



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Estudios de extracción y valoración de compuestos
organoclorados persistentes en tierras
contaminadas

Autora

Claudia Asensio Franco

Directora

Clara Isabel Herrerías Larripa

Departamento de Química Orgánica (Facultad de Ciencias)
2024

Resumen

El lindano o γ -1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano (γ -HCH) es un pesticida que fue ampliamente usado en países europeos a partir de la década de 1950. Sin embargo, esta molécula es altamente tóxica y tras una mala gestión de los residuos de su producción, se creó un problema ambiental grave. Un ejemplo de esta gestión deficiente es la situación del vertedero de Bailín en Sabiñánigo, Huesca.

En un intento de remediar esta circunstancia y convertir los residuos de producción de lindano en compuestos de mayor valor añadido siguiendo un esquema de economía circular, se ha estudiado la reacción de deshidrocloración del HCH a triclorobencenos. En este trabajo, se han diseñado y estudiado la viabilidad de distintos protocolos para la aplicación de esta reacción al vertedero de Bailín que contiene los HCH mezclados con tierra del propio vertedero.

Se han llevado a cabo las reacciones de deshidrocloración usando varios disolventes: etanol, etilenglicol monometil éter, etilenglicol dimetil éter y dos éteres derivados del glicerol. Se ha visto la influencia de la solubilidad del lindano en dichos disolventes, pero también la gran importancia, para la eficacia de las reacciones, de la solubilidad de la base.

La optimización de uno de los protocolos y la selección del disolvente más adecuado para la reacción de deshidrocloración del lindano presente en mezclas de distintas proporciones lindano-tierra, permitirían una potencial aplicación de esta estrategia a los residuos de producción del vertedero que contienen también otros isómeros de HCH.

Abstract

Lindane or gamma 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane (γ -HCH) is a pesticide which was widely used in European countries in the 1950s decade. However, this molecule is highly toxic and a serious environmental problem was created after the mismanagement of production waste. The situation at the Bailín landfill in Sabiñánigo (Huesca) is an example of this poor management.

In an attempt to remedy this situation and convert lindane production waste into higher-value-added compounds following a circular economy scheme, the dehydrochlorination reaction of HCH to trichlorobenzenes has been studied. In this work, various protocols for applying this reaction to the Bailín landfill, which contains HCH mixed with the landfill's soil, have been designed and their feasibility has been studied.

Dehydrochlorination reactions have been carried out using various solvents: ethanol, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol dimethyl ether, and two glycerol-derived ethers. The influence of the solubility of lindane in these solvents has been observed, but also the significant importance of the solubility of the base for the efficiency of the reactions.

Optimizing one of the protocols and selecting the most suitable solvent for the dehydrochlorination reaction of lindane, present in mixtures of different lindane-soil proportions, would allow the potential application of this strategy to the production waste at the landfill, which also contains other HCH isomers.

ÍNDICE

1. Glosario de acrónimos y abreviaturas
2. Introducción.....	1
3. Antecedentes.....	3
4. Objetivos.....	6
5. Resultados y discusión	7
5.1- Preparación de los disolventes derivados de glicerol.....	7
5.1.1-Síntesis de 101.....	7
5.1.2-Síntesis de 101.....	8
5.2- Deshidrocloración de lindano en distintos disolventes.....	8
5.3- Preparación de las mezclas lindano-tierra.....	10
5.3.1-Mezclas preparadas sin disolvente (mezclas A).....	11
5.3.2-Mezclas preparadas con disolvente (mezclas B).....	11
5.4- Diseño de los protocolos de reacción.....	11
5.4.1-Protocolo 1.....	11
5.4.2-Protocolo 2.....	11
5.5- Resultados obtenidos siguiendo el protocolo 1.....	11
5.5.1- Resultados obtenidos usando etanol como disolvente.....	12
5.5.2- Resultados obtenidos usando etilenglicol monometil éter (EGMME) como disolvente.....	12
5.5.3- Resultados obtenidos usando etilenglicol dimetil éter (EGDME) como disolvente.....	13
5.6- Resultados obtenidos siguiendo el protocolo 2.....	15
5.7- Resultados obtenidos con los disolventes derivados de glicerol.....	17
5.7.1- Resultados obtenidos usando 101 como disolvente.....	17
5.7.2- Resultados obtenidos usando 111 como disolvente.....	18
6. Parte experimental.....	19
6.1-Síntesis en los disolventes derivados del glicerol.....	19
6.1.1-Síntesis del 101.....	19
6.2.1-Síntesis del 111.....	20
6.2- Reacción de deshidrocloración.....	21
6.3- Preparación de las mezclas lindano-tierra.....	21
6.3.1-Mezclas preparadas sin disolvente (mezclas A).....	21
6.3.2-Mezclas preparadas con disolvente (mezclas B).....	21
6.4- Diseño de los protocolos de reacción.....	22
6.4.1-Protocolo 1.....	22
6.4.2-Protocolo 2.....	22
7. Conclusiones.....	23
9. Bibliografía.....	24
ANEXOS	

