóxicos en el momento de la oxidación, a diferencia de la incineración; esto se genera debido a que el número y persistencia de los puentes de hidrógeno presentes en el compuesto químico, es reducido y el agua se comporta como un solvente netamente apolar; por lo cual se genera una miscibilidad total entre componentes orgánicos y los gases presentes, lo cual conduce a una reacción de oxidación [3], sin generar subproductos tóxicos, a diferencia de la incineración la cual al tratarse de una combustión incompleta a altas temperaturas, se obtienen dibenzofuranos y dioxinas policloradas, subproductos altamente tóxicos (COP's).

Lo anteriormente descrito se basa, en análisis y estadísticas realizadas para estos compuestos, y se han obtenido resultados basados en su configuración química, por lo cual se encuentran catalogados como Compuestos orgánicos persistentes (COP's), y compuestos que logran soportar tratamientos térmicos, químicos y mecánicos, que a condiciones de temperaturas y presiones normales no varían su configuración química.

Cabe resaltar que el proceso y esquema que se llevo a cabo, fue un proceso con bajas concentraciones de PCB's, es decir los datos arrojados logran descomponer 500 ppm de PCB's, lo cual en la industria no se encuentra mayoritariamente debido a la contaminación cruzada entre aparatos dieléctricos, estas concentraciones tienden a ser un poco mas elevadas, por ende, el problema es aun mayor y el énfasis para su destrucción debe manejarse a mayor escala.

1.5. Normatividad ambiental de PCB's

La normalidad es que los PCB's no sean liberados al ambiente de forma deliberada, debido a que estos presentan alta toxicidad y persistencia en el, pero aun existen trazas de estos compuestos en el ambiente.

Se legisló y regulo la manipulación, producción, recolección y eliminación de estos compuestos en Colombia por medio del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, adoptando convenios como el convenio de Estocolmo. Además, la resolución 222 del 2011 establece que para el 2025 el país debe eliminar el uso de los equipos que contienen PCB's, y para el 2028 deberá haber realizado esfuerzos para una gestión ambiental adecuada para estos desechos tóxicos y para los equipos que presenten PCB's.

Por lo tanto, debido a su configuración química con elevada presencia de cloros, presentan estabilidad y toxicidad; esto se puede evidenciar con el concepto de tiempo de vida media ($t_{1/2}$); ecuación que según la cinética química define la persistencia que estos compuestos manejan en el medio ambiente.

Ecuación 1.

Tiempo de vida media para una cinética de primer orden

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (1)$$

Ecuación 2.

Tiempo de vida media para una cinética de segundo orden

$$t_{1/2} = \frac{1}{k^x[A]_0} \quad (2)$$

La ecuación 1, hace referencia a una cinética de primer orden, donde k hace referencia a la constante de velocidad especifica, y $[A]_0$, se presenta como concentración presente inicial de la sustancia A, así mismo para la ecuación 2, que hace referencia a una cinética de segundo orden. Por consiguiente, basándose en el concepto de vida media ($t_{1/2}$), refiriéndose así como definición a el tiempo necesario para que se reduzca a la mitad la concentración inicial de un producto o sustancia química (ecuaciones 1 y 2)[8].

Se puede resaltar que el tiempo que se requiere para que la concentración de un contaminante (PCB's) que se encuentre en un compartimiento disminuya su concentración a la mitad, lograría medirse la posible persistencia de este, la cual se presenta en función a la reactividad del compuesto, y puede o no depender de la concentración inicial del mismo compuesto.

Con base al concepto de vida media, se establecen los PCB's como contaminantes orgánicos persistentes (COP's), ya que su vida media en los diferentes ecosistemas como agua manejan una durabilidad mayor a 2 meses, en el aire permanecen con un tiempo mayor a 2 días y en el suelo se adhieren durante 6 meses o mas, por lo cual se consideran basados en su tiempo de vida media tan prologando como compuestos muy estables y que generan bioacumulación, bioconcentración y biomagnificación, como se nombro anteriormente.

Los PCB's al ser mezclas de congéneres organoclorados, manejan diferentes configuraciones químicas dependiendo de la organización en la que se encuentra el cloro en el compuesto químico, y dependiendo de su configuración química.

Así mismo se establece su vida media, su estabilidad y persistencia, esta estabilidad que presentan los PCB's, generan una alarmante cifra de ingestión e inhalación de estos compuestos, considerando lo anterior se evidencia que el 75 % de este compuesto es ingerido por medio de reses y peces, ya que al manejar una vida media elevada alta y con adherencia al suelo, genera que los animales que son consumidos por el ser humano al cumplir el ciclo normal de alimentación de ellos ingieran esta sustancia en su ambiente, por lo tanto las personas ingieran la sustancia por medio del ciclo de alimentación natural al alimentarse de la proteína animal.

Se presenta a continuación la vida media de algunos congéneres de PCB's mas comerciales, y así observar la permanencia de estos en los ecosistemas y en el cuerpo humano.

Los PCB's al ingresar al cuerpo humano, difícilmente logran ser hidrolizados por lo cual no logran ser expulsados y se genera acumulación en el cuerpo causando daños a la salud física de la persona que estuvo expuesta a esta sustancia toxica.

Tabla 2.

Tiempos de vida media de los PCB's en el organismo

Congeneres de PCB's	Vida Media (aire)		Vida Media (agua)		Vida Media (suelo)	
	Mayor	Menor	Mayor	Menor	Mayor	Menor
Diclorobifenilos	15 días	1 día	años	años	330 días	210 días
Triclorobifenilos	24,5 días	2 días	años	años	510 días	150 días
Octaclorobifenilos	477 días	22 días	Resistentes a biodegradación	Resistentes a biodegradación	Mas de 5 años	No disponible

Nota. Tiempos de vida media de los PCB's en el organismo. Tomado de: J. M. Santos, P. Samper, J. Gómez, and A. López, “Generalidades y conceptos básicos sobre bifenilos policlorados - PCB”, in Manual para la gestión integral de Bifenilos policlorados - PCB, no. 1, 2015.

Existen 3 métodos para que esta sustancia logre ingresar al cuerpo y así acumularse con el paso del tiempo, a estos métodos se les denominan las rutas de exposición, por medio de las cuales los PCB's logran ingresar al organismo y permanecer en el durante largos periodos.

Estas rutas son definidas como:

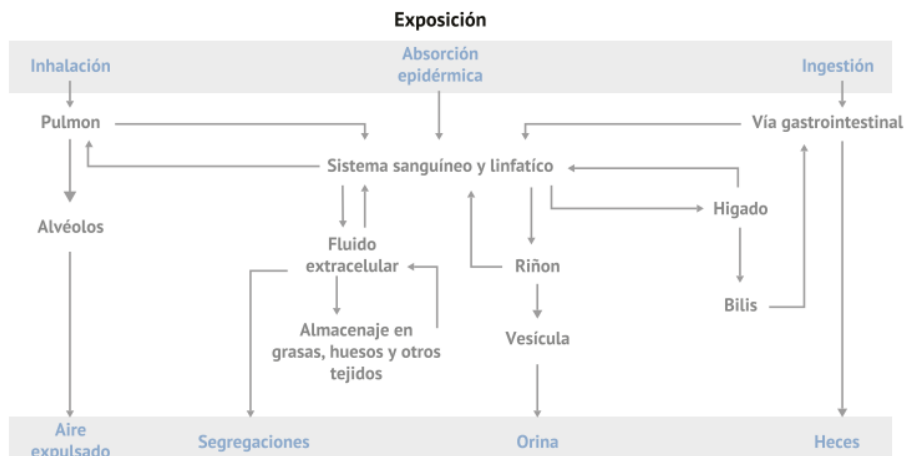
- 1) Ingestión: la ingestión de estos compuestos se genera por el consumo de alimentos contaminados previamente, ya sea la ingesta de reces o peces que han consumidos estas sustancia toxicas, la ingesta de agua que fue expuesta o leche que provenga de una madre contaminada
- 2) Inhalación: La inhalación de estos compuestos se genera al exponerse a vapores de PCB's o diferentes gases de combustión o incineración de los mismos, y por ultimo
- 3) Absorción: esta ruta se da por medio de la piel, y los mecanismos mas comunes son, un feto intoxicado por medio de la placenta de su madre, o debido a un accidente de trabajo que se haya generado una expulsión indeseable de estos compuestos.

Como se puede observar, las rutas de ingreso a nuestro organismo son de gran facilidad, y una mínima concentración puede permanecer largos periodos de tiempo y ser ingerido,

inhalado o absorbido; la ruta y sus métodos de ingreso al cuerpo humano se presentan en la siguiente figura:

Figura 5.

Rutas de exposición de los PCB's al cuerpo humano



Nota. Rutas de exposición e ingestión de los PCB's al cuerpo humano. Tomado de: J. M. Santos, P. Samper, J. Gómez, and A. López, “Generalidades y conceptos básicos sobre bifenilos policlorados - PCB”, in Manual para la gestión integral de Bifenilos policlorados - PCB, no. 1, 2015.

Según la figura 5 se puede evidenciar que las afecciones a la salud son directas por medio de pulmones o vías gastrointestinales.

Esto genera que los efectos tóxicos se presenten a mediano o largo plazo, generando afecciones crónicas a la salud como son:

- a) irritación de los ojos, hipersecreción de las glándulas lagrimales y conjuntivitis
- b) daños hepáticos y deficiencias o hipertrofia enzimática
- c) anemia e hiperleucocitosis
- d) efectos reproductivos
- e) irritaciones cutáneas e hiperpigmentación y cloracné

f) daños al sistema nervioso. Por su parte, los bebés gestados por una madre intoxicada tienden a tener bajo peso al nacer, y mostrar anomalías óseas. [8]

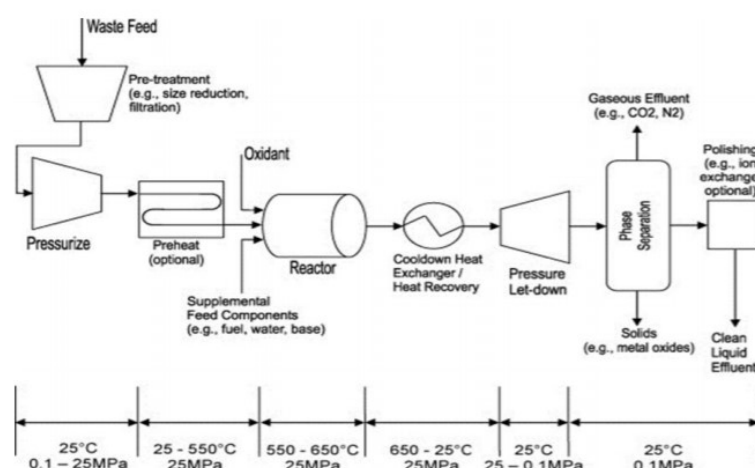
1.6. Proceso de Oxidación Supercrítica PCB's

El proceso de oxidación supercrítica se basa en la eliminación de algún componente no deseado haciendo uso de la oxidación en agua supercrítica, la cual presenta un medio reactivo idóneo, debido a la capacidad de disolver gases como el oxígeno y componentes orgánicos como los PCB's, incrementando de esta forma la velocidad de reacción y la probabilidad de que se de la reacción, ya que esta se presentaría en una sola fase.

Sin embargo, para lograr que el agua alcance la fase supercrítica, se requiere del manejo de presiones y temperaturas mayores a las del punto crítico, provocando que el proceso requiera de equipos especializados que cumplan con este fin.

Figura 6.

Diagrama del proceso de oxidación supercrítica



Nota. Diagrama de flujo para el proceso Oxidación En Agua Supercrítica (Oasc). Tomado de: J. M. Benjumea Trigueros, "Oxidación En Agua Supercrítica (Oasc)," E.T.S.I, [Online]. Available: <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/70333>

El proceso de oxidación supercrítica, según la figura 6, se divide en varias etapas importantes:

- **Presurización:** En esta etapa se busca incrementar la presión hasta superar la presión en el punto crítico del agua, se recomienda que la presión sea la que

maximice la conversión de la reacción, ya que es posible que si se maneja una presión extremadamente alta puede tener efectos adversos tanto en la cinética como en el equilibrio, además puede acarrear un riesgo adicional para el personal de la planta, y si se manejan presiones inferiores, es probable que la conversión e incluso la solubilidad del agua no sea la adecuada. Los equipos que usualmente se usan para este fin son las bombas para fluidos líquidos y compresores para el caso de gases como el oxígeno.

- **Pre calentamiento:** Para esta etapa se pretende incrementar la temperatura hasta que esta sea superior al punto crítico, es importante, al igual que para la presurización tener en cuenta que la temperatura debe ser alta para favorecer la cinética, no obstante, se debe tener en cuenta el hecho de que la reacción es exotérmica y que si se manejan temperaturas extremadamente altas puede implicar riesgos de explosión. Los equipos que usualmente se utilizan para esta etapa son intercambiadores de calor.
- **Reacción:** Es importante mantener un monitoreo constante de cada una de las propiedades que se presenten dentro del reactor y verificar las altas conversiones a la salida de este mismo, con el fin de evitar posibles riesgos para el personal de la planta, ya que se pueden dar casos de que se presenten presiones o temperaturas excesivamente altas que impliquen riesgos de explosión o daños considerables en las paredes del reactor. Esta clase de procesos se suelen llevar a cabo en reactores tipo flujo pistón (PFR) y por lotes.
- **Enfriamiento:** En esta etapa se pretende disminuir la temperatura hasta la ambiente con el fin de acondicionar la corriente de salida del reactor, es posible plantear una integración térmica entre la corriente de salida del reactor y la corriente de entrada al reactor, disminuyendo costos energéticos. Para esta etapa se requiere de un intercambiador de calor.
- **Despresurización:** Este proceso tiene como fin disminuir la presión hasta la atmosférica con el fin de acondicionar la corriente de salida del reactor. Es usual aprovechar las condiciones energéticas de la corriente de salida del reactor para obtener trabajo utilizando turbinas.

- **Separación de fases:** Producto del cambio de presión y de temperatura generado en las etapas anteriores, se generan tres fases, la fase gaseosa trae consigo productos de combustión completa como el CO_2 o gases inertes como el N_2 , por otro lado, la fase líquida usualmente es agua, la cual se puede recircular al proceso y finalmente, para la fase sólida se obtienen algunos óxidos metálicos, producto de los iones que puede llegar a tener el agua antes del proceso.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. Análisis para la detección de PCB's

Las tres muestras analizadas pertenecen a Lito S.A.S y provienen de un mismo lote que contiene diferentes transformadores dieléctricos en el municipio; estas muestras fueron recolectadas de tres canecas diferentes de las cuales se conoce que contienen concentraciones superiores a 1000 ppm, pero se desconoce su contenido exacto, por lo tanto se realizaron análisis de cuantificación y cualificación de las muestras en la Dirección de Laboratorio e Innovación Ambiental de la CAR por medio de una cromatografía de gases acoplada a masas, obteniendo así por muestra datos relevantes para el ingreso del proceso como cuantificación de los PCB's presentes en cada muestra (mezclas), porcentajes, estructuras químicas, tiempos de retención de cada analito, y perfil de espectrometría de masas, para así cumplir el ideal del proyecto siendo la disminución del impacto ambiental, disminución de los costos de exportación de PCB's y solución a una problemática presente en Cundinamarca, por lo tanto, las concentraciones elevadas (> 1000 ppm) de PCB's son objeto de estudio, ya que, en Colombia no existe una planta de degradación de estos aceites en tan elevadas concentraciones.

¿Porque las canecas menores a 1000 ppm no han de ser exportadas? esto se debe a que las canecas entre 50 y 1000 ppm son recolectadas por Lito S.A.S en Cundinamarca y son tratadas en la planta de EPM ubicada en Medellín por medio de declorinación; este proceso de declorinación no presenta viabilidad técnica, ambiental y económica para la degradación de aceites que presenten concentraciones mayores a 1000 ppm por los altos costos de insumos que representa su declorinación, la dificultad de mezclado del sistema heterogéneo, el catalizador en fase sólida, y la peligrosidad del uso de hidrógeno gaseoso como agente reductor en el proceso para elevadas concentraciones (> 1000 ppm).

Por lo tanto, los aceites que no logran degradarse por medio de la declorinación son exportados a Europa para su degradación por medio del proceso de incineración de alta eficiencia siguiendo los protocolos planteados en los convenios de Basilea y Estocolmo, convenios que fueron adoptados en Colombia mediante la Ley 253 de 1996, y establece que velan por la aplicación de controles estrictos desde el momento de la generación de

un desecho peligroso hasta su almacenamiento, transporte, tratamiento, reutilización, reciclado, recuperación y eliminación final y obliga a las partes a asegurar que los desechos peligrosos y otros desechos se manejan y eliminan de manera ambientalmente racional. [15].

Las tres muestras a las cuales se les realizaron los análisis cualitativos y cuantitativos presentan concentraciones mayores o iguales a 1000 ppm de PCB's, y provienen de un mismo lote de canecas que manejan concentraciones y contenidos similares, las cuales pueden ser mayoritariamente Askareles, Arocloros o Congéneres de PCB's, ya que son los subgrupos que se caracterizan por contener concentraciones elevadas de PCB's en el aceite. Se conoce que existen transformadores que usan Askarel como fluido dieléctrico, estos equipos fueron diseñados y fabricados para operar utilizando fluidos dieléctricos de alta concentración de PCB's (usualmente 40 % - 80 % PCB para transformadores y hasta 100 % para condensadores). [9], por lo tanto, debido a la alta concentración de PCB's en este tipo de equipos, se considera que presentan el mayor riesgo para la salud y el medio ambiente, así que para su diferenciación se designan con la letra "L" (por ejemplo: LNaN, LNAF, LNWF). [9], para su reconocimiento al momento de la extracción de muestras o exportación del país.

Para proceder con el análisis cuantitativo de las muestras se deben realizar los siguientes pasos:

2.1.1. *Recolección de muestras:*

La recolección de muestras debe manejar un protocolo de riguroso de bioseguridad bajo los criterios de la IDEAM. En la figura 7 , es posible evidenciar dicho protocolo empleado en el momento del muestreo de 2 canecas diferentes por parte de los trabajadores de la empresa Lito.

Los trabajadores deben asegurar lo elementos de protección personal en el momento del muestreo como son: gafas de seguridad, guantes de nitrilo, mascara con cartuchos para vapores orgánicos, ropa de protección impermeable o resistente a la acción de los aceites, esto con el fin de minimizar los riesgos a los que son expuestos, tal como se evidencia a continuación en la figura 7.

Figura 7.

Procedimiento para el muestreo de PCB's en aceites dieléctricos



Nota. Procedimiento para el muestreo de los PCB's en aceites dieléctricos por medio de trabajadores de Lito S.A.S

Las muestras recolectadas en las instalaciones de Lito S.A.S fueron extraídas de 3 canecas diferentes pertenecientes del mismo lote, es decir, que su concentración y contenido esperado en los análisis cuantitativos y cualitativos debería ser similar. Por lo tanto, se tomaron en cuenta los siguientes criterios que la IDEAM estableció a considerar para que la toma de muestras sea valida, y representativa :

- Antes de la medición de la muestra, las canecas deben permanecer en un proceso de reposo, idealmente durante 8 horas. Este proceso permitiría la separación de distintas fases que podrían estar presentes en el contenedor de la muestra. Este proceso hace referencia a la división del aceite en caso de que presente líquidos foráneos de la muestra, como podía ser, contener agua, ya que los aceites se presentan en estado homogéneo. [9]

En el caso de las muestras otorgadas por Lito, no se presento la necesidad de reposar durante 8 horas las canecas, debido a que se conoce el contenido de las canecas, las cuales contienen 100 % aceite.

- La presencia de material particulado o residuos no se considera parte de la muestra

de aceite dieléctrico para el análisis de PCB's. Todo el material particulado debe eliminarse antes de tomar la muestra, por lo tanto, la muestra final no puede contener, a la inspección ocular, sólidos o materiales foráneos flotantes, suspendidos ni sedimentados. [9]

Lito S.A.S maneja un sistema de recolección de aceites basado en la utilización de un lote de canecas para recoger aceite contaminado y otro para aceite libre de contaminación, así se asegura la clasificación de las canecas.

- Aire o gases disueltos en el aceite no se consideran parte de la muestra. La muestra, dependiendo del tipo de método para su recolección, puede o no estar en contacto con el aire o tener gases disueltos. Para el análisis de PCB's el aire o los gases no forman parte de la muestra, sin embargo su presencia no se considera contaminación y por ende no invalida la muestra final. [9]

Por lo tanto, se debe tener en cuenta al conocer que la muestra presente gases disueltos realizar una desgasificación, en el caso de las canecas de donde se extrajeron las muestras, estas ya tenían el procedimiento de descontaminación del aceite y se conocía que la muestra contenía aceite al 100 % .

Cabe resaltar, que al tomar la muestra esta queda en contacto con el aire, pero este no afecta el contenido de esta, debido a su elevada estabilidad química, pero si pueden presentarse en el trasiego ya sea de recolección o de muestreo una volatilización de gases, en caso de contener.

El proceso de muestreo también debe seguir un protocolo, según el IDEAM debe manejar una cantidad de muestras representativa, es decir debe tomarse mínimo 3 a 5 muestras de la misma caneca, manejando un numero impar de muestreos para así obtener porcentajes de errores menores y puntos de comparación claves entre los resultados de cada caneca; entre mayor cantidad de muestras se tome, mas asertivo es el resultado a obtener. Adicionalmente, la cantidad de la muestra en mL debe ser representativa, debido a que el porcentaje de error esta asociado a la cantidad de muestra analizada, es decir, a mayor cantidad de muestra menor será el error asociado con la medida de la misma. [9].

Al finalizar la recolección de las 3 muestras, se siguieron los parámetros establecidos para el almacenamiento de estas, como el envasado en recipientes de vidrio ámbar, donde

se pueda observar su contenido pero no penetre la luz, ya que aunque las muestras son muy estables, pueden llegar a ser fotosensibles; las condiciones ideales para su almacenamiento consideran un ambiente ventilado, en ausencia de luz, con poca humedad, preferiblemente en cadena de frío, y un sellado hermético del envase para evitar el ingreso de aire, ya que pueden producirse oxidaciones no deseadas.

Por lo tanto, la recolección de las muestras deben ser según la clasificación de la IDEAM planteada en la figura 8, basada según el tipo de muestra recolectada.

Figura 8.

Clases de muestreo de PCB's

CLASE	DESCRIPCIÓN
<i>Puntual</i>	Una porción de muestra tomada en un punto específico.
<i>Superficial</i>	Una porción de muestra tomada a nivel de la superficie.
<i>De techo</i>	Tomada a 15 cm de profundidad medidos desde la superficie.
<i>Superior</i>	Tomada a 1/6 de la profundidad medida desde la superficie.
<i>Media</i>	Tomada a 3/6 de la profundidad medida desde la superficie.
<i>Inferior</i>	Tomada a 5/6 de la profundidad medida desde la superficie.
<i>De salida</i>	Tomada al nivel de la válvula de salida.
<i>De despeje</i>	Una porción de muestra tomada 15 cm bajo el nivel de salida.
<i>De fondo</i>	Una porción de muestra tomada en el punto más bajo del contenedor.
<i>Drenada</i>	Una porción de muestra obtenida por el drenaje del contenedor.
<i>Compuesta</i>	Mezcla de varias muestras puntuales de la misma clase.
<i>Promedio</i>	Mezcla de varias muestras puntuales de diferente clase.
<i>Tubular</i>	Obtenida al sumergir un tubo en el contenedor.
<i>Multinivel</i>	Obtenida al llenar un recipiente desde el fondo hasta la superficie a un ritmo constante.
<i>De corrido</i>	Obtenida al llenar un recipiente desde la superficie hasta el fondo, y de regreso, a un ritmo constante.

Nota. Clases de muestreo de los PCB's. Tomado de: Policlorados, B., Aplicaci, A. D. E. L. A., Te, F., & Pcb, L. (2012). (Pcb) En Aguas Por Cromatografía De Gases Con Detector De Captura De Determinación De Bifenilos Policlorados (Pcb) En Aguas Por Cromatografía De Gases Con Detector De Captura De.

Basado en la figura 8, el muestreo para las 3 canecas a analizar se realizó puntual, es decir, una porción de muestra fue tomada en un punto específico de cada caneca, esto se debe a que estas presentaban homogeneidad en su contenido, por ende el aceite presenta las mismas características en cualquier punto.

2.1.2. Cuantificación de PCB's:

Para el desarrollo de la cromatografía se requieren previos análisis de las 3 muestras a manejar y pre-acondicionamientos como la homogeneización, extracción, limpieza, concentración y finalmente reconstitución e inyección al Cromatógrafo de gases (GC).

Este pretratamiento se debe principalmente a que pueden existir diferentes interferencias con el método analítico cuantitativo, ya que el detector de captura de electrones que se encuentra en el cromatógrafo detecta otros compuestos que puedan contener cloro o materiales electrofílicos, en los cuales se encuentra el oxígeno, nitrógeno, azufre y halógenos diferentes al cloro; por lo tanto, estas sustancias al ser detectadas pueden generar picos que presenten tiempos de retención comparables con los de los PCB's, y generar una interferencia en el momento de la lectura; por lo tanto, se debe evitar la contaminación cruzada en el momento del uso de reactivos, solventes o material de vidrio, ya que al contaminar la muestra con productos foráneos, el detector puede producir señales discretas o aumentos en el ruido de la línea de base de lectura, no obstante, puede presentarse contaminación por ftalatos, esta se genera por el uso de diferentes polímeros o plásticos, ya sean envases o tapas, por lo cual se debe evitar utilizar este tipo de implementos a menos que sean netamente indispensables para la determinación o recolección de la muestra, de lo contrario se puede optar por implementar material con politetrafluoroetileno (PTFE, teflón) o recubrir las superficies con aluminio, ya que, este no produce interferencias [9].

la técnica más común de eliminar interferentes en la muestra es el uso de Florisil, debido a que este cumple con el proceso de adsorción para impurezas electrofílicas polares.

Para llevar a cabo el proceso de cromatografía de gases masas se realizó el protocolo establecido por la norma ASTM- D4059 :

Como etapa inicial, se espera que el cromatógrafo presente las siguientes condiciones:

Figura 9.

Condiciones del cromatógrafo

Parámetro	Especificación
Columna	DB-1, DB-5, DX-3, HP-5 o equivalente
Gas de arrastre	Helio
Flujo del gas de arrastre	25 cm/s a 180°C
Presión del gas de arrastre	9 psi
Temperatura del inyector	250°C
Volumen de inyección	2 µL (para Splitless. Depende del Modo de inyección)
Modo de inyección	Split 10:1, Flujo 20 mL/min; Splitless u On-column
Temperatura del detector	300°C
Gas auxiliar	Nitrogeno a 60 mL/min
Programación del horno	160°C @3°C/min (250°C)

Nota. Condiciones del cromatógrafo de gases masas Policlorados, Tomado de: B., Aplicaci, A. D. E. L. A., Te, F., & Pcb, L. (2012). (Pcb) En Aguas Por Cromatografía De Gases Con Detector De Captura De Determinación De Bifenilos Policlorados (Pcb) En Aguas Por Cromatografía De Gases Con Detector De Captura De.

Ya con las especificaciones y parámetros iniciales para el cromatógrafo de gases, se realiza el siguiente protocolo para el pre-acondicionamiento o pr-etramiento de las muestras, protocolo realizado según la normativa de la IDEAM.

Primeramente se tomo un volumen de 100 µl de la muestra de aceite a analizar, y se llevo a un balón volumétrico de 10 mL, donde se aforo con hexano, el cual es utilizado como solvente. Las relaciones propuestas que se llevan a cabo es peso a volumen entre 1:100 y 1:50, en este caso la relación fue de 1:50 peso a volumen, donde se pesaron 0,1 g a 0,2 g de la muestra y se diluyeron según la relación anteriormente planteada con el solvente a utilizar, en este caso hexano.

Esta dilución se realizó ya que la concentraciones de PCB's en la muestra exceden el rango de trabajo del equipo a manejar, lo cual puede acarrear una obstrucción o contaminación del GC. Al contaminar el equipo esto acarrea costos de mantenimiento del mismo, con el fin de evitar la contaminación cruzada con otras muestras a analizar.

Para la eliminación de interferentes de la muestra se utilizo florisil, este debe activarse mediante un secado a 130 °C durante 12 horas, antes de llevar a cabo el proceso, paso

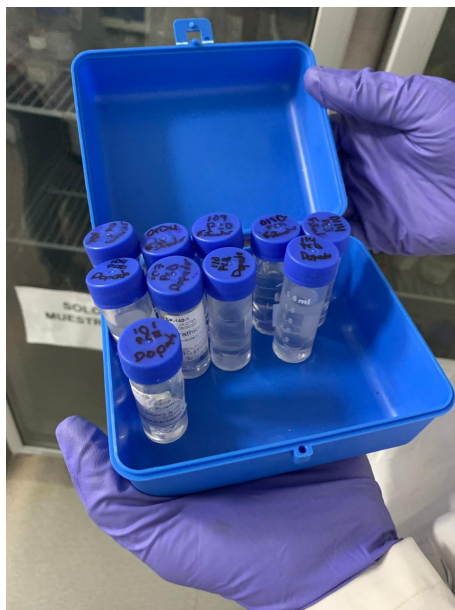
siguiente, se requirió un recipiente de 20 mL , donde se pesan aproximadamente 0,25 g de Florisil, y se proceden a transferir 5 mL de la solución previamente realizada (muestra y hexano) al recipiente que contiene Florisil. Este recipiente se selló con aluminio y se sometió a 250 rpm durante 1 minuto, luego, se dejó reposar durante 10 minutos con el fin de permitir que el adsorbente se sedimente en el fondo del vial, y así generar una separación de fases. Anudado a esto, se espera recuperar la alícuota de la fase orgánica utilizada en el método e inyectarla en el GC.

Finalmente, se llevó 1 mL de la solución a un vial de ámbar cerrado, en el cual se procedió a recolectar la muestra para la inyección de esta en el GC. Si la muestra no puede ser inyectada inmediatamente, debe recolectarse en un envase de vidrio ámbar, con tapa cubierta interna de PTFE y debidamente rotulada; el ambiente ideal para la muestra ya preparada es de 4 °C y protegido de la luz.

Se espera que la muestra no presente variaciones en el tiempo en el que permanecerá sin utilizar, en caso de que el tiempo sea prolongado esta deberá realizarse nuevamente si presenta variaciones mas o menos del 20 % del valor esperado y finalmente, las muestras con la realización del pre-acondicionamiento se presentan de la siguiente forma (figura 10), evidenciando una clarificación de la tonalidad , donde ya se realizó la extracción por medio de hexano y florisil.

Figura 10.

Muestras a analizar en las instalaciones de la CAR pre-acondicionadas



Nota. Muestras de PCB's pre-acondicionadas.

No obstante el procedimiento previo es un pre-acondicionamiento para el ingreso de las muestras al cromatógrafo, donde ingresan con bajas concentraciones de muestreo, y libres de impurezas, para proceder a ser analizadas por un detector que se encuentra en el cromatógrafo de gases masas, que se ve a continuación en la figura 11.

Figura 11.

Cromatógrafo para el análisis de muestras de PCB'S empleado en la CAR



Nota. Cromatógrafo utilizado para el análisis de las muestras de PCB's empleado en las instalaciones de la CAR

La técnica analítica de cuantificación de PCB's se lleva a cabo en la Dirección de Laboratorio e Innovación Ambiental de la CAR por medio de una cromatografía de gases masas (GC-MS). El principio fundamental de la cromatografía de gases consiste en generar una partición diferencial de los analitos presentes en la muestra, esta partición está basada en la afinidad que presenta el analito que está siendo analizado por la fase estacionaria, ya sea líquida o sólida, y la fase móvil gaseosa, en este caso la fase móvil utilizada fue el helio con un flujo de 1 mL/ min.

Los diferentes isómeros existentes de PCB's con el mismo o similar número de cloros (Cl) ingresan al cromatógrafo, este detecta las muestras, y al encontrar diferentes fracciones de isómeros de PCB's arroja diferentes picos de incidencia según el isómero percibido en el detector y la columna de detección; los electrones formados por este proceso establecen una corriente estacionaria entre el ánodo y el cátodo, donde se aplica una diferencia de potencial entre 20 V y 100 V de corriente directa. Cuando un analito electronegativo eluye, captura algunos de los electrones del fondo lo cual produce una reducción de corriente estacionaria.[9]

El espectrómetro maneja fuentes de iones para romper las moléculas con estructuras químicas largas y estables, y así facilitar el proceso de detección, por lo tanto los iones del analito negativos que se mueven lentamente no son colectados por el ánodo. La extensión de la absorción de electrones, y la reducción de la corriente, es proporcional a la concentración del analito.[9]

El cromatógrafo maneja una fase gaseosa o fase móvil, la cual para este proceso hace referencia al Helio, también llamado gas de arrastre, que se maneja con un flujo de 1 mL/min, como se menciono anteriormente, mientras que el volumen que se inyecta de muestra puede variar en una proporción de 1 y 5 μL , y la temperatura maneja un rango de (250 a 300) $^{\circ}\text{C}$ [9].

Por otro lado, el horno maneja una temperatura entre (60 a 80) $^{\circ}\text{C}$, en el cual permanecerán aproximadamente de 1 a 2 minutos, luego este se incrementa hasta una temperatura de 180 $^{\circ}\text{C}$. , manejando un gradiente de temperatura/tiempo, de 10 $^{\circ}\text{C}$ /min [9]. Seguido, se emplea nuevamente un gradiente pero con tiempos y temperaturas inferiores, que varían entre los 3 $^{\circ}\text{C}$ /min y 5 $^{\circ}\text{C}$ / min, hasta llegar a una temperatura deseada o temperatura final de aproximadamente 280 $^{\circ}\text{C}$ a 310 $^{\circ}\text{C}$, en la cual puede permanecer hasta por 25 minutos [9].

El proceso de la cromatografía, con los tiempos y gradientes de variación puede llegar a tomar hasta 1 hora de procedimiento total.

2.1.3. Calibración

Se realiza una calibración para asegurar una respuesta con similitud a lo esperado, y valores conocidos a los analitos a analizar.

Cada Aroclor debe calibrarse previamente, por medio de la realización de curvas en solvente para luego realizar la inyección del mismo compuesto y analizar la muestra inyectada, para determinar la concentración de la muestra problema y así familiarizar los posibles valores que serán detectados posteriormente en el cromatógrafo, a esto se le llama “Match” o coincidencia.

Se genera un “Match” según la librería manejada en el equipo, en este caso, el cromató-

grafo maneja la librería del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST), instituto que promueve la innovación, y la competencia industrial, directamente involucrados en la ciencia de la medición, calibración, el desarrollo y pruebas de normas.[16]

Por consiguiente, se inyecta un compuesto puro o una sustancia de poca probabilidad en el ambiente, para generar un análisis cualitativo de la muestra y para que el detector genere un análisis totalmente diferente al esperado. Finalmente, se revisan las curvas de calibración internas, externas y el patrón de resultados.

2.1.4. *Parámetros de interés en la cromatografía*

Los parámetros que se esperan evaluar, para conocer las concentraciones, los tiempos en los que el analito tarda en ser detectado, el volumen que fue retenido y el grado de coincidencia, se evalúan por medio de la cromatografía gases masas y son los siguientes:

- **Tiempo de retención (t_r):** Este es el tiempo que tarda cada uno de los componentes presentes en la muestra en llegar al detector desde que fue inyectado. En el perfil de cromatografía se encuentra denominado como RT".
- **Tiempo de retención corregido ($t'_r=t_r-t_0$):** Este parámetro indica el tiempo de retención de un componente restando el componente de la especie que no fue retenida.
- **Volumen de retención (VR):** Este volumen hace referencia al volumen que debe ser eluido para que componente en específico salga de la columna, en la fase móvil. La elucion nos permite extraer un material que se encuentran diluido o mezclado en otro con un solvente, este principio esta denominado por la química analítica y se lleva a cabo en la cromatografía para la separación de los analitos.
- **Resolución (R):** Este parámetro indica la medida en la que los 2 componentes de una mezcla se logran separar.
- **Match:** Match o score se define en cromatografía como el grado de coincidencia entre los espectros de masas y perfiles cromatográficos experimentales comparados con los de literatura o diferentes bases de datos.

2.1.5. *Análisis y caracterización de resultados experimentales*

En este capítulo se analizaron los resultados obtenidos por la Dirección de Laboratorio e Innovación Ambiental de la CAR, para conocer que congéneres de PCB's se encontraban en las muestras brindadas por Lito S.A.S, y de este modo dar cumplimiento con el primer objetivo, el cual tiene como fin caracterizar las muestras a concentraciones superiores a 1000 ppm.

El proceso de identificación esta basado en escoger los picos más representativos del perfil; es decir, aquellos con mayor área, resolución, mejor simetría y que sólo pertenezcan al Aroclor en cuestión; para realizar curvas de calibración externa con cada uno de estos picos de modo que cada Aroclor tenga, como mínimo tres picos de cuantificación, cada uno con su respectiva curva de calibración [9].

El cromatógrafo arrojó los siguientes datos cuantitativos de las tres muestras ingresadas (tabla 3), donde cada muestra fue analizada por triplicado para obtener mayor exactitud de resultados y así poder realizar una comparación con un perfil ya conocido.

Tabla 3.

Resultados de las concentraciones obtenidas para las 3 muestras inyectadas

Código	PCB 28 ($\mu\text{g/mL}$)	PCB 52 (μ g/mL)	PCB 101 ($\mu\text{g/mL}$)	PCB 118 ($\mu\text{g/mL}$)	PCB 138 ($\mu\text{g/mL}$)	PCB 153 ($\mu\text{g/mL}$)	PCB 180 ($\mu\text{g/mL}$)
m2128	54.66	16.05	106.30	40.91	323.60	329.00	384.50
m2129	30.91	69.36	285.20	134.60	855.20	927.10	979.90
m2130	5.68	30.00	28.30	12.18	5.90	2.97	5.32

Nota. Resultados de las concentraciones de PCB's obtenidas por el análisis cuantitativo Tomado de: CAR, "Reporte general de análisis experimental," Mosquera, 2021.

La tabla 3 indica los resultados de las concentraciones de cada una de las muestras, y fue el punto de partida para el ingreso de las corrientes en el simulador, tomando las concentraciones de cada PCB's cuantificado en porcentaje (%), tomando como partida una mezcla de 7 PCB's.

En la literatura se evidencian procesos de oxidación supercrítica donde se toma un PCB's para la valoración de su posible degradación; en este caso, se maneja una mezcla

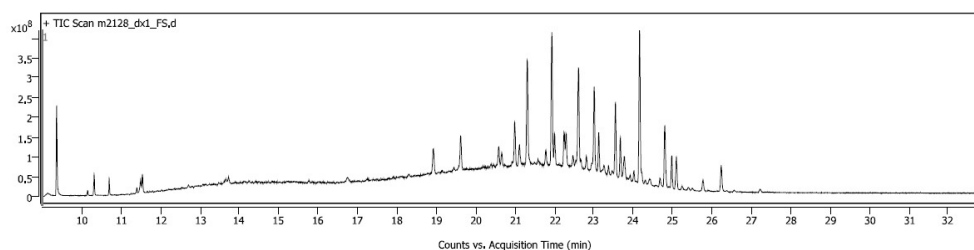
de 7 PCB's con características de degradación diferentes debido a su variación en la estructura química, por lo cual se realizó un análisis individual por PCB's para conocer las condiciones en las que se van a degradar y plantear el proceso según los siguientes criterios.

■ **Muestra m2128:**

La primera muestra ingresada se denomina “m2128” y algunos de sus perfiles cromatográficos por triplicado se presentan de la siguiente forma:

Figura 12.

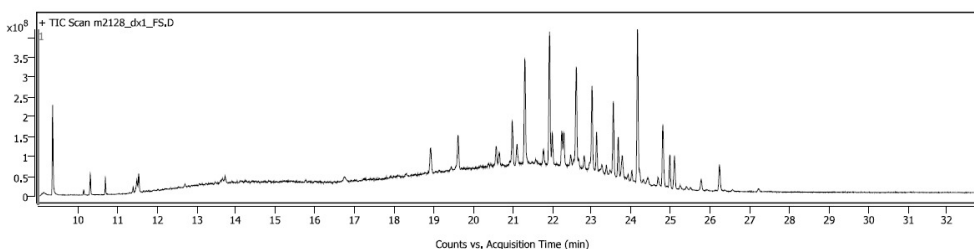
Muestra 1.1 (m2128) Analizada en el cromatógrafo de gases masas



Nota. Resultados de los analitos analizados para la primera muestra, Tomado de: CAR, “Análisis experimental de la muestra 2128,” Mosquera, 2021.

Figura 13.

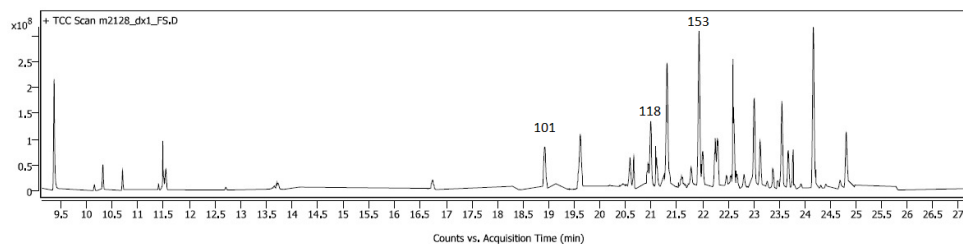
Muestra 1.2 (m2128) Analizada en el cromatogaf de gases masas



Nota. Resultados de los analitos analizados para la primera muestra por duplicado, Tomado de: CAR, “Análisis experimental de la muestra 2128,” Mosquera, 2021.

Figura 14.

Muestra 1.3 (m2128) Analizada en el cromatografo de gases masas



Nota. Resultados de los analitos analizados para la primera muestra por triplicado, Tomado de: CAR, “Análisis experimental de la muestra 2128,” Mosquera, 2021.

Se pueden evidenciar las similitudes y exactitud entre los resultados obtenidos en cada perfil cromatografico, donde la figura 14, realiza un zoom mas detallado a los picos e incidencias que se presentan en el cromatograma, y así se pueden evidenciar mejor los analitos presentes; los picos con las nomenclaturas exactas presentes en el análisis de la muestra 2128 son los picos enumerados en la figura 14, siendo los analitos 101, 118 y 153, hallándose con su nomenclatura exacta, a diferencia de otros analitos a los cuales se les realizó la cuantificación por medio de sus isómeros presentes.

Los analitos varían según su estructura química, por lo tanto sus tiempos de retención cambian y sus incidencias tambien en altura, ancho y tiempo de detección como se observa entre los analitos 101, 118 y 153, los cuales serán analizados con mayor detalle individualmente más adelante, esto se debe a que cada pico hace referencia a un analito distinto, y estos se comparan según la librería National Institute of Standards and Technology (NIST) que maneja el cromatógrafo utilizado y su tiempo de residencia, el cual indica el tiempo que el detector tardo en captar el analito desde que fue inyectado.

Por ejemplo, el primer analito hallado en la tabla de resultados indica un tiempo de residencia que se encuentra en un rango de 9,136 a 9,361 mins, como se evidencia a continuación.

Figura 15.

Compuesto Benzene-1,3,5 Trichloro

Compound Summary

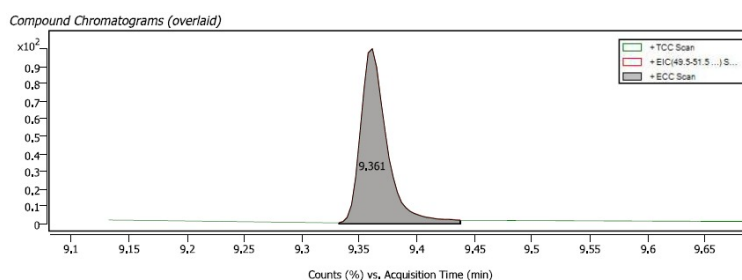
Cpd	Name	Formula	RT	Mass	CAS	ID Source	Score	Score (Lib)
1	Benzene, 1,3,5-trichloro-	C6 H3 Cl3	9,136		108-70-3	LibSearch	71,10	71,10
2	Benzene, 1,3,5-trichloro-	C6 H3 Cl3	9,361		108-70-3	LibSearch	93,99	93,99

Nota. Datos del compuesto Benzeno 1,3,5 Trichloro. Tomado de: CAR, “Análisis experimental de la muestra 2128,” Mosquera, 2021.

Los datos de la figura 16 del compuesto TrichloroBenzene-1,3,5, se corroboran con el pico máximo del perfil cromatográfico y el espectro de masas hallado en los resultados.

Figura 16.

Pico cromatográfico del analito TrichloroBenzene-1,3,5 en el tiempo 9,361



Nota. Pico cromatográfico del analito TrichloroBenzene. Tomado de: CAR, “Análisis experimental de la muestra 2128,” Mosquera, 2021.

El tiempo de retención hallado en la figura 16, se compara con el tiempo de retención en el que un compuesto tarda en ser captado por el detector desde el momento en el que fue inyectado, y este se compara con su pico arrojado en la tabla donde se cuantifican los Counts (Iones contados) vs Acquisition Time (Tiempo en mins).

Basado en la información del analito, la librería busca una semejanza entre el compuesto inyectado, y un compuesto perteneciente en la librería, de allí se toma el porcentaje de coincidencia entre los compuestos, lo cual se denomina "Match".

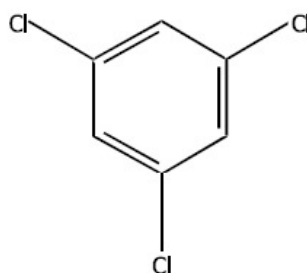
El primer pico hace referencia al primer analito captado por el detector, y según el "Match" de la librería basado en el tiempo de retención presente en la gráfica y el volumen del pico presentado en la gráfica (Counts vs Acquisition Time), el

analito encontrado es TrichloroBenzene-1,3,5; este analito tiene la siguiente formula química $C_6H_3Cl_3$, la cual indica si existen isómeros presentes del mismo, por otro lado, presenta un peso molecular de 181,45 g/mol, este peso molecular indica cual es el rango en el que se puede encontrar el pico máximo en el espectro de masas.

Figura 17.

Estructura química TrichloroBenzene-1,3,5

Structure



Nota. Estructura química TrichloroBenzene-1,3,5. Tomado de: CAR, “Análisis experimental de la muestra 2128,” Mosquera, 2021.

Cabe resaltar, que es el primer pico presente en el cromatograma, pero no el único analito presente en la muestra, cada pico hace referencia a un factor de respuesta de un analito distinto, esto quiere decir que cada analito genera distinta cantidad de iones, estos basados en los pesos moleculares de cada analito hallado.

Se evidenciaron dos compuestos llamados TrichloroBenzene-1,3,5 en la figura 15, esto se debe a que se añadió primero una muestra estándar de una concentración conocida, en este caso TrichloroBenzene-1,3,5 para calibrar el cromatografo y luego se inyectó la muestra a analizar, para así evaluar los datos obtenidos.

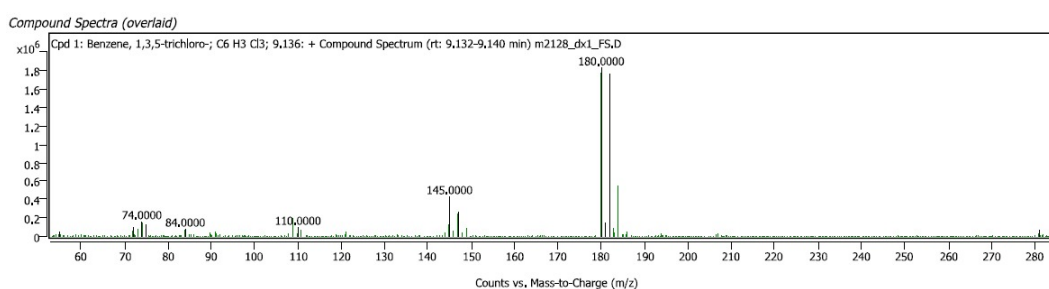
Se observó en la figura 15 el “RT” con un valor de 9,361 min, el cual hace referencia al tiempo de retención del analito, este tiempo nos indica el tiempo en el que el detector tardó en captar el analito desde que fue inyectado; anudando a esto, el “Score” que presenta la figura hace referencia al porcentaje de coincidencia, “Match” o correlación del espectro de masas que el compuesto presenta según la librería National Institute of Standards and Technology (NIST), y se logra deducir que su

porcentaje de coincidencia es asertivo para el compuesto TrichloroBenzene-1,3,5, con un porcentaje de 93,99 % de coincidencia, como se presenta en la figura 15, por lo tanto, cada uno de los picos presentes en el perfil cromatográfico son confirmados con el tiempo de retención y el perfil del espectro de masas, esto con el fin de evaluar la asertividad y confiabilidad de los datos obtenidos en los análisis cuantitativos.

El perfil de espectrometría de masas del analito TrichloroBenzene-1,3,5 muestra los siguientes datos:

Figura 18.

Espectro de masas TrichloroBenzene-1,3,5



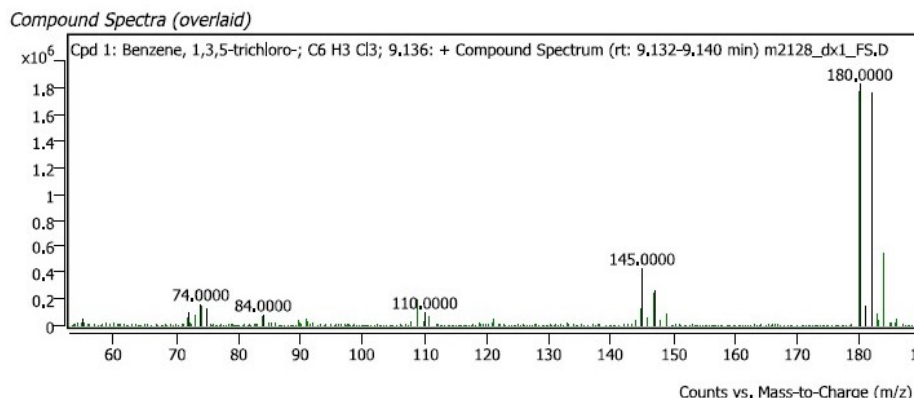
Nota. Espectro de masas TrichloroBenzene-1,3,5. Tomado de: CAR, “Análisis experimental de la muestra 2128,” Mosquera, 2021.

En la figura 18 se evidencia el pico más elevado en el que puede encontrarse el analito TrichloroBenzene-1,3,5 por medio del espectro de masas, este pico máximo esta basado en su peso molecular, siendo en este caso de 181,45 g/mol, lo cual indica que su pico máximo se debe encontrar en un valor aproximado a 181; este valor indica los iones moleculares que maneja el analito, los demás picos que se presentan en el perfil de espectrometría de masas son productos de la fragmentación de la molécula.

En la figura 19 al realizar un zoom mas detallado se observa como el pico de ion molecular mas alto hace referencia a un valor aproximado de 185, mientras el analito tiene un peso molecular de 181 g/mol, este aumento en el pico se debe a que el analito tiene isótopos en su estructura química, esto quiere decir que el compuesto se protona debido al peso del hidrógeno presente en su estructura química, por lo tanto, a partir del pico de ion molecular mas elevado la molécula comienza a generar rupturas, las cuales se evidencian en los picos mas pequeños, estas rupturas generalmente se presentan entre 35 y 36 unidades de masa.

Figura 19.

Espectro de masas TrichloroBenzene-1,3,5 pico máximo



Nota. Espectro de masas TrichloroBenzene-1,3,5, Tomado de: CAR, “Análisis experimental de la muestra 2128,” Mosquera, 2021.

Al realizar un análisis al perfil cromatográfico de la figura 19, se concluye que los picos cercanos al pico más elevado, con los valores (145,0000, 110,0000, 84,0000 y 74,0000) se deben a pequeñas rupturas de la molécula generadas por el cromatógrafo para la cuantificación del compuesto, y pueden deberse a la pérdida de un hidruro, hidrógeno o algunas moléculas de menor tamaño.

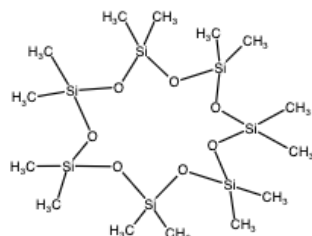
Por otro lado, cuando se observa el segundo pico más alto, se deduce que la molécula tuvo una ruptura de 35 unidades de masa (pérdida de masa que se encuentra en el rango normal) al llegar al valor de 145, cabe resaltar que el espectro de masas hace referencia a las rupturas moleculares del analito en específico, por lo tanto la información obtenida por la gráfica corrobora los resultados del cromatograma, este es un método de confirmación y evaluación de la información y resultados, obteniendo así datos como concentración, estructura química, cromatogramas y espectros de masas.

El análisis de estos compuestos fue posible debido a que se encontraban en la librería del cromatógrafo, por ejemplo, en el análisis fueron encontrados 79 analitos, pero solamente 7 fueron cuantificados, se deduce que los demás compuestos pueden no hacer parte de la librería manejada, por lo cual no arrojaron datos cuantitativos o se encontraron trazas de los PCB's, sin embargo se presentó el caso de analitos encontrados de diferentes compuestos que no hacen parte de la muestra, es decir contaminantes, por ejemplo, los compuestos denominados Siloxanos, los cuales se

encuentran con la siguiente estructura química (figura 20), no hacen parte de la muestra a analizar y se deben a una contaminación presentada por el cromatógrafo.

Figura 20.

Estructura química Dodecamethyl- Cyclohexasiloxane



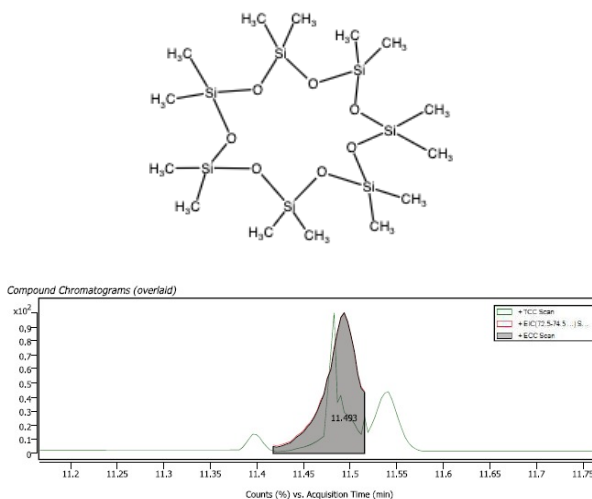
Nota. Estructura química Dodecamethyl-Cyclohexasiloxane. Tomado de: CAR, “Análisis experimental de la muestra 2128,” Mosquera, 2021.

El compuesto Dodecamethyl-Cyclohexasiloxane analizado anteriormente, contiene Siloxano en su estructura química es decir átomos de Si, y se concluye que no hacen parte de la muestra de PCB's, sino que se generarón por una contaminación del cromatógrafo llamado "sangrado de columna"; el denominado sangrado de columna hace referencia a una perdida que se genera de la fase estacionaria, la cual gotea por la columna generando una interferencia y señal de fondo en el cromatograma, este sangrado se debe a la degradación normal del polímero de la fase estacionaria y la degradación de este polímero se debe a elevadas temperaturas y tiempos prologados de trabajo, es decir, a mayor temperatura trabajada mayor velocidad de desgaste presentara la columna.

Debido al desgaste presentado por la columna, se evidenciaron los siguientes compuestos.

Figura 21.

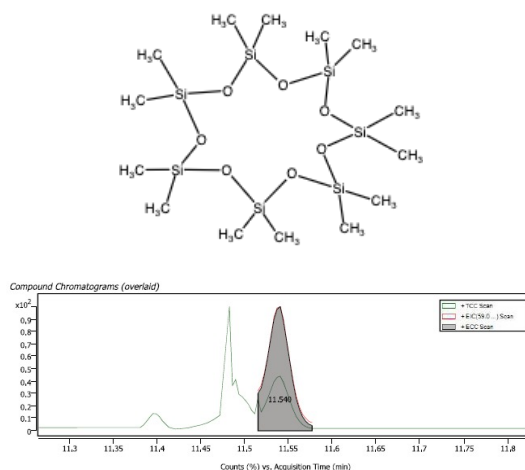
Análisis cromatográfico del contaminante Cycloheptasiloxane - Tetradecamethyl



Nota. Análisis cromatográfico Cycloheptasiloxane , Tomado de: CAR, “Análisis experimental de la muestra 2128,” Mosquera, 2021.

Figura 22.

Análisis cromatográfico del contaminante Cyclooctasiloxane - Hexadecamethyl



Nota. Analisis cromatográfico del contaminante Cyclooctasiloxane, Tomado de: CAR, “Análisis experimental de la muestra 2128,” Mosquera, 2021.

Ya que el cromatógrafo analiza todo compuesto que ingresa, los resultados anteriormente planteados corresponden a los compuestos Cycloheptasiloxane-Tetradecamethyl y Cyclooctasiloxane-Hexadecamethyl, contaminantes presentados por el sangrado de la columna pero que generaron una señal de respuesta en el detector, por lo tanto la cromatografía arrojó un análisis de dichos compuestos. Según los análisis de resultados, estos compuestos no hacen parte de la muestra inyectada a analizar, por lo cual fueron descartados para la propuesta de las condiciones iniciales del proceso de oxidación en agua supercrítica, ya que se consideran contaminantes de la misma. Este tipo de contaminaciones son frecuentes en los cromatógrafos, y pueden presentarse como ácidos grasos, compuestos que no son respectivamente de la muestra inyectada, y se deben a la ausencia de guantes al manipular la muestra, lo cual puede generar una contaminación cruzada con las grasas que están presentes en las manos, no obstante, se encuentran contaminantes como ftalatos, compuestos que son utilizados como plastificantes, los cuales están presentes en el septum de la muestra donde penetra la aguja, por lo tanto puede generarse una mínima contaminación de la muestra al desprenderse una concentración baja de ftalato.

Conociendo el método de lectura, análisis del cromatograma y el espectro de masas, se evidencia que en la muestra “m2128” se encontraron 79 compuestos, pero se reconocieron 31, de los cuales cuantitativamente fueron analizados los siguientes: PCB's 28, 52, 101, 118, 138, 153 y 180. Los compuestos mencionados se encontraban en concentraciones de $\mu\text{g}/\text{mL}$ y lograron ser analizados cuantitativamente en cada una de las muestras inyectadas por triplicado al cromatógrafo (m2128, m2129 y m2139), por consiguiente, las concentraciones se convirtieron a % de composición mol/mol, para así obtener las condiciones iniciales del proceso de oxidación supercrítica, conociendo los siguientes análisis por PCB's:

- PCB's 28: 2,4,4'-Trichlorobiphenyl
- PCB's 52: 2,2',5,5'-Tetrachloro-1,1'-biphenyl
- PCB's 101: 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl
- PCB's 118: 2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl
- PCB's 138: 2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl

Tabla 4.*Composiciones de la corriente de entrada de PCB's al proceso*

Congéneres	Composición química	Concentración promedio[$\mu\text{g}/\text{mL}$]	% Composición[w/w]	Peso molecular[g/mol]	Concentración[$\mu\text{mol}/\text{mL}$]	%Composición[mol/mol]
PCB 28	$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_3$	30,42	1,97 %	257,50	0,12	2,76 %
PCB 52	$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_4$	38,47	2,49 %	292,00	0,13	3,08 %
PCB 101	$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_5$	139,93	9,07 %	326,40	0,43	10,01 %
PCB 118	$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_5$	62,56	4,06 %	326,40	0,19	4,48 %
PCB 138	$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_6$	394,90	25,60 %	360,90	1,09	25,55 %
PCB 153	$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_6$	419,69	27,21 %	360,90	1,16	27,16 %
PCB 180	$\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Cl}_7$	456,57	29,60 %	395,30	1,16	26,97 %

Nota. Composiciones de las corrientes de entrada de PCB's al proceso

- PCB's 153: 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl
- PCB's 180: 2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl

Se evidenció que existen compuestos isómeros en la lectura del perfil cromatográfico, esto indica que su estructura molecular es la misma, pero su posición estructural varía, como en los PCB's 101 y 118, así mismo los 138 y 153, por lo tanto, el perfil cromatográfico arrojó una estructura molecular unificando todos los isómeros posibles encontrados, y cuantificados en la muestra, cabe resaltar que los datos obtenidos hacen referencia al analito que reincidente con mayor frecuencia en la tabla de resultados. En este caso, se tomo la tabla en la cual se encuentra el analito con la nomenclatura exacta deseada, pero su análisis fue realizado para el analito mas afín y con mayor reincidente presentado en la misma tabla.

Para conocer las condiciones iniciales con las que se va a llevar a cabo el proceso de oxidación en agua supercrítica, se deben conocer los tiempos de retención de cada analito y sus respectivas concentraciones; en la siguiente tabla se encuentran los analitos analizados por muestra basado en su nomenclatura exacta y sus isómeros presentes.

En la tabla 5 se presentaron las cuantificaciones realizadas por PCB's en cada muestra, cabe resaltar que las cuantificaciones se realizaron contando los isómeros de los PCB's que estaban presentes, no siempre manejando la nomenclatura exacta del PCB's. Esto se debe a que la variación presente entre isómeros es mínima, por lo tanto, sus propiedades químicas y físicas presentan similitud relevante para su

Tabla 5.*Posibles isómeros de PCB's cuantificados por muestra*

PCB's	Formula química	Estructura química	m2128	m2129	m2130
28	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	<i>2,4,4'-triclorobifenil</i>		X	X
52	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	<i>2,2',5,5'-tetraclorobifenil</i>		X	X
101	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	<i>2,2',4,5,5'-pentaclorobifenil</i>	X	X	
118	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	<i>2,3',4,4',5-pentaclorobifenil</i>	X	X	
138	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	<i>2,2',3,4,4',5'-hexaclorobifenil</i>	X	X	
153	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	<i>2,2',4,4',5,5'-hexaclorobifenil</i>	X	X	
180	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	<i>2,2',3,4,4',5,5'-heptaclorobifenil</i>	X	X	

Nota. Posibles isómeros de PCB's cuantificados por cada muestra

cuantificación y cuantificación.

Las 3 muestras extraídas son representativas por contener porcentajes mayores o iguales a 1000 ppm, estas se encuentran en un mismo lote de aceites de transformadores dieléctricos, por lo cual se espera que su contenido y porcentaje sea similar, pero como se evidencia en la tabla 5, el contenido entre canecas varía, esto se debe a que los transformadores dieléctricos manejan diferentes proveedores, por lo tanto sus condiciones de uso, mantenimiento y contenido difieren, aunque sus concentraciones sean similares; por ejemplo, la variación de contenido se evidencia en la presencia y cuantifican de isómeros de cada compuesto, lo cual se presenta en la siguiente distribución (tabla 6) los PCB's 138 y 180 para la muestra 2128 se presentan como isómeros, 28, 138 y 180 para la muestra 2129, y 52 para la muestra 2130, fueron cuantificados por sus isómeros presentes, es decir, los PCB's con su nomenclatura exacta hallados por muestra fueron los siguientes:

- **Muestra m2128:**

Según la tabla 5 se constata que los PCB's 28 y 52 no se encuentran presentes en la muestra 2128, esto se debe a que su nomenclatura exacta no se encuentra presente pero si los isómeros del compuesto, los cuales fueron evaluados para la toma de decisiones del proceso. Los PCB's presentan isómeros y homólogos según su estructura química, por lo tanto, se tomaron en cuenta los gráficos de los PCB's con

Tabla 6.

Lista de los posibles compuestos con nomenclatura exacta hallados en los resultados por cada muestra

Lista de los posibles compuestos exactos hallados en los resultados por cada muestra					
PCB's	Formula química	Estructura química	m2128	m2129	m2130
28	$C_{12}H_7Cl_3$	2,4,4'-trichlorobiphenyl			X
52	$C_{12}H_6Cl_4$	2,2',5,5'-tetrachlorobiphenyl		X	
101	$C_{12}H_5Cl_5$	2,2',4,5,5'-pentachlorobiphenyl	X	X	
118	$C_{12}H_5Cl_5$	2,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl	X	X	
138	$C_{12}H_4Cl_6$	2,2',3,4,4',5'-hexachlorobiphenyl			
153	$C_{12}H_4Cl_6$	2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl	X	X	
180	$C_{12}H_3Cl_7$	2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl			

Nota. Lista de posibles compuestos con nomenclatura exacta hallados en los resultados de cada muestra.

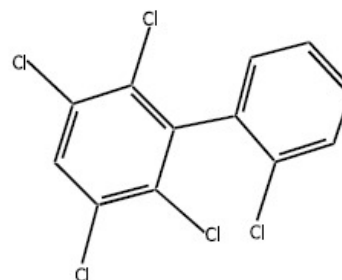
la nomenclatura exacta del analito cuantificado y los cuales se encuentran en mayor concentración, como son: PCB's 101, 118 y 153; arrojando los siguientes análisis:

Los compuestos se encuentran con la siguiente formula química $C_{12}H_5Cl_5$, su nomenclatura es la siguiente: 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl para el compuesto PCB's 101 y 2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl para el PCB's 118, como se evidencia en las siguientes figuras (23 y 24) , con su estructura química respectivamente.

Figura 23.

Isómeros PCB's 101 y estructura química

Name	Formula
1,1'-Biphenyl, 2,2',3,5,6-Pentachloro-	C12H5Cl5
1,1'-Biphenyl, 2,2',3,5',6-pentachloro-	C12H5Cl5
1,1'-Biphenyl, 2,2',3,4,6-Pentachloro-	C12H5Cl5
1,1'-Biphenyl, 2,2',3,5,5'-pentachloro-	C12H5Cl5
1,1'-Biphenyl, 2,2',4,5,5'-pentachloro-	C12H5Cl5
1,1'-Biphenyl, 2,2',3',4,6-Pentachloro-	C12H5Cl5
2,2',3,5,6'-Pentachloro-1,1'-biphenyl	C12H5Cl5
2,2',3,4',5-Pentachloro-1,1'-biphenyl	C12H5Cl5
2,2',3,4,4'-Pentachloro-1,1'-biphenyl	C12H5Cl5
1,1'-Biphenyl, 2,2',3,5,5'-pentachloro-	C12H5Cl5



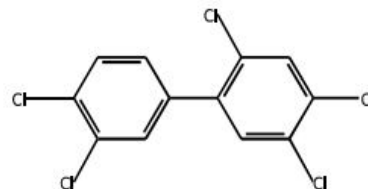
Nota. Isómeros PCB's 101 y su respectiva estructura química.

Tomado de: CAR, "Análisis experimental de la muestra 2128," Mosquera, 2021.

Figura 24.

Isómeros PCB's 118 y estructura química

Name	Formula
1,1'-Biphenyl, 2,3',4,4',5-pentachloro-	C12H5Cl5
2,3,3',4,5-Pentachloro-1,1'-biphenyl	C12H5Cl5
1,1'-Biphenyl, 2',3,4,5,5'-Pentachloro-	C12H5Cl5
2,3,3',4,5'-Pentachloro-1,1'-biphenyl	C12H5Cl5
3,3',4,4',5-Pentachloro-1,1'-biphenyl	C12H5Cl5
1,1'-Biphenyl, 2,3,3',4,4'-pentachloro-	C12H5Cl5
3,3',4,5,5'-Pentachloro-1,1'-biphenyl	C12H5Cl5
1,1'-Biphenyl, 2,3,3',4',6-pentachloro-	C12H5Cl5
1,1'-Biphenyl, 2,3',4,4',5-pentachloro-	C12H5Cl5
2,3,3',4',5'-Pentachloro-1,1'-biphenyl	C12H5Cl5



Nota. Isómeros de los PCB's 11 y su estructura química. Tomado de: CAR, "Análisis experimental de la muestra 2128," Mosquera, 2021.

Las figuras 23 y 24 indican la presencia de 20 isómeros para los PCB's 101 y 118 en la muestra 2128, donde su estructura química muestra una igual proporción de los átomos que conforman la molécula, pero su posición es variante.

En primer lugar, se realizó una distinción general del tiempo de retención de todos los isómeros, el pico máximo y el espectro de masas de cada uno; el perfil cromatográfico y espectro de masas realizó un análisis cualitativo de las muestras donde los clasificó según su ubicación en la estructura química, luego arrojó una agrupación de resultados cuantitativos, en los cuales se tuvo en cuenta los siguientes isómeros:

- PCB's 101: 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl
- PCB's 118: 2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl

Se evidencia en la agrupación de resultados el PCB's 101 en la fila 5 de la tabla anterior, el cual fue cuantificado con una concentración de 106.3 $\mu\text{g}/\text{mL}$, por ende ese valor se tomo como condición inicial para el proceso, y el PCB's 118 ubicado en la fila 9, según el análisis presenta una concentración de 40,9 $\mu\text{g}/\text{mL}$.

El PCB's 118 se encuentra clasificado en una tabla distinta al PCB's 101, ya que aunque son isómeros, presentan variaciones significativas en las características como

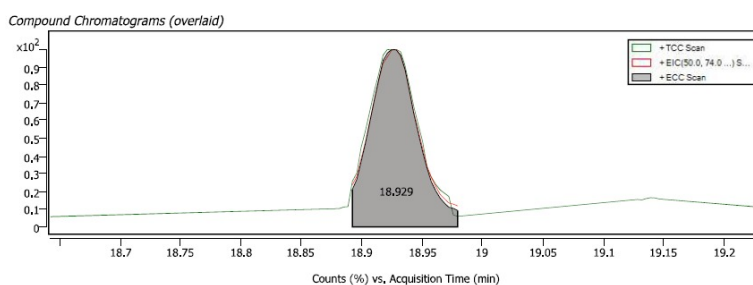
la presión de vapor, punto de ebullición, y densidad, la cuales arrojan tiempos de retención diferentes.

El conteo en porcentaje se realiza directamente en el cromatógrafo tomando como referencia el pico del analito, el cual esta ligado a su RT, y de allí se toma su altura, y área para conocer su valor de concentración, valor que fue previamente calculado por medio de los datos entregados por el cromatógrafo como área, altura, y dimensión, los cuales por medio de cálculos definen y cuantifican el valor de concentración y porcentaje del analito.

- PCB's 101: 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl

Figura 25.

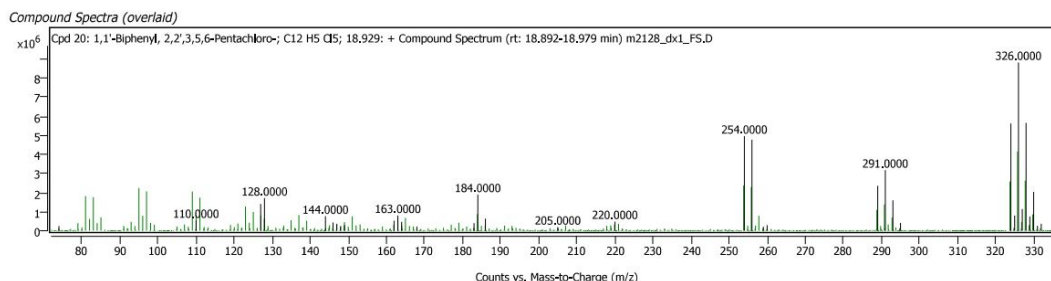
Pico máximo PCB's 101, compuesto 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl



Nota. Señal máxima del PCB 101. Tomado de: CAR, "Análisis experimental de la muestra 2128," Mosquera, 2021.

Figura 26.

Espectro de masas PCB's 101, compuesto 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl



Nota. Espectro de masas PCB's 101. Tomado de: CAR, "Análisis experimental de la muestra 2128," Mosquera, 2021.

Los PCB's 101 y 118 se encuentran con la siguiente estructura química $C_{12}H_5Cl_5$, pero la evaluación de los datos para el PCB's 101 se referenció con el analito, 2,2',3,5,6-Pentachlorobiphenyl, isómero del compuesto 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl.

Los análisis señalan un pico máximo con un tiempo de retención de 18,929 minutos y una simetría de la gráfica con denominación ancha, esto indicando que el analito tardó aproximadamente 18,929 minutos en ser detectado y que presenta un equilibrio entre la mezcla inyectada y el soluto manejado.

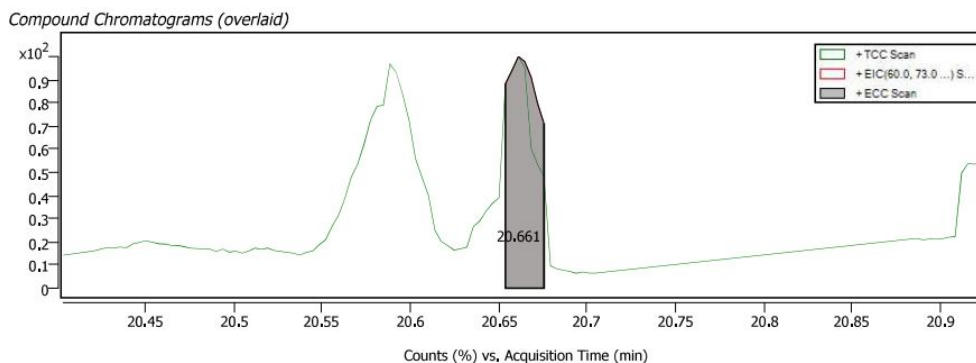
Por consiguiente, al evaluar el perfil del espectro de masas, se concluye que se encuentra en el rango esperado para el analito, ya que el peso molecular de este es de 326,433 g/mol, lo cual coincide con el pico mas elevado encontrado en la figura 26; luego del pico mas elevado en el espectro de masas, se pueden observar rupturas de la molécula, arrojando otros picos de incidencia, algunos con valores de 291,0000 y 254,0000, esto se debe a la partición de la molécula y la perdida de unidades de masa del compuesto, perdiendo así moléculas de menor tamaño; estas rupturas o particiones se presentan en el cromatógrafo para lograr cuantificar con mayor asertividad el compuesto inyectado, facilitar la lectura del analito y poder compararlo con las bases de datos manejadas.

- PCB's 118: 2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl

Asimismo, la evaluación del PCB's 118, presentó datos similares al PCB's 101, ya que sus propiedades físicas y químicas manejan valores análogos al ser compuestos isómeros. Por lo tanto los compuestos, manejan tiempos de retención similares, pero se evidencia que el pico del PCB's 118 presentó mayor simetría, menor área y mayor ruido, esta variación del área se define como "ideal" para el PCB's 118 y como "ancho" para el PCB's 101; variación que se observa en la figura 27.

Figura 27.

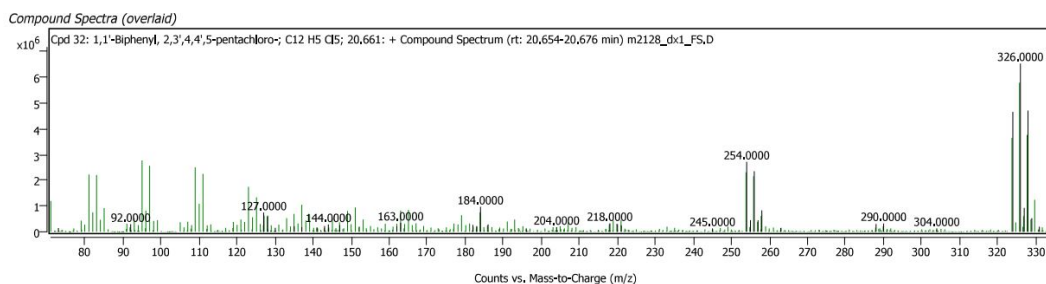
Pico máximo PCB's 101, compuesto 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl



Nota. Señal máxima del PCB's 101. Tomado de: CAR, "Análisis experimental de la muestra 2128," Mosquera, 2021.

Figura 28.

Espectro de masas PCB's 101, compuesto 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl



Nota. Espectro de masas PCB's 101, Tomado de: CAR, "Análisis experimental de la muestra 2128," Mosquera, 2021.

Según la lectura del analito 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl (PCB's 101), se puede deducir que el pico máximo hace referencia a un RT con un valor de 20,661 min, manejando una generalización de los isómeros, y un promedio ponderado con un 78,72% de match, aunque se trate de PCB's isómeros el tiempo de retención de cada uno da valores diferentes, obteniendo 2 minutos de diferencia en el caso del PCB's 101 y 118.

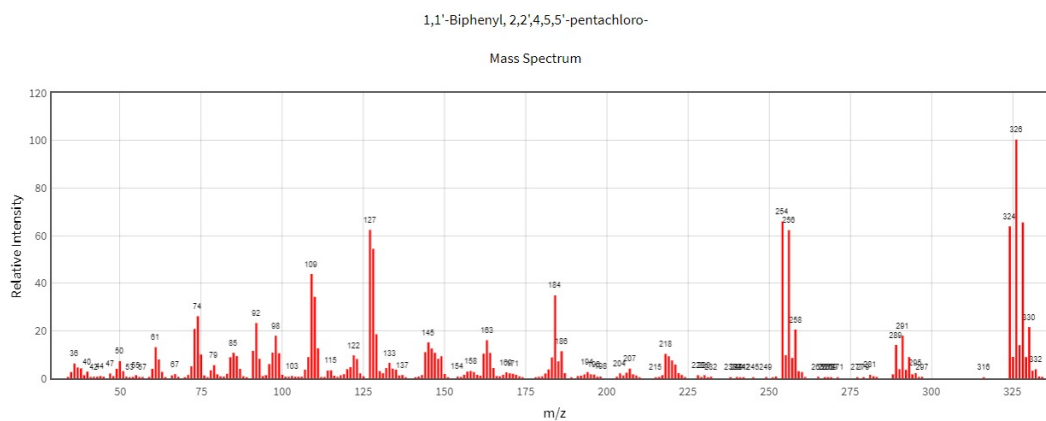
Por otro lado, las diferencias significativas evidenciadas en el perfil cromatográfico no solo se basan en su variación de ubicación y estructura química, si no que estas variantes se reflejan en el valor del tiempo de retención, esto se debe a que la posición de sus átomos también genera alteraciones en las características del isómero por lo cual uno puede ser detectado de forma mas rápida que otro.

Además, aunque se mantiene constante su pico más elevado en el espectro de masas, se observa que maneja mayor cantidad de rupturas y pérdidas que el PCB's 101, observando pérdidas aunque de menor tamaño, en mayor cantidad.

Finalizando, para la verificación de la información, aunque manejan match elevados de 78,82 % y 83,10 %, se procede a verificar el espectro de masas del compuesto compuesto 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl con la librería de la NIST y se evidencia basado en su peso molecular (326,433 g/mol) un valor de 326,0000 en el pico máximo del analito, lo cual corrobora la información hallada en el perfil de espectro de masas comparado con el perfil de la NIST mostrado a continuación.

Figura 29.

Espectro de masas PCB's 101 según la NIST



Nota. Espectro de masas PCB's 101 según la librería NIST, Tomado de: (n.d.). National Institute of Standards and Technology. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C37680732&Mask=2000#Gas-Chrom>

El pico mas elevado, coincide un 100% al pico del espectro de masas de los dos PCB's analizados con un valor de 326,0000, y su diferencia radica en los picos generados por las rupturas de la molécula, que al ser evaluado con el compuesto 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl, este maneja una similitud elevada en sus resultados. Se tuvo en cuenta para el ingreso de las condiciones iniciales, para los PCB's isómeros 101 y 118 las concentraciones encontradas en la tabla de resultados para su ingreso como 1 solo compuesto, con una concentración total de 147,21 $\mu\text{g}/\text{mL}$, tomando las dos composiciones de cada compuesto y sumándolas. Esta sumatoria de concentraciones se debe a que el simulador no maneja isómeros de cada compuesto, por lo tanto se toma la concentración total arrojada por el cromatograma.

Se observa que no son moléculas homologas, es decir no difieren en su número de cloros presentes en la molécula, sino en la distribución de los mismos, por lo tanto se denominan isómeros; aunque, al presentarse como isómeros, su variación en la distribución y ubicación de los Cl es fundamental para las propiedades como presión de vapor y temperatura de ebullición.

El PCB's 101 maneja un punto de ebullición de $371,0 \pm 37,0$ °C a 760 mmHg, una densidad de $1,5 \pm 0,1$ g/cm^3 y una presión de vapor de 0.0 ± 0.8 mmHg a 25°C, según sus propiedades químicas. [17]

Mientras que el PCB's 118 aunque presenta propiedades químicas muy similares, varían de la siguiente forma, punto de ebullición de 390,2 °C a 760 mmHg, densidad 1,522 g/cm^3 , y no arroja presión de vapor registrada, por lo cual se puede tomar como cercana a las del PCB's 101. [17]

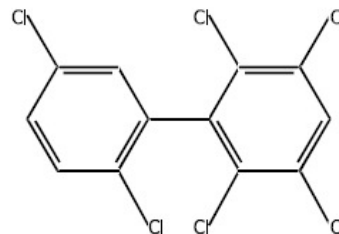
- PCB's 153: 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl

Los PCB's 138 y 153 se encuentran con la siguiente fórmula química $C_{12}H_4Cl_6$, pero el PCB's 153 fue el único con la nomenclatura exacta hallado en la tabla de resultados y presenta los siguientes isómeros.

Figura 30.

PCB's 153 isómeros y estructura química

Name	Formula
1,1'-Biphenyl, 2,2',3,5,5',6-hexachloro-	C12H4Cl6
1,1'-Biphenyl, 2,2',4,4',5',6-Hexachloro-	C12H4Cl6
1,1'-Biphenyl, 2,2',4,4',5,5'-hexachloro-	C12H4Cl6
1,1'-Biphenyl, 2,2',3,4,4',6-Hexachloro-	C12H4Cl6
1,1'-Biphenyl, 2,2',3,4,5,6'-Hexachloro-	C12H4Cl6
2,3,3',4,5',6-Hexachloro-1,1'-biphenyl	C12H4Cl6
2,3,4,4',5,6-Hexachloro-1,1'-biphenyl	C12H4Cl6
1,1'-Biphenyl, 2,2',3,3',4,4'-hexachloro-	C12H4Cl6
1,1'-Biphenyl, 2,2',3,3',4,5-hexachloro-	C12H4Cl6
1,1'-Biphenyl, 2,2',3,4',5,5'-hexachloro-	C12H4Cl6



Nota. PCB's 153 isómeros y su estructura química, Tomado de: CAR, "Análisis experimental de la muestra 2128," Mosquera, 2021.

Para el PCB's 138 no se registro una coincidencia exacta, es decir se encontraron aproximadamente 5 isómeros donde su ultima ubicación variaba un puesto, por lo tanto se realizó el siguiente análisis para el isómero 153.

Presenta 6 átomos de cloro en su estructura, por lo cual se clasifica como una grasa, así mismo, presenta una mayor estabilidad química, térmica y biológica que los PCB's 101 y 118, ya que su número de cloros aumentó en 1; cabe resaltar que al aumentar la cantidad de cloros aumenta la toxicidad, y estabilidad química, térmica y biológica de los compuestos.

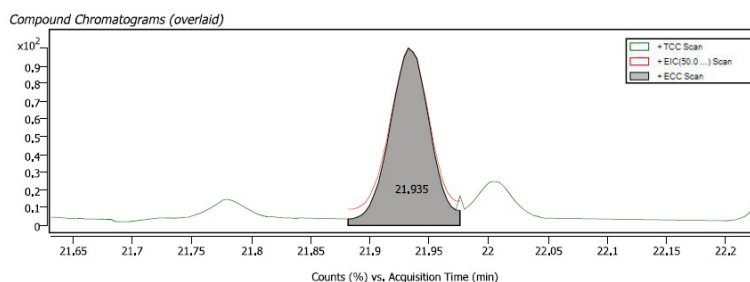
El análisis cromatográfico arrojó los siguientes datos en las gráficas presentadas a continuación.

El pico máximo arrojado por el cromatograma presenta un RT de 21,935 minutos, es decir que su tiempo de retención es similar al del PCB's 118, variando por un minuto de aumento (PCB's 118 tiene un RT de 20,661 minutos).

Su coincidencia sobrepasa el 80 % con un valor de 83,10 %, por lo tanto, se define que el analito si esta denominado correctamente, como se observa a continuación.

Figura 31.

Pico máximo PCB's 153, compuesto 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl



Nota. Señal máxima del PCB's 153, Tomado de: CAR, “Análisis experimental de la muestra 2128,” Mosquera, 2021.

Figura 32.

Score y RT PCB's 153, compuesto 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl

Name	Formula	Species	ID Source	RT	RT Diff	Mass	CAS	Score
1,1'-Biphenyl, 2,2',3,5,5',6-hexachloro-	C12H4Cl6		LibSearch	21.935			52663-63-5	88.13
1,1'-Biphenyl, 2,2',4,4',5,6-Hexachloro-	C12H4Cl6		LibSearch	21.935			60145-22-4	87.45
1,1'-Biphenyl, 2,2',4,4',5,5'-hexachloro-	C12H4Cl6		LibSearch	21.935			35065-27-1	87.12

Nota. Score y RT del PCB's 153, Tomado de: CAR, “Análisis experimental de la muestra 2128,” Mosquera, 2021.

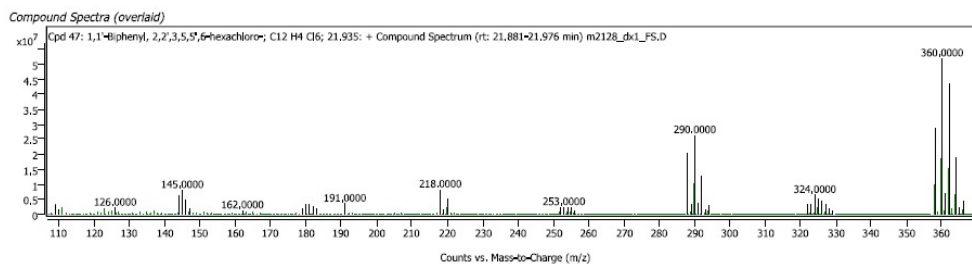
El analito 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl tiene un peso molecular de 360,878 g/mol, por ende, el perfil del espectro de masas debe arrojar un valor similar a su peso molecular, ya que es el máximo valor al que puede llegar el analito con su ion molecular.

Análogamente, el espectro de masas arrojó un pico máximo de 360,0000 como era esperado, y presenta 8 particiones de la molécula; el segundo pico más elevado tiene un valor de 290,0000, mientras que en el perfil cromatográfico que maneja la base de datos de la NIST el segundo pico mas elevado hace referencia a un valor de 145,000; las desigualdades entre el perfil cromatográfico experimental y la base de datos de la NIST, se debe a que la base de datos maneja un análisis individual por analitos, mientras que la muestra inyectada contiene una mezcla de 7 PCB's, por lo tanto, genera variaciones, aunque mínimas son relevantes para el análisis, por lo tanto se evidencian rupturas del ion molecular de menor tamaño y en menor cantidad.

Sintetizando, las rupturas o particiones de la molécula 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl, no solo, se basan en el contenido de la mezcla, sino, en la afinidad que esta presenta por la fase estacionaria o fase móvil del cromatógrafo, incidencias que se evidencian en las siguientes figuras comparativas (33 y 34).

Figura 33.

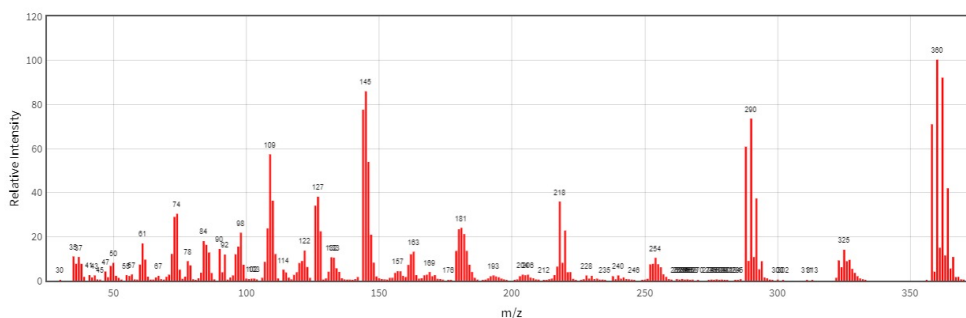
Espectro de masas PCB's 153, compuesto 2,2',4,4',5,5' - Hexachlorobiphenyl



Nota. Espectro de masas del PCB's 153. Tomado de: CAR, "Análisis experimental de la muestra 2128," Mosquera, 2021.

Figura 34.

Espectro de masas librería de la NIST PCB's 153, compuesto 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl



Nota. Espectro de masas de la librería NIST. (n.d.), Tomado de: National Institute of Standards and Technology. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C37680732&Mask=2000#Gas-Chrom>

Al observar la similitud entre los picos máximos del espectro de masas y el RT basado en su peso molecular, se deduce que el match si es relevante y certero según el análisis, por lo tanto se tomo la decisión de, al obtener un análisis tan detallado y asertivo del PCB's 153 se suman los dos resultados cuantitativos de las concentraciones para la muestra 2128 de los PCB's 138 y 153 ya que son isómeros, así que, se tomó como

concentración inicial para el proceso, la sumatoria de las concentraciones arrojadas por el análisis cuantitativo realizado por la Dirección de Laboratorio e Innovación Ambiental de la CAR de cada uno de los analitos (PCB's 138 y 153), siendo un valor total inicial de 652,6 $\mu\text{g}/\text{mL}$.

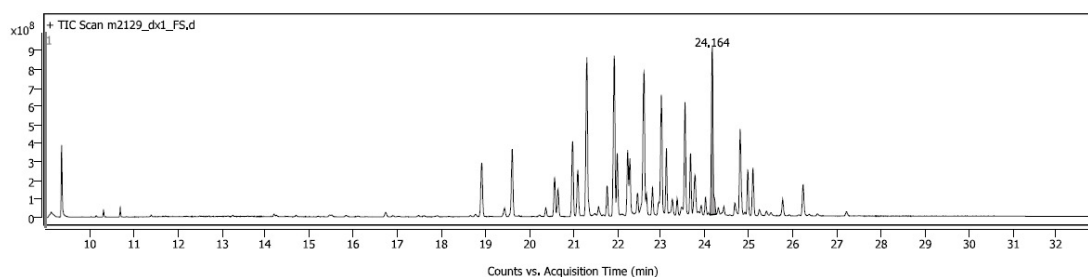
Para finalizar el análisis de la muestra m2128 se observa que de los 7 analitos cuantificados, solamente de 3 analitos presentaron su nomenclatura exacta, los demás se cuantificaron por medio de sus isómeros presentes; esto se debe, a que el cromatógrafo halló la estructura química de los analitos, los cuales tienen isómeros y homólogos en gran cantidad, en consecuencia, sus espectros de masas y perfiles cromatográficos logran tener una diversidad razonable, de modo que se tomaron sus valores de concentraciones iniciales para el proceso sin realizar el análisis cualitativo de los resultados.

- **Muestra m2129:**

La segunda muestra ingresada se denomina “m2129” y algunos de sus resultados cromatográficos por triplicado se presentan de la siguiente forma:

Figura 35.

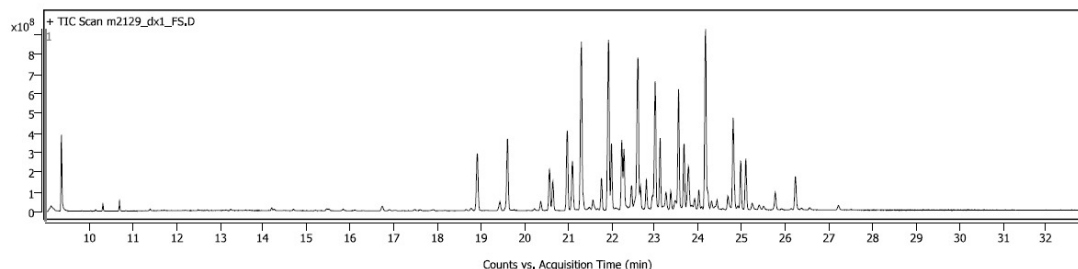
Muestra 1.1 (m2129) Analizada en el cromatógrafo de gases masas



Nota. Muestra 2129 analizada en el cromatógrafo de gases masas. Tomado de: CAR, “Análisis experimental de la muestra 2129,” Mosquera, 2021.

Figura 36.

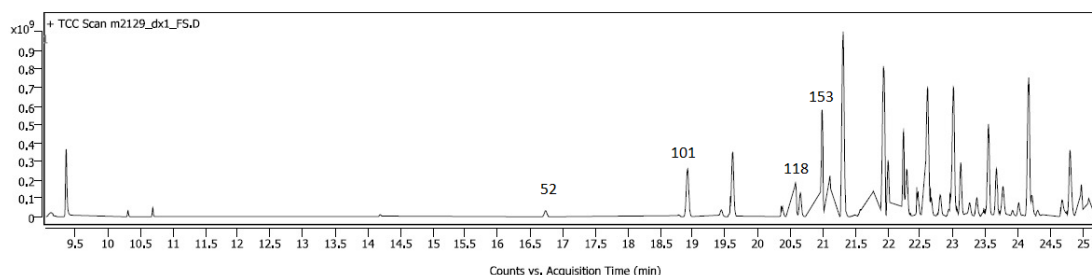
Muestra 1.2 (m2129) Analizada en el cromatografo de gases masas



Nota. Muestra 2129 analizada por duplicado en el cromatógrafo de gases masas. Tomado de: CAR, “Análisis experimental de la muestra 2129,” Mosquera, 2021.

Figura 37.

Muestra 1.3 (m2129) Analizada en el cromatografo de gases masas



Nota. Muestra 2129 analizada por triplicado. Tomado de: CAR, “Análisis experimental de la muestra 2129,” Mosquera, 2021.

Los cromatogramas presentados por la muestra 2129, presentan similitud entre ellos ya que los picos encontrados manejan altura y similitud de área, la diferencia principal se basa en el zoom que se genera para verificar con mayor facilidad los analitos 52, 101, 118, y 153, analitos que fueron hallados con su nomenclatura exacta en la mezcla, siendo así, la mezcla con mayor cuantificación de PCB's.

Para evaluar los analitos, se realizó una lectura de cada pico para definir que analitos se encontraban presentes, y cuales analitos presentaban homólogos o isómeros, por lo tanto, se analizaron los PCB's que presentaron su nomenclatura exacta en los resultados, los cuales son:

- PCB's 52: 2,2',5,5'-Tetrachloro-1,1'-biphenyl
- PCB's 101: 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl

- PCB's 118: 2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl
- PCB's 153: 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl

La incidencia del PCB's 52 en la figura 37, se presenta con la menor altura al compararlo con los picos de incidencia de los PCB's 101, 118 y 153, esto se debe a que se encuentra en menor concentración en comparación a los demás PCB's cuantificados, así pues, el PCB's 153 presenta la concentración mas elevada entre los 4 analitos identificados, por esta razón su pico de incidencia maneja una mayor altura, estas concentraciones se verifican con los datos de la tabla 3, y se evalúan las coincidencias entre los picos cromatográficos y sus concentraciones.

En la muestra se detectaron los PCB's 52, 101, 118, y 153, con su posición exacta, mientras los PCB's 28, 138 y 180 presentaron variaciones en la ubicación, por lo cual se denominaron isómeros, de modo que, el análisis enfático se realizo para los PCB's hallados con su nomenclatura exacta.

- PCB's 52: 2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl

El analito 2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl tiene la siguiente formula química $C_{12}H_6Cl_4$, se observa que posee 4 Cl en su estructura , esto indica que es un líquido aceitoso, arrojó una de las incidencias mas bajas en el cromatograma, esto debido a que su estructura química es mas corta o menos compleja, por lo tanto, su pico de incidencia no es tan elevado como los demás, además de la concentración de PCB's presente en la muestra.

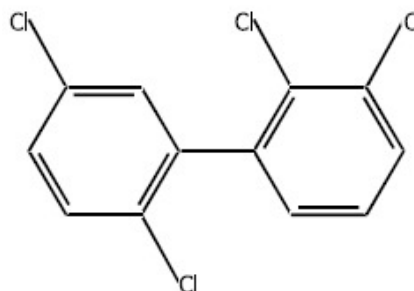
En las propiedades físicas y químicas se encuentra con un peso molecular de 292,0 g/mol por lo cual se espera que en el espectro de masas presente un pico con un valor semejante; el PCB's 52 presenta isómeros con propiedades similares, pero con espectros de masas y picos diferenciadores. Los isómeros y su estructura química son los siguientes:

La posición y estructura exacta del PCB's 52 se encuentra en la fila 7, y presenta un RT de 16,729 min, con un match de 74,65 % según la librería, el cromatograma presentó el pico máximo con un valor de 16,729 min, es decir que el analito tardo aproximadamente 16,7 minutos en ser detectado, donde evaluando el RT con los analitos de la muestra 2128 se puede observar que este ha tardado menor tiempo

Figura 38.

PCB's 52 isómeros y estructura química

Name	Formula
1,1'-Biphenyl, 2,2',3,5'-tetrachloro-	C12H6Cl4
1,1'-Biphenyl, 2,2',3,4'-tetrachloro-	C12H6Cl4
1,1'-Biphenyl, 2,2',5,6'-Tetrachloro-	C12H6Cl4
1,1'-Biphenyl, 2,2',3,3'-tetrachloro-	C12H6Cl4
2,2',4,6'-Tetrachloro-1,1'-biphenyl	C12H6Cl4
1,1'-Biphenyl, 2,2',3,5'-tetrachloro-	C12H6Cl4
1,1'-Biphenyl, 2,2',5,5'-tetrachloro-	C12H6Cl4
2,2',4,5-Tetrachloro-1,1'-biphenyl	C12H6Cl4
1,1'-Biphenyl, 2,2',4,6-Tetrachloro-	C12H6Cl4
1,1'-Biphenyl, 2,2',3,6'-tetrachloro-	C12H6Cl4



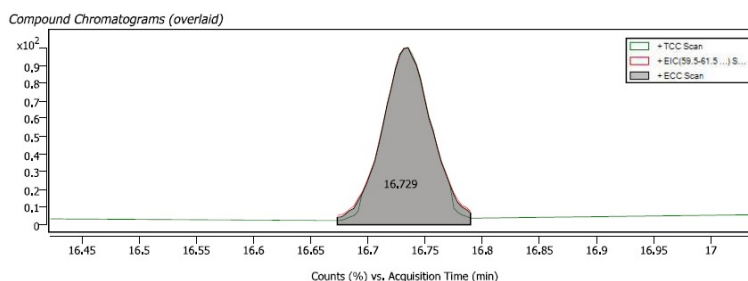
Nota. PCB's 52 y sus isómeros con estructura química, Tomado de:

CAR, "Análisis experimental de la muestra 2129." Mosquera, 2021.

en ser determinado y presenta un pico simétrico ya que no tiende hacia la derecha o izquierda y una caracterización de forma de pico ancho, como se observa a continuación.

Figura 39.

Pico máximo PCB's 53, compuesto 2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl

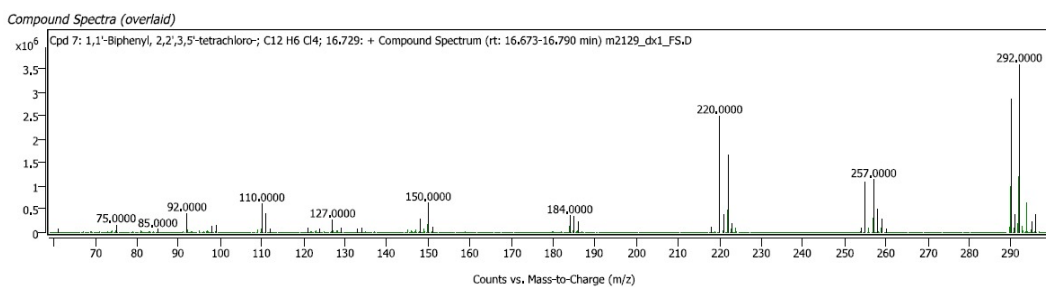


Nota. Señal máxima del PCB's 53. Tomado de: CAR, "Análisis experimental de la muestra 2129." Mosquera, 2021.

Al revisar el espectro de masas, se observa que cumple con el rango exacto de su peso molecular, ya que se encuentra en 292,000 y su peso molecular con cifras significativas es de 291,919411 g/mol; conociendo su peso molecular, se comparan los resultados obtenidos con la veracidad de los análisis, ya que la variación del pico puede ser mínima en caso de que el analito presente isótopos o se este protonando.

Figura 40.

Espectro de masas PCB's 52, compuesto 2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl

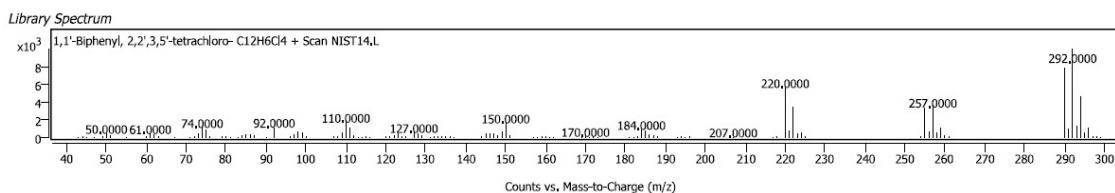


Nota. Espectro de masas PCB's 52. Tomado de: CAR, "Análisis experimental de la muestra 2129." Mosquera, 2021.

Se presentaron 9 rupturas del analito por parte de la cromatografía, perdiendo en la primera ruptura 35 unidades de masa y según la librería su primera ruptura ha de ser de la misma magnitud.

Figura 41.

Espectro de masas librería PCB's 52, compuesto 2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl



Nota. Espectro de masas PCB's 52 tomado de la librería NIST, Tomado de: CAR, "Análisis experimental de la muestra 2129." Mosquera, 2021.

Se evidencia que difieren en la cantidad de rupturas según la librería, esto se debe a que la librería puede contener mayor cantidad de analitos en la base de datos y así logra cuantificarlos con mayor precisión o puede tratarse de otro cromatógrafo con mayor sensibilidad, en consecuencia el PCB's 52 ha presentado el tiempo de retención mas bajo, esto se debe a que es una molécula mas sencilla, con menor cantidad de átomos de Cl, y una estructura molecular de menor complejidad.

- PCB's 101: 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl

Los isómeros de este compuesto, ya fueron analizados previamente en la muestra 2128, cabe resaltar que se tomó en los resultados la formula molecular exacta del analito mas repetido de la tabla.

Figura 42.

*Isómeros PCB's 101, compuesto 2,2',4,5,5'-
Pentachlorobiphenyl*

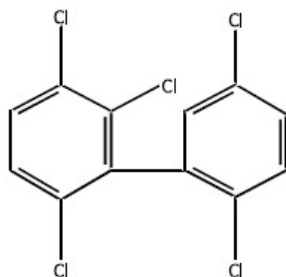
Name	Formula
1,1'-Biphenyl, 2,2',3,5',6-pentachloro-	C12H5Cl5
1,1'-Biphenyl, 2,2',3,5,5'-pentachloro-	C12H5Cl5
1,1'-Biphenyl, 2,2',3,5,6-Pentachloro-	C12H5Cl5
2,2',3,5,6'-Pentachloro-1,1'-biphenyl	C12H5Cl5
1,1'-Biphenyl, 2,2',4,5,5'-pentachloro-	C12H5Cl5
1,1'-Biphenyl, 2,2',3',4,6-Pentachloro-	C12H5Cl5
1,1'-Biphenyl, 2,2',3,4,6-Pentachloro-	C12H5Cl5
1,1'-Biphenyl, 2,2',3,5,5'-pentachloro-	C12H5Cl5
2,2',3,4,4'-Pentachloro-1,1'-biphenyl	C12H5Cl5
2,2',3,4',5-Pentachloro-1,1'-biphenyl	C12H5Cl5

Nota. Isómeros del PCB's 101 CAR. (2021).
Tomado de: CAR, "Análisis experimental de la muestra 2129." Mosquera, 2021.

Se evidencia el analito 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl en la posición 5 de la tabla, pero el analito al cual hace referencia la estructura química se repitió en dos ocasiones en la tabla. En la posición 2 y 8 de la tabla se encuentra el compuesto 2,2',3,5,5' Pentachlorobiphenyl por lo tanto, la estructura química y los gráficos analizados se basan en ese analito, en este caso, su estructura molecular es la misma, pero su posición varió, en este caso 2,2',3,5,5' Pentachlorobiphenyl, con la siguiente estructura química.

Figura 43.

*Estructura química del isómero del PCB's 101,
compuesto 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl*

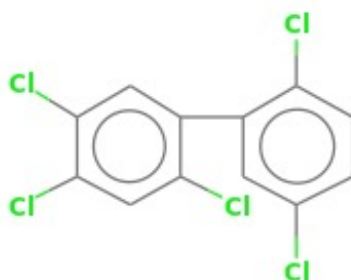


Nota. Estructura química del isómero del PCB's 101, Tomado de: CAR, "Análisis experimental de la muestra 2129." Mosquera, 2021.

Para el analito 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl, se presenta una estructura química con la misma cantidad de Cl, pero en diferente posición de la estructura como se presenta a continuación.

Figura 44.

*Estructura química del PCB's 101, compuesto
2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl*



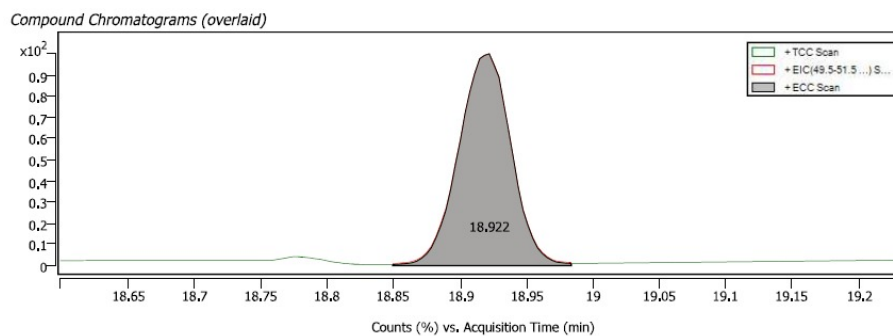
Nota. Estructura química del PCB's 101, Tomado de: NIST. (n.d.). National Institute of Standards and Technology. <https://n9.cl/cxuh>

Por lo tanto, tienen propiedades químicas y físicas similares o con rangos de diferencia despreciables. Entre sus propiedades significativas se encuentra el peso molecular con un valor de 326,433 g/mol.

Se hallaron tiempos de retención similares, con un valor de 18,922 minutos, los cuales varían aproximadamente 7 segundos (18,929 a 18,922), esto quiere decir que el análisis es acertado, además presenta un pico máximo con menos ruido y/o interferencias en el análisis a comparación del pico máximo del PCB's 101 en la muestra 2128.

Figura 45.

*Pico máximo isómero PCB's 101, compuesto 2,2',4,5,5'-
Pentachlorobiphenyl*



Nota. Señal máxima isómero PCB's 101, Tomado de: CAR, "Análisis experimental de la muestra 2129." Mosquera, 2021.

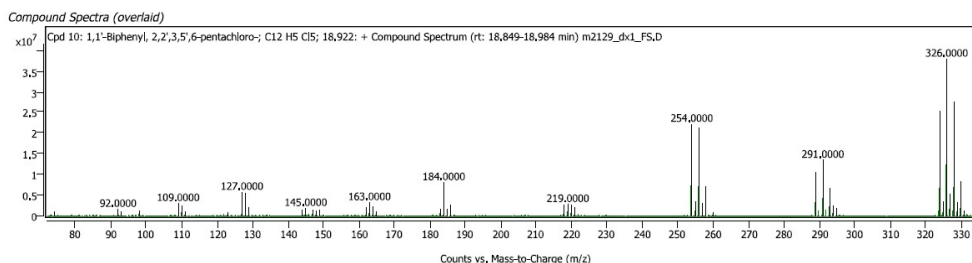
El pico máximo evidenciado para la muestra 2129 del PCB's 101 presenta un RT cercano al de la muestra 2128 del mismo PCB's, pero con un match mayor al de la anterior muestra, también se muestra ligeramente asimétrico negativo, ya que se desplaza hacia la derecha y con una denominación de pico ancho, estas características se deben a retención de soluto o presencia en exceso de muestra.

Este análisis esta basado en la gráfica anteriormente mostrada, y se debe a que el analito en la muestra 2129 presenta un match de 90,68% de coincidencia con la librería, lo cual es un aumento del 10% según el análisis anterior, de modo que, el aumento o disminución del RT, se debe a la variación de las condiciones del ambiente u otras intervenciones humanas en el momento del análisis o, al aumento de la sensibilidad en la toma de los datos, por lo tanto se arrojaron mayor cantidad de datos.

Asimismo, debido a la sensibilidad manejada por el cromatografo, se presento el siguiente espectro de masas.

Figura 46.

Espectro de masas isómero PCB's 101, compuesto 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl



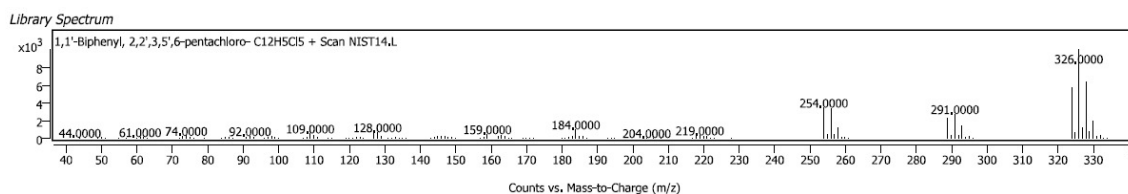
Nota. Espectro de masas isómero PCB's 101. Tomado de: CAR, "Análisis experimental de la muestra 2129." Mosquera, 2021.

Se observa una semejanza entre los picos arrojados por el análisis de la muestra 2128, manteniendo constantes los picos mas elevados es decir, se generaron las mismas rupturas y perdidas por unidad de masa, aunque el analito varió, asimismo, se compararon las gráficas y datos según la gráfica que la NIST arrojó en el mismo análisis.

- PCB's 118: 2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl

Figura 47.

Espectro de masas NIST, de isómero PCB's 101, compuesto 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl



Nota. Espectro de masas de los isómeros 101 de la librería NIST, Tomado de: CAR, “Análisis experimental de la muestra 2129.” Mosquera, 2021.

En el análisis del PCB's 118 para la muestra denominada 2129, se tomaron como referencia los resultados del primer isómero del compuesto $C_{12}H_5Cl_5$ hallado en el primer puesto de la siguiente tabla de resultados.

Figura 48.

Isómero PCB's 118, compuesto 2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl

Name	Formula
1,1'-Biphenyl, 2',3,4,5,5'-Pentachloro-	C12H5Cl5
2,3,3',4,5'-Pentachloro-1,1'-biphenyl	C12H5Cl5
3,3',4,4',5-Pentachloro-1,1'-biphenyl	C12H5Cl5
1,1'-Biphenyl, 2,3,3',4,4'-pentachloro-	C12H5Cl5
3,3',4,5,5'-Pentachloro-1,1'-biphenyl	C12H5Cl5
2,3,3',5,6-Pentachloro-1,1'-biphenyl	C12H5Cl5
1,1'-Biphenyl, 2,3,3',4',6-pentachloro-	C12H5Cl5
1,1'-Biphenyl, 2,3',4,4',5-pentachloro-	C12H5Cl5
2,3,3',4',5'- Pentachloro-1,1'-biphenyl	C12H5Cl5
2,2',3,6,6'-Pentachloro-1,1'-biphenyl	C12H5Cl5

Nota. Isómero PCB's 118. Tomado de: CAR, “Análisis experimental de la muestra 2129.” Mosquera, 2021.

Este isómero se denomina como 2,3',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl, siendo el isómero mas afín al PCB's 118, ya que varía solo en una posición de la estructura química, como se observa a continuación.

Se realizó el mismo análisis para la muestra 2128, obteniendo resultados similares de RT y match según la librería. El RT que presenta el analito en la muestra 2129 es de 20,655 min, mientras que el RT de la muestra 2128 aumento 6 segundos, lo

Figura 49.

Estructura química del analito 2,3',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl, y 2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl



Nota. Estructura química de los analitos. Tomado de: CAR, “Análisis experimental de la muestra 2129.” Mosquera, 2021. y NIST. (n.d.). National Institute of Standards and Technology. <https://n9.cl/cxuh8>

cual presenta un similitud entre los análisis, por ende, los porcentajes de match con el análisis presente en la librería también son elevados, pero para la segunda muestra (2129), ya que se observa que se encuentra por encima del 90 %, es decir que la probabilidad de que el compuesto tomado sea el PCB's 118 es muy confiable, como se evidencia un porcentaje del 91,37 % en el puesto 8, donde se encuentra el analito 2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl.

Figura 50.

*Match PCB's 118, compuesto
2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl*

Score
93.13
92.71
92.35
91.78
91.67
91.52
91.45
91.37
90.94
90.74

Nota. Match del PCB's 118. Tomado de: CAR, “Análisis experimental de la muestra 2129.” Mosquera, 2021.

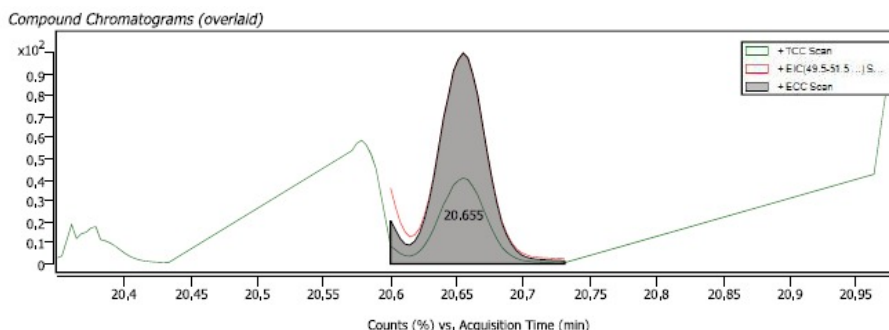
A diferencia de la muestra 2128, que, aunque maneja un porcentaje de match elevado, no presenta un valor superior al 80 %, pero comparándolo con los match que presentan los demás isómeros de la misma muestra es un valor aceptable. La coincidencia, match o score presentado en las tablas puede variar según la muestra inyectada, sus componentes y el ambiente en el cual se esta llevando a cabo el proceso de cromatografía.

Se conoce que este proceso se realiza al vacío, pero las condiciones ambientales pueden generar una variación notoria en el momento de los resultados, esas variaciones pueden afectar tanto el espectro de masas como el resultado del perfil cromatográfico, no disminuyendo ni aumentando los valores del tiempo de retención, sino presentando ruido en los resultados.

Para el RT del PCB's 118 en la muestra 2129 se encontró bajo el rango del valor estándar para los PCB's, los cuales varían de 14 a 21 minutos, con un valor de 20,655 min, como se evidencia en la figura.

Figura 51.

Pico máximo isómero PCB's 118, compuesto 2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl



Nota. Señal máxima del isómero del PCB's 118. Tomado de: CAR, "Análisis experimental de la muestra 2129." Mosquera, 2021.

Presenta uno de los picos mas elevados hasta el momento del análisis, ya que entre los 7 analitos analizados este presenta 5 átomos de Cl, lo cual indica que es una molécula compleja, altamente estable, toxica y definida como grasas, también se evidencia una similitud entre los cromatogramas presentados, no solo con tiempos de retención similares, sino también con formas similares de picos o incidencias, en este caso se presenta un pico ancho con simetría en su estructura.

- PCB's 153: 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl

El analito 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl se halló en dos tablas diferentes, de manera que se tienen 2 análisis para realizar la comparación de los datos encontrados y se tomaron las 2 tablas con sus respectivos isómeros, aunque el analito exacto estaba presente, los análisis realizados fueron para los analitos mas afines presentes en cada tabla es decir, 2,3,3',4,5',6- Hexachlorobiphenyl y 2,2',4,4',5,5'- Hexachlorobiphenyl.

Figura 52.

Isómeros PCB's 153, compuesto 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl

Name	Formula	Name	Formula
2,3,3',4,5',6-Hexachloro-1,1'-biphenyl	C12H4Cl6	1,1'-Biphenyl, 2,2',3,5,5',6-hexachloro-	C12H4Cl6
2,3,4,4',5,6-Hexachloro-1,1'-biphenyl	C12H4Cl6	1,1'-Biphenyl, 2,2',3,4,5,6'-Hexachloro-	C12H4Cl6
1,1'-Biphenyl, 2,2',4,4',5,5'-hexachloro-	C12H4Cl6	1,1'-Biphenyl, 2,2',3,3',4,5-hexachloro-	C12H4Cl6
2,3,3',4,5,5'-Hexachloro-1,1'-biphenyl	C12H4Cl6	1,1'-Biphenyl, 2,2',3,4,4',6-Hexachloro-	C12H4Cl6
1,1'-Biphenyl, 2,3',4,4',5,5'-hexachloro-	C12H4Cl6	1,1'-Biphenyl, 2,2',4,4',5,6-Hexachloro-	C12H4Cl6
1,1'-Biphenyl, 2,3,3',4,4',5-hexachloro-	C12H4Cl6	1,1'-Biphenyl, 2,2',3,3',4,4'-hexachloro-	C12H4Cl6
2,3,3',4,4',6-Hexachloro-1,1'-biphenyl	C12H4Cl6	1,1'-Biphenyl, 2,2',4,4',5,5'-hexachloro-	C12H4Cl6
1,1'-Biphenyl, 2,2',4,4',5,6-Hexachloro-	C12H4Cl6	1,1'-Biphenyl, 2,2',3,4',5,5'-hexachloro-	C12H4Cl6
2,3,3',4',5,6-Hexachloro-1,1'-biphenyl	C12H4Cl6	2,3,3',4,5',6-Hexachloro-1,1'-biphenyl	C12H4Cl6
1,1'-Biphenyl, 2,3',4,4',5,5'-hexachloro-	C12H4Cl6	2,2',3,4',5,6'-Hexachloro-1,1'-biphenyl	C12H4Cl6

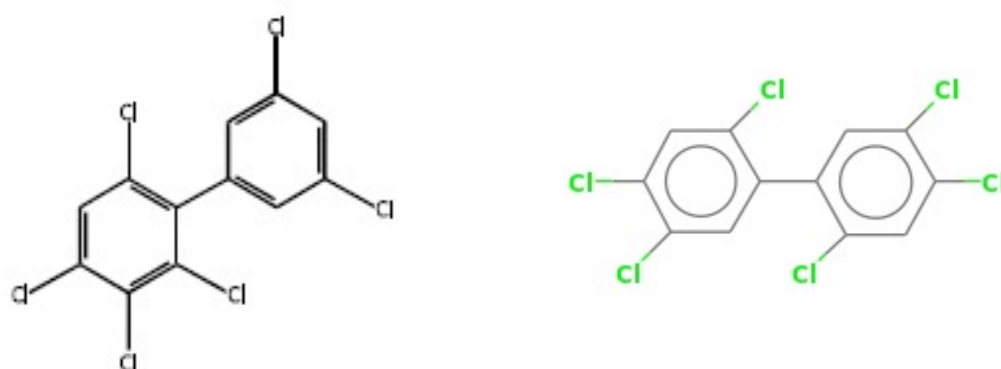
Nota. Isómeros PCB's 153. Tomado de: CAR, "Análisis experimental de la muestra 2129." Mosquera, 2021.

Las 2 tablas en las que estaba presente el analito de interés fueron evaluadas y, cada tabla presentó 10 isómeros totales; el analito de interés se encuentra en el puesto 3 de la tabla 1 con un match de 89,01 %, y en la tabla 2 se encontró en el puesto 7 con un match de 84,82 %.

Las estructuras químicas de los analitos analizados de la tabla 1 son los siguientes:

Figura 53.

Estructura química del analito 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl, y 2,3,3,4',5,6-Hexachlorobiphenyl



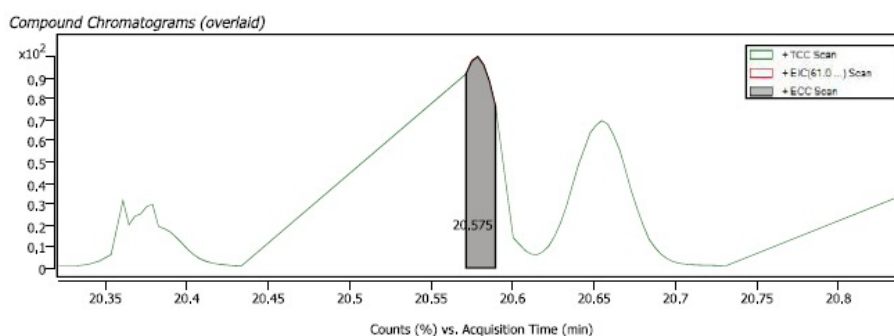
Nota. Estructura química de los analitos. Tomado de: CAR, “Análisis experimental de la muestra 2129.” Mosquera, 2021. y NIST. (n.d.). National Institute of Standards and Technology. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C37680732&Mask=2000#Gas-Chrom>

Se evidencia como las 2 estructuras químicas son homologas, es decir manejan la misma cantidad de Cl pero se encuentran en diferentes posiciones en la molécula, lo cual presenta cambios mínimos en sus propiedades, pero mantienen propiedades iguales como el peso molecular, la cual es esencial para los análisis cromatográficos, la tabla indica que el tiempo de retención de los analitos en general ha de ser 20,575 minutos para el compuesto $C_{12}H_4Cl_6$.

Para el análisis del analito 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl en especifico se presentó un match de 89,01 % , manejando entre los demás analitos uno de los matchs mas elevados.

Figura 54.

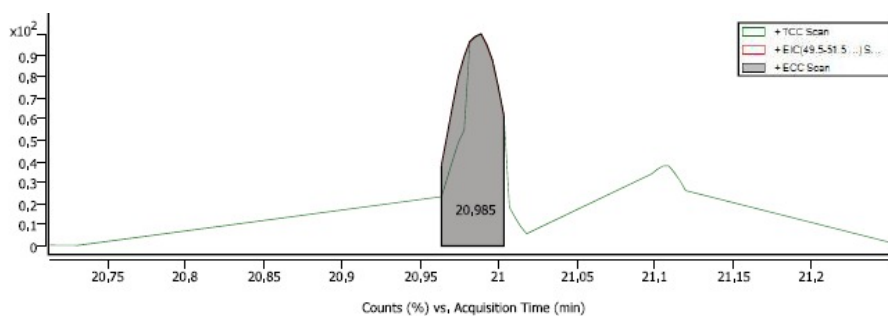
Pico máximo isómero PCB's 153, compuesto 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl



Nota. Señal máxima del isómero del PCB's 153, Tomado de: CAR, "Análisis experimental de la muestra 2129." Mosquera, 2021.

Figura 55.

Pico máximo isómero PCB's 153, compuesto 2,2',3,5,5',6-Hexachlorobiphenyl



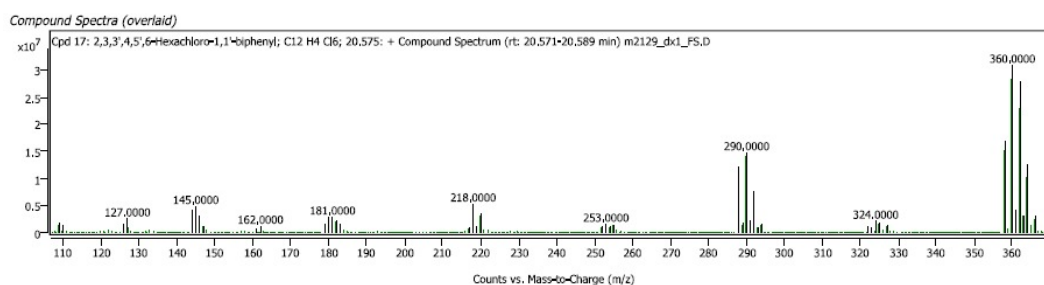
Nota. Señal máxima del isómero PCB's 153, Tomado de: CAR, "Análisis experimental de la muestra 2129." Mosquera, 2021.

En el análisis del perfil cromatográfico se evidencia ruido al momento de la detección del analito 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl , y presenta una simetría en el pico máximo y una forma ideal del pico, mientras que en el análisis del analito 2,2',3,5,5',6-Hexachlorobiphenyl, se evidenció un tiempo de retención similar, un pico simétrico con característica ancha, pero con menor ruido al momento de la detección.

En el primer análisis de la muestra 2128 se evidenció menor cantidad de ruido, y una mayor área, pero manejando la misma altura y un RT similar, el segundo análisis presentó una disminución de 1 minuto; relacionando los análisis anteriormente mencionados, el peso molecular nos indica el pico máximo del espectro de masas al que puede llegar el analito en este caso 360,878 g/mol, y se evidencia que cumple con el parámetro esperado.

Figura 56.

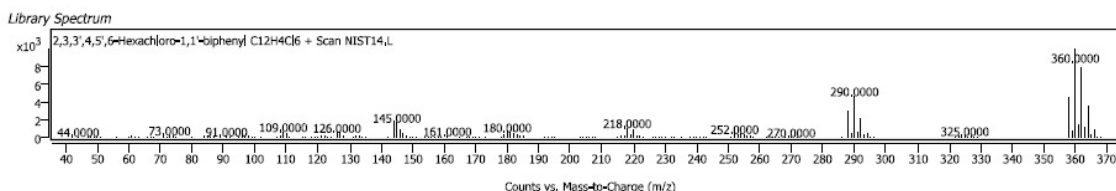
Espectro de masas isómero PCB's 153, compuesto 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl



Nota. Espectro de masas isómero PCB's 153, Tomado de: CAR, "Análisis experimental de la muestra 2129." Mosquera, 2021.

Figura 57.

Espectro de masas librería isómero PCB's 153, compuesto 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl



Nota. Espectro de masas tomado de la librería NIST. Tomado de: William E. Wallace, "1,1'-Biphenyl, 2,2',4,4',5,5'-hexachloro-," NIST, 2021. <https://n9.cl/ehqqz>.

Según los espectros de masas, basados en la literatura de la librería y los análisis realizados en la Dirección de Laboratorio e Innovación Ambiental de la CAR, se observan los mismos picos de las rupturas generadas por la afinidad del analito por cada fase (móvil o estacionaria), por consiguiente, los analitos cuantificados son ingresados al proceso como concentración inicial para su degradación.

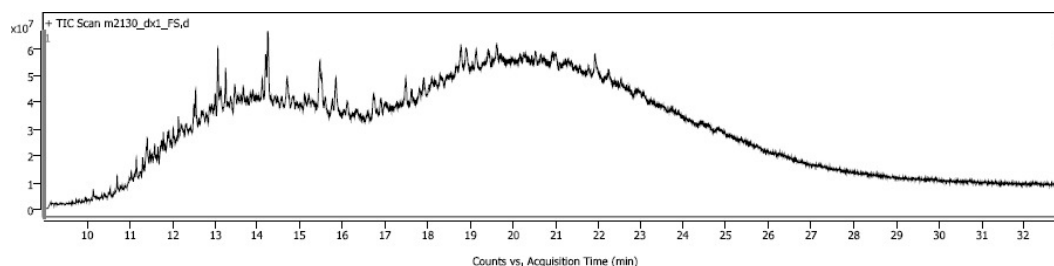
■ Muestra m2130:

Para la muestra 2130, se presentó una elevada cantidad de interferentes, contaminantes, e impurezas, lo cual generó un error en la lectura; estos interferentes pueden deberse a los solventes utilizados para la purificación de la muestra, los envases, la ausencia del uso de guantes en el momento del proceso, elevadas concentraciones de la muestra, contaminación cruzada y finalmente el posible sangrado de la columna; al conocer la evaluación de las muestras se concluye que los interferentes se generaron por la concentración elevada que presenta la muestra.

Se evidencia como la lectura no presenta picos definidos de los analitos, ni distanciamiento entre ellos, sino marcaciones de errores en el cromatograma, con picos de un área menor y exceso de ruido; por lo tanto, en la espectrometría se logra evidenciar con mayor claridad algunos picos de incidencia donde se logran obtener datos cuantitativos y cualitativos de los analitos presentes según los siguientes gráficos.

Figura 58.

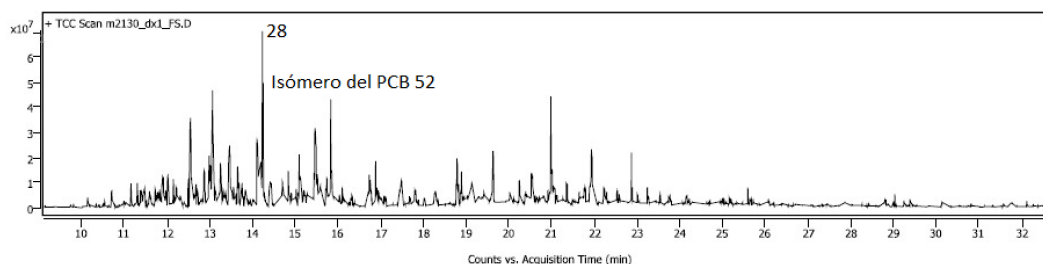
Resultados cromatográficos de la muestra 2130



Nota. Resultados cromatográficos de la muestra 2130. Tomado de: CAR, “Análisis experimental de la muestra 2130.” Mosquera, 2021.

Figura 59.

Resultados de espectrometría de gases masas de la muestra 2130



Nota. Resultados de espectrometría de gases masas en la muestra 2130. Tomado de: CAR, “Análisis experimental de la muestra 2130.” Mosquera, 2021.

Los análisis realizados de la inyección de la muestra 2130, arrojaron presencia de siloxanos, naftas, ftalatos y otros contaminantes; la presencia de estos compuestos se caracterizan por el sangrado de la columna, el cual se genera por una prolongación de tiempo de trabajo del equipo y un desgaste natural de la columna de detección al manejar temperaturas elevadas, y las elevadas concentraciones en las que se inyectaron las muestras al equipo, esta contaminación se presentó en las muestra 2128 y 2130.

Tipos de contaminaciones posibles:

1. Contaminaciones del solvente, reactivos o material utilizado para procesar la muestra.
- 2 Contaminación en el gas de arrastre, partes en el revestimiento de la columna o en la superficie del detector.
- 3 Compuestos extraídos a partir de la matriz de la muestra y para los cuales el detector produce una respuesta, como los pesticidas clorados y algunos de sus análogos. (DDT, DDE y DDD). [9]

Los siloxanos se presentaron en mayor concentración con la siguiente formula química $C_{12}H_{36}O_6Si_6$.

Figura 60.

Isómeros siloxano

Name	Formula
Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆
Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆
Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆

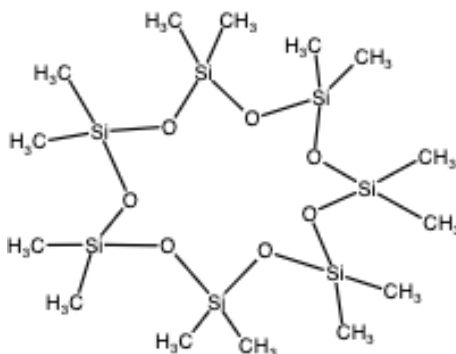
Nota. Isómeros siloxano, Tomado de:
CAR, "Análisis experimental de la
muestra 2130." Mosquera, 2021.

Se evidenciaron 3 hits o golpes de inyección del mismo compuesto, con tiempos de retención de 1/2 de los tiempos de retención obtenidos por los PCB's y con porcentajes de match elevados, de hasta 88,08 %.

A partir de los tiempos de retención se puede evidenciar que estos compuestos no hacen parte de la muestra, ya que son tiempos menores que no se encuentran en los rangos de tiempo esperados para los PCB's; asimismo, en su estructura química no se encuentran átomos de Cl, si no de Si como se evidencia en la figura 61 , por lo tanto, se deduce que hace parte de la fase estacionaria presente en el cromatógrafo, a la cual se denomina "sangrado de la columna".

Figura 61.

*Estructura química Dodecamethyl-
cyclohexasiloxane*



Nota. Estructura química del compuesto, Tomado de: CAR, “Análisis experimental de la muestra 2130.” Mosquera, 2021.

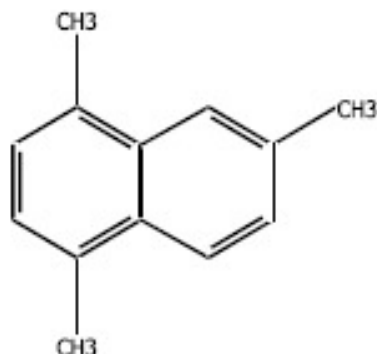
Esta pérdida o sangrado de columna, se genera debido a un desgaste del polímero por altas temperaturas o tiempo prolongado de trabajo, además de un desgaste natural de la columna, lo cual ingresa al cromatógrafo y genera respuestas incidentes en el perfil cromatográfico y espectro de masas.

Asimismo, se presentaron los naftalenos, ácidos sulfúricos, entre otros contaminantes, los cuales hacen referencia a impurezas encontradas en la muestra, estas impurezas pueden deberse por una contaminación cruzada ya proveniente de la muestra inicial, ya que las muestras analizadas provienen de una mezcla de 7 PCB's aproximadamente, incluso debido a una sobrecarga de la columna por exceso de concentración de muestra y ausencia de dilución.

Los contaminantes al ser detectados y cualificados arrojan estructuras químicas que difieren con las estructuras de un PCB's, una característica primordial representa la ausencia de átomos de Cl en su estructura como se evidencia a continuación en las figuras 62 y 20.

Figura 62.

Estructura química Naphthalene, 1,4,6-trimethyl



Nota. Estructura química del compuesto. Tomado de: CAR, “Análisis experimental de la muestra 2130.” Mosquera, 2021.

Figura 63.

Estructura química de algunas impurezas presentes en la muestra



Nota. Estructura química de impurezas presentes en la muestra. Tomado de: CAR, “Análisis experimental de la muestra 2130.” Mosquera, 2021.

Como estos compuestos no hacen parte de los PCB's que se pretenden degradar, no se tomaron en cuenta para las condiciones iniciales del proceso de oxidación ni se

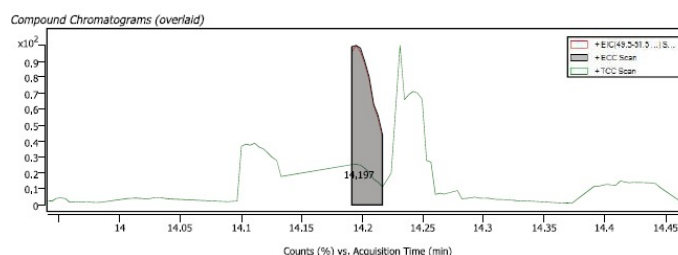
cuantificaron pero si se cualificaron para conocer el estado de la muestra y sus posibles interferentes al momento de realizar el análisis.

El único PCB's encontrado y cuantificado con su estructura y nomenclatura exacta en la muestra 2130 fue el PCB's 28, obteniendo un match de 74,3% según la librería, este se denomina 2,4,4'-Trichlorobiphenyl, y no fue cuantificado gráficamente en las otras 2 muestras arrojó una concentración y cuantificación relevante en el cromatograma de la muestra 2130, por lo tanto, el análisis del RT y el espectro de masas esta basado en los siguientes datos presentes en la figura 64 datos que se tienen en cuenta con mayor relevancia ya que este PCB's presenta ausencia en las demás muestras, por consiguiente el análisis químico, cromatográfico y de espectrometría para este analito esta valorado para las condiciones iniciales del proceso.

Se conoce que los datos pueden tomarse de algún isómero afín al compuesto principal (PCB's 28) debido a que la cuantificación se realiza para el compuesto que esta presente en mayor reincidencia en la muestra, esta decisión no influye ya que los datos no varían en grandes rangos, por lo que la estructura química es muy similar y sus propiedades permanecen prácticamente constantes.

Figura 64.

Pico máximo PCB's 28, compuesto 2,2,3'-Trichlorobiphenyl



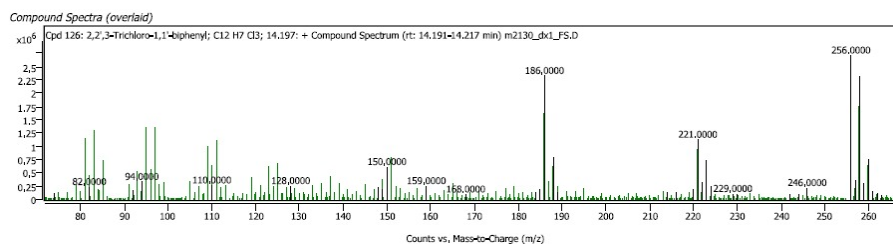
Nota. Señal máxima del PCB's 28. Tomado de: CAR, "Análisis experimental de la muestra 2130." Mosquera, 2021.

Se evidencia que el pico máximo (RT) presenta un valor menor a los demás picos presentados anteriormente, esto se debe a que su molécula es menos compleja y con menor cantidad de Cl, por lo cual el detector logra identificarla en menor cantidad de tiempo.

El espectro de masas, arroja el pico mas elevado con un valor de 256,000, y 12 rupturas de la molécula con 35 a 36 perdidas de masa aproximadamente, lo cual es un valor elevado para la perdida de unidades, ya que en los demás gráficos de espectrometría se encontraban aproximadamente 10 rupturas del analito.

Figura 65.

Espectro de masas isómero PCB's 28, compuesto 2,2,3'-Trichlorobiphenyl

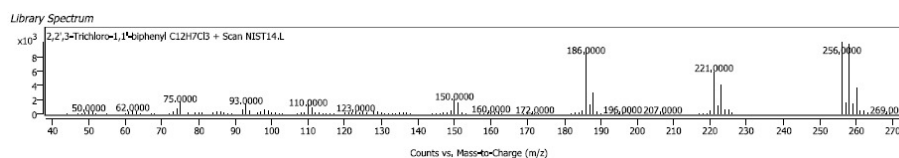


Nota. Espectro de masas del isómero del PCB's 28. Tomado de: CAR, “Análisis experimental de la muestra 2130.” Mosquera, 2021.

Se conoce que el peso molecular del analito es de 257.543 g/mol, lo cual es muy cercano al valor del espectro de masas; los picos en el espectro de masas pueden variar en mayor proporción, esto se debe a que puede presentar isótopos en su estructura, y se protonan los compuestos, para corroborar la información obtenida por el espectro de masas realizado en el laboratorio, se realizó una comparación con el espectro de masas de la librería NIST, el cual esta estandarizado y aprobado.

Figura 66.

Espectro de masas NIST isómero PCB's 28, compuesto 2,2,3'-Trichlorobiphenyl



Nota. Espectro de masas tomado de la librería NIST Tomado de: W. Wallace, “1,1'-Biphenyl, 2,4,4'-trichloro-,” NIST, 2021. <https://n9.cl/shjqc>.

Al realizar el análisis por peso molecular, ruptura de la molécula, y perdida de unidades de masa, se evidenció similitud entre los resultados obtenidos en el laboratorio y la base de datos de la NIST, por lo cual para la muestra 2130 se toma el ingreso del PCB's 28

con un valor de 5,68 $\mu\text{g}/\text{mL}$.

Al presentarse una muestra con gran cantidad de interferentes, e impurezas la lectura cromatográfica y espectral se realizo con dificultad, y se presentaron valores de PCB's en menor cantidad a comparación de las muestras 2128 y 2129, por lo tanto, aunque estaban presentes los aceites (PCB's), las interferencias se presentaron en mayor concentración en la muestra a comparación de la presencia de PCB's, por lo tanto los datos presentaron elevada cantidad de ruido.

■ **Análisis general de las muestras**

Al realizar la lectura de los resultados cuantitativos y cualitativos de las muestras se evidenciaron los siguientes aspectos importantes.

1. La muestra que presento mayor interferentes e impurezas fue la muestra 2130, lo cual arrojó resultados con mayor cantidad de ruido y minimizo la posibilidad de cuantificar los PCB's presentes.

2. La cuantificación de la concentración de los PCB's se baso también en la cantidad de isómeros, ya que sus características son similares, por lo cual se comportan con similitud. Se presentaron en mayor cantidad en la muestra 2129, ya que fue la muestra con mayor pureza, esto puede deberse a una manipulación óptima de la misma (solventes, dilución, mantenimiento del equipo del que provenía la muestra, sangrado de la columna, y contaminación cruzada), en este caso, las concentraciones elevadas interfirieron en el momento de la toma de las muestras.

3. La muestra 2129, se destacó por sus elevadas concentraciones de PCB's, su ausencia de interferentes y su mayor cuantificación de los PCB's presentes. Esta muestra presento 4 compuestos con su nomenclatura y estructura química exacta, y los 3 restantes se presentaron como isómeros en los resultados.

4. La muestra 2128, presento baja cantidad de interferentes, pero la presencia de estos se vio reflejada en la disminución de la cantidad de PCB's cuantificados en la muestra y la disminución de su concentración.

5. La muestra 2130, solo presento el PCB's 28 y se encontró con su nomenclatura y

estructura química exacta, lo cual lo destaca debido a que en las demás muestras no se encontró. Se evidenció que las concentraciones más bajas se encontraron en la muestra 2130 debido a su elevado nivel de contaminación y exceso de concentración o ausencia de dilución.

Por lo tanto se realizó un análisis enfático de este PCB's (28) en la muestra 2130 y se evidenció que presentó el menor tiempo de retención en comparación a los demás PCB's presentes en las muestras, esto se debe a su menor cantidad de Cl presentes en su estructura a comparación de los demás PCB's encontrados en la muestra.

6. Se analizaron 7 PCB's presentes en cada muestra, sus concentraciones variaron debido a la presencia de otros compuestos como homólogos de los mismos, isómeros o interferentes.

7. No todos los PCB's fueron cuantificados con su nomenclatura exacta, ya que se presentaban tablas de aproximadamente 72 compuestos de isómeros. Con base a esto, se tomaron los análisis cuantitativos de estos isómeros, sus tiempos de retención y sus espectros de masas, para arrojar valores generales de match en la muestra, de RT y espectrometría.

8. Las tablas analizadas fueron las que contenían la nomenclatura exacta de cada uno de los PCB's cuantificados; las demás tablas aunque contenían isómeros del PCB's no contenían la nomenclatura exacta, por lo tanto, fueron descartados para el análisis pero si tomados en cuenta para el ingreso de las condiciones iniciales, esto con el motivo de priorizar los datos más relevantes.

9. Se presentaron tiempos de retención con rangos cercanos que variaban desde 14 a 22 minutos; los tiempos de retención inferiores presentados en los resultados hacían referencia a contaminantes e interferentes de la muestra, por lo cual fueron descartados.

10. Se conoce que la cromatografía desde el momento de inyección tarda aproximadamente 1 hora, mediante se detecta cada compuesto, comienza a generar las rupturas según su afinidad por cada fase, y a partir de esa afinidad se genera el espectro de masas, el cual es directamente proporcional al peso molecular de cada compuesto.

11. Los resultados finales arrojaban la fórmula química con sus respectivos isómeros,

luego se revisaba en la base de datos los resultados y la presencia del PCB's con su nomenclatura exacta; y se clasificaron de la siguiente forma.

Tabla 7.

Lista de los posibles compuestos exactos hallados en los resultados por cada muestra

PCB's	Formula química	Estructura química	m2128	m2129	m2130
28	$C_{12}H_7Cl_3$	<i>2,4,4'</i> -trichlorobiphenyl			X
52	$C_{12}H_6Cl_4$	<i>2,2',5,5'</i> -tetrachlorobiphenyl		X	
101	$C_{12}H_5Cl_5$	<i>2,2',4,5,5'</i> -pentachlorobiphenyl	X	X	
118	$C_{12}H_5Cl_5$	<i>2,3',4,4',5</i> -pentachlorobiphenyl	X	X	
138	$C_{12}H_4Cl_6$	<i>2,2',3,4,4',5'</i> -hexachlorobiphenyl			
153	$C_{12}H_4Cl_6$	<i>2,2',4,4',5,5'</i> -hexachlorobiphenyl	X	X	
180	$C_{12}H_3Cl_7$	<i>2,2',3,4,4',5,5'</i> -heptachlorobiphenyl			

Nota. Listado de los posibles compuestos hallados en los resultados, Tomado de: CAR, “Análisis experimental de la muestra 2130.” Mosquera, 2021.

Se evidenció en la tabla 7 que no todos los analitos se encontraban presentes con su nomenclatura exacta, los que se presentan en la tabla anteriormente mostrada fueron los analitos a los que se les realizaron los análisis mas detallados y enfáticos para obtener una referencia exacta de las concentraciones y condiciones de ingreso del sistema.

Los analitos 101, 118 y 153 se encontraron en las 2 primeras muestras analizadas, lo cual es relevante ya que las 3 muestras fueron extraídas de 3 diferentes canecas, las cuales presentaban concentraciones mayores a 1000 ppm y se esperaba que su contenido fuese no solo homogéneo sino con similitud elevada entre ellos, esto debido a que son pertenecientes de un mismo lote de transformadores dieléctricos, donde los aceites cumplen la misma función (aislantes térmicos), por lo tanto su contenido para su correcto uso y funcionamiento se esperaría que fuese el mismo.

Según los análisis, el contenido de las 3 canecas varió de forma significativa, estas variaciones se pueden presentar por contaminación cruzada al momento del mantenimiento del transformador; se conoce que el aislante térmico que se utiliza en los transformadores esta basado en una mezcla de varios congéneres de PCB's, por lo tanto, el contenido de

estos puede manejar diferentes congéneres en diferentes porcentajes, pero, el aumento de porcentaje y concentración de PCB's se debe a una contaminación cruzada, lo cual eleva la toxicidad, y peligrosidad de la muestra, asimismo su degradación y manejo presenta una mayor complejidad.

Por lo tanto, al evaluar las muestras se concluye que los PCB's 101, 118 y 153 son los más comunes e industrializados para el uso en aislantes térmicos, ya que estos son utilizados en diferentes equipos para cumplir la misma función gracias a sus propiedades fisicoquímicas; ya que ha mayor cantidad de Cl en su estructura mayor estabilidad térmica y menor punto de inflamación se utilizan mezclas de diferentes congéneres para el aprovechamiento u aumento de sus propiedades, por lo tanto los PCB's 101, 118 y 153 al manejar una cantidad de cloros razonable en su estructura son mezclados para su utilización en la industria.

Estas mezclas de congéneres generan mayor eficiencia en los equipos a trabajar, pero asimismo se presentan elevadas contaminaciones por su cantidad de Cl en sus estructuras químicas y las posibles contaminaciones cruzadas al momento del mantenimiento de los equipos; contaminación que posiblemente se generó en la muestra 2130 ya que es el único que presenta la presencia de el PCB's 28, el cual contiene la menor cantidad de Cl y menor cuantificación de PCB's.

La ausencia de cuantificación de PCB's se presentó por una elevada contaminación de esta muestra con diferentes agentes contaminantes, por lo tanto la generación de ruido disminuyo la posible cuantificación de los PCB's presentes en ellas; asimismo, la muestra presentaba isómeros del PCB's 52, el cual estaba presente en la muestra 2129, por lo cual se puede deducir que las muestras manejan aproximadamente 7 PCB's en la mezcla y aproximadamente 2 podrían deberse a una contaminación cruzada entre equipos, ya que no se encuentran presentes en todas las muestras analizadas.

Cabe resaltar, que las muestras deberían manejar un contenido similar entre ellas, ya que cumplen la misma función y su uso esta direccionado al mismo campo de acción, estas variaciones pueden deberse a los proveedores de los equipos y las condiciones en las que estos trabajan, pero tomando como referencia la tabla 5 se observa que los isómeros de los PCB's 138, y 180 si se encuentran presentes en las muestras 2128 y los isómeros

28 52, 138 y 180 se evidencian en la muestra 2129 (muestra con mayor cuantificación de PCB's), por lo tanto se tomaron en cuenta para las condiciones iniciales del proceso. Se evidencia también que las muestras 2128 y 2129 presentan una similitud muy cercana en el contenido ya que la muestra 2128 presento cuantificación total de 3 compuestos con nomenclatura exacta y la muestra 2129 4, además una cuantificación total (evaluando isómeros) para la muestra 2129 de 7 y para la muestra 2128 de 5.

Se deduce que los aislantes térmicos manejan mezclas similares a las de las muestra 2128 y 2129 ya que son muestras de diferentes canecas y presentan similitud elevada en su contenido, variando solamente la presencia de 2 analitos; estos analitos presentaban gran cantidad de isómeros, por lo cual, algunos análisis se realizaron para el isómero mas afín ya que era el analito con mayor reincidencia en los resultados, estos datos se consolidaron de la siguiente forma:

Tabla 8.

Listado de los isómeros analizados en los resultados por muestra

Listado de los isómeros analizados en los resultados por muestra								
Muestra	Concentración total (µg/mL)	PCB's 28	PCB's 52	PCB's 101	PCB's 118	PCB's 138	PCB's 153	PCB's 180
m2128	1255,02			2,2',3,5,6-pentachlorobiphenyl	2,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl		2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl	
m2129	3282,27		2,2',3,5'-tetrachlorobiphenyl	2,2',3,5',6-pentachlorobiphenyl	2',3,4,5,5'-pentachlorobiphenyl		2,3,3',4,5',6'-hexachlorobiphenyl y 2,2',3,5,5',6'-hexachlorobiphenyl	
m2130	90,35	2,4,4'-Trichlorobiphenyl	2,2',3,4'-tetrachlorobiphenyl					

Nota. Lista de los isómeros analizados por cada muestra, Tomado de: CAR, “Análisis experimental de la muestra 2130.” Mosquera, 2021.

Los analitos anteriormente presentados son los isómeros cuantificados y evaluados para los PCB's presentes, decisión tomada debido a su presencia y mayor reincidencia en los análisis y evaluando el hecho de que sus propiedades no presentan variabilidad significativa al ser isómeros entre si, por lo tanto, se evaluaron para conocer las condiciones iniciales en las que se ingresan estas mezclas al proceso de oxidación supercrítica para su funcionamiento eficiente.

Asimismo, según los analitos cuantificados se realizó una comparación de los tiempos de retención, obteniendo la conclusión de que, al aumentar la presencia de cloros y la complejidad de la molécula, mas tarda el cromatógrafo en detectar la molécula, es decir su tiempo de retención es mas elevado a medida que los Cl en la molécula aumentan, además de que su toxicidad se eleva razonablemente al presentar mayor cantidad de Cl.

La consolidación de los datos de RT de cada compuesto con su nomenclatura exacta, por cada una de las 3 muestras , son los siguientes.

Tabla 9.

Tiempos de retención por muestra

	Muestra 2128	Muestra 2129	Muestra 2130
PCB's	RT (min)	RT (min)	RT (min)
28	-	-	14,20
52	-	16,73	-
101	18,93	18,92	-
118	20,66	20,66	-
138	-	-	-
153	21,93	20,58	-
180	-	-	-

Nota. Tiempos de retención de las muestras analizadas. Tomado de: CAR, “Análisis experimental de la muestra 2130.” Mosquera, 2021.

El PCB's 153 en dos análisis arrojaron los tiempos de retención mas elevados con un rango mínimo de diferencia de aproximadamente 1 minutos y 2 segundos, obteniendo como resultado 21,935 min para la muestra 2128 y 20,575 min para la muestra 2129, esta variación en los tiempos se debe también a la pureza de la muestra, los interferentes y las condiciones ambientales en las cuales se realizo el análisis cromatográfico de cada muestra.

Finalmente, basado en los análisis cromatográficos, según la simetría del pico, siendo a la izquierda asimétrico positivo, a la derecha asimétrico negativo y recto simétrico, se deduce que los domos asimétricos, se deben directamente a la fase estacionaria, donde se retiene mayor cantidad de soluto o una inyección con mayor porcentaje de muestra, otras posibles causas para la asimetría del pico, es el deterioro o desgaste de la columna, una posible sobrecarga de la misma, múltiples mecanismos de retención y diseños inefficientes del sistema.

Para el análisis del espectro de masas, se presentaron valores cercanos al peso molecular de cada compuesto, y la variabilidad de estos datos se debe a la presencia de isótopos en la molécula, por lo cual su valor varia (no en gran cantidad) descendiendo o aumentando.

Para concluir, se tomó la decisión de unificar los PCB's isómeros presentes en el análisis, para el ingreso al proceso se tomaron las concentraciones otorgadas por el análisis cromatográfico netamente de los PCB's presentes en la muestra y se descarto todo material o sustancia que generó interferencia o no haga referencia a PCB's, además las concentraciones de los PCB's 101 y 118 se sumaron para tomar una sola concentración de entrada, asimismo se realizó con los PCB's 138 y 153; obteniendo los siguientes datos de entrada para el simulador.

Tabla 10.

Concentraciones de los PCB's obtenidos en el análisis

Muestra	PCB's 28 (µg/mL)	PCB's 52 (µg/mL)	PCB's 101 -118 (µg/mL)	PCB's 138- 153 (µg/mL)	PCB's 180 (µg/mL)	Concentración total (µg/mL)
2128	54,66	16,05	147,21	652,06	384,05	1255,02
2129	30,91	69,36	419,08	1782,03	979,09	3282,27
2130	5,68	30,00	40,48	8,87	5,32	90,35

Nota. Concetraciones de los PCB's, Tomado de: CAR, "Análisis experimental de la muestra 2130." Mosquera, 2021.

La sumatoria de las concentraciones de los analitos se debe a la ausencia de isómeros en la base de datos de Aspen Plus, por lo tanto, se tomó la fórmula química general y se sumaron los isómeros presentes en los resultados obtenidos para así obtener una corriente de ingreso por isómero, obteniendo como concentración total inicial para la muestra 2128, esto consolidando todos los PCB's e isómeros encontrados de los mismos, arrojó un valor de $1255,02\mu\text{g}/\text{mL}$, este valor es ingresado en el simulador solo para la muestra 2128 como condición inicial del mismo.

Por otro lado, para la muestra 2129 se encontró una concentración total de $3282,27\mu\text{g}/\text{mL}$, evidenciada como la muestra con mayor concentración de PCB's, esto debido a que la muestra presentó una elevada pureza y favoreció el proceso de cuantificación y cualificación de resultados.

Por último, la muestra con menor cantidad de PCB's fue la 2130, debido a su elevada contaminación en la muestra, esto generando lecturas erróneas, con ruido y elevada sensibilidad, lo que arrojó un análisis mayor de interferentes y menor cantidad de PCB's cuantificados con un valor total de $90,35\mu\text{g}/\text{mL}$.

Cabe resaltar, cada condición inicial se basa en los análisis realizados individualmente de cada PCB's, es decir las muestras son la generalización de los analitos que se ingresan, por lo tanto, cada analito ingresa con una concentración específica, y los isómeros ingresan según la sumatoria entre ellos.

Los requerimientos iniciales del proceso son evaluados según la mezcla de aceites (7 PCB's) anteriormente planteada, por lo tanto la evaluación de los resultados es fundamental para conocer las condiciones en las que se llevó a cabo el proceso, los equipos a trabajar y las posibles reacciones presentes según las propiedades químicas de cada PCB's.

3. DESARROLLO DEL DISEÑO CONCEPTUAL DE LA PLANTA PILOTO

En principio, se debe comprender que una planta piloto es una planta a escala reducida que tiene como fin obtener una mayor información del proceso, que para este caso, es el de oxidación en agua supercrítica de la mezcla de PCB's obtenida en el capítulo 2.

Por otro lado, cuando se habla de diseño conceptual, se busca identificar los objetivos y requerimiento del sistema, que para el caso de una planta piloto, se refiere a obtener las condiciones óptimas y los requerimientos técnicos a los que se lleva a cabo el proceso.

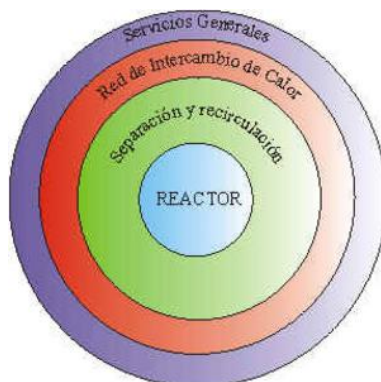
Este capítulo tiene como fin, plantear las condiciones técnicas del proceso de oxidación supercrítica a nivel de planta piloto para la oxidación de PCB's y evaluar la eficiencia del proceso haciendo uso del simulador aspen plus.

Con el fin de realizar el diseño conceptual requerido, se tuvo en cuenta los resultados de las concentraciones obtenidas en el capítulo anterior, tomando como referencia la tabla 10, la cual denota las concentraciones obtenidas experimentalmente y se calculan composiciones a partir de dichas concentraciones, obteniendo una corriente, de modo que esta se usa como datos de entrada para el modelamiento de la planta piloto.

Para el diseño conceptual de la planta piloto de oxidación supercrítica se seguirá la siguiente estructura:

Figura 67.

Modelo de cebolla para el diseño de procesos



Nota. Modelo de cebolla para el diseño de procesos. Tomado de: “¿Cómo se diseña un proceso?”
<https://n9.cl/cku9v>

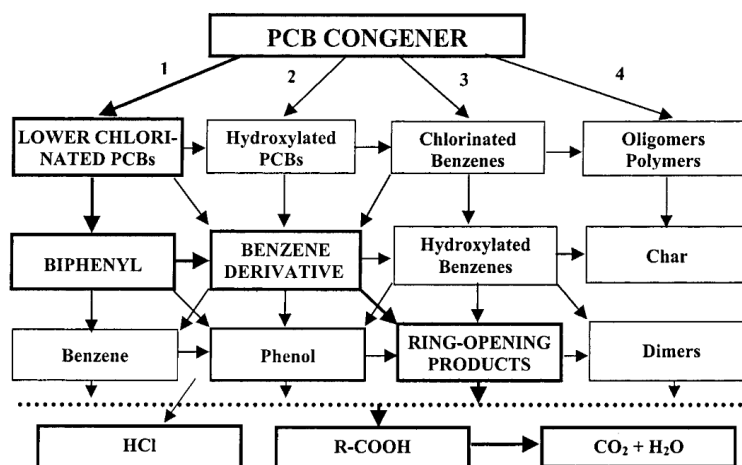
Según la figura 67, el diseño de cualquier proceso químico se compone de varias partes, las cuales son el reactor, la separación y recirculación, la red de intercambiadores de calor y finalmente los servicios generales.

El modelo de cebolla presenta una metodología lógica que permite el correcto diseño de un proceso o una planta, según esto, lo primero que se debe diseñar es el reactor, sitio en donde se lleva a cabo la reacción o sistema de reacciones[18].

Por esto mismo, se debe tener conocimiento de la reacción o grupo de reacciones que se va a dar en el proceso, esto incluye tanto la termodinámica como la cinética; para el caso de la oxidación supercrítica inicialmente se pueden generar las siguientes rutas de reacción:

Figura 68.

Vías competitivas de reacción de PCB's en agua supercrítica



Nota. Vías competitivas de la reacción de PCB's en agua supercrítica, Tomado de: G. Anitescu and L. L. Tavlarides, "Methanol as a cosolvent and rate-enhancer for the oxidation kinetics of 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl decomposition in supercritical water," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, no. 1, pp. 9-21, 2002, doi: 10.1021/ie0103714.

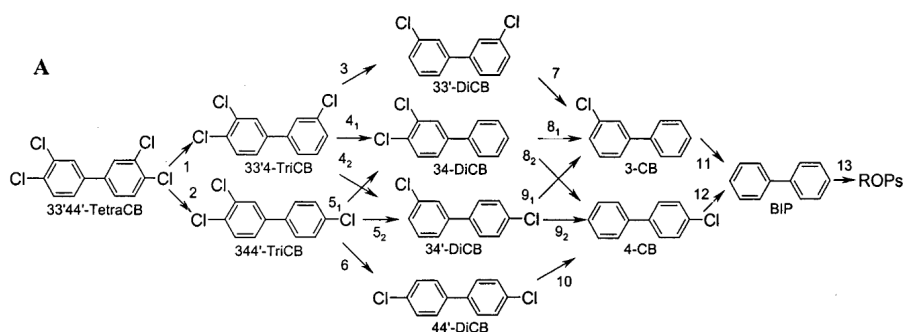
En la figura 68, se observan cuatro rutas de reacción de PCB's competitivas, de las cuales la ruta 1 presenta el grupo de reacciones dadas con PCB's en presencia de metanol y las rutas 2,3 y 4 se llevan a cabo en ausencia de metanol; cabe resaltar que para la ruta 4, se utiliza O_2 sub-estequiométrico.

Debido a esto, el camino de reacción planteado por la ruta 1, presenta la generación inicial de congéneres con menor cantidad de cloros hasta obtener bifenilos, seguido de una oxidación a productos de anillo abierto y finalmente, la degradación completa a CO_2 [19].

No obstante, los PCB's en ausencia de metanol exhiben rutas de reacción paralelas que compiten entre sí, como se observa en las rutas 2,3 y 4 de la figura 68. A partir de esto, se infiere que la reacción inicial de dechloración para PCB's se da debido a la oxidación del metanol o a la reacción de desplazamiento de agua gas, las cuales liberan hidrógenos y reaccionan con los cloros presentes en los PCB's, favoreciendo las reacciones de apertura de anillos, como se puede observar en la figura 69.

Figura 69.

Formación de ROP's (ring-open products) a partir de la dechlorinación del 3,3',4,4'-Tetraclorobifenilo



Nota. Formación de ROP's a partir de la dechlorinación del compuesto, Tomado de: G. Anitescu and L. L. Tavlarides, "Methanol as a cosolvent and rate-enhancer for the oxidation kinetics of 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl decomposition in supercritical water," Ind. Eng. Chem. Res., vol. 41, no. 1, pp. 9–21, 2002, doi: 10.1021/ie0103714.

Con el fin de tener un mayor control del mecanismo de reacción y maximizar la conversión de PCB's a la obtención de CO₂, se planteó como corriente de entrada, una mezcla entre estos compuestos y metanol.

Esto puede ser beneficioso, ya que el metanol funciona como un agente de arrastre de PCB's al momento de extraer estos mismos de otras sustancias, o incluso, de sólidos impregnados con este tipo de compuestos, por lo cual no se requiere una etapa previa de separación entre dichas sustancias.

3.1. Aspectos cinéticos

Para plantear la cinética, fueron requeridos datos experimentales extraídos directamente del artículo "Methanol as a cosolvent and rate-enhancer for the oxidation kinetics of 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl decomposition in supercritical water"[19], en el cual presentan información de la degradación del PCB 77, utilizando como co-solvente metanol en agua supercrítica(SCW), presentada en la tabla 11.

Tabla 11.

Datos cinéticos experimentales para la descomposición del PCB 77 en agua supercrítica a 25,3 MPa

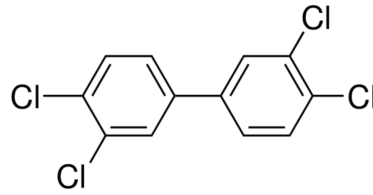
673		698		723		748		773	
t(s)	X,exp	t(s)	X,exp	t(s)	X,exp	t(s)	X,exp	t(s)	X,exp
5,80	20,20	4,40	43,10	3,80	68,10	3,40	83,40	3,10	93,30
9,60	31,10	7,30	53,70	6,30	75,60	5,70	87,60	5,20	96,50
11,00	35,80	8,40	58,70	7,20	79,50	7,50	92,80	6,90	98,00
12,80	39,30	9,80	63,10	8,40	81,40	11,30	95,20	8,30	97,50
15,40	43,70	11,70	65,00	10,10	84,60	15,10	97,10	10,40	98,70
19,20	49,00	14,60	69,40	12,60	87,90	22,60	97,90	13,80	99,10
25,60	55,80	19,50	77,50	16,80	91,00			20,70	99,50

Nota. Tabla de datos cinéticos experimentales para la descomposición del PCB'2 77, Tomado de: G. Anitescu and L. L. Tavlarides, "Methanol as a cosolvent and rate-enhancer for the oxidation kinetics of 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl decomposition in supercritical water," Ind. Eng. Chem. Res., vol. 41, no. 1, pp. 9–21, 2002, doi: 10.1021/ie0103714.

Se utilizaron los datos experimentales presentados en la tabla 11, en donde se emplea una oxidación en agua supercrítica del PCB 77, cuya estructura molecular, observada en la figura 70, posee una cantidad de cloros similar a los obtenidos en las muestras de PCB's analizadas en la tabla 4, e incluso este mismo PCB, presenta isomería con el PCB-52, el cual se encontró presente en las muestras descritas anteriormente. Por lo tanto, la ley de velocidad para la oxidación supercrítica del PCB 77 debería ser similar para los PCB's encontrados experimentalmente durante el capítulo 2.

Figura 70.

Estructura química del PCB's 77

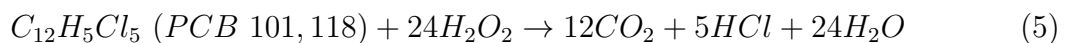
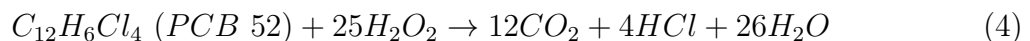
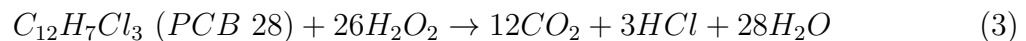


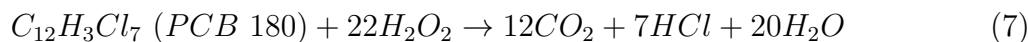
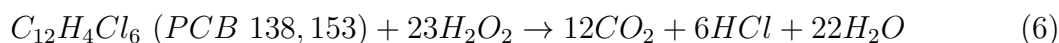
Nota. Estructura química del PCB's 77, Tomado de: Merck, "PCB No 77 analytical standard."

<https://n9.cl/n4rhs>

Para los datos experimentales obtenidos en la tabla 11, se utilizó el método de mínimos cuadrados, debido a que primeramente, dichos datos experimentales se presentan en función del tiempo y la conversión, por lo cual es posible deducir una expresión teórica de la conversión en función del tiempo, para luego plantear la ecuación 11 y minimizarla, obteniendo los parámetros cinéticos que satisfacen los valores de conversión experimentales para el tiempo de residencia respectivo. Esta metodología se puede observar en la figura 71, la cual permite conocer el algoritmo a aplicar para obtener los parámetros cinéticos.

Las velocidades de reacción para cada una de las reacciones descritas, tienden a tener una ley de velocidad similar con respecto a la del PCB 77. Por lo cual, se asume que la expresión cinética obtenida a lo largo de este capítulo, a partir de los datos experimentales obtenidos por Anitescu y Tavlarides[19], se aplicó para cada uno de los PCB's presentados en la tabla 4, asumiendo las reacciones presentadas en las ecuaciones 3, 4, 5, 6 y 7.





La metodología para el cálculo de cada una de las cinéticas de los PCB's presentes en la mezcla es exactamente igual a la presentada en esta sección; solo variarían los datos cinéticos experimentales para cada reacción.

En principio, se asume que la concentración de PCB's es proporcional a la velocidad de reacción, y debido a que el oxígeno se encuentra en exceso (140 %-200 %), se desprecia la acción de este mismo dentro de la ley de velocidad, obteniendo la siguiente expresión cinética:

Ecuación 8.

Expresión cinética para la reacción de PCB's

$$-r_{PCB} = KC_{PCB}^{\alpha} \quad (8)$$

Fuente: *G. Anitescu and L. L. Tavlarides, "Methanol as a cosolvent and rate-enhancer for the oxidation kinetics of 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl decomposition in supercritical water," Ind. Eng. Chem. Res., vol. 41, no. 1, pp. 9-21, 2002, doi: 10.1021/ie0103714.*

En donde C_{PCB} se refiere a la concentración final de PCB, K se refiere a la constante cinética, $-r_{PCB}$ se refiere a la velocidad de desaparición para cada uno de los PCB's presentes en la mezcla y α representa el orden cinético de la reacción.

Debido a que los datos experimentales presentan variaciones de temperatura, se aplica la ecuación de Arrhenius para expresar la constante cinética en función de la temperatura, como se observa a continuación:

Ecuación 9.

Expresión cinética teniendo en cuenta Arrhenius

$$K = A \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \quad (9a)$$

$$-r_{PCB} = A \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] C_{PCB}^\alpha \quad (9b)$$

Asumiendo un reactor de flujo pistón (PFR), se procedió a integrar la ecuación 9 y despejar la conversión, obteniendo la ecuación 10, la cual calcula analíticamente la conversión del PCB, a partir de un tiempo espacial dado (τ).

Ecuación 10.

Expresión cinética en función de la conversión

$$X = 1 - [1 + (\alpha - 1)10^b \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] C_{PCB,0}^{\alpha-1} \tau]^{-\frac{1}{1-\alpha}} \quad (10)$$

Fuente: *G. Anitescu and L. L. Tavlarides, "Methanol as a cosolvent and rate-enhancer for the oxidation kinetics of 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl decomposition in supercritical water," Ind. Eng. Chem. Res., vol. 41, no. 1, pp. 9-21, 2002, doi: 10.1021/ie0103714.*

En donde 10^b representa el factor pre-exponencial A .

Para plantear una ley de velocidad válida, que se ajuste a los datos experimentales presentados en la tabla 11, se aplicó el método de mínimos cuadrados, el cual tiene como fin, obtener la regresión de las variables relacionadas en el modelo, que minimicen la función objetiva presentada en la ecuación 11.

Ecuación 11.

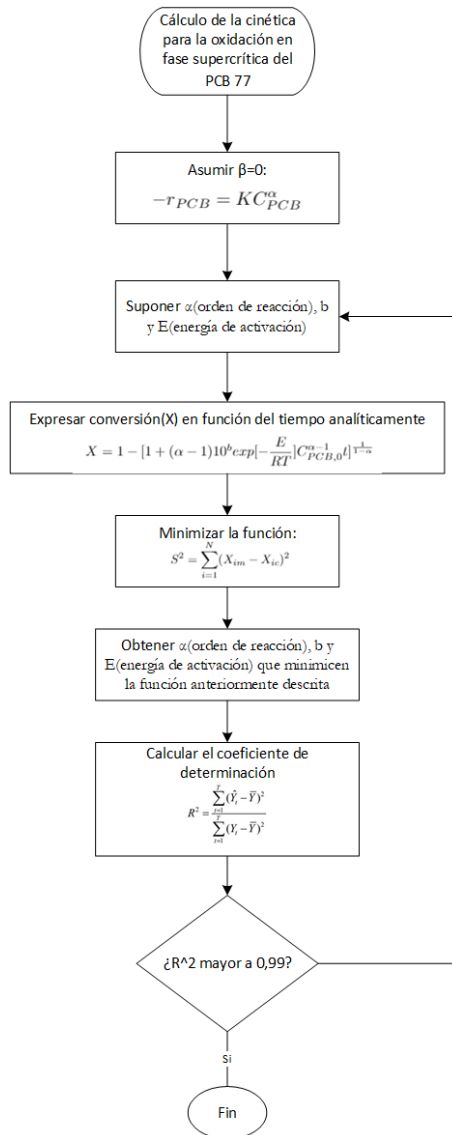
Ecuación de mínimos cuadrados

$$S^2 = \sum_{i=1}^N (X_{im} - X_{ic})^2 \quad (11)$$

En donde X_{im} representa la conversión obtenida de los PCB's en laboratorio presentada en la tabla 11 y, X_{ic} representa la conversión calculada a partir de la ecuación 10.

Figura 71.

Diagrama de flujo para el cálculo de parámetros cinéticos



Nota. Diagrama de flujo para el cálculo de los parámetros cinéticos, Tomado de: Elaboración propia

En la figura 71 se presenta el diagrama de flujo del algoritmo de solución para el cálculo de los parámetros cinéticos.

Para la minimización de la ecuación 11, se aplicó el método de resolución GRG no lineal, empleando la herramienta solver de Excel.

Finalmente, se obtienen como resultados de la regresión, los siguientes datos: $\alpha = 1,9107$, $E = 187251,3179 \text{ J/mol}$, $b = 15,7349$ y un valor mínimo de $S^2 = 30,6148$.

Tabla 12.

Datos a 673 K

t(s)	X,exp	X,calc	%Error
5,80	20,20	21,90	8,49 %
9,60	31,10	31,90	2,48 %
11,00	35,80	35,00	2,37 %
12,80	39,30	38,50	1,93 %
15,40	43,70	43,10	1,36 %
19,20	49,00	48,70	0,57 %
25,60	55,80	56,10	0,55 %

Nota. Datos cinéticos a 673 K

Tabla 13.

Datos a 698 K

t(s)	X,exp	X,calc	%Error
4,40	43,10	41,80	3,05 %
7,30	53,70	54,70	1,88 %
8,40	58,70	58,30	0,72 %
9,80	63,10	62,10	1,58 %
11,70	65,00	66,30	2,06 %
14,60	69,40	71,30	2,74 %
19,50	77,50	77,10	0,51 %

Nota. Datos cinéticos a 698 K

Tabla 14.

Datos a 723 K

t(s)	X,exp	X,calc	%Error
3,80	68,10	66,20	2,85 %
6,30	75,60	76,90	1,67 %
7,20	79,50	79,30	0,28 %
8,40	81,40	81,80	0,53 %
10,10	84,60	84,60	0,04 %
12,60	87,90	87,40	0,57 %
16,80	91,00	90,40	0,63 %

Nota. Datos cinéticos a 723 K

Tabla 15.

Datos a 748 K

t(s)	X,exp	X,calc	%Error
3,40	83,40	83,90	0,61 %
5,70	87,60	90,10	2,81 %
7,50	92,80	92,40	0,42 %
11,30	95,20	95,00	0,22 %
15,10	97,10	96,30	0,83 %
22,60	97,90	97,60	0,33 %

Nota. Datos cinéticos a 748 K

Tabla 16.

Datos a 773 K

t(s)	X,exp	X,calc	%Error
3,10	93,30	93,10	0,25 %
5,20	96,50	95,90	0,60 %
6,90	98,00	97,00	1,05 %
8,30	97,50	97,50	0,01 %
10,40	98,70	98,00	0,67 %
13,80	99,10	98,60	0,55 %
20,70	99,50	99,10	0,43 %

Nota. Datos cinéticos a 773 K

El modelo presenta un coeficiente de determinación (R^2) del 99,3 %, lo cual implica un ajuste válido con respecto a los datos experimentales, como se observa en la figura 72 y en la figura 73.

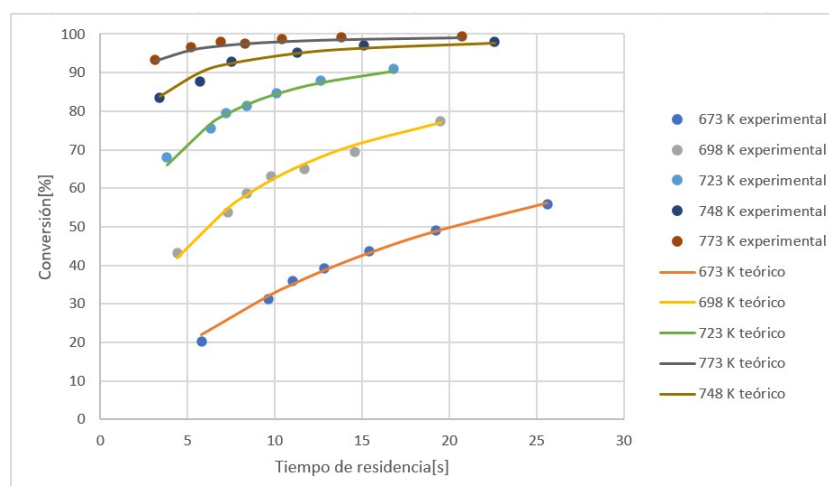
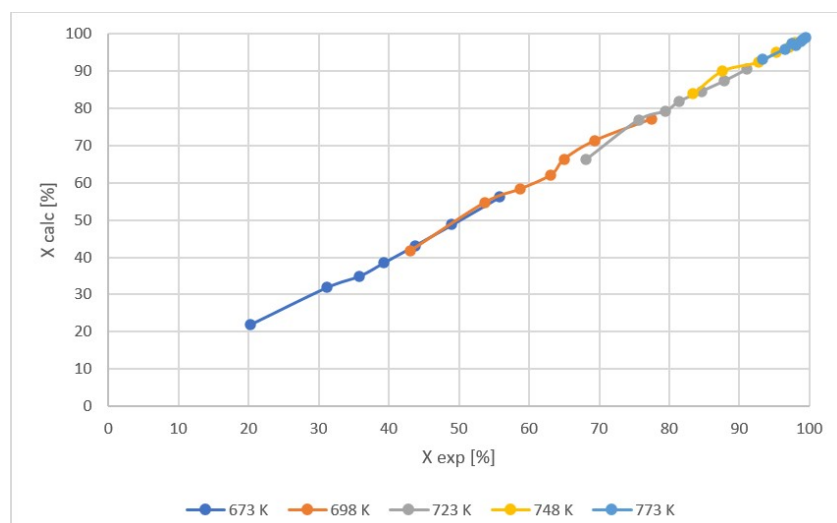
Figura 72.*Ajuste de datos teóricos con datos experimentales***Nota.** Ajuste de los datos teóricos con los datos experimentales

Figura 73.

Gráfico de conversión experimental vs conversión calculada

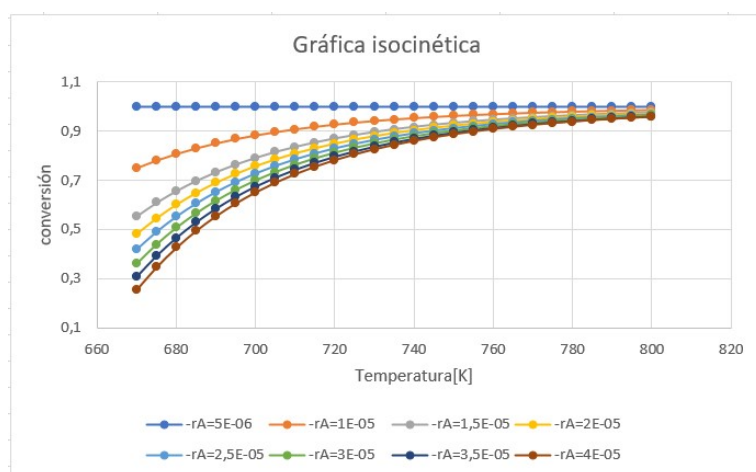


Nota. Gráfico de conversión experimental vs conversión calculada

Por otro lado, para comprender como varía la cinética y la conversión en función de la temperatura para la reacción planteada, se procedió a graficar el comportamiento de la conversión con respecto a la temperatura a diferentes velocidades de reacción (figura 74) y el comportamiento de la velocidad de reacción con respecto a la temperatura a diferentes conversiones (figura 75).

Figura 74.

Gráfica isocinética a 25,3 MPa

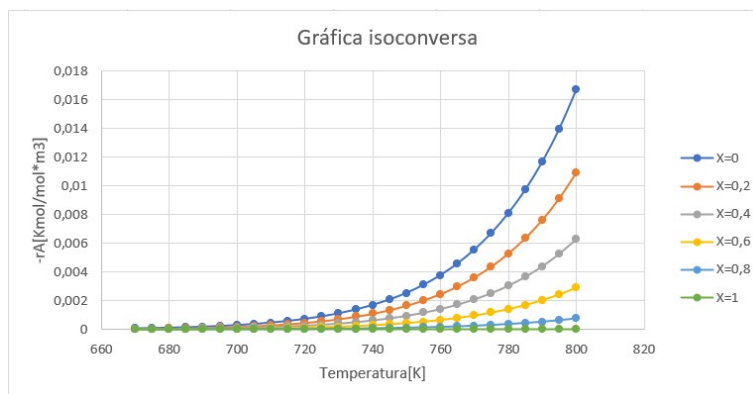


Nota. Gráfica isocinética a 25,3 MPa

En la figura 74, se observa como a medida que la temperatura se incrementa, la

Figura 75.

Gráfica isoconversa a 25,3 MPa



Nota. Gráfica isoconversa a 25,3 MPa

conversión va aumentando de igual forma, hasta lograr un máximo de conversión y mantenerse constante con respecto a la variación de temperatura, para cada una de las velocidades de reacción, representadas por líneas.

Por otro parte, para la gráfica isoconversa, presentada en la figura 75, se observa como a medida que la temperatura se incrementa, manteniendo constante la conversión, la velocidad de reacción, de igual modo, aumenta de manera exponencial. Sin embargo, se observa que si se va disminuyendo la velocidad de reacción, la conversión se incrementa y provoca un máximo de esta variable, cercano al 100 %.

No obstante, al observar detenidamente la figura 75, se puede determinar que a medida que la conversión disminuye, la pendiente de la gráfica se incrementa, provocando un incremento mayor en la velocidad de reacción, comparando el mismo tramo de temperaturas.

En conclusión, si se tiene una mayor conversión, la velocidad de reacción tenderá a ser cada vez menor y viceversa, por lo cual se debe encontrar una temperatura óptima a la cual se obtenga una conversión y una velocidad de reacción máximas.

Los parámetros cinéticos calculados, se ingresaron para cada uno de los PCB's presentes en la mezcla de la tabla 4 al simulador aspen plus, con el fin de obtener las composiciones de la corriente efluente del reactor PFR y realizar análisis de variables que pueden incrementar la conversión de los PCB's.

Es valido recalcar que si se tuviesen los datos cinéticos experimentales reales de la mezcla de PCB's presentes en los aceites analizados en el capítulo 2, se procedería a aplicar exactamente el mismo algoritmo observado en la figura 71, y se obtendrían nuevos parámetro cinéticos, dependiendo del mínimo alcanzado en la ecuación 11 y del congénere de PCB's trabajado.

Al obtener los parámetros para cada congénere de PCB's presentes en la tabla 4, se procedería a ingresar al simulador aspen plus dichos parámetros para cada reacción y se implementaría un sistema de reacciones simultaneas dentro del reactor PFR, lo cual mejoraría significativamente la precisión del modelo y las composiciones a la salida del sistema reactivo.

3.2. Aspectos termodinámicos

El modelo termodinámico utilizado es la ecuación de estado de Soave Redlich Kwong(SRK), ya que considera el uso de parámetros moleculares y de interacción que dependen de las propiedades críticas y del factor acéntrico de los compuestos, provocando que se use ampliamente para predecir los coeficientes de fugacidad de manera efectiva para sistemas con fluidos supercríticos. Además se han reportado estudios, en los cuales se emplea este modelo termodinámico para analizar el comportamiento del proceso de oxidación con agua supercrítica[20][21].

A continuación, en la tabla 17 se presentan datos experimentales realizados por García Jarana en su artículo "Simulation of Supercritical Water Oxidation with Air at Pilot Plant Scale", en donde se exhibe una simulación de un proceso de oxidación supercrítica para la degradación de fenoles, en los cuales se comparan los datos experimentales con respecto a los datos predichos por la ecuación SRK a diferentes condiciones[21].

A partir de esto, en la figura 76, se presentan gráficas que exhiben el comportamiento de las predicciones realizadas con la ecuación de estado SRK con respecto a los datos obtenidos experimentalmente; dichos datos se presentan en función del perfil de temperaturas dentro del reactor PFR vs la longitud de este mismo.

Tabla 17.

Datos experimentales del proceso de oxidación supercrítica presentados por García Jarana para fenoles a diferentes condiciones de operación

Run	Liquid Flow*10 ⁻⁴ (Kg/s)	Mass flow rate of air*10 ⁻⁴ (Kg/s)	Average temperature (°C)	Residence time (min)	Oxygen excess coef-ficient (n)	Initial [Phe-nol] (g/L)	Final [Phe-nol] (g/L)	% phe-nol re-moval
1	27,80	9,80	407,60	1,78	31,90	0,98	0,04	72,00
2	37,20	9,80	400,20	1,70	23,20	1,05	0,19	81,00
3	34,70	10,30	390,60	1,74	4,80	4,10	1,21	71,00
4	27,80	9,20	409,00	1,92	2,90	12,36	1,96	84,00
5	28,30	9,70	374,30	2,83	3,00	12,36	4,64	62,00
6	37,50	11,50	375,70	2,28	2,70	12,36	4,59	63,00

Nota. Datos experimentales del proceso. Tomado de: M. B. Garca Jarana, J. Sánchez Oneto, J. R. Portela Miguléz, E. Nebot Sanz, and E. J. Martínez De La Ossa, "Simulation of supercritical water oxidation with air at pilot plant scale," *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 8, 2010, doi: 10.2202/1542-6580.2259.

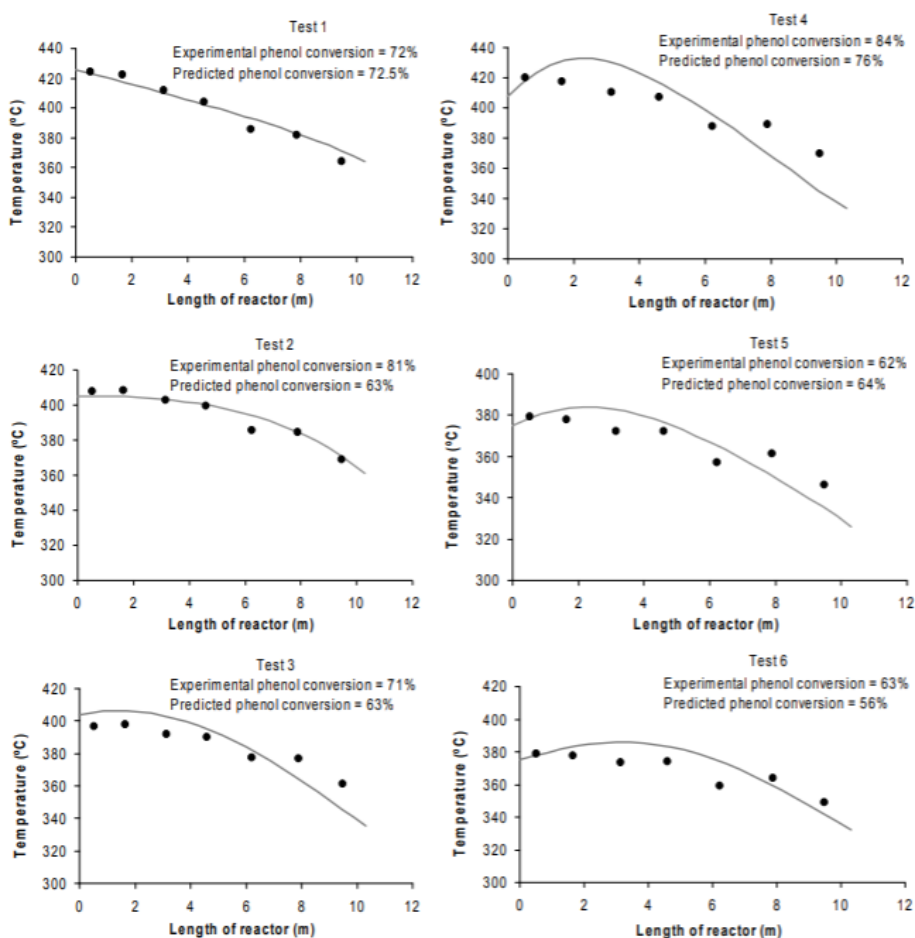
Según la figura 76, se observa que las predicciones realizadas utilizando la ecuación de SRK, se ajustan correctamente con los datos experimentales observados en la tabla 17. Por lo cual es válido utilizar esta ecuación de estado para simular el sistema reactivo presentado en este documento, ya que García Jarana oxida fenoles haciendo uso de agua supercrítica, los cuales son moléculas que guardan similitud entre los PCB's, además dicha ecuación funciona correctamente a presiones y temperaturas superiores a las del punto crítico del agua, debido a que en el artículo se usan temperaturas entre 374°C a 407,6°C y presiones de 250 bares.

3.3. Diseño del reactor

Para el diseño del reactor, se utilizará como temperatura de entrada al reactor 560°C, ya que a esta temperatura se asegura en parte que no se presente una explosión o puntos de alta presión dentro del reactor que pueden acarrear un riesgo en materia de seguridad, ya que la reacción tiende a ser exotérmica e irreversible; Además favorece ampliamente la cinética para la degradación de PCB's, debido a que la velocidad de reacción se incrementa

Figura 76.

Comparación entre los datos experimentales y los obtenidos por la ecuación de estado SRK para diferentes condiciones de operación



Nota. Comparación entre los datos experimentales y los datos obtenidos con la ecuación de estado. Tomado de: M. B. Garca Jarana, J. Sánchez Oneto, J. R. Portela Miguléz, E. Nebot Sanz, and E. J. Martínez De La Ossa, "Simulation of supercritical water oxidation with air at pilot plant scale," Int. J. Chem. React. Eng., vol. 8, 2010, doi: 10.2202/1542-6580.2259.

a medida que se aumenta la temperatura de entrada al reactor[3].

Inicialmente se asumieron datos de entrada como la conversión deseada, que para este caso en específico se fijó en 99,9 %, también que su utilizará un reactor PFR, debido a que este es ideal para reacciones de degradación como la presentada en la figura 68.

Por otro lado, se pretende despreciar las pérdidas de calor dentro del sistema, provocando que el reactor se comporte adiabáticamente, industrialmente esto se puede lograr

suministrando calentamiento o enfriamiento; además, debido a que se trata de un reactor PFR, se asume que no hay trabajo.

Con base a esto, se realizó un balance de energía, haciendo uso de la primera ley de la termodinámica y asumiendo estado estacionario, de donde se obtuvo la ecuación 12.

Ecuación 12.

Balance energético para un reactor adiabático

$$-F_{A0} \sum \theta_i (T - T_{i0}) - [\Delta H_{Rx}^{\circ}(T_R) + \Delta C_P (T - T_R)] F_{A0} X = 0 \quad (12)$$

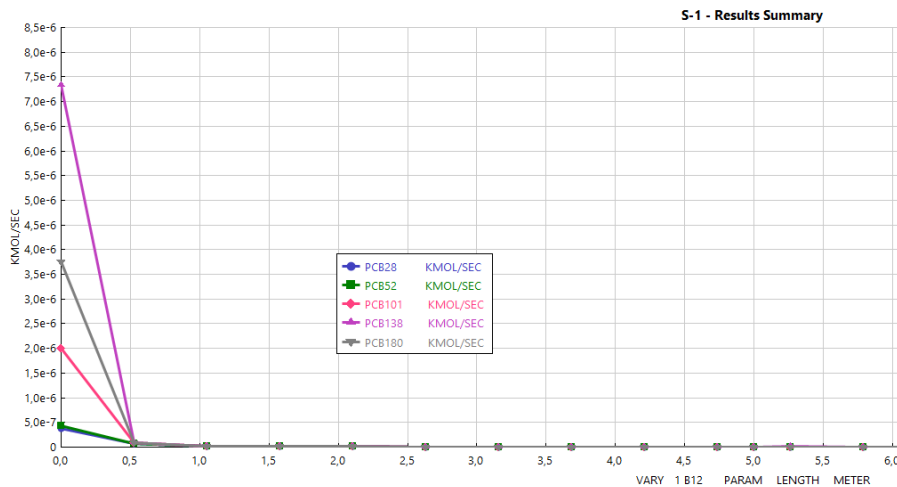
En donde F_{A0} se refiere al flujo de entrada del reactivo límite, θ_i se obtiene del cociente entre la composición del componente i y la del reactivo límite en la alimentación al reactor, T , T_{i0} y T_R hacen referencia a la temperatura de salida del reactor, la temperatura a la entrada del reactor y la temperatura de referencia respectivamente.

Para el reactor PFR llevado a cabo, se procedió a realizar un análisis de sensibilidad, con el fin de observar como varía el flujo molar de salida de los PCB's en función de la longitud del reactor; dicho análisis se puede observar en la figura 77. Para este análisis se fijó un diámetro de 12 in, ya que es la tubería de mayor tamaño y provoca que aunque se tenga una alta presión, el área también se incrementa, provocando que la fuerza que producen los fluidos contra las paredes de la tubería sea menor, lo cual disminuye el factor de riesgo asumido al manejar condiciones de presión tan altas.

En la figura 77, se observa como a medida que se incrementa la longitud del reactor, va disminuyendo el flujo molar de salida de los PCB's hasta llegar a ser prácticamente 0, por esto mismo, se utilizó una longitud de 1,1 m, ya que a partir de esta longitud, la conversión para los PCB's tiende a ser del 100 %, además el reactor se sobredimensionó, con el fin de cerciorarse que los PCB's presentes se degraden por completo. En adición a esto, se ajustó la longitud, con el fin de que esta variable cumpla con el área mínima de intercambio encontrada en la industria, la cual es de 1 m²; por consiguiente, el volumen requerido para el reactor PFR planteado para la planta piloto es de 80,26 L aproximadamente.

Figura 77.

Variación de los flujos molares de salida de PCB's en función de la longitud del reactor PFR de 12 in de diámetro



Nota. Variación de los flujos molares de salida de PCB's. Tomado de: Antonio J. Pietri, "Aspen plus." Bedford, Massachusetts, 2017.

3.4. Modelamiento y simulación del sistema reactivo

Inicialmente, se tuvo en cuenta la tabla 4 para establecer las composiciones de la corriente de entrada, extraída directamente de los datos experimentales descritos en el capítulo 2.

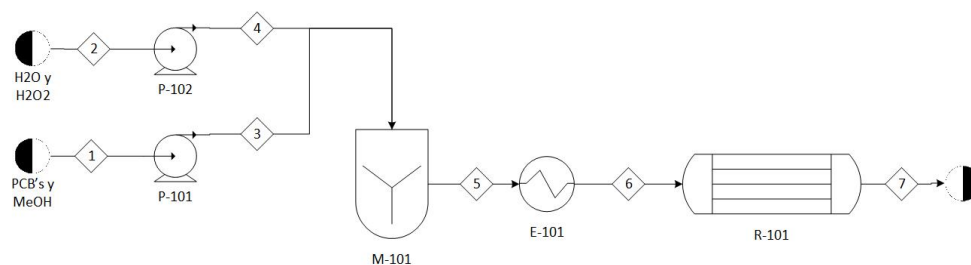
Debido a esto, se asumió como base de cálculo, 1 kmol/hora, debido a que se pretende que los flujos de entrada al proceso se ajusten a los que normalmente se trabajan en una planta piloto; dicha corriente tiene como composición 95 % de metanol y 5 % de la mezcla de PCB's presentada en los datos observados en la tabla 4. Se opta inicialmente por una composición del 95 % de metanol, debido fundamentalmente a que se debe asegurar la decloración completa de los PCB's presentes y, una solubilidad aceptable con el agua en fase subcrítica, ya que esto permite que el metanol funcione como co-disolvente.

Con el fin de determinar la composición de la corriente efluente del reactor, se implementó el diagrama PFD observado en la figura 78, el cual explica el diseño propuesto para el sistema reactivo inicialmente. Es válido recalcar que en las secciones posteriores, se presenta el diagrama final teniendo en cuenta otros procesos requeridos, tales como la separación, la integración térmica o la instrumentación y control, no obstante, para

comprender el funcionamiento del sistema reactivo inicial, se lleva a cabo el diagrama observado en la figura 78.

Figura 78.

Diagrama PFD inicial para el sistema reactivo



Nota. Diagrama PFD inicial para el sistema reactivo

El diagrama de la figura 78 inicialmente presenta la entrada de una solución del 15 % w/w de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en agua y la corriente de entrada de PCB's y metanol descrita anteriormente, a partir de las corrientes 1 y 2 respectivamente. Dichas corrientes son comprimidas por las bombas P-101 y P-101 hasta obtener presiones de alrededor de 25,3 MPa.

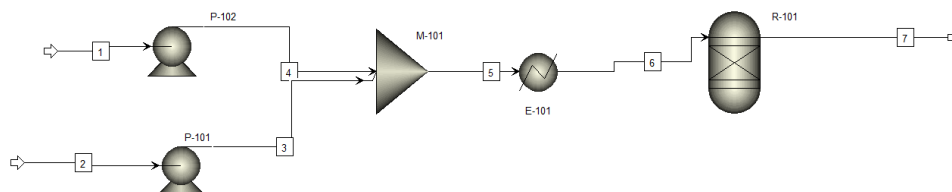
La presión debe ser de 25,3 MPa, ya que la ley cinética requerida para el proceso implicaba mantener constante la presión, como se observó en la sección 3.1, en donde se explica que a estas presiones, según bibliografía[19], se obtienen mayores conversiones.

Posteriormente, se procede a calentar la corriente 5, efluente del mezclador M-101, haciendo uso del intercambiador de calor E-101, en donde se pretende obtener una temperaturas de alrededor de $560^\circ C$, debido a que la reacción, a pesar de que se favorece a altas temperaturas, es altamente exotérmica e irreversible, por lo cual se utiliza como heurística de diseño una temperatura que presente una conversión cercana al 100 %, sin que se corran riesgos de explosión o puntos de alta presión dentro del reactor.

Con base a la figura 78, se implementaron dos diagramas PFD en el simulador aspen plus, con el fin de observar como se comporta el proceso cinética y termodinámicamente:

Figura 79.

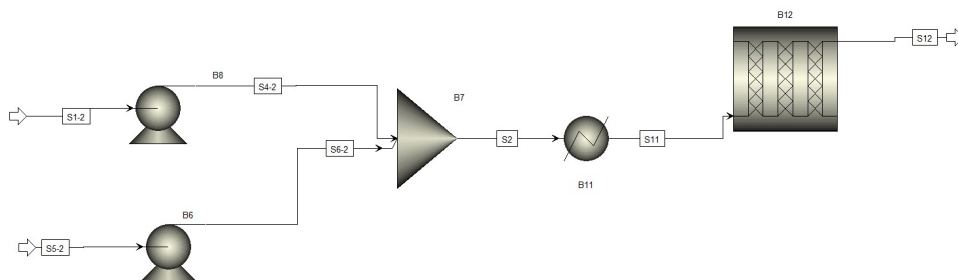
Diagrama PFD utilizando reactor de Gibbs en aspen plus



Nota. Diagrama PFD haciendo uso de un reactor de Gibbs en aspen plus.
Tomado de: Antonio J. Pietri, “Aspen plus.” Bedford, Massachusetts, 2017.

Figura 80.

Diagrama PFD utilizando reactor PFR en aspen plus



Nota. Diagrama PFD haciendo uso de un reactor PFR en aspen plus

Con el fin de simular lo observado en la figura 79 y en la figura 80, se tuvo que plantear la lista de compuestos de la tabla 19.

A partir de estos compuestos, se procedió a escoger la ecuación de estado SRK, como se observa en la figura 81, en donde se le da a conocer el método empleado al software de simulación aspen plus.

Posteriormente, se cambió al entorno de simulación, en donde se asume un flujo molar de entrada de 1 kmol/hora para el ingreso de los compuestos orgánicos; por otro lado, el flujo molar de entrada para la corriente “S1” en la figura 79 es de 10000 kmol/h. Esto debido a que es requerido manejar un exceso superior al 140 % de oxígeno, según Anitescu [19].

Por otro lado, para la figura 79 se aplica el mismo diagrama PFD, utilizando un

Tabla 18.

Análisis de corrientes obtenidas en aspen plus para los dos sistemas reactivos

Stream Name	Units	1	2	3	4	5	6	7	S1-2	S2	S4-2	S5-2	S6-2	S11	S12
Phase		Liquid Phase	Liquid Phase	Liquid Phase	Liquid Phase	Liquid Phase	Vapor Phase	Vapor Phase	Liquid Phase	Liquid Phase	Liquid Phase	Liquid Phase	Liquid Phase	Vapor Phase	Vapor Phase
Temperature	K	298,15	310,79	323,80	312,10	298,15	833,15	833,15	298,15	310,79	312,10	298,15	323,80	833,15	1075,76
Pressure	N/sqm	100000	2,53e+07	2,53e+07	2,53e+07	100000	2,53e+07	2,53e+07	100000	2,53e+07	2,53e+07	100000	2,53e+07	2,53e+07	2,53e+07
Molar Vapor Fraction		0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	1	1
Molar Liquid Fraction		1	1	1	1	1	0	0	1	1	1	1	1	0	0
Mole Flows	kmol/sec	0,03	0,03	2,78e-04	0,03	2,78e-04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	2,78e-04	2,78e-04	0,03	0,03
Mole Fractions															
WATER		0,91	0,91	0	0,91	0	0,91	0,94	0,91	0,91	0,91	0	0	0,91	0,94
HCL		0	0	0	0	0	0	2,88e-03	0	0	0	0	0	0	2,88e-03
HIDROGEN		0	0	0	0	0	0	5,55E-17	0	0	0	0	0	0	0
CO2		0	0	0	0	0	0	0,01	0	0	0	0	0	0	0,01
CO		0	0	0	0	0	0	3,83E-19	0	0	0	0	0	0	0
H2O2		0,09	0,08	0	0,09	0	0,08	0,04	0,09	0,08	0,09	0	0	0,08	0,04
METHA-01		0	0,01	0,95	0	0,95	0,01	0	0	0,01	0	0,95	0,95	0,01	0
C12H5CL5		0	7,17E+00	0,01	0	0,01	7,17E+00	0	0	7,17E+00	0	0,01	0,01	7,17E+00	3,86E-06
C12H4-01		0	2,61e-04	0,03	0	0,03	2,61e-03	0	0	2,61e-04	0	0,03	0,03	2,61e-04	4,06E-05
C12H3-01		0	1,4e-04	0,01	0	0,01	1,34e-04	0	0	1,34e-04	0	0,01	0,01	1,34e-04	4,19E-05
C12H6CL4		0	1,52E+00	1,54e-03	0	1,54e-03	1,52E+00	0	0	1,52E+00	0	1,54e-03	1,54e-03	1,52E+00	2,20E-05
C12H7CL3		0	1,37E+00	1,38e-03	0	1,38	1,37E+00	0	0	1,37E+00	0	1,38e-03	1,38e-03	1,37E+00	2,13E-05

Nota. Análisis de las corrientes obtenidas en Aspen Plus para los dos sistemas reactivos. Tomado de: Antonio J. Pietri, “Aspen plus.” Bedford, Massachusetts, 2017.

Tabla 19.

Lista de componentes tomados de Aspen plus

Component ID	Type	Component name	Alias
WATER	Conventional	WATER	H ₂ O
HCL	Conventional	HYDROGEN-CHLORIDE	HCL
HIDROGEN	Conventional	HYDROGEN	H ₂
CO ₂	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO ₂
CO	Conventional	CARBON-MONOXIDE	CO
H ₂ O ₂	Conventional	HYDROGEN-PEROXIDE	H ₂ O ₂
METHA-01	Conventional	METHANOL	CH ₄ O
C ₁₂ H ₅ Cl ₅	Conventional	BIPHENYL,-2,3,4,5,6-PENTACHLORO-	C ₁₂ H ₅ Cl ₅
C ₁₂ H ₄ Cl ₆	Conventional	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	C ₁₂ H ₄ Cl ₆
C ₁₂ H ₃ Cl ₇	Conventional	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	C ₁₂ H ₃ Cl ₇
C ₁₂ H ₆ Cl ₄	Conventional	2,3,4,5-TETRACHLOROBIPHENYL	C ₁₂ H ₆ Cl ₄
C ₁₂ H ₇ Cl ₃	Conventional	BIPHENYL,-2,4,5-TRICHLORO-	C ₁₂ H ₇ Cl ₃

Nota. Lista de componentes tomados de Aspen plus. Tomado de: Antonio J. Pietri, “Aspen plus.” Bedford, Massachusetts, 2017.

Figura 81.

Método escogido para la simulación de Aspen plus

The screenshot displays the 'Property methods & options' dialog box in Aspen Plus. On the left, under 'Property methods & options', the 'Method filter' is set to 'COMMON', the 'Base method' is 'SRK', and the 'Free-water method' is 'STEAM-TA'. Below this, 'Water solubility' is set to '3'. Under 'Electrolyte calculation options', the 'Chemistry ID' is empty and the 'Use true components' checkbox is checked. On the right, the 'Method name' is 'SRK'. A 'Modify' section is expanded, showing 'EOS' as 'ESSRK', 'Data set' as '1', 'Liquid gamma' as empty, 'Data set' as empty, 'Liquid molar enthalpy' as 'HLMXR03', and 'Liquid molar volume' as 'VLMXR03'. Other options like 'Heat of mixing', 'Poynting correction', and 'Use liquid reference state enthalpy' are unchecked.

Nota. Método escogido para la simulación de Aspen plus.

Tomado de: Antonio J. Pietri, “Aspen plus.” Bedford, Massachusetts, 2017.

reactor de Gibbs, en vez del reactor PFR descrito anteriormente, esto debido a que el reactor de Gibbs asume que la reacción logra llegar hasta el equilibrio aplicando el modelo termodinámico descrito claramente con anterioridad; esto se hace para tener una idea de como se comporta el equilibrio químico de esta reacción y observar la viabilidad de esta misma, utilizando la energía libre de Gibbs que permite ver que tan espontáneo es el proceso.

Como se observa en la tabla 18, la corriente “S8” efluente del reactor de Gibbs presenta una conversión cercana al 100 %, debido fundamentalmente a que el software de simulación asume condiciones de equilibrio, generando que para la condiciones dentro del reactor, se elimine por completo los PCB’s presentes dentro del sistema reactivo.

Para el reactor PFR observado en la figura 80, se tuvo en cuenta los parámetros cinéticos calculados en la sección 3.1, estos parámetros fueron ingresados en el simulador aspen plus de la siguiente forma:

Para la planta piloto se utilizó un reactor PFR, ya que estos reactores son idóneos para reacciones de descomposición y oxidación, además este asume una velocidad de reacción que va variando a lo largo de todo el reactor en dirección axial y la concentración va cambiando en función de la longitud de la tubería, favoreciendo ampliamente la reacción,

Figura 82.

Reacciones en Aspen plus

No.	Name	Reaction class	Active	Reversible	Stoichiometry	Delete
1	OX1	POWERLAW	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	C12H5CL5 + 24 H2O2 --> 12 CO2(MIXED) + 5 HCL(MIXED) + 24 WATER(MIXED)	<input checked="" type="checkbox"/>
2	OX2	POWERLAW	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	C12H4-01 + 23 H2O2 --> 12 CO2(MIXED) + 6 HCL(MIXED) + 22 WATER(MIXED)	<input checked="" type="checkbox"/>
3	OX3	POWERLAW	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	C12H3-01 + 22 H2O2 --> 12 CO2(MIXED) + 7 HCL(MIXED) + 20 WATER(MIXED)	<input checked="" type="checkbox"/>
4	OXME	POWERLAW	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	METHA-01 + 3 H2O2 --> CO2(MIXED) + 5 WATER(MIXED)	<input checked="" type="checkbox"/>
5	OX4	POWERLAW	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	C12H6CL4 + 25 H2O2 --> 26 WATER(MIXED) + 4 HCL(MIXED) + 12 CO2(MIXED)	<input checked="" type="checkbox"/>
6	OX5	POWERLAW	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	C12H7CL3 + 26 H2O2 --> 28 WATER(MIXED) + 3 HCL(MIXED) + 12 CO2(MIXED)	<input checked="" type="checkbox"/>

Nota. Reacciones en Aspen plus. Tomado de: Antonio J. Pietri, “Aspen plus.” Bedford, Massachusetts, 2017.

ya que la oxidación tiende a generar primeramente dioxinas y furanos, que luego acaban descomponiéndose aún más, hasta obtener dióxido de carbono y HCl[22].

Para los parámetros cinéticos de la reacción de oxidación del metanol, se tomaron los datos de Savage en el artículo denominado como “Kinetics and Mechanism of Methanol Oxidation in Supercritical Water” [23].

De donde se obtiene que $A = 10^{21,3+/-5,3} s^{-1}$ y $E = 78+/- 20$ kcal/mol, asumiendo primer orden para la reacción de oxidación supercrítica de metanol.

Para el cálculo del volumen del PFR, se fijó inicialmente un diámetro de 0,5 m y una conversión del 99 %, con el fin de obtener la longitud óptima en la que se alcance la conversión deseada, por esto mismo, se procede a realizar un estudio de sensibilidad, obteniendo una longitud estándar de 5 m y un volumen de 0,9817 m³.

El reactor PFR presenta una conversión del 99 % según las condiciones seleccionadas, lo cual implica que la reacción de oxidación planteada elimina casi por completo los PCB’S estudiados.

3.5. Separación y recirculación

En teoría, la separación a realizar se plantea a la salida del reactor, con el fin de recircular reactivos como el agua o el agente oxidante, y obtener productos como el dióxido de carbono o el cloruro de hidrógeno(HCl).

Para este fin se asume que ninguno de los componentes dentro del reactor reacciona por

completo, por lo cual se debe plantear inicialmente un diagrama de bloques que presente las etapas de separación requeridas, este se construye a partir de las composiciones obtenidas en la corriente “S12” observada a continuación:

Tabla 20.

Propiedades y composición de la corriente “S12”

Stream Name	S12
Phase	Vapor Phase
Temperature	1001,98
Pressure	2,53e+07
Molar Vapor Fraction	1
Molar Liquid Fraction	0
Mole Flows	288.06
Mole Fractions	
WATER	0,94
HCL	2,88E-03
CO2	0,02
H2O2	0,04
METHA-01	0,00
C12H5CL5	6,34E-09
C12H4-01	8,24E-09
C12H3-01	8,45E-09
C12H6CL4	1,17E-09
C12H7CL3	1,08E-09

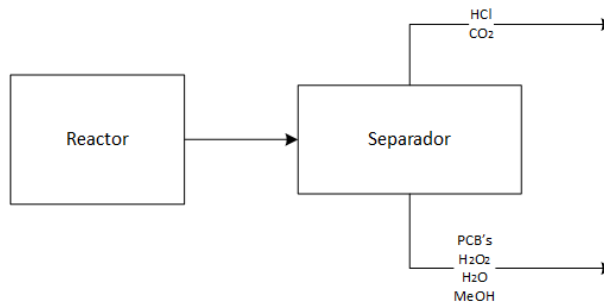
Nota. Diagrama de bloques para la separación de la corriente efluente del reactor. Tomado de: Antonio J. Pietri, “Aspen plus.” Bedford, Massachusetts, 2017.

Por consiguiente, se planteó el diagrama de bloques de la figura 83, el cual permite

separar los componentes efluentes del reactor, haciendo que los PCB's, el peróxido de hidrógeno y el agua que no reaccionaron, se recirculen, para así, recuperar la cantidad de agua y peróxido de hidrógeno utilizados en la planta.

Figura 83.

Diagrama de bloques para la separación de la corriente efluente del reactor

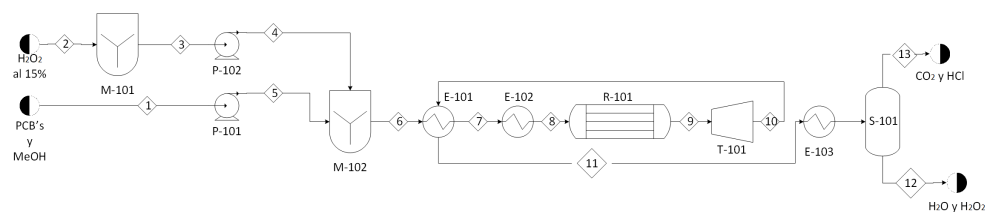


Nota. Propiedades y composición de la corriente "S12"

Se observa que para lograr esta separación con relativa facilidad, se deben alcanzar condiciones normales, por lo cual, la mezcla efluente del reactor deberá ser descomprimida hasta 1 atm de presión y luego enfriada hasta 25°C, para finalmente ser separada, como se observa en la figura 84.

Figura 84.

Diagrama de flujo PFD del proceso



Nota. Diagrama de flujo PFD del proceso

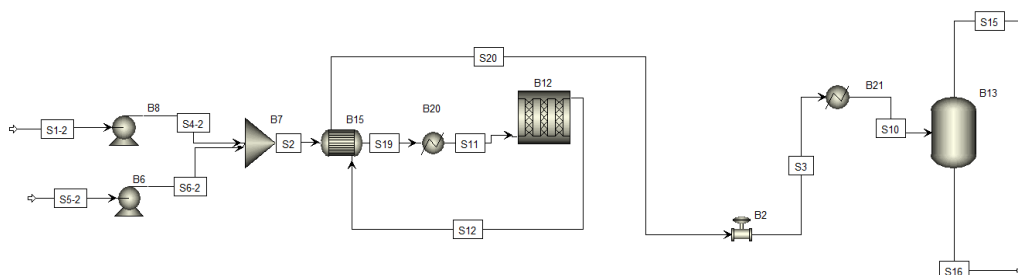
En la figura 84, se observa como la corriente 7 ingresa a la turbina C-101, en donde se descomprime la corriente hasta la presión atmosférica(101,325 kPa), obteniéndose la corriente 8, la cual se enfría, utilizando el intercambiador de calor E-102 e ingresa a un separador flash, en donde se pretende separar los productos de la reacción (CO₂ y HCl) de los reactivos (H₂O₂) y el agua, la cual proporciona el medio idóneo para que se lleve a

cabo la reacción.

A continuación se presenta el diagrama de flujo llevado a cabo en aspen plus y las composiciones obtenidas para el proceso reactivo y de separación:

Figura 85.

Diagrama PFD para el sistema de reacción y separación llevado a cabo en aspen plus



Nota. Diagrama PFD para el sistema de reacción y separación llevado a cabo en Aspen plus. Tomado de: Antonio J. Pietri, “Aspen plus.” Bedford, Massachusetts, 2017.

Tabla 21.

Propiedades y composiciones del proceso arrojadas por aspen plus

Stream	Units	S1-2	S2	S3	S4-2	S5-2	S6-2	S10	S11	S12	S15	S16	S19	S20
Phase		Liquid Phase			Liquid Phase	Liquid Phase	Liquid Phase		Vapor Phase	Vapor Phase	Vapor Phase	Liquid Phase	Liquid Phase	Liquid Phase
Temperature	K	298,15	309,83	377,86	311,30	298,15	324,24	298,15	823,15	1063,53	298,15	298,15	645,11	647,57
Pressure	N/sqm	101325	2,53E+07	101325	2,53E+07	101325	2,53E+07	101325	2,53E+07	2,53E+07	101325	101325	2,53e+07	2,53e+07
Molar Vapor Fraction		0	0,00	0,76	0	0	0	0,02	1	1	1	0	0	0
Molar Liquid Fraction		1	1,00	0,24	1	1	1	0,98	0	0	0	1	1	1
Mole Flows	kmol/h	100,00	101,00	103,70	100,00	1,00	1,00	103,70	101,00	103,70	1,88	101,82	101,00	103,70
Mole Fractions														
Agua		0,91	0,91	0,94	0,91	0	0	0,94	0,91	0,94	0,02	0,96	0,91	0,94
HCl		0	0	0,00	0	0	0	0,00	0	0,00	0,16	0,31	0	0,00
CO ₂		0	0	0,01	0	0	0	0,01	0	0,01	0,82	4,99	0	0,01
H ₂ O ₂		0,09	0,08	0,04	0,09	0	0	0,04	0,08	0,04	7,61	0,04	0,08	0,04
Metanol		0	0,01	0	0	0,95	0,95	0	0,01	1,83E-18	0	0	0,01	1,83E-18
C ₁₂ H ₅ Cl ₅		0	7,17	1,01E-16	0	0,01	0,01	1,01E-16	7,17	0	1,01E-13	1,42E-21	7,17	0
C ₁₂ H ₄ Cl ₆		0	0,00	1,09E-16	0	0,03	0,03	1,09E-16	0,00	0	6,05E-14	3,96E-24	0,00	0
C ₁₂ H ₃ Cl ₇		0	0,00	1,59E-06	0	0,01	0,01	1,59E-06	0,00	0	8,73E-05	1,98E-13	0,00	0
C-12H ₆ Cl ₄		0	1,52	1,15E-16	0	0,00	0,00	1,15E-16	1,52	6,72E-17	3,23E-15	3,44E-27	1,52	6,72E-17
C ₁₂ H ₇ Cl ₃		0	1,37	0	0	0,00	0,00	0	1,37	0	2,42E-14	1,40E-22	1,37	0

Nota. Propiedades y composiciones del proceso arrojadas por Aspen plus. Tomado de: Antonio J. Pietri, “Aspen plus.” Bedford, Massachusetts, 2017.

A partir de los datos obtenidos en la tabla 21, se observó que el grado de separación para el agua fue de prácticamente 100 %, teniendo en cuenta que esta misma saldría por los fondos del separador flash, junto con el peróxido de hidrógeno, cuyo grado de separación también fue cercano al 100 %.

Concluyéndose que la calidad de la separación es alta, ya que permite obtener agua y peróxido de hidrógeno en fondos, con grados de separación del 100 %, haciendo que dicha corriente se pueda recircular nuevamente al inicio del proceso para su pre-acondicionamiento respectivo, como se observa en la figura 84.

Cabe resaltar que una de las ventajas de este proceso es la facilidad con la que se separan los compuestos obtenidos a la salida del reactor, provocando una disminución en los costos operativos de la planta piloto, además utilizando la turbina para la descompresión de la corriente, permite recuperar parte de la energía empleada en el proceso y generar una fuerza impulsora para el posterior proceso de separación. Según el simulador aspen plus, es posible generar alrededor de 507,8 kW, para los flujos molares asumidos anteriormente.

3.6. Red de intercambiadores de calor

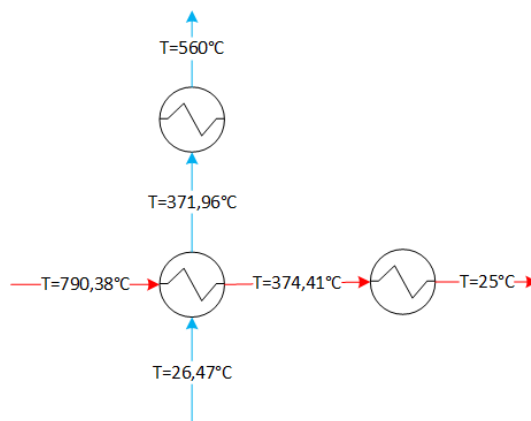
Para esta sección se pretende plantear la red de intercambiadores de calor a utilizar, junto con una integración térmica que tiene como fin ahorrar costos energéticos.

Para la planta piloto, según lo observado en la figura 84, se requieren dos intercambiadores de calor, el E-101, el cual tiene como fin calentar la corriente 6 para alcanzar la temperatura óptima dentro del reactor, por otro lado, el intercambiador E-102, tiene como fin enfriar la corriente 9, haciendo que se pueda llevar a cabo la separación en el separador flash S-101.

Por esto mismo, es válido plantear una integración térmica entre ambas corrientes, de tal forma que la corriente 6 se caliente por acción del calor que le brinda la corriente 9, la cual, debido a la pérdida de calor, se enfría.

Figura 86.

Integración térmica propuesta



Nota. Integración térmica propuesta

No obstante, con el fin de comprobar la viabilidad de la red de intercambiadores de calor, se realizó un análisis pinch, teniendo en cuenta las características energéticas de las corrientes, como se puede observar en la tabla 22.

Tabla 22.

Características energéticas para las corrientes implicadas en la integración energética

Corrientes	F(kmol/h)	C _p (kJ/kmol°C)	FC _p	T _{in}	T _{out}	H(kW)
H ₁	0,03	49,81	1,43	790,38	25,00	1098,15
C ₁	0,03	60,07	1,69	26,47	560,00	899,21

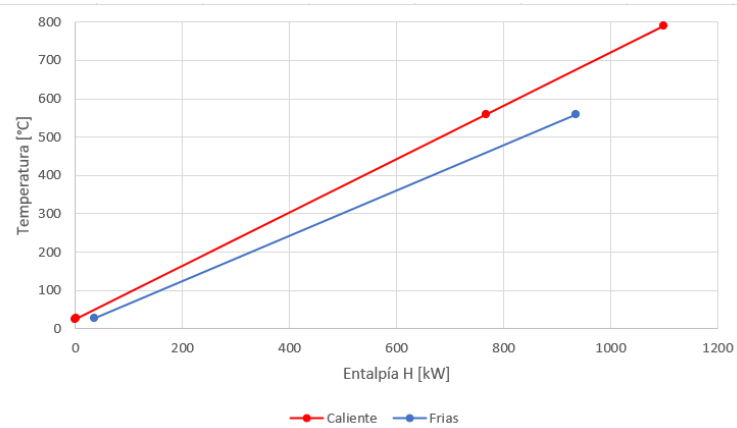
Nota. Características energéticas para las corrientes

A partir de esto, se procedió a graficar la supercorriente caliente y la supercorriente fría, con base en los datos calculados, obteniendo el gráfico observado en la figura 87, en el cual se asume un cambio de temperatura mínimo de 20°C en el punto “pinch”, ya que esto evita sobrecostos en el área del intercambiador de calor utilizado en el proceso.

En el gráfico se exhibe como se requiere un calor de enfriamiento de $36,19\text{ kW}$ y un calor de calentamiento de $162,75\text{ kW}$, lográndose un calor integrado de alrededor de $899,21\text{ kW}$, haciendo que se ahorre una cantidad considerable de energía al plantear dicha integración térmica, lo cual provoca una disminución de costos considerables al momento de tener en cuenta los costos variables del proceso.

Figura 87.

Gráfico temperatura vs entalpía para el análisis pinch



Nota. Gráfico temperatura vs entalpía para el análisis pinch

Se procedió a calcular el área del intercambiador de calor implementado para la integración térmica observado en la tabla 23, esto se calculó utilizando softwares como Aspen exchanger design y aspen plus, el cual permite extraer este dato y utilizarlo como variable de entrada al momento de calcular los costos de implementación por equipo en la planta piloto.

Tabla 23.

Flujos de calor y áreas calculadas para los intercambiadores de calor

Intercambiadores	Tipo	Flujo de calor neto[kW]	Area[m ²]
B4	Coraza y tubo	329,9075	3,40
B5	Coraza y tubo	1268,44327	-
B10	Coraza y tubo	1120,33574	-

Nota. Flujos de calor y areas para los intercambiadores de calor

3.7. Servicios auxiliares

Para los servicios auxiliares, se pretende utilizar bombas que permitan presurizar los fluidos eficientemente, como las bombas de lóbulos o las bombas de alta presión, las cuales incrementan la presión desde la presión atmosférica hasta las presiones requeridas para lograr la fase supercrítica.

A partir de lo anteriormente descrito, se procedió a calcular algunas características de las bombas y la potencia requerida para comprimir los fluidos empleados en el proceso, haciendo uso del simulador, de donde se obtuvieron los resultados observados en la tabla 24.

Tabla 24.

Datos de diseño para las bombas presentes en el proceso

Bomba	Potencia hidráulica[W]	Potencia eléctrica[W]	%Eficiencia	Caudal[m ³ /s]	NPSH disponible[m]	H entregada[m]	Presión de salida[Mpa]
B8	12977.63	43894.12	29.57 %	5.15,E-04	9.52	2457.88	25.30
B6	332.41	1124.30	29.57 %	1.32E-05	8.42	2518.57	25.30

Nota. Datos del diseño para las bombas del proceso. Tomado de: Antonio J. Pietri, “Aspen plus.” Bedford, Massachusetts, 2017.

Como se observa en la figura 85, la función principal de estas bombas es presurizar las corrientes, hasta lograr una presión mas alta que la de la presión crítica, cuyo valor, para el caso de este proceso, se fijó en 25,3 MPa.

Por otro lado, en la tabla 24, se evidencia que cada bomba requiere un suministro de corriente eléctrica de 43894,12 W, sin embargo, solo el 29,6 % de dicha energía es suministrada al fluido, lo cual implica una baja eficiencia, debido fundamentalmente a las pérdidas que se dan a lo largo de la bomba y a las altas presiones que se solicitan a la salida de esta misma, ya que esto provoca que la energía se tienda a disipar más.

No obstante, debido al NPSH disponible, se observa que es muy poco probable que las bombas caviten, es decir, que se presenten puntos en los que la presión se iguale a la presión de saturación del fluido y provoquen burbujas altamente energéticas que puedan llegar a alterar el correcto funcionamiento de la bomba.

En dicho caso de no poseer bombas de este calibre, se pueden plantear arreglos de bombas en serie que incrementen la cabeza entregada pero que mantengan constante el

caudal, logrando la presión deseada para que se de la reacción.

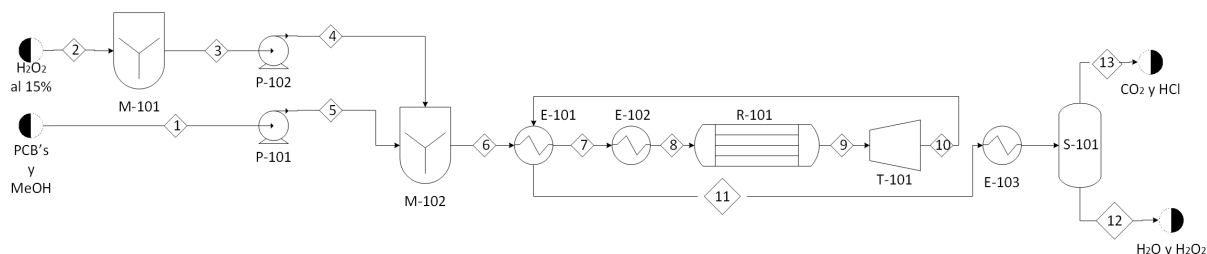
3.8. Propuesta de diagrama PFD general para la planta piloto de oxidación supercrítica de PCB's

En esta sección se planteó la propuesta de diseño para la planta piloto, teniendo en cuenta las las condiciones presentadas en las secciones anteriores. Por esto mismo, a continuación, se da a conocer el diagrama de flujo PFD en la figura 88.

En el diagrama de la figura 88, se observa la implementación del diseño planteado, teniendo en cuenta las secciones anteriores, de donde se obtiene que son requeridas tres bombas, dos para alta presión(P-101 y P-102) y una centrífuga para transporte de fluidos(P-103); por otro lado, es requerido un mezclador para poner en contacto el agente oxidante con los PCB's y el metanol, con el fin de que estos ingresen al reactor.

Figura 88.

Diagrama PFD propuesto para la planta piloto de oxidación supercrítica



Nota. Diagrama PFD propuesto para el proyecto.

Se plantea una integración térmica entre la corriente 6 y 10, haciendo uso del intercambiador de calor E-101, de donde se someten a calentamiento y enfriamiento adicional respectivamente, haciendo que la corriente 8 tenga una temperatura de 550° y una presión de 25,3 MPa, logrando que la corriente 9 efluente del reactor, salga con un incremento de temperatura, debido a la reacción exotérmica dada.

Posteriormente, la corriente 9 ingresa a la turbina T-101, en donde se descomprime dicha corriente y luego, se disminuye la temperatura hasta 25°C , haciendo uso del intercambiador de calor E-103; esto hace que se genere una corriente gaseosa y otra líquida, las cuales son separadas en el separador flash S-101, obteniéndose la corriente 13 en fase gaseosa y la corriente 12 en fase líquida, la cual se recircula, con el fin de aprovechar el agua y el peróxido de hidrógeno sobrantes de la reacción llevada a cabo en el reactor R-101.

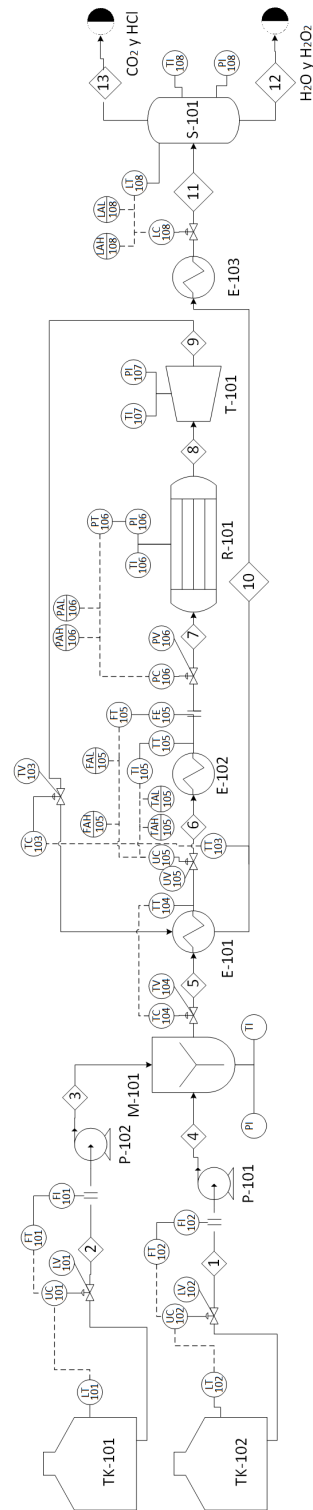
A continuación se presenta el debido diagrama de flujo PFD planteado para la planta piloto, junto con su nomenclatura por equipos y la tabla de corrientes, en la que se presentan los resultados obtenidos en la simulación.

3.9. Diagrama P&ID para la planta piloto

Con el fin de poder medir y controlar las variables del proceso, se procedió a realizar el diagrama observado en la figura 89, el cual tiene como fin describir de formas clara y concisa, los lazos de control requeridos para la planta piloto.

Figura 89.

Diagrama P&ID para la planta piloto propuesta



Nota. Diagrama para la planta piloto.

Para el diagrama P&ID, se plantearon diferentes lazos de control, con el fin de medir y controlar las variables fundamentales del proceso como la temperatura a la entrada del reactor, la cual se regula a partir de la válvula UV 105, en donde también es posible controlar el flujo a la entrada del reactor, o la presión dentro del reactor, utilizando la válvula PV 106. Es de vital importancia establecer estos lazos de control, debido a que pueden evitar puntos de presión o temperatura excesivamente altos dentro del reactor, que pueden acarrear daños significativos para este equipo y para el proceso como tal.

También se plantearon otras válvulas para regular las temperaturas en los intercambiadores de calor, los niveles en los tanques de almacenamiento y el separador, por otro lado, también se tuvieron en cuenta los flujos de entrada a las bombas de alta presión, ya que esto permite tener un mayor control del proceso llevado a cabo.

Finalmente se concluye que se plantearon, a lo largo de este capítulo, las condiciones requeridas para el funcionamiento del proceso; en adición a esto, se optimizó y evaluó la eficiencia del proceso a partir del uso de aspen plus, con el fin de plantear análisis de sensibilidad para calcular la longitud del reactor u obtener la temperatura óptima a la entrada del proceso, generando que se obtuvieran conversiones cercanas al 100%. Por lo tanto se da cumplimiento al segundo y tercer objetivo específico planteado en este documento.

4. ANÁLISIS DE COSTOS PARA LA IMPLEMENTACIÓN DE LA PLANTA PILOTO

En este capítulo se realizó una evaluación de los costos para el proceso de oxidación supercrítica de estudio, con el fin de dar cumplimiento al cuarto objetivo, el cual tiene pretende que se realice un análisis de costos para la implementación de la planta piloto.

4.1. Costos de inversión

Para los costos de inversión, se tuvo en cuenta los precios estimados para cada uno de los equipos empleados en la planta piloto y se obtuvo un valor total aproximado de \$716.513. Los costos por equipo se pueden observar en la tabla 25, en la cual se pueden analizar diferentes parámetros de diseño, teniendo en cuenta el tipo de equipo presentado en la figura 89[24].

Tabla 25.

Costos estimados por equipo empleado en la planta piloto

Nomenclatura	Equipos	Parametros	Costos
TK-101 - TK-102	Tanques	0.5m diametro x 2m altura	\$ 32.378
		10 bar	
		393 L	
P-101	Bomba 1 (B6)	2 bar	\$ 30.388
		Potencia 360.257 Watt	
P-102	Bomba 2 (B8)	2 bar	\$ 128.605
		Potencia 13392.6 Watt	
M-101	Mezclador (B7)	0.3m diametro x 1m altura	\$ 32.378
		10 bar	
E-101	Intercambiador de calor (B15)	3,4 m ² área de intercambio de calor	\$ 64.473
E-102	Calentador (B 20)	1667980.82 Watt	\$ 331.747
R-101	Reactor (B12)	1 m ² area	\$ 48.755
		80,26 L	
S-101	Separador (B13)	0.5m diametro x 2m altura	\$ 32.378
		10 bar	
		393 L	

Nota. Diagrama propuesto de la planta piloto.

Para el cálculo adecuado de los equipos implicados en el proceso, se procedió a aplicar la ecuación 13, en donde C_{BM} representa el costo total por equipo, C_P^0 hace referencia al costo por equipo inicial sin tener en cuenta el tipo de material y la presión máxima que puede soportar el equipo, y finalmente, F_{BM} simboliza el factor que tiene en cuenta tanto el tipo de material a emplear para el equipo, como también, la presión máxima que puede resistir el equipo en cuestión.

Ecuación 13.

Ecuación para el costo total del equipo

$$C_{BM} = C_P^0 F_{BM} \quad (13)$$

Fuente: R. Turton, R. C. Baile, W. B. Whiting, and J. A. Shaeiwitz, *Analysys, Synthesis and design of chemical processes*. 2012.

Con el fin de calcular las variables C_P^0 y F_{BM} presentes en la ecuación 13, se utilizaron correlaciones que permiten obtener el valor de dichas variables teniendo en cuenta el tipo de equipo, la presión máxima de trabajo y el tipo de material. Para este propósito se utilizó el software CAPCOST[24], ya que este permite agilizar las estimaciones de costo correspondientes e introducir ágilmente los parámetros para cada equipo correspondiente.

Para tomar la decisión del tipo de material se tuvo en cuenta las pruebas de corrosión realizadas para diferentes materiales de construcción, las cuales se observan en la figura 90[25].

Figura 90.

Características corrosivas para diferentes materiales de construcción

Chemical Component	Carbon Steel	304	316	Aluminum	Copper	Brass	Monel	Hastelloy			
		Stainless Steel	Stainless Steel					C	Titanium	TFE	Graphite
Acetaldehyde	N		A				C	A	A	A	A
Acetic acid, glacial	N		A	A	A	C	B	A	A	A	A
Acetic acid, 20%	N	A	A	A	A	C	B	A	A	A	A
Acetic anhydride	N	A	B	A	A	C		A	A	A	A
Acetone	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Ammonia, 10%	C	A	A	C	N	N	N	A	A	A	A
Aniline	A	A	A	N	N	N	A	A	A	A	A
Aqua regia	N	N	N	N	N	N	N	C	A	A	A
Benzaldehyde		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Benzene	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Benzoic acid		C	A					A	B	A	A
Furfural	A	C	C	A	A	A	A	A	A	A	A
Gasoline	C	A	A	A	A	A	A	A	N	A	A
Heptane	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Hexane		A	A	A			A	A	A	A	A
HCl, 0-25%	N	N	N	N	C	N	C	C	C	A	A
HCl, 25-37%	N	N	N	N	C	N	C	C	C	A	A
HF, 30%	N	B	B	N	N	N	A	A	N	A	A
HF, 60%	N	B	B	N	N	N	A	A	N	A	A
H ₂ O ₂ , 30%	C	C	A	C	C	N	C	A	A	A	A
H ₂ O ₂ , 90%	C	C	A	C	C	N		A	A	A	A
H ₂ S, aqueous	C	C	A	A	N	N	N	A	A	A	A
Maleic acid		A	A		A			A	A	A	A
Methanol		A	A	A	A		A	A	A	A	A
Methyl chloride		A	A	N			A	A	A	A	A

Nota. Características corrosivas para diferentes materiales de construcción, A = aceptable; B = aceptable hasta 30°C; C = precaución, utilizar en condiciones limitadas; N = no recomendado; Tomado de: H. J. Sandler and E. T. Luckiewicz, Practical process engineering : a working approach to plant design. New York : McGraw-Hill B. Co., 1987.

Debido a lo observado, se toma como material de construcción el cobre, ya que presenta una resistencia al HCl en condiciones limitadas; no obstante, según la figura 90, se observa que hay materiales que toleran mejor el HCl, tales como el teflón(TFE) o el grafito, sin embargo, estos carecen de la rigidez suficiente como para soportar altas presiones, las cuales son requeridas para el proceso llevado a cabo.

En adición a esto, es valido recalcar que, a pesar de que haya presencia de HCl, este se encuentra en trazas y en fase gaseosa, por lo que el cobre fue el material que mejor se ajustó a las condiciones del proceso.

Con respecto a la estimación del costo del reactor PFR, se asumió que el equipo como tal es un intercambiador de calor tubo-coraza, haciendo que dentro del tubo se lleve a cabo la reacción en fase supercrítica, y por la coraza, se transporte un fluido de refrigeración, con el fin de mantener el flujo de calor constante a lo largo del reactor. Por esto mismo, el

parámetro primario para el cálculo del costo por equipo inicial sin tener en cuenta el tipo de material y la presión máxima que puede soportar el equipo es el área de intercambio de calor, el cual fue calculado, a partir de la longitud y el diámetro de tubería para el reactor.

4.2. Costos operativos

Estos costos operativos fueron calculados a partir del simulador aspen plus, el cual permitió a profundidad, llevar a cabo un análisis y un diseño conceptual riguroso del proceso de oxidación supercrítica.

Para este análisis se utilizó la ecuación 14, la cual permite calcular la energía neta del proceso, sustrayendo la energía generada de la energía consumida a lo largo del proceso.

Ecuación 14.

Energía neta

$$E_{neta} = E_{consumida} - E_{generada} \quad (14)$$

Inicialmente, se tuvo en cuenta la potencia que requieren las bombas para su correcto funcionamiento; los requerimientos energéticos de estas se pueden observar en la tabla 24, la cual presenta la potencia eléctrica solicitada.

Posteriormente, se deben tener en cuenta las corrientes de agua y aceite que se deben suministrar para enfriar y calentar las corrientes del proceso, dichos requerimientos energéticos se pueden evidenciar en la tabla 23 en la columna denominada como “flujos de calor neto”.

Según Enel Codensa, el costo por kWh de energía en Colombia es de \$292,35 [26]. Al aplicar la ecuación 14, se obtiene un valor de E_{neta} igual a 138829,9208 kWh mensualmente, lo cual implica que el costo operativo energético de la plata piloto es de aproximadamente \$10.553 dólares.

5. CONCLUSIONES

A partir del análisis de muestras, el diseño conceptual realizado y las optimizaciones planteadas para la planta piloto, se concluye lo siguiente:

Se logró caracterizar las 3 muestras brindadas por Lito S.A.S que presentan concentraciones de PCB's mayores a 1000 ppm, obteniendo como resultados para cada muestra (2128, 2129, 2130) una mezcla de aproximadamente 7 PCB's por cada muestra, cuantificando en ella isómeros y homólogos de los PCB's, donde se hallaron a elevadas concentraciones, los PCB's con nomenclatura 153, 118 y 101 encontrados en las muestras 2128 y 2129, evidenciando que, aunque son muestras de aparatos dieléctricos diferentes, manejan composiciones similares aunque en diferentes concentraciones. Los análisis fueron realizados en la Dirección de Laboratorio e Innovación Ambiental de la CAR y arrojaron cuantificaciones de las 3 mezclas respectivamente obteniendo tiempos de retención de cada PCB's, perfiles cromatográficos, espectros de masas, estructuras químicas, y basado en esas cuantificaciones se hallaron los niveles de toxicidad de cada PCB's presente en las mezclas y sus propiedades fisicoquímicas, propiedades claves para conocer el comportamiento de estos PCB's al ingresarlos a las condiciones iniciales de operación del proceso.

Se concluyó que la muestra 2129 fue la muestra que presentó mayor pureza, ya que se logró analizar la mayor cantidad de PCB's en esta muestra, arrojando 4 PCB's con su nomenclatura exacta, mientras la muestra 2128 arrojó 3 y la muestra 2130 solamente 1 PCB's con nomenclatura exacta, por lo tanto, se evidencia que las variaciones en los análisis pueden presentarse por exceso de concentración de las muestras o por contaminación cruzadas de las mismas.

Se logró obtener condiciones de operación para la planta piloto de oxidación supercrítica, teniendo en cuenta los requerimientos técnicos del proceso, tales como el favorecimiento de la cinética química de la reacción llevada a cabo o el cambio en la constante dieléctrica ocurrida en fase supercrítica.

Fue posible calcular la eficiencia del proceso, teniendo en cuenta como parámetro principal, la conversión total de este mismo, la cual, sin necesidad de plantear un reciclo, posee una conversión de alrededor del 99,999%, lo cual implica una eficiencia alta del

proceso para la oxidación de los PCB's presentes, no obstante, cabe resaltar que la cinética de la reacción, la cual es importante al momento de obtener el flujo total a la salida del reactor, no está estimada para algunos PCB's, a las condiciones a las que se lleva a cabo el proceso, debido a la ausencia de información en la literatura. Por lo tanto se tomó la cinética del PCB 77 para los PCB's presentes en el proceso, el cual es isómero del PCB 53, que se encuentra en las muestras analizadas.

Los aparatos dieléctricos y electrónicos con concentraciones mayores a 1000 ppm de PCB's en Cundinamarca , pueden minimizar su porcentaje de exportación al implementar el proceso de oxidación supercrítica, asimismo, el impacto ambiental disminuiría significativamente ya que el proceso no solo degrada casi el 100 % de los PCB's sino también es un proceso amigable con el medio ambiente.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] ROTH, “Ficha de datos de seguridad SECCIÓN 1 : Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o la empresa,” *Roth*, vol. 2006, no. 1907, pp. 1–18, 2019. [Online]. Available: <https://www.carlroth.com/downloads/sdb/es/0/SDB{ }0183{ }ES{ }ES.pdf>
- [2] J. M. Santos, G. López, P. Samper, J. Gómez, and A. López, “ Manejo ambientalmente racional de equipos y desechos contaminados con PCB,” in *Manual para la Gestión Integral de Bifenilos Policlorados - PCB*, Bogotá, D.C., 2015, no. 6, ch. 6. [Online]. Available: <http://unatintamedios.com/manuales{ }PCB/no6.html{#}>
- [3] V. Marulanda and G. Bolaños, “Supercritical water oxidation of a heavily PCB-contaminated mineral transformer oil: Laboratory-scale data and economic assessment,” *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 54, no. 2, pp. 258–265, 2010.
- [4] M. Perrut and V. Perrut, *Supercritical fluid applications in the food industry*. Elsevier Inc., 2019. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-812465-9.00020-7>
- [5] P. Basu, *Hydrothermal conversion of biomass*, 2018.
- [6] J. M. Benjumea Trigueros, “2 Oxidación En Agua Supercrítica (Oasc).”
- [7] V. Vadillo, J. Sánchez-Oneto, J. R. Portela, and E. J. Martínez De La Ossa, “Problems in supercritical water oxidation process and proposed solutions,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 52, no. 23, pp. 7617–7629, 2013.
- [8] J. Á. Rodríguez Castañeda and F. M. Pinzón Rincón, *Básicos Sobre Bifenilos*, 2015, no. 1.
- [9] B. Policlorados, A. D. E. L. A. Aplicaci, F. Te, and L. Pcb, “(Pcb) En Aguas Por Cromatografía De Gases Con Detector De Captura De Determinación De Bifenilos Policlorados (Pcb) En Aguas Por Cromatografía De Gases Con Detector De Captura De,” 2012.
- [10] LITO S.A.S, “Lito S.A.S.” [Online]. Available: <https://litoltlda.com/>

- [11] M. Sgariglia, J. R. Soberón, D. Sampietro, and M. Vattuone, “Cromatografía : Conceptos Y Aplicaciones,” *Revista Arakuku*, no. 1, pp. 1–6, 2010. [Online]. Available: https://ri.conicet.gov.ar/bitstream/handle/11336/75465/CONICET{}_Digital{}_Nro.3655a360-b03b-44c8-8519-bc747d073f7c{}_A.pdf?sequence=2{&}isAllowed=y
- [12] J. Olšovská, Z. Křesinová, M. Flieger, and T. Cajthaml, “Separation of PCBs by liquid chromatography on reversed phase sub-2-micron particle columns,” *Talanta*, vol. 80, no. 5, pp. 1849–1855, 2010.
- [13] U. C. de Madrid, “Cromatografía líquida de alta resolución(HPLC).” [Online]. Available: <https://www.ucm.es/tecnicasgeologicas/cromatografia-liquida-de-alta-resolucion-hplc>
- [14] J. C. Martínez Castro, “Determinación De Bifenilos Policlorados En Alimentos Mediante Cromatografía De Gases,” p. 56, 2018. [Online]. Available: http://e-spacio.uned.es/fez/eserv/bibliuned:master-Ciencias-CyTQ-Jcmartinez/Martinez{}_Castro{}_Juan{}_Carlos{}_TFM.pdf
- [15] PNUMA, “Convenio de Basilea,” *Europa: Síntesis de la legislación de la UE*, 2006. [Online]. Available: http://europa.eu/legislation{}_summaries/environment/waste{}_management/l28043{}_es.htm
- [16] NIST, “NIST.” [Online]. Available: <https://www.nist.gov/>
- [17] —, “PCB’S 101.” [Online]. Available: https://www.sigmaaldrich.com/CO/en/product/sial/31094?gclid=CjwKCAjw8uGBhBAEiwAayu{}_9UJnsY1I5O1u9GOUBD9S6Z7SOjUIRph17TDEw6Xdaf48wSKFmuKErxoCwdMQAvD{}_BwE
- [18] R. Smith, *Chemical Process Design and Integration*, 2005.
- [19] G. Anitescu and L. L. Tavlarides, “Methanol as a cosolvent and rate-enhancer for the oxidation kinetics of 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl decomposition in supercritical water,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 41, no. 1, pp. 9–21, 2002.
- [20] J. Portella, D. Mateos, F. Mancini, C. Marraud, and F. Cansell, “Hydrothermal oxidation with multi-injection of oxygen: Simulation and experimental data,” *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 40, no. 2, pp. 258–262, 2007.

- [21] M. B. Garca Jarana, J. Sánchez Oneto, J. R. Portela Miguléz, E. Nebot Sanz, and E. J. Martínez De La Ossa, “Simulation of supercritical water oxidation with air at pilot plant scale,” *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 8, 2010.
- [22] K. Kim, K. Kim, S. H. Son, J. Cho, and Y. C. Kim, “Supercritical water oxidation of transformer oil contaminated with PCBs - A road to commercial plant from bench-scale facility,” *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 58, no. 1, pp. 121–130, 2011. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2011.04.021>
- [23] P. E. Savage, J. Yu, N. Stylski, and E. E. Brock, “Kinetics and mechanism of methane oxidation in supercritical water,” *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 12, no. 2, pp. 141–153, 1998.
- [24] R. Turton, R. C. Baile, W. B. Whiting, and J. A. Shaeiwitz, *Analysys, Synthesis and design of chemical processes*, 2012.
- [25] H. J. Sandler and E. T. Luckiewicz, *Practical process engineering : a working approach to plant design*. New York : McGraw-Hill B. Co., 1987.
- [26] E. Codensa, “Tarifario-enero-2021.pdf.” [Online]. Available: <https://www.enel.com.co/content/dam/enel-co/espa{~{n}}ol/personas/1-17-1/2021/Tarifario-enero-2021.pdf>
- [27] C. Definición, “No Title.” [Online]. Available: <https://www.lifeder.com/cromatograma/>
- [28] Dioxinas definición, “No Title.” [Online]. Available: <https://www.greenfacts.org/es/glosario/def/dioxina.htm>
- [29] M. de ambiente, “ Normatividad para el medio ambiente,” 2014. [Online]. Available: <http://www.ideam.gov.co/web/entidad/normatividad>
- [30] J. R. Portela and J. M. Abelleira-Pereira, “Oxidación en agua supercrítica: una tecnología prometedora más cerca de ser implantada Energy production from wet biomass wastes by hydrothermal processes View project,” no. January, pp. 8–11, 2010. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/275521443>

GLOSARIO

ACEITE DIELECTRICO: el aceite dieléctrico es un lubricante de bases minerales que, por sus características químicas, es ideal para la transmisión y el aislamiento de la electricidad. Este aceite es encontrado en los transformadores eléctricos también ayuda al enfriamiento del mismo, sin embargo a lo largo del tiempo y debido al uso, este genera una concentración elevada de PCB's, los cuales deben ser removidos y tratados para evitar daños en el transformador o consideraciones ambientales.

BIFENILOS POLICLORADOS (PCB's): los bifenilos policlorados (PCB) son compuestos sintéticos organoclorados con una fórmula condensada $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ (donde n representa el número de átomos de cloro) que pueden ser líquidos aceitosos, resinosos o sólidos. Debido a la presencia de cloro, se configuran en compuestos muy estables y resistentes a la degradación química, biológica, mecánica y térmica, tienen una baja presión de vapor y elevados puntos de inflamación; no son hidrolizables ni solubles en agua, pero sí en solventes orgánicos, tales como aceites y grasas vegetales o sintéticas; características por las cuales son clasificados como compuestos orgánicos persistentes (COP) según el Ministerio de ambiente.

CROMATOGRAFÍA: la cromatografía es un método físico de separación, el cual se basa en un principio fundamental que consiste en la partición diferencial de los analitos que se encuentran entre la fase móvil gaseosa y la fase estacionaria líquida del cromatografo; la fase móvil se mueve en una dirección definida y genera una partición según la afinidad química que presente el analito por la fase estacionaria y la presión de vapor del analito.

CROMATOGRAMA: un cromatograma se define como "un registro gráfico bidimensional obtenido en un medio absorbente, que muestra la separación de sustancias mediante una cromatografía. En el cromatograma se forma un patrón visible, picos o manchas, que reflejan la separación física de los componentes de una mezcla." [27]

DIBENZOFURANOS POLICLORADOS: los Dibenzofuranos Policlorados (DFPCs), se caracterizan por ser COP, debido a que son procedentes de la incineración de PCB's, caracterizandose por ser un grupo de grupo de sustancias químicas con 1-8 a átomos de cloro unidos, a los átomos presentes de carbono en la molécula y su estructura química.

DIOXINAS: “el término dioxinas se refiere a un grupo de compuestos químicos organoclorados que poseen estructuras químicas similares.

Algunos tienen propiedades nocivas, en función del número y de la posición de los átomos de cloro. Una de las dioxinas más tóxicas es la dioxina TCDD (2,3,7,8 tetraclorodibenzo-p-dioxina). Ciertos PCB con propiedades similares se consideran de tipo dioxina.” [28]

FLUIDOS SUPERCRÍTICOS: un fluido Supercrítico, es cualquier fluido que sobrepasa las condiciones críticas de presión y temperatura; en ese punto, el fluido se comporta como un híbrido y comienza a comportarse como gas y líquido a la vez, por lo cual manejan propiedades atractivas para los procesos de extracción y eliminación, debido a que logra difundir como un gas, pero también disolver algunas sustancias como un líquido.

NORMATIVA IDEAM: "la legislación Colombiana ambiental ha tenido un importante desarrollo en las últimas tres décadas, en especial, a partir de la Convención de Estocolmo de 1972, cuyos principios se acogieron en el Código de recursos naturales renovables y de protección al medio ambiente (Decreto Ley 2811 de 1974). Éste se constituyó en uno de los primeros esfuerzos en Iberoamérica para expedir una normatividad integral sobre el medio ambiente. Con este fin, el Ideam tiene la función de ser el nodo central del Sistema de Información Ambiental, en el que se obtiene, procesa y analiza la información ambiental necesaria para que las autoridades ambientales competentes formulen las políticas y adopten las regulaciones en el nivel nacional y regional." [29]

OXIDACIÓN SUPERCRÍTICA: "la Oxidación en Agua Supercrítica (OASC) es un tratamiento que transcurre en medio acuoso en condiciones de alta presión y temperatura adicionando un agente oxidante (aire u oxígeno). La clave de la eficacia del proceso OASC está en operar en condiciones de alta presión y temperatura (superiores a 221 bar y 374°C, respectivamente, que definen el punto crítico del agua), obteniendo un medio de reacción con propiedades intermedias entre las de los líquidos y los gases. En estas condiciones, al añadir un oxidante cualquier compuesto orgánico puede ser completamente oxidado hasta dióxido de carbono y agua" [30].

TIEMPO DE RESIDENCIA: el tiempo de residencia se refiere al tiempo en que requiere un fluido o disolución para completar la reacción en un reactor de lecho

fijo, relacionándose con las dimensiones del lecho y el caudal.

ANEXO 1

RECOMENDACIONES

La probabilidad de formación de dioxinas y furanos se minimiza al utilizar metanol como co-solvente y peróxido de hidrógeno como agente oxidante[19], como se explicó anteriormente, no obstante, es posible que se formen trazas; por eso mismo, con el fin de evitar la formación de dichos compuestos, se propone el uso del oxígeno en exceso y un sobre-dimensionamiento al reactor, ya que de este modo, se incrementa el tiempo de residencia dentro del reactor y se asegura que el peróxido de hidrógeno sea más que el suficiente para que se degraden por completo los PCB's.

Se recomienda realizar estudios experimentales con base a la cinética de cada uno de los PCB's presentes en el sistema reactivo, con el fin de incrementar la veracidad y fiabilidad de la simulación planteada.

Se recomienda implementar un reciclo para la corriente líquida efluente del separador flash, ya que esto permitiría recuperar el agua y el peróxido de hidrógeno, los cuales son el medio de reacción y el reactivo en exceso requeridos para el proceso respectivamente.