

## NITRACIÓN ÁCIDA ( $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ ) DEL TRICLOROBENCENO COMO PRETRATAMIENTO PARA SU GESTIÓN

\*Aranda-Caro, Daniela; Robles-Martínez, Héctor Alfredo; Cuevas-Rodríguez, Germán.

Departamento de Medio Ambiente y Energía  
Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C. (CIMAV)  
Miguel de Cervantes # 120. C. P. 31109. Chihuahua, Chihuahua, México  
Tel. (614) 4394810 \*E mail: daniela.aranda@cimav.edu.mx, d.aranda.caro@gmail.com

### RESUMEN

En esta investigación se evaluó la nitración TCB utilizando “mezcla ácida”, con la finalidad de observar los efectos de cuatro combinaciones diferentes en el rendimiento de la reacción. Las combinaciones usadas fueron  $\text{HNO}_3[67\%]/\text{H}_2\text{SO}_4[97\%]$ ,  $\text{HNO}_3[67\%]/\text{H}_2\text{SO}_4[97\%]+\text{SO}_3[20\%]$ ,  $\text{HNO}_3[90\%]/\text{H}_2\text{SO}_4[97\%]$ ,  $\text{HNO}_3[90\%]/\text{H}_2\text{SO}_4[97\%]+\text{SO}_3[20\%]$ , la experimentación se realizó a temperatura ambiente y usando tiempos de reacción de una, dos y tres horas para cada mezcla. De los resultados obtenidos en GC-MS se observó que tanto  $\text{HNO}_3[90\%]/\text{H}_2\text{SO}_4[97\%]$ , como  $\text{HNO}_3[90\%]/\text{H}_2\text{SO}_4[97\%]+\text{SO}_3[20\%]$ , ambas a una hora de reacción, logran mononitrar en su totalidad el reactivo, teniendo la segunda como principal ventaja que el manejo del  $\text{H}_2\text{SO}_4[\text{C}]$  es menos riesgoso que el fumante. Por otro lado, la nitración con  $\text{HNO}_3[\text{F}]/\text{H}_2\text{SO}_4[\text{F}]$  con tres horas de reacción genera una mayor producción de TCB dinitrado.

Palabras clave: Aceites dieléctricos, Triclorobencenos; Nitración; Mezcla ácida.

### ABSTRACT

In this investigation the nitration of trichlorobenzene was evaluated using “mixed acid”, with the purpose of observing the effects of four different combinations in the reaction yield. The combinations used were:  $\text{HNO}_3[67\%]/\text{H}_2\text{SO}_4[97\%]$ ,  $\text{HNO}_3[67\%]/\text{H}_2\text{SO}_4[97\%]+\text{SO}_3[20\%]$ ,  $\text{HNO}_3[90\%]/\text{H}_2\text{SO}_4[97\%]$ ,  $\text{HNO}_3[90\%]/\text{H}_2\text{SO}_4[97\%]+\text{SO}_3[20\%]$ , the experiments were made in room temperature and using times of reactions of one, two and three hours for each mixture. From the results obtained in GC-MS it was observed that  $\text{HNO}_3[90\%]/\text{H}_2\text{SO}_4[97\%]$  and  $\text{HNO}_3[90\%]/\text{H}_2\text{SO}_4[97\%]+\text{SO}_3[20\%]$  both at one hour of reaction, achieved the mononitration of all the reagent, having the second one the main advantage that the handling of the  $\text{H}_2\text{SO}_4[97\%]$  is less risky than the  $\text{H}_2\text{SO}_4[97\%]+\text{SO}_3[20\%]$ . On the other hand, the nitration with  $\text{HNO}_3[90\%]/\text{H}_2\text{SO}_4[97\%]+\text{SO}_3[20\%]$  at three hours of reaction generates a greater production of dinitrated trichlorobenzene.

Key words: Dielectric fluids, Trichlorobenzenes; Nitration; Mixed acid.

## INTRODUCCIÓN

Actualmente, se conoce que existen más de 10 millones de productos químicos diferentes y este número tiende a incrementar año con año (Tanaka *et al.*, 2003). Dentro de estos se encuentran los compuestos organoclorados, los cuales se utilizan en numerosos procesos industriales. Sin embargo, en la manufactura de estos compuestos se producen una gran variedad de bencenos clorados como subproductos (Stringer y Johnston, 2001), los cuales pueden generar impactos negativos al medio ambiente si no son dispuestos correctamente. En este grupo de bencenos clorados se encuentra el triclorobenceno (TCB).