1. Glosario de acrónimos y abreviaturas

- TCB: Triclorobenceno
- PCCH: Pentaclorociclohexeno
- EGMME: Etilenglicol monometil éter
- EGDME: Etilenglicol dimetil éter
- 101: 1,3-Dimetoxi-2-propanol
- 111: 1,2,3-Trimetoxipropano

2. Introducción

Lindano es el nombre común del isómero gamma del 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano (γ -HCH). Es uno de los varios isómeros del hexaclorociclohexano (HCH). El HCH tiene ocho isómeros estructurales, de los cuales los más relevantes son el alfa (α), beta (β), gamma (γ), delta (δ) y épsilon (ε). Sin embargo, el isómero gamma es el único que presenta intensas propiedades insecticidas.¹

El HCH se produjo en dos formulaciones: HCH técnico y lindano. Los porcentajes más comunes de los isómeros del HCH técnico son: α : 55-80%, β : 5-14%, γ : 8-15%, δ : 2-16% y ε : 3-5%. Por otro lado, el lindano contiene más del 90% del isómero gamma.²

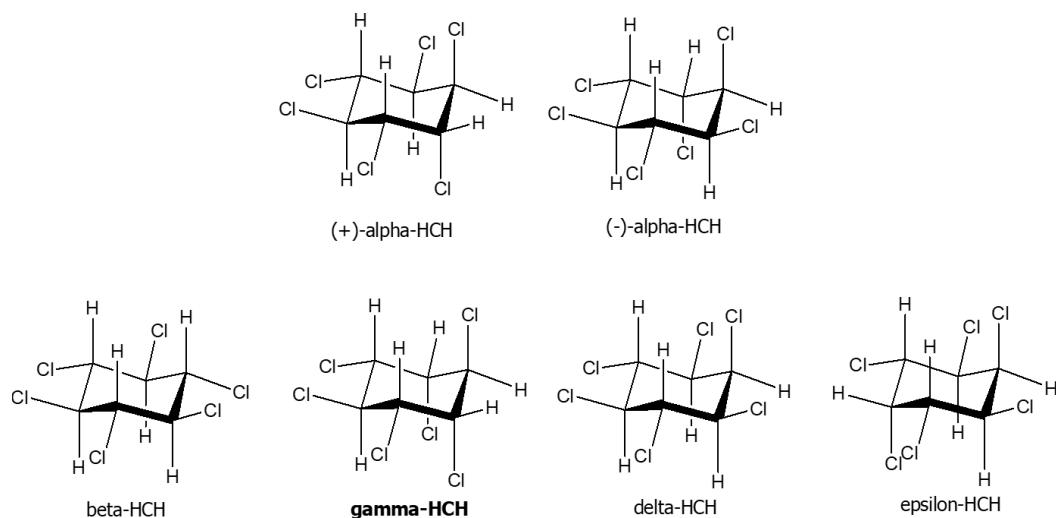


Figura 1. Isómeros del 1,2,3,4,5,6-hexaciclohexano.

La producción industrial de HCH comenzó después de la Segunda Guerra Mundial. Inicialmente se comercializó HCH técnico en Europa. Sin embargo, en la década de 1950, se descubrió que la aplicación del HCH técnico causaba sabores y olores desagradables en cultivos y frutas, lo que llevó a la industria a aislar y comercializar únicamente el isómero γ -HCH, el cual no producía estos efectos, pero continuaba presentando propiedades insecticidas. El lindano llegó a su pico de producción durante 1960 y principios de 1970, siendo los principales productores y consumidores de lindano: Alemania, Francia, España, Reino Unido, Países Bajos, Italia, Bélgica y Polonia. No fue hasta en la década de 1980 cuando se reconoció el problema ambiental que el lindano causaba, y, entonces, países como Alemania, Francia y Reino Unido comenzaron a restringir su uso.² En España las autoridades vascas impusieron restricciones a la producción del lindano en 1987, cesando totalmente su producción en Aragón en 1992.³ Finalmente, en 2009 se incluyó el lindano, el α -HCH y el β -HCH en el Convenio de Estocolmo, reconociéndose como contaminante orgánico persistente.¹ Los países firmantes se comprometieron a eliminar gradualmente el uso del lindano y gestionar los residuos existentes.

Respecto al uso en Aragón, Industrias Químicas del Noroeste Sociedad Anónima (INQUINOSA) fue una fábrica ubicada en Sabiñánigo, que produjo y comercializó lindano desde 1975 hasta 1988, y finalmente cesó su actividad comercial en 1992.¹

INQUINOSA sintetizó lindano mediante la fotocloración del benceno. Este proceso comienza con la absorción de luz UV por una molécula de cloro, lo que causa la disociación homolítica del Cl₂ en dos radicales cloro. Uno de estos radicales ataca una molécula de benceno, formando un radical benceno-cloro. El radical benceno-cloro puede reaccionar con otra molécula de cloro y un nuevo radical cloro. Este proceso se repite, añadiendo múltiples átomos de cloro al anillo de benceno. La reacción termina cuando dos radicales se combinan para formar una molécula estable, eliminando radicales libres del sistema.⁴

Este proceso es altamente ineficiente por lo que generó grandes cantidades de los otros isómeros del HCH. La mezcla de reacción obtenida tras la fotocloración del benceno se denomina HCH técnico. Este proceso producía alrededor de 10 toneladas de residuos de HCH por tonelada de lindano puro (γ -HCH, con una pureza de hasta del 99%).² Como consecuencia de esta actividad industrial, se estima que se produjeron entre 115 000 y 160 000 toneladas de residuos de HCH, los cuales fueron vertidos en los vertederos de Sardas y Bailín.¹

Esto se tradujo en un problema de salud y ambiental, ya que tanto el lindano como sus isómeros son altamente tóxicos. Estos afectan al sistema endocrino y nervioso, favoreciendo la aparición de cáncer, desórdenes reproductivos, problemas neurológicos y epilepsia.

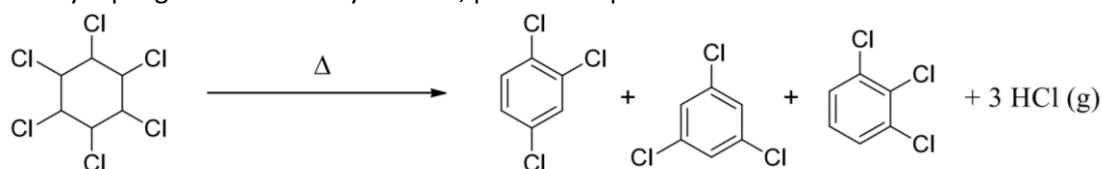
Se bioacumula fácilmente en la cadena de alimentación por ser altamente liposoluble y tener una rápida capacidad de bioconcentración en microorganismos, invertebrados, peces, aves y mamíferos.⁵

Debido al problema generado, diversas organizaciones y grupos de investigación están dedicando esfuerzos en desarrollar soluciones para remediar la situación. Actualmente el grupo de investigación Catálisis Heterogénea en Síntesis Orgánicas Selectivas lleva varios años colaborando con el Gobierno de Aragón estudiando la transformación de los residuos sólidos del vertedero de Bailín en compuestos de mayor valor añadido y que pudieran emplearse como material de partida dentro de la industria química. Una de estas reacciones en estudio es la reacción de deshidrocloración de lindano y de residuos de HCH para dar triclorobencenos, usados como materiales de partida de otras reacciones. En este trabajo, se va a analizar el efecto de la tierra del vertedero de Bailín en el desarrollo de protocolos para llevar a cabo la reacción de deshidrocloración sobre los residuos procedentes de dicho vertedero.

3. Antecedentes

Como se acaba de comentar en la introducción como solución eficaz para eliminar los residuos de lindano del vertedero de Bailín, se estudió la posibilidad del uso de la reacción de deshidrocloración (Esquema 1). Estudios previos definen esta reacción como la eliminación de átomos de hidrógeno y de cloro, a priori en forma de cloruro de hidrógeno (HCl), transformando así un compuesto saturado en uno insaturado (o aromático en el caso de los anillos).⁶

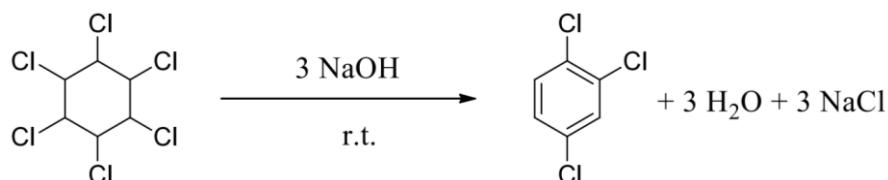
Se puede deshidroclorar HCH mediante combustión a más de 850°C, pero no es un proceso viable ya que genera dioxinas y furanos, productos que son altamente tóxicos.⁷



Esquema 1. Deshidrocloración del lindano a altas temperaturas.

La principal estrategia para lograr la descloración de HCH evitando altas temperaturas y presiones requiere el uso de una base. Esta base actúa eliminando un protón, facilitando la salida del cloruro para luego capturar estos iones cloruro generados formando NaCl. Como resultado, la reacción se consigue dar en condiciones más suaves.

Utilizando una base fuerte como el hidróxido de sodio (NaOH) en una estequiométría 3 a 1 respecto al lindano, los isómeros de HCH reaccionan completamente (Esquema 2) generando la mezcla de triclorobencenos.⁸



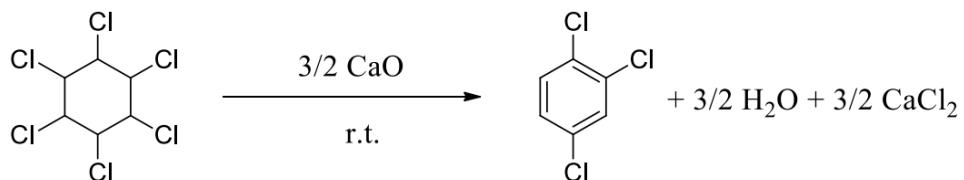
Esquema 2. Deshidrocloración básica del lindano.

El mecanismo de esta reacción de deshidrocloración del γ -HCH en condiciones alcalinas comienza con el ataque del ion hidroxilo presente en la solución. El OH⁻ ataca uno de los átomos de hidrógeno del γ -HCH, iniciando el proceso de eliminación del cloro del carbono contiguo. Este es un proceso concertado en el que, en la etapa inicial, se empieza a formar un enlace entre el OH⁻ y el hidrógeno, preparando el escenario para la ruptura del enlace carbono-cloro (C-Cl).

A medida que la reacción avanza, se forma un estado de transición donde tanto la ruptura del enlace C-Cl como la formación del enlace carbono-carbono (C=C) están parcialmente completadas. Este estado de transición es característico de un mecanismo E₂, en el que el OH⁻ sustrae el protón simultáneamente a la eliminación del ion cloruro.

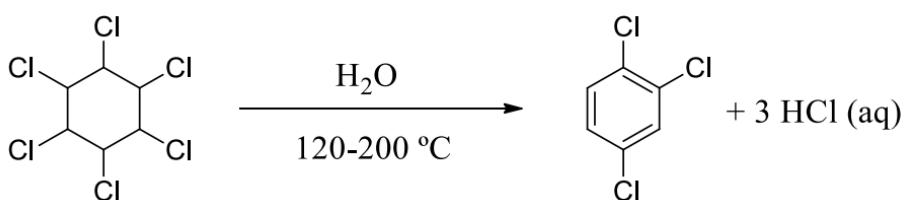
Finalmente, el proceso de eliminación se completa con la formación de un doble enlace entre los átomos de carbono en el γ -HCH. Los productos principales obtenidos son los isómeros del triclorobenceno, compuestos aromáticos con tres cloros, además del PCCH, intermedio de reacción, producto de la eliminación de un átomo de cloro.⁹

Otra forma de producción de triclorobencenos descrita en la bibliografía es la degradación con óxido de calcio la cual transcurre en fase sólida con CaO como base (Esquema 3). Se lleva a cabo gracias a un molino de bolas, el cual muele los reactivos (aumentando su reactividad) por medio de unas bolas resistentes a la abrasión. Cabe mencionar que el CaO es una base económica y que el CaCl₂ obtenido es una especie muy apreciada en las industrias farmacéutica y alimentaria. Además, es útil para la preparación de hormigón, plásticos y como fuente de cloro.¹⁰



Esquema 3. Reacción de deshidrocloración del lindano con CaO.

También ha sido estudiado otro método de degradación, con agua subcrítica en ausencia de base. El agua subcrítica es agua calentada por encima de su punto de ebullición al ser sometida a presión. El lindano se descompone rápidamente debido a las altas temperaturas y la capacidad del agua subcrítica de solubilizar compuestos orgánicos (Esquema 4). La reacción transcurre en tan solo una hora de reacción a una temperatura entre 120-200°C aplicando altas presiones. Esta reacción no requiere de reactivos ni catalizadores, sin embargo, conlleva un gran gasto energético para obtener el agua subcrítica.¹¹



Esquema 4. Deshidrocloración del lindano con agua subcrítica.

La deshidrocloración se produce empleando distintos catalizadores, un ejemplo concreto de ellos es el óxido de grafeno reducido con plata, el cual es capaz de degradar el lindano (a diferencia del óxido de grafeno y la plata por separado). Además, se demostró que los TCB quedan adsorbidos en el mismo compuesto de grafeno mediante interacciones $\pi-\pi$, permitiendo su separación y recuperación. Este proceso es un posible método de tratamiento de agua sostenible.¹²

También se ha descrito la reacción mediante catálisis biológica. La *Pseudomonas sp.* fue la bacteria empleada, bacteria anaeróbica presente en el suelo que degrada totalmente el isómero δ-HCH del medio convirtiéndolo en pentaclorociclohexeno en 8 días.¹³

En este estudio se va a estudiar la reacción de deshidrocloración en medio alcalino, usando NaOH como base con el objetivo de poder llevar a cabo la reacción en condiciones suaves. Estudios previos hicieron sus experimentos con la base previamente mencionada usando un disolvente polar protílico. Las conclusiones obtenidas respecto a la base es que esta cuenta con dos papeles: el de producir el medio alcalino y el de neutralizar el HCl formado en la reacción obteniendo así NaCl.⁸

Por la naturaleza iónica del NaOH, conviene usar un disolvente polar en el que esta se pueda disociar. Cabe mencionar de igual modo que este disolvente tiene que ser capaz de disolver eficazmente los HCH.

En la búsqueda del disolvente adecuado y centrándonos en el objetivo principal de este estudio, la remediación de la contaminación, resulta interesante estudiar un protocolo que use disolventes de origen renovable. El grupo Catálisis Heterogénea en Síntesis Orgánicas Selectivas cuenta con una línea de investigación que se centra en el estudio de los disolventes derivados del glicerol como disolventes renovables para diversas aplicaciones. Una familia de estos disolventes son los éteres de glicerol. Desde su síntesis y caracterización se adoptó una nomenclatura particular para este tipo de compuestos que se basa en nombrar a cada compuesto como $[x \ y \ z]$, siendo x el número de carbonos de la cadena alifática correspondiente a la posición x en el glicerol y de la misma manera con la posición y y con la posición z ¹⁴ (Figura 2).

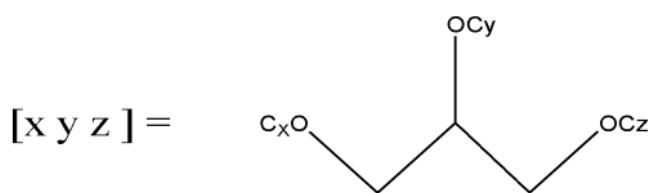


Figura 2. Nomenclatura de los éteres de glicerol.

Los monoéteres, diéteres y triéteres de glicerol ya se habían utilizado, dentro del grupo de investigación, para el estudio de la solubilidad del lindano y de sus isómeros.¹⁴ Se analizaron, además del número de sustituyentes, el tamaño de los mismos. Los disolventes que mostraron mayor solubilidad del lindano fueron el diéter **101** y el triéter **111** (Figura 3). Así mismo, se estudiaron otros éteres provenientes de fuentes fósiles y con estructuras similares a los derivados de glicerol para poder comparar los resultados, como el etilenglicol monometiléter (EGMME) y el etilenglicol dimetiléter (EGDME) (Figura 3), siendo el etilenglicol dimetiléter (EGDME) el que mayor solubilidad del lindano presentó.

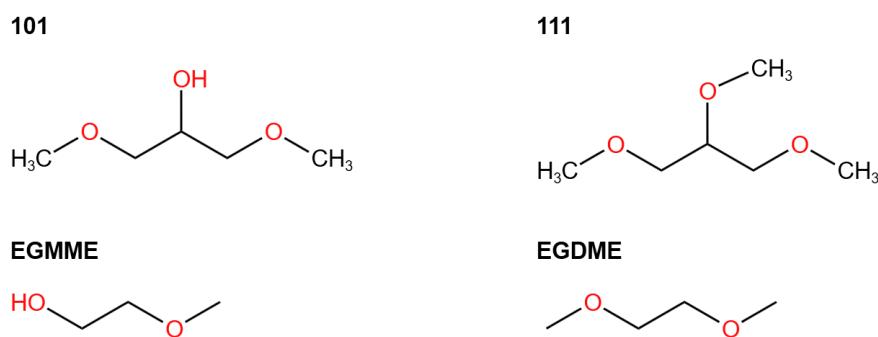


Figura 3. Comparación de los éteres derivados del glicerol con sus disolventes comerciales análogos.

Los resultados de solubilidad más importantes que se determinaron en ese trabajo se muestran en la Tabla 1, incluyendo también la solubilidad en etanol, un disolvente muy utilizado para las reacciones de deshidrocloración que se han comentado.

Tabla 1. Solubilidades del lindano en distintos disolventes.

Disolvente	Solubilidad del lindano (mg/ml)
EtOH	52.4 ± 3.7
EGMME	303 ± 14
EGDME	678 ± 53
101	335±28
111	533±15

Basándonos en todos estos resultados, tanto de la literatura como de las investigaciones propias del grupo de investigación, se decidió estudiar la reacción de deshidrocloración de lindano en los disolventes mostrados en la Tabla 1, desarrollando a la vez un protocolo óptimo para poder trabajar en un futuro con los residuos de vertedero que contienen, además de los HCH, proporciones no constantes de tierra del mismo.

4. Objetivos

Para este trabajo de investigación se marcaron los siguientes objetivos:

- Preparación de distintas mezclas de lindano con tierras de vertedero mediante diferentes procedