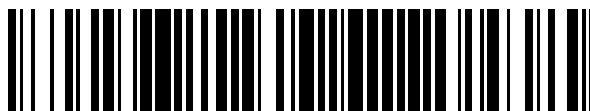


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 917**

51 Int. Cl.:  
**A62D 3/00** (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04729817 .9**  
96 Fecha de presentación: **28.04.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1635914**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.03.2006**

54 Título: **MÉTODO PARA DESTOXICACIÓN POR DESHALOGENACIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS Y/O CÍCLICOS HALOGENADOS.**

30 Prioridad:  
**30.04.2003 CZ 20031220**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**23.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**23.02.2012**

73 Titular/es:  
**Zdravotni ústav se sídlem v Ostrave  
Partyzánské nám. 7  
17200 Ostrava, CZ**

72 Inventor/es:  
**PEKAREK, Vladimír;  
HAPALA, Petr y  
FISEROVA, Eva**

74 Agente: **de Elizaburu Márquez, Alberto**

ES 2 374 917 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Método para destoxicación por deshalogenación de compuestos aromáticos y/o cíclicos halogenados

**Campo técnico de la invención**

5 La invención se refiere a la destoxicación por deshalogenación de compuestos aromáticos y/o cíclicos halogenados. Este método es particularmente útil para la destoxicación de compuestos aromáticos polihalogenados, especialmente bifenilos, dibenzo-p-dioxinas y dibenzofuranos policlorados altamente tóxicos, así como compuestos similares a las dioxinas, en suelos, absorbentes carbonosos, aceites y sedimentos arenosos.

**Antecedentes de la invención**

10 Algunas de las sustancias contaminantes más persistentes consisten en dibenzo-p-dioxinas, dibenzofuranos y compuestos similares a las dioxinas policlorados. Estas son sustancias químicamente estables que son muy difíciles de retirar del medio ambiente mediante procedimientos químicos, térmicos y biológicos. Estos compuestos son tóxicos y están clasificados entre sustancias teratógenas y carcinógenas. Se forman en procesos térmicos, por ejemplo, en la combustión de residuos municipales, hospitalarios y otros residuos peligrosos, en procesos metalúrgicos y en el uso de otras diversas tecnologías térmicas, o se fabrican para aplicaciones en la industria de la  
15 energía, agricultura y otras ramas.

De las técnicas empleadas hasta la fecha para la destrucción de estas sustancias tóxicas, se emplea especialmente la reacción de estos compuestos con sodio de alcóxidos de metales alcalinos, como se describe en el documento de patente EP 1153645. La descomposición química, descrita en el documento de patente EP-A-0021294, se basa en la reacción de sustancias aromáticas halogenadas con un metal alcalino o con una mezcla de alcohol con un hidróxido de metal alcalino, o con un carbonato de metal alcalino a una temperatura de 140 a 220°C. La descomposición alcalina de bifenilos policlorados con carbonato sódico se produce a una temperatura de 370 a 400°C, en presencia de un agente oxidante y un catalizador que consiste en rutenio o platino o paladio, como se describe en los documentos de patente JP 11253795, US 4059677, US 4065543 y JP 10087519. Conforme al documento de patente US 5151401, también puede usarse platino sobre aluminato de cinc. El documento de patente JP 11114538 describe la descomposición a presión de bifenilos policlorados y dibenzo-p-dioxinas polifluoradas con hidróxido de calcio a una temperatura de 100 a 300°C. Los documentos de patente WO 00/48968 y JP 11197756 describen la reducción catalítica de dibenzo-p-dioxinas polifluoradas en medio alcalino, en presencia de tiosulfato de hidracina, hidroquinona y dióxido de titanio sobre una matriz de soporte de carbono, o en un medio de hidróxido y carbonato de cinc o hidróxido y carbonato de plomo, que se produce a una temperatura de 200 a 500°C.  
20  
25  
30

La descomposición térmica de compuestos aromáticos halogenados requiere que se alcance una temperatura de 1200 a 1400°C. Sin embargo, este proceso de descomposición es de una relevancia incierta, porque las consideraciones relacionadas con aplicaciones prácticas no toman en cuenta los procesos reversibles que se producen en la fase gaseosa, y designados como reacciones sintéticas de novo, en las que los contaminantes se vuelven a formar a partir del precursor en el intervalo de temperaturas de 180 a 450°C sobre la fase sólida.  
35

Es ventajoso si están presentes algunos metales en la destoxicación térmica de compuestos aromáticos halogenados, por ejemplo, aluminio, hierro y cobre, o sus óxidos, o aluminio fundido o aluminio, magnesio, silicio, titanio o berilio en una atmósfera inerte, a una temperatura de 450 a 650°C, como es evidente a partir de los documentos de patente JP 11253908, EP 0170714 y EP 0184342. La patente de EE.UU. 3.697.608 describe el uso de un agente de descloración que consiste en cloruro ferroso o cloruro férrico con cloruros de metales alcalinos en el fundido.  
40

La descomposición catalítica de sustancias aromáticas halogenadas se considera muy prometedora para aplicaciones prácticas, en la liquidación de estas sustancias tóxicas. Sin embargo, los procedimientos de descomposición descritos anteriormente no constituyen un enfoque óptimo para la destoxicación por halogenación de compuestos aromáticos halogenados, ya que estos procedimientos químicos son caros, peligrosos en el caso de uso del método del sodio y, para el método de combustión, tienen un alto consumo de energía y no son eficaces debido a las reacciones reversibles sintéticas de novo.  
45

El documento de patente EP-A-0184342 describe el uso de catalizadores metálicos para descomponer compuestos halogenados orgánicos, por ejemplo, bifenilos policlorados, en fase gaseosa a una temperatura de 450 a 600°C, en una atmósfera totalmente no oxidante de nitrógeno muy puro o de gas noble. El documento de patente JP 11904460 describe el uso de hidruro metálico y paladio sobre una matriz de carbono, para la destoxicación de compuestos aromáticos halogenados orgánicos. La patente de EE.UU. 4.039.623 describe la descomposición catalítica por oxidación de compuestos halogenados a una temperatura de 350°C, catalizada por rutenio. Conforme a *Organohalogen Compounds* 40, 583-590 (1999), los bifenilos policlorados pueden descomponerse a una temperatura de 150 a 300°C, usando el sistema catalítico TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>. Los documentos de patente US 3972979 y US 3989806 describen la deshalogenación catalítica de hexaclorobenceno a una temperatura de 500°C, usando un catalizador que consiste en cobre sobre zeolita u óxido de cromo (III) sobre un soporte. Los documentos de  
50  
55

patente EP 0914877 y US 6291737 describen la descomposición de dioxinas en la presencia de aminas o sales de amonio, a una temperatura por debajo de 300°C. Las patentes de EE.UU. 5.276.250 y 5.387.734 describen la deshalogenación de compuestos en una atmósfera inerte usando catalizadores que contienen calcio, bario, cinc, níquel, cobre, hierro, aluminio, paladio, platino, vanadio, wolframio, molibdeno, rodio y cromo, a veces en forma de óxidos, silicatos o aluminatos, con un cociente de masas entre el catalizador y la sustancia deshalogenada de 1:1 a 1:30, y a una temperatura de 150 a 550°C. El artículo de Pekárek V. y cols., *ESPR-Environ. Sci. And Pollut. Res.* 10(1), 39-43 (2003) describe un sistema para la deshalogenación de cenizas a partir de la incineración de residuos municipales, usando una combinación de cobre y carbono.

Todos los procedimientos de deshalogenación anteriores tienen la desventaja que tienen altas necesidades de energía y/o no conducen a una destoxicación completa del material deshalogenado, y/o no constituyen un ciclo cerrado sin residuos y sin riesgo.

### Sumario de la invención

Las desventajas anteriores se eliminan en grado sustancial mediante el método de destoxicación por deshalogenación de compuestos aromáticos y/o cíclicos halogenados conforme a la invención, que se basa en un método en el que al menos un compuesto aromático y/o cíclico halogenado se calienta sobre una matriz de soporte en un sistema cerrado a una temperatura de 200 a 500°C, en presencia de cobre en forma metálica y/o en forma de un compuesto de cobre, un donante de hidrógeno, carbono y al menos una sustancia reductora adicional que es capaz de reducir iones de cobre (II) y (I) a estas temperaturas a cobre elemental.

Es ventajoso si al menos una de las sustancias reductoras adicionales consiste en un compuesto de cobre con el carácter de una sustancia reductora.

Es ventajoso si la matriz de soporte es el material contaminado por la sustancia aromática y/o cíclica halogenada prevista para la destoxicación por deshalogenación.

En este contexto, la expresión "sistema cerrado" quiere decir un espacio de reacción en el que los componentes de la reacción del procedimiento de deshalogenación están presentes en una atmósfera de aire antes del comienzo del procedimiento de destoxicación por deshalogenación que, después del cierre, impide el acceso de oxígeno de la atmósfera circundante dentro del espacio de reacción.

Es evidente, a partir de Pekárek V. y cols., *ESPR-Environ. Sci. And Pollut. Res.* 10(1), 39-43 (2003) que, en el procedimiento de deshalogenación, los productos deshalogenados destoxicados y las sustancias altamente tóxicas formadas por la síntesis de novo constituyen dos tipos de productos finales de una reacción sencilla, y que la formación de productos deshalogenados destoxicados y la formación de sustancias altamente tóxicas mediante síntesis de novo son mutuamente competitivas, en el que el progreso de esta reacción sencilla en la dirección directa u inversa depende de la elección de las condiciones de reacción. En una atmósfera oxidante de oxígeno, la síntesis de novo se produce de manera predominante, mientras que la reacción de deshalogenación predomina en una atmósfera inerte sin oxígeno. El enfoque conforme a la invención está basado en encontrar las condiciones con las cuales sólo se produce la reacción de deshalogenación.

En el sistema de deshalogenación, el carbono retira principalmente el oxígeno del sistema de reacción después de cerrarse y, en algunos casos, también actúa como mediador en la provisión de una cantidad suficiente de donante de hidrógeno ya que, en condiciones normales, especialmente sustancias orgánicas y agua se adsorben sobre carbono. Se ha demostrado que el carbono con una estructura cristalina destruida se vaporiza con formación de monóxido de carbono y dióxido de carbono, en presencia de cobre catalíticamente activo, a una temperatura tan baja como 200°C, y de este modo forma una atmósfera reductora o de gas inerte. La capacidad reductora del monóxido de carbono es, sin embargo, limitada, ya que este compuesto, que es un producto intermedio en la formación de dióxido de carbono, está básicamente en la fase gaseosa, y su cantidad está limitada por la cantidad de oxígeno en el sistema cerrado de deshalogenación. Se ha encontrado también que el carbono por sí mismo no es capaz de asegurar un curso satisfactorio del procedimiento de deshalogenación. En casos específicos, en los que ni el carbono ni los otros componentes del procedimiento de deshalogenación son capaces de proporcionar una cantidad suficiente de donante de hidrógeno, es necesario añadir un donante de hidrógeno como tal al sistema, por ejemplo, en forma de agua o queroseno. Si una sustancia aromática y/o cíclica aromática halogenada concentrada ha de deshalogenarse-destoxicarse, es decir, una sustancia que no está presente en una matriz contaminada, entonces esta matriz debe añadirse al sistema de deshalogenación. En este caso, es ventajoso emplear una matriz que contenga carbono en su estructura o que tenga el carácter de un donante de hidrógeno, y que no se aglomere durante el procedimiento de deshalogenación. Los ejemplos de tal matriz incluyen coque activo, feldspatos, silicatos hidratados y cenizas destoxicadas. Las cenizas destoxicadas de la incineración de residuos son matrices muy adecuadas, ya que las estructuras de la mayor parte de estas cenizas contienen no sólo carbono y donantes de hidrógeno, sino también cobre en una forma muy activa para el procedimiento de deshalogenación. Es conocido que el calentamiento de cenizas de electrofiltros o de filtros de mangas, que contienen, por ejemplo, dibenzo-p-dioxinas, dibenzofuranos y bifenilos, a una temperatura de aproximadamente 300°C, conduce a cierto nivel de destoxicación de estas cenizas. Es mucho más difícil destoxicar cenizas con un bajo contenido de carbono sin quemar y muy bajos contenidos de cobre, y la toxicidad residual es alta incluso después de la destoxicación. En algunos casos, estas

cenizas son incluso más tóxicas después de la destoxicación que antes de este procedimiento ya que, por ejemplo, las dibenzo-p-dioxinas y los dibenzofuranos altamente clorados son desclorados a los mucho más tóxicos tetracloro-p-dioxinas y tetraclorodibenzofuranos, mientras que la destoxicación no se produce en absoluto para muchos tipos de ceniza debido a la ausencia de los componentes de reacción necesarios para el procedimiento de deshalogenación.

Es necesario añadir cobre o compuestos cuprosos o cúpricos cuando la matriz no contiene cobre y sus compuestos en cantidades suficientes para el progreso exitoso del procedimiento de deshalogenación. Son preferibles las formas activas de cobre para el procedimiento de deshalogenación. En los ejemplos descritos más adelante, se emplean algunos compuestos de cobre de una manera no restrictiva; se encontró que estos compuestos eran especialmente adecuados para el progreso del procedimiento de deshalogenación. También se obtuvieron muy buenos resultados usando las sales cúpricas de ácidos orgánicos.

El uso de al menos una sustancia reductora adicional además del carbono, que es capaz de reducir iones cuprosos y cúpricos a cobre elemental a la temperatura del procedimiento de deshalogenación, constituye la sustancia de la invención ya que, en este caso, se produce el proceso reversible  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{1+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$  y hacia atrás, en el que la forma naciente de cobre se forma repetidamente y permite el curso exitoso del procedimiento de deshalogenación conforme a la invención. La capacidad de esta forma naciente de cobre para formar un complejo intermedio del compuesto sobre el anillo aromático es tan alta, que la deshalogenación también se produce en posiciones que son termodinámicamente muy estables, de modo que, bajo condiciones optimizadas, se logra un grado de deshalogenación de hasta 99,9% incluso para compuestos aromáticos y/o cíclicos halogenados muy estables.

En la siguiente parte de la descripción, la invención se aclarará en más detalle usando ejemplos específicos de su puesta en práctica, en la que estos ejemplos son sólo de carácter ilustrativo, y no limitan el alcance de la invención de ningún modo, la cual está delimitada por la definición de los derechos de patente y el contenido de la parte descriptiva.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1

En el marco de este ejemplo, se hace un estudio de la dependencia de la destoxicación por deshalogenación con la temperatura. A una matriz de 960 g de gel de sílice, que fue contaminada con 40 g de hexaclorobenceno, se añadieron 45 g de óxido cúprico, 100 g de carbón activo y 100 g de ácido fórmico que actuaba como agente reductor adicional. El sistema se cerró al oxígeno atmosférico y se calentó durante 4 horas a temperaturas de 260 y 300°C (ejemplos 1a y 1b, respectivamente). Las condiciones experimentales no fueron optimizadas. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1 siguiente.

Tabla 1

t (°C)	% de C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	% de MCB	% de DiCB	% de TriCB	% de TeCB	% de PeCB	% de HCB
260 (1a)	79	21	-	-	-	-	-
300 (1b)	100	-	-	-	-	-	-

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> – benceno, MCB – monoclorobenceno, DiCB – diclorobenceno, TriCB – triclorobenceno, TeCB – tetraclorobenceno, PeCB – pentaclorobenceno, HCB – hexaclorobenceno.

A una matriz de 960 g de feldespato, que fue contaminada con 40 g de hexaclorobenceno, se añadieron 45 g de óxido cúprico, 100 g de carbón activo y 45 g de ácido cítrico como agente reductor adicional. El sistema se cerró al oxígeno atmosférico y se calentó durante 4 horas a temperaturas de 200, 250, 300 y 350°C (ejemplos 1c, 1d, 1e y 1f, respectivamente). Las condiciones experimentales no fueron optimizadas. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2 siguiente.

Tabla 2

t (°C)	% de C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	% de MCB	% de DiCB	% de TriCB	% de TeCB	% de PeCB	% de HCB
200 (1c)	0,5	0,2	8,9	59,7	30,7	-	-
250 (1d)	9,1	54,5	35,9	0,5	-	-	-
300 (1e)	93,1	6,9	-	-	-	-	-
350 (1f)	100	-	-	-	-	-	-

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> – benceno, MCB – monoclorobenceno, DiCB – diclorobenceno, TriCB – triclorobenceno, TeCB – tetraclorobenceno, PeCB – pentaclorobenceno, HCB – hexaclorobenceno.

5 Se deduce de los resultados de la dependencia del procedimiento de deshalogenación con la temperatura, que el grado de deshalogenación es muy dependiente de la composición química del sistema y la estabilidad de los compuestos halogenados. En algunos casos, una diferencia de temperatura relativamente pequeña (40°C) afecta sustancialmente los resultados de la deshalogenación mientras que, en otros casos, la reacción procede exitosamente sólo a las temperaturas más altas.

## Ejemplo 2

10 En este ejemplo, la deshalogenación de hexaclorobenceno se compara en ausencia y presencia de una sustancia reductora adicional. A una matriz de 960 g de feldespato, que fue contaminada con 40 g de hexaclorobenceno, se añadieron 60 g de hidróxido cúprico y 100 g de coque activo (Litvinov). La deshalogenación se llevó a cabo sin una sustancia reductora adicional (ejemplo 2a), y en presencia de 64 g de formaldehído como agente reductor adicional (ejemplo 2b). El sistema se cerró al oxígeno atmosférico y se calentó durante 4 horas a una temperatura de 300°C. Las condiciones experimentales no fueron optimizadas. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3

15 siguiente.

Tabla 3

t (°C)	% de C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	% de MCB	% de DiCB	% de TriCB	% de TeCB	% de PeCB	% de HCB
2a	-	-	4,6	82,6	12,8	-	-
2b	99,3	0,7	-	-	-	-	-

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> – benceno, MCB – monoclorobenceno, DiCB – diclorobenceno, TriCB – triclorobenceno, TeCB – tetraclorobenceno, PeCB – pentaclorobenceno, HCB – hexaclorobenceno.

20 A una matriz de 960 g de gel de sílice, que fue contaminada con 40 g de hexaclorobenceno, se añadieron 45 g de óxido cúprico y 100 g de carbón activo. La deshalogenación se llevó a cabo sin un agente reductor adicional (ejemplo 2c), y en presencia de 45 g de ácido cítrico como agente reductor adicional. El sistema se cerró al oxígeno atmosférico y se calentó durante 4 horas a una temperatura de 260°C. Las condiciones experimentales no fueron optimizadas. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4 siguiente.

Tabla 4

t (°C)	% de C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	% de MCB	% de DiCB	% de TriCB	% de TeCB	% de PeCB	% de HCB
2c	-	-	-	7,4	72,5	20,1	-
2d	12,1	55,6	32,3	-	-	-	-

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> – benceno, MCB – monoclorobenceno, DiCB – diclorobenceno, TriCB – triclorobenceno, TeCB – tetraclorobenceno, PeCB – pentaclorobenceno, HCB – hexaclorobenceno.

25 Los resultados anteriores indican que la presencia de un solo agente reductor de carbono no es suficiente para la deshalogenación completa, y que la deshalogenación completa se produce solamente en presencia de un agente reductor adicional.

## ES 2 374 917 T3

5 A una matriz de 960 g de feldespato, que fue contaminada con 40 g de hexaclorobenceno, se añadieron 42 g de hidróxido cúprico y 100 g de carbón activo. La deshalogenación se llevó a cabo sin la adición de una sustancia reductora adicional (ejemplo 2e), y en presencia de 64 g de formaldehído como agente reductor adicional (ejemplo 2f). El sistema se cerró al oxígeno atmosférico y se calentó durante 3 horas a una temperatura de 300°C. Las condiciones experimentales no fueron optimizadas. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5 siguiente.

Tabla 5

t (°C)	% de C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	% de MCB	% de DiCB	% de TriCB	% de TeCB	% de PeCB	% de HCB
2e	1,5	33	64,1	1,4	-	-	-
2f	100	-	-	-	-	-	-

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> – benceno, MCB – monoclorobenceno, DiCB – diclorobenceno, TriCB – triclorobenceno, TeCB – tetraclorobenceno, PeCB – pentaclorobenceno, HCB – hexaclorobenceno.

Los resultados anteriores indican también que la presencia de un agente reductor adicional en el sistema dado es esencial para el progreso exitoso del procedimiento de deshalogenación.

### 10 Ejemplo 3

En este ejemplo, se deshalogena decaclorobifenilo. A una matriz de 960 g de producto de Silical (matriz de silicato), que fue contaminada con 40 g de decaclorobifenilo, se añadieron 42 g de óxido cuproso, 100 g de carbón activo y 15 g de ácido cítrico como agente reductor adicional. El sistema se cerró al oxígeno atmosférico y se calentó durante 4 horas a una temperatura de 280°C. Las condiciones del procedimiento de deshalogenación no fueron optimizadas. Después de la deshalogenación, el sistema contenía 99% de bifenilo, 0,2% de 2,2',6,6'-tetraclorobifenilo, 0,3% de 2,2',6-triclorobifenilo y 0,5% de di- y mono-bifenilos. Los resultados obtenidos indican que la eficacia de la deshalogenación del sistema conforme a la invención es alta, incluso cuando las condiciones no están optimizadas, ya que, incluso con una cantidad inferior del agente reductor adicional y a una temperatura de 280°C, 99% de los diez átomos de cloro de la molécula de decaclorobifenilo fueron deshalogenados.

### 20 Ejemplo 4

En este ejemplo, se hizo un estudio de la dependencia de la deshalogenación con el tiempo. A una matriz de 960 g de ceniza extraída de un incinerador de residuos municipales, que fue contaminada con 40 g de hexaclorobenceno, se añadieron 45 g de óxido cúprico, 100 g de carbón activo y 45 g de ácido tartárico como agente reductor adicional. El sistema se cerró al oxígeno atmosférico y se calentó a una temperatura de 300°C durante 1, 2 y 3 horas (ejemplos 4a, 4b y 4c, respectivamente). Las condiciones experimentales no fueron optimizadas. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6 siguiente.

Tabla 6

t (h)	% de C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	% de MCB	% de DiCB	% de TriCB	% de TeCB	% de PeCB	% de HCB
1 (4a)	95,2	4,8	-	-	-	-	-
2 (4b)	99,9	0,1	-	-	-	-	-
3 (4c)	99,99	0,01	-	-	-	-	-

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> – benceno, MCB – monoclorobenceno, DiCB – diclorobenceno, TriCB – triclorobenceno, TeCB – tetraclorobenceno, PeCB – pentaclorobenceno, HCB – hexaclorobenceno.

30 A una matriz de 960 g de feldespato, que fue contaminada con 40 g de hexaclorobenceno, se añadieron 45 g de hidróxido cúprico, 100 g de coque activo (Ostrava) y 45 g de ácido cítrico como sustancia reductora adicional. El sistema se cerró al oxígeno atmosférico y se calentó a una temperatura de 300°C durante 1, 2, 3 y 4 horas (ejemplos 4d, 4e, 4f y 4g, respectivamente). Las condiciones experimentales no fueron optimizadas. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 7 siguiente.

Tabla 7

t (h)	% de C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	% de MCB	% de DiCB	% de TriCB	% de TeCB	% de PeCB	% de HCB
1 (4d)	26,3	64,8	8,9	-	-	-	-
2 (4e)	48,8	50,2	1	-	-	-	-
3 (4f)	69,2	30,7	0,1	-	-	-	-
4 (4g)	93,1	6,9	-	-	-	-	-

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> – benceno, MCB – monoclorobenceno, DiCB – diclorobenceno, TriCB – triclorobenceno, TeCB – tetraclorobenceno, PeCB – pentaclorobenceno, HCB – hexaclorobenceno.

5 Los resultados anteriores indican que el tiempo de deshalogenación afecta significativamente el nivel de deshalogenación, en los que el grado de este efecto puede diferir considerablemente entre las sustancias deshalogenadas individuales, debido a la diferente estabilidad química de los compuestos deshalogenados individuales y la composición seleccionada de los componentes de reacción en el sistema de deshalogenación.

## Ejemplo 5

10 En el marco de este ejemplo, se hizo un estudio de la dependencia del curso de la deshalogenación con el carácter de la matriz. A 960 g de diversos tipos de matrices, que fueron contaminadas con 40 g de hexaclorobenceno, se añadieron 45 g de óxido cúprico, 100 g de carbón activo y 45 g de ácido cítrico como sustancia reductora adicional. El sistema se cerró al oxígeno atmosférico y se calentó durante 4 horas a una temperatura de 300°C. En el marco de este estudio, se emplearon los siguientes tipos de matriz: A – feldespato, B – ceniza extraída de un incinerador de residuos municipales y C – gel de sílice. Las condiciones experimentales no fueron optimizadas. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 8 siguiente.

15 Tabla 8

matriz	% de C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	% de MCB	% de DiCB	% de TriCB	% de TeCB	% de PeCB	% de HCB
A - feldespato	93,1	6,9	-	-	-	-	-
B – ceniza	100	-	-	-	-	-	-
C – gel de sílice	99,2	0,8	-	-	-	-	-

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> – benceno, MCB – monoclorobenceno, DiCB – diclorobenceno, TriCB – triclorobenceno, TeCB – tetraclorobenceno, PeCB – pentaclorobenceno, HCB – hexaclorobenceno.

20 Los resultados obtenidos para los tipos individuales de matriz, indican que el carácter de la matriz tiene un efecto relativamente pequeño sobre el progreso del procedimiento de deshalogenación. También se deduce de los resultados que la ceniza extraída o la ceniza después del procedimiento de deshalogenación se puede usar fácilmente para procedimientos de deshalogenación adicionales. También es evidente que el procedimiento de deshalogenación puede llevarse a cabo con éxito sobre matrices menos adecuadas, cuando las condiciones en las que el procedimiento se lleva a cabo se optimizan adecuadamente.

## Ejemplo 6

25 En ese ejemplo se deshalogenaron bifenilos policlorados. A una matriz de 20 kg de ceniza deshalogenada de un incinerador de residuos municipales, que fue contaminada con 1,2 g del producto Delor 103 (bifenilo policlorado, que contiene triclorobifenilo como componente principal), se añadieron 1 kg de óxido cúprico, 2 kg de coque activo Ostrava y 1 kg de ácido cítrico como agente reductor adicional. El sistema se cerró al oxígeno atmosférico y se calentó durante 4 horas a una temperatura de 300°C. Las condiciones experimentales fueron optimizadas. Los resultados de la destoxicación por deshalogenación de la ceniza se muestran en la tabla 9 siguiente.

Tabla 9

	I-TEF	[ng PCB/g]	[ng TEQ PCB/g] BLOD=0
PCB81	0,0001	0,56	0,000056
PCB77	0,0001	23,4	0,00234
PCB126	0,1	<0,06	BLOD
PCB169	0,01	<0,11	BLOD
PCB123	0,0001	0,29	0,000029
PCB118	0,0001	9,28	0,000928
PCB114	0,0005	0,05	0,000025
PCB105	0,0001	3,32	0,000332
PCB167	0,00001	<0,08	BLOD
PCB156	0,0005	<0,07	BLOD
PCB157	0,0005	<0,06	BLOD
PCB189	0,0001	<0,11	BLOD
<b>Suma de PCB</b>		<b>37</b>	<b>0,0037</b>

5 Se usa la numeración de bifenilos policlorados tóxicos (PCB) conforme a Ballschmiter; I-TEF significa el equivalente tóxico para el recálculo de las unidades de concentración (ng PCB/g) a unidades de concentración que incluyen la toxicidad (ng TEQ PCB/g); BLOD = por debajo del límite de determinación.

Es evidente de los resultados obtenidos que los bifenilos policlorados del tipo Delor se destoxicaron-deshalogenaron al 100%.

Ejemplo 7

10 En el marco de este ejemplo, se llevó a cabo la destoxicación por deshalogenación sobre dibenzo-p-dioxinas y dibenzofuranos policlorados en ceniza de incineradores de residuos peligrosos. A 20 kg de ceniza de filtros de mangas de un incinerador de residuos peligrosos, contaminada, entre otras cosas, con dibenzo-p-dioxinas (PCDD) y dibenzofuranos (PCDF) policlorados, se añadieron 2 kg de coque activo Ostrava, 1kg de óxido cúprico y 1 kg de ácido cítrico como agente reductor adicional. El sistema se cerró al oxígeno atmosférico y se calentó durante 4 horas a una temperatura de 300°C. Las condiciones experimentales fueron optimizadas. Los resultados de esta  
 15 destoxicación por deshalogenación de la ceniza se muestran en la tabla 10 siguiente.



Tabla 10

	I-TEF	A	B	A	B
		ng	PCDD/g	ng PCDD/F	TEQ /g (BLOD=0)
2378TCDD	1	1,30	<0,0060	1,3	BLOD
12378PeCDD	1	7,97	<0,0060	7,97	BLOD
123478HxCDD	0,1	15,7	<0,0080	1,57	BLOD
123678HxCDD	0,1	27,3	<0,0080	2,73	BLOD
123789HxCDD	0,1	21,5	<0,0090	2,15	BLOD
1234678HpCDD	0,01	307	0,0102	3,07	0,000102
OCDD	0,0001	960	0,0475	0,096	0,00000475
TCDD		32,3	0,0371		
PeCDD		92,2	<0,032		
HxCDD		419	<0,042		
HpCDD		573	<0,018		
<b>Suma de PCDD</b>		<b>2076</b>	<b>0,0846</b>	<b>18,9</b>	<b>0,000107</b>
2378TCDF	0,1	9,14	<0,006	0,914	BLOD
12378PeCDF	0,05	-18,8	0,0034	0,94	0,00017
23478PeCDF	0,5	35,4	0,011	17,7	0,0055
123478HxCDF	0,1	67	0,0079	6,7	0,00079
123678HxCDF	0,1	74,6	0,0051	7,46	0,00051
234678HxCDF	0,1	200	0,0085	20	0,00085
123789HxCDF	0,1	7,88	<0,005	0,788	BLOD
1234678HpCDF	0,01	536	0,0245	5,36	0,000245
1234789HpCDF	0,01	112	<0,006	1,12	BLOD
OCDF	0,0001	5640	0,0676	0,564	0,00000676
TCDF		238	0,177		
PeCDF		423	0,0869		
HxCDF		881	0,0843		
HpCDF		1050	0,0431		
<b>Suma de PCDF</b>		<b>8232</b>	<b>0,459</b>	<b>61,5</b>	<b>0,00807</b>
<b>Suma de PCDD/F</b>		<b>10308</b>	<b>0,54</b>	<b>80</b>	<b>0,0082</b>

A – contaminación de la ceniza antes de la destoxicación por deshalogenación; B – contaminación residual después de la destoxicación por deshalogenación; I-TEF, TEQ y BLOD – véase la leyenda de la tabla 9; DD – dibenzo-p-dioxina; DF – dibenzofurano; TC – tetracloro; Pe – pentacloro; Hx – hexacloro; Hp – heptacloro; OC – octacloro.

Es evidente de los resultados anteriores que las dibenzo-p-dioxinas policloradas fueron deshalogenadas al 99,996% y destoxicadas al 99,9994%, y que los dibenzofuranos policlorados fueron deshalogenados al 99,995% y destoxicados al 99,99%.

- 5 De estos resultados, se deduce de modo inequívoco que la destoxicación por deshalogenación conforme a la invención puede usarse para descomponer eficazmente compuestos muy estables y los más tóxicos de contaminantes orgánicos persistentes.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- El método para destoxicación por deshalogenación de compuestos aromáticos y/o cíclicos halogenados, caracterizado porque al menos un compuesto aromático y/o cíclico halogenado se calienta sobre una matriz de soporte en un sistema cerrado a una temperatura de 200 a 500°C, en presencia de cobre en forma metálica y/o en forma de compuestos de cobre, un donante de hidrógeno, carbono y al menos una sustancia reductora adicional, capaz de reducir iones cúpricos y cuprosos a cobre elemental a las temperaturas anteriores.
- 2.- El método conforme a la reivindicación 1, caracterizado porque al menos uno de los agentes reductores adicionales consiste en un compuesto de cobre con el carácter de una sustancia reductora.
- 10 3.- El método conforme a la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la matriz de soporte es un material contaminado por el compuesto aromático y/o cíclico halogenado previsto para la destoxicación por deshalogenación.