El triclorobenceno es un químico orgánico sintético, tóxico y persistente, el cual no se conoce exista naturalmente. Se ha desarrollado dos formas principales de producirlo: a partir de la cloración del benceno o diclorobenceno y por la dehidrohalogenación del hexaclorociclohexano o del lindano (European Chemical Bureau, 2003). Existen tres isómeros: 1,2,3-TCB, 1,2,4-TCB y 1,3,5-TCB. En las mezclas comerciales, los isómeros 1,2,3-TCB y 1,2,4-TCB predominan en una proporción aproximada de 1:3 (Marinucci y Bartha, 1979).

En aplicaciones industriales el TCB se emplea como solvente de proceso, portador de tintes e inhibidor de corrosión. Se utiliza todavía en cantidades importantes en el equipo eléctrico actuando como un fluido dieléctrico y medio de transferencia de calor. Anteriormente se encontraba presente en agentes desengrasantes, tanques sépticos, limpieza de desagües, preservadores de madera y formulaciones abrasivas; también se ha informado de su uso como exterminador de termitas y como herbicida acuático (European Chemical Bureau, 2003; EPA, 1994).

El TCB puede ser liberado al ambiente durante su producción, uso y disposición. Se ha detectado en diversas matrices ambientales (European Chemical Bureau, 2003). Aproximadamente, el 93% del TCB que se incorpora al ambiente por descargas industriales se libera a la atmósfera por evaporación, cerca del 2.6% se descargan en suelo y sedimentos acuáticos, el resto termina en el agua (Yao, 2004).

Es muy tóxico a los organismos y puede causar a largo plazo efectos nocivos en el ambiente acuático. Posee un alto potencial de bioacumulación. Informes recientes han demostrado que el TCB tiene efectos en el sistema reproductivo y endócrino, por lo cual ha sido incluido en la lista de sustancias con posibles efectos endocrinos de la Unión Europea (OSPAR, 2003), mientras que en México referido como sustancia tóxica (Gaceta Sanitaria, INE, 1987).

El método más extensamente usado para destruir los compuestos clorados y sus residuos es la incineración; sin embargo, existe la preocupación de la formación de subproductos

tóxicos como dioxinas y furanos (Tanaka *et al.*, 2003). El TCB es factible de ser biodegradado hasta su mineralización, sin embargo esta procede lentamente en presencia de oxígeno (Marinucci y Bartha, 1979). En condiciones anaerobias la degradación se realiza por dechloración a di y monoclorobenceno (European Chemical Bureau, 2003).

Actualmente, existe la tendencia de reutilizar los residuos generados por la industria (Gorbunova *et al.*, 2001), motivo por el cual la transformación química del TCB en un compuesto con aplicación industrial se proyecta como una alternativa factible para la reutilización, evitando de esta forma los impactos ambientales que pudiera generar este residuo. Dentro de los métodos químicos más utilizados para transformar los clorobencenos se encuentra la nitración, que se define como la reacción entre un compuesto orgánico o inorgánico y un agente nitrante (Olah *et al.*, 1989) cuyos productos pueden ser degradados más fácilmente por métodos biológicos o utilizados en la industria farmacéutica, en la producción de colorantes, perfumes, explosivos, (Parida y Pattnayak, 1997; Yadav y Nair, 1999), además de ser los principales precursores de derivados amino-aromáticos (Becker y Hölderich, 1998).

El método más común para llevar a cabo la nitración es con  $\text{HNO}_3$  en presencia de un ácido fuerte (tal como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , etc) (Stock, 1968). La mezcla más utilizada para la nitración aromática es  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  denominada “mezcla ácida” (Ingold, 1953). Durante la nitración de TCB un paso conveniente para alterar la actividad nitrante es el cambio de la concentración del  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , con lo que se modifica la regioselectividad de la nitración aromática (Marziano *et al.*, 1998a). Por otro lado, también se ha visto que existen otros factores fisicoquímicos que tienen influencia en la velocidad de nitración como son el tiempo de reacción, la fuerza ácida, la relación estequiométrica del ácido nítrico, la temperatura, etc.

El objetivo de este estudio fue implementar un método para preparar nitro-derivados de aceites dieléctricos a partir de TCBs utilizando “mezcla ácida” ( $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ ) y evaluar el efecto del tiempo de reacción y las relaciones de los ácidos sobre la formación de cloronitrobenzenos.

## METODOLOGÍA

La muestra de aceite dieléctrico con TCBs utilizadas en esta investigación se obtuvieron a través de la SEMARNAT Delegación Chihuahua.

### Método de nitración

La reacción de nitración se llevó a cabo preparando una “mezcla ácida” con 3 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 3 ml de  $\text{HNO}_3$  en un matraz de fondo plano. Se dejó enfriar y posteriormente se le agregó 1 ml del aceite. Se dejó reaccionar a 1, 2 y 3 horas a temperatura ambiente ( $20^\circ\text{C}$ ) con agitación constante. Transcurrido el tiempo se agregaron 10 ml de agua fría, para frenar la reacción, se observó la formación de un sólido blanco. Se colocó en un embudo de separación y se agregaron 10 ml de acetato de etilo ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ). Para separar los

compuestos orgánicos de la fase acuosa. Parte del  $C_4H_8O_2$  se agregó al matraz donde se llevó a cabo la nitración con la finalidad de disolver el sólido que quedó sobre las paredes y se incorporó al embudo. Este se agitó y se dejó en reposo para permitir la separación de las fases. Posteriormente se recuperó la fase orgánica (compuestos nitrados disueltos en  $C_4H_8O_2$ ). De esta mezcla se tomó una alícuota (20 $\mu$ l) y se diluyó en hexano HPLC para su análisis en el CG-MS.

Las combinaciones entre los ácidos fueron  $HNO_{3[C]}/H_2SO_{4[C]}$ ,  $HNO_{3[C]}/H_2SO_{4[F]}$ ,  $HNO_{3[F]}/H_2SO_{4[C]}$ ,  $HNO_{3[F]}/H_2SO_{4[F]}$ . El ácido nítrico concentrado se encuentra a 67% y el fumante a 90%; en el caso del ácido sulfúrico el concentrado está al 97% y el fumante tiene adicionado 20% de  $SO_3$ .

### **Cromatografía (GC-MS)**

El análisis del TCB se llevó a cabo en un sistema CG-MS (Agilent 5980-1472E) con una Columna Agilent HP-5MS (30m X 0.25mm X 0.25/ $\mu$ m). El gas de arrastre fue He (99.999999). El inyector se mantuvo a presión constante y a una temperatura de 250°C. El perfil de temperaturas fue: temperatura de inicio 60°C por 1 min.; de 70-150°C a razón de 20°C/min.; de 150-180°C a razón de 5°C/min.; y 180°C por 2 min. El sistema de inyección se operó en modo "splitless". El volumen de muestra inyectada fue de 1 $\mu$ l. El rango de masas (50 a 500 uma). El estándar para la curva de calibración de TCB fue 1, 3, 5-triclorobenceno (Alltech). Para el análisis de los compuestos se utilizó el analizador de espectros del software del ChemStation.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **Análisis del espectro cromatográfico del aceite dieléctrico**

Los compuestos presentes en la muestra de aceite dieléctrico utilizado en la investigación se muestran en el cromatograma de la figura 1. Se observa que el aceite está constituido por 1,2,4-TCB y 1,2,3-TCB, los cuales presentan tiempos de retención (TR) de 5.18 y 5.44 min respectivamente. La identificación de estos compuestos se llevó a cabo por medio de la librería NIST02 y teniendo como referencia el estándar 1,3,5-TCB (Alltech Lote 301-131A) cuyo TR es de 4.80 min.

### **Identificación de compuestos nitrados**

Para determinar cualitativamente si se existió la formación de productos nitrados en el aceite dieléctrico, después de cada una de las reacciones se compararon los espectros cromatográficos (figuras 1 y 2). En la figura 2 se muestra el espectro cromatográfico del aceite dieléctrico nitrado. Se puede observar que en este cromatograma aparecen tres picos, el primero que eluye a los 8.14 min pertenece al 1,2,4-tricloro-5-nitro-benceno, el segundo que aparece a los 8.70 min se identificó como 1,2,3-tricloro-4-nitro-benceno y un tercero que corresponde a un compuesto dinitrado cuyo TR es de 11.06 min. Con estos

cambios se pudo comprobar que existió la nitración del TCB presente en el aceite dieléctrico.

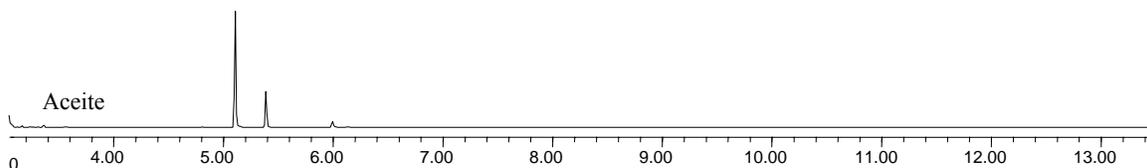


Figura 1. Componentes del aceite dieléctrico sin nitrar.

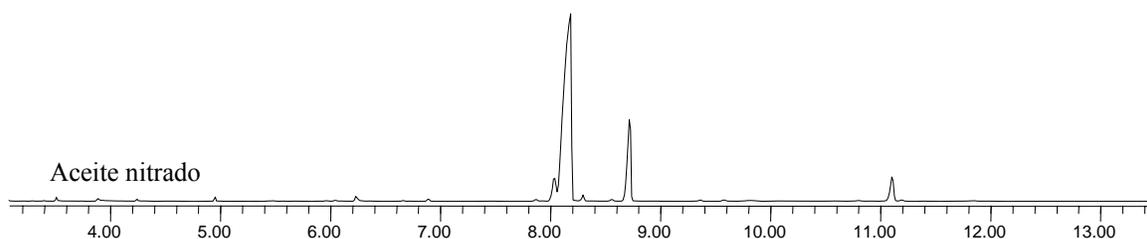


Figura 2. Cromatograma de aceite dieléctrico nitrado.

Los mecanismos de reacción propuestos para los dos compuestos mononitrados identificados en las muestras de aceite se presentan en la figura 3. Sin embargo, para el compuesto dinitrado no fue posible establecer el mecanismo de reacción, dado que en la librería de comparación del GC-MS solo se cuenta con una referencia. Esto permite aseverar que es un triclorobenceno dinitrado, empero limita la identificación real del compuesto sintetizado, de manera que es necesario llevar a cabo otro tipo de análisis, tal como resonancia magnética (MNR), para poder determinar el compuesto con exactitud.

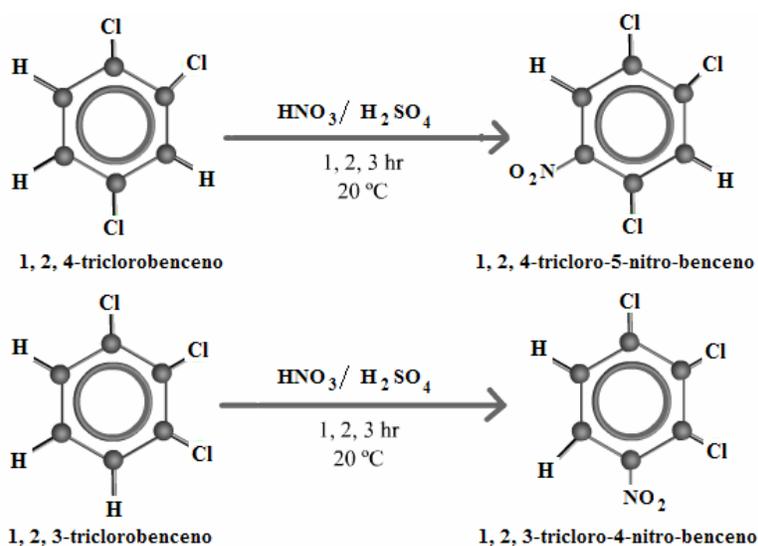


Figura 3. Mecanismos de reacción para la formación de mononitrados.

### Análisis comparativo de las combinaciones ácidas

Al comparar los espectros cromatográficos del aceite antes y después de la reacción, se encontró que para las combinaciones en las que se utilizó el  $\text{HNO}_3$  concentrado, la velocidad de reacción fue menor en comparación con las reacciones que procedían con el ácido fumante. Esta disminución se debe a la cantidad de agua presente en el reactivo. En procesos de nitración se ha establecido que el agua es un factor determinante en el comportamiento de la reacción (Chupakhin *et al.*, 1994) a mayor volumen de agua en el  $\text{HNO}_3$  la reacción procede más lentamente puesto que no permite que el ácido se disocie completamente a ion nitronio (Terrier, 2001). Esta disociación se ve favorecida cuando se emplea  $\text{H}_2\text{SO}_4$  el cual, además de tener función de catalizador en la reacción de nitración absorbe al agua presente en la misma. Evidentemente, conforme el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  absorbe el agua de la reacción la fuerza ácida se va perdiendo y la velocidad de reacción disminuye. Por lo tanto, cuando se empleó  $\text{HNO}_{3[\text{F}]}/\text{H}_2\text{SO}_{4[\text{C}]}$  la formación de productos disminuye considerablemente a las dos horas de iniciada la reacción. En tanto que cuando se emplea  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fumante, el exceso de  $\text{SO}_3$  (20%) permite que la fuerza ácida en la reacción se conserve (De la Mare y Ridd, 1959).

Mediante el análisis de los cromatogramas de las cuatro combinaciones, la que obtuvo mayor porcentaje de conversión del reactivo a dinitrados fue  $\text{HNO}_{3[\text{F}]}/\text{H}_2\text{SO}_{4[\text{F}]}$  a tres horas de reacción, no obstante si lo que se desea es preparar preferentemente mononitrados, la reacción más adecuada es  $\text{HNO}_{3[\text{F}]}/\text{H}_2\text{SO}_{4[\text{C}]}$  a 1 hora de reacción.

### Análisis de los espectros cromatográficos del aceite dieléctrico nitrado con las combinaciones $\text{HNO}_{3[\text{F}]}/\text{H}_2\text{SO}_{4[\text{C}]}$ y $\text{HNO}_{3[\text{F}]}/\text{H}_2\text{SO}_{4[\text{F}]}$

La figura 4 muestra los cromatogramas del TCB nitrado con la combinación  $\text{HNO}_3[\text{F}]/\text{H}_2\text{SO}_4[\text{C}]$  a los tres diferentes tiempos de reacción.

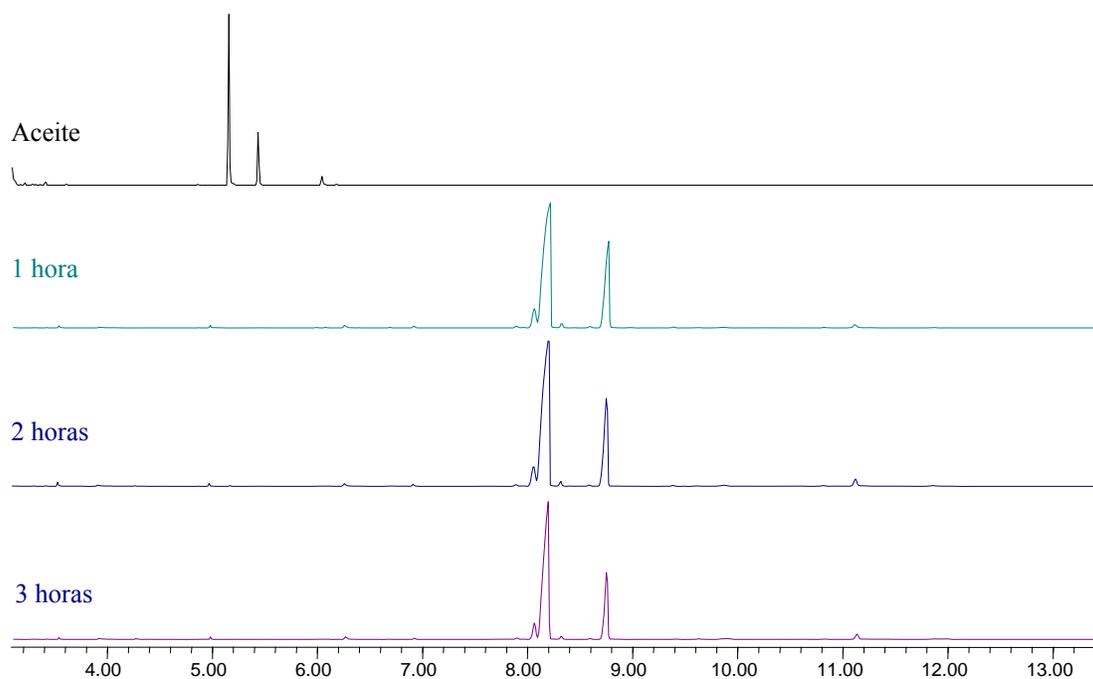


Figura 4. Cromatogramas de aceites nitrados con la combinación  $\text{HNO}_3[\text{F}]/\text{H}_2\text{SO}_4[\text{C}]$  a diferentes tiempos de reacción.

Se observa que en esta combinación el reactivo se consumió por completo en la primera hora de reacción; aparecen los dos picos que pertenecen a los productos mononitrados y el tercer pico correspondiente al dinitrado; la abundancia del segundo mononitrado disminuye conforme transcurre el tiempo a dos y tres horas, a diferencia del dinitrado cuya área aumenta en el intervalo de la una a dos horas pero no tiene un incremento apreciable en el periodo de dos a tres.

Los cromatogramas que se muestran en la figura 5 pertenecen al TCB nitrado con la combinación  $\text{HNO}_3[\text{F}]/\text{H}_2\text{SO}_4[\text{F}]$  a los tres diferentes tiempos de reacción.

En esta combinación el reactivo se consumió por completo en la primera hora de reacción; aparecen los dos picos de los mononitrados y el del dinitrado; observamos el mismo comportamiento del segundo mononitrado, pero a diferencia de la combinación anterior la abundancia del dinitrado aumenta conforme transcurre el tiempo.

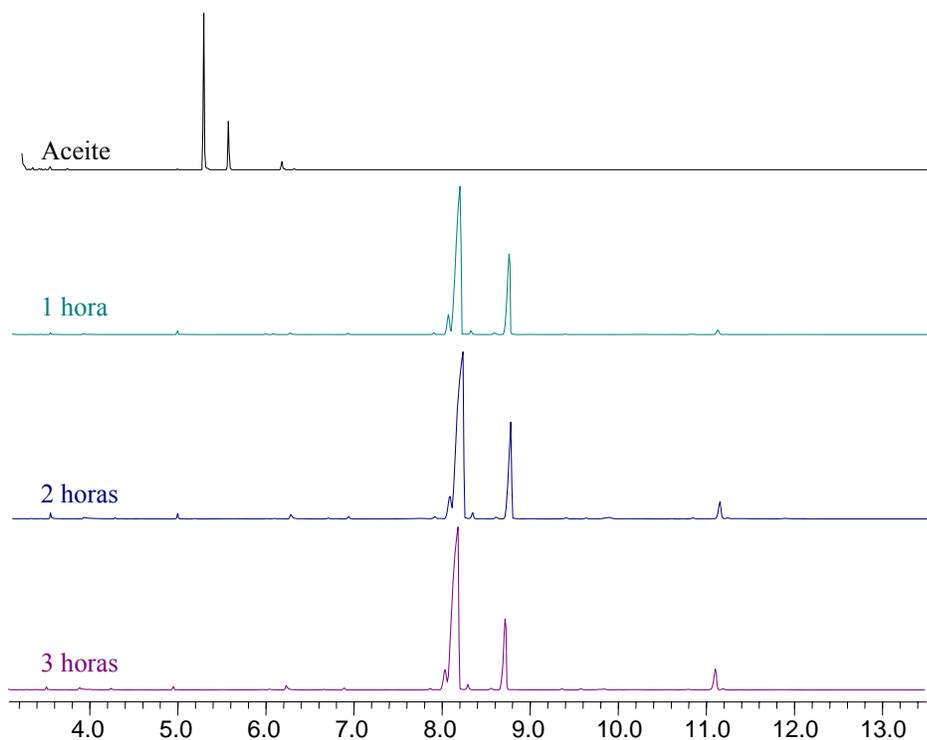


Figura 5. Cromatogramas de aceites nitrados con la combinación  $\text{HNO}_{3[\text{F}]}/\text{H}_2\text{SO}_{4[\text{F}]}$  a diferentes tiempos de reacción.

## CONCLUSIONES

Los productos de la nitración del TCB fueron: 1,2,4-tricloro-5-nitro-benceno, 1,2,3-tricloro-4-nitro-benceno y un dinitrado; se requieren análisis de MNR para determinar con exactitud las posiciones de sustitución de este último.

De los resultados obtenidos en GC-MS se observó que tanto  $\text{HNO}_{3[\text{F}]}/\text{H}_2\text{SO}_{4[\text{F}]}$  como  $\text{HNO}_{3[\text{F}]}/\text{H}_2\text{SO}_{4[\text{C}]}$ , ambas a una hora de reacción, logran mononitrar en su totalidad el reactivo, teniendo la segunda como principal ventaja que el manejo del  $\text{H}_2\text{SO}_{4[\text{C}]}$  es menos riesgoso que el fumante.

La nitración con  $\text{HNO}_{3[\text{F}]}/\text{H}_2\text{SO}_{4[\text{F}]}$  con tres horas de reacción genera una mayor producción de TCB dinitrado.

## AGRADECIMIENTOS

Al Ingeniero Jorge Iván Carrillo Flores, por su ayuda con el soporte técnico.

## BIBLIOGRAFÍA

- Becker J., Hölderich W.F. (1998); *Amination of benzene in the presence of ammonia using a Group VIII metal supported on a carrier as catalyst*; Catalysis Letters 54: 125–8.
- Chupakhin O.N., Charushin V.N., Van der Plas H.C., (1994); *Nucleophilic Aromatic Substitution of Hydrogen*; Academic Press London
- De la Mare P.B., Ridd J.H., (1959); *Aromatic Substitution: Nitration and Halogenation*; Butterworths Pub. Ltd. Academic Press Inc. London.
- EPA, (1994); *1,2,4-Trichlorobenzene (TCB) Fact Sheet: Support Document (CAS No. 120-82-1)*; OPPT Chemical Fact Sheets; EPA 749-F-95-020a.
- European Chemical Bureau, (2003); *European Union Risk Assessment Report: 1,2,4-TRICHLOROBENZENE*; Institute for Health and Consumer Protection; ED. Office for Official Publications of the European Communities; Italia.
- INE, (1987); *Primer Listado de Sustancias Tóxicas*; Gaceta Sanitaria; [www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/libros/30/anexos.html?id\\_pub=30](http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/libros/30/anexos.html?id_pub=30); 22 de Octubre de 2004
- Gorbunova T.I., Zapevalov A.Ya., Kirichenko V.E. Saloutin V.I., Chupakhin O.N. (2001); *Preparation of amino derivatives from industrial mixtures of Polychlorobiphenyls*; Russ. J. Appl. Chem., 74(1):118-22.
- Ingold C.K., (1953); *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*; Bell and Sons, London 2nd ed., Cornell University Press, Ithaca N.Y.
- Marinucci A C., Bartha R., (1979); *Biodegradation of 1,2,3- and 1,2,4-Trichlorobenzene in Soil and in Liquid Enrichment Culture*; Appl. Environ. Microbiol., 38(5): 811-7.
- Marziano N.C., Tomasin A., Tortato C., Isandelli P., (1998a); *The Problem of Acidity in Concentrated Aqueous Solution of Sulfuric Acid*; J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, (11):2535-2540.
- Olah G.A., Malhotra R., Narang S.C., (1989); *Nitration: Methods and Mechanisms*; VCH Pub, New York.
- OSPAR Commission, (2003); *Hazardous Substance Series: Trichlorobenzenes*.

- Parida K M., Pattnayak P K., (1997); *Sulphated zirconia: an efficient paraselective catalyst for mononitration of halobenzenes*; Catal. Lett., 47:255-7.
- Stringer R., Johnston P., (2001); *Chlorine and the Environment: An overview of the Chlorine Industry*; ED. Kluwer Academic Pub. Pag. 133-40; Londres.
- Stock L.M., (1968); *Aromatic Substitution Reaction*; Prentice Hill. Englewood Cliffs N.J.
- Tanaka Y., Zhang Q., Saito F., (2003); *Mechanochemical Dechlorination of Trichlorobenzene on Oxide Surfaces*; J. Phys. Chem. B, 107 (40):11091-7.
- Terrier F., (1991); *Nucleophilic Aromatic Displacement: The Influence of the Nitro Group*; VHC Pub, NY.
- Yadav G D., Nair J J., (1999); Selectivity engineering in the nitration of chlorobenzene using eclectically engineered sulfated zirconia and carbon molecular sieve catalysts; Catal. Lett., 62:49-52.
- Yao G.; *1,2,4-Trichlorobenzene (an/aerobic) Pathway Map*; [http://umbbd.ahc.umn.edu/tbz/tbz\\_map.html](http://umbbd.ahc.umn.edu/tbz/tbz_map.html) Minnesota University; June 06, 2004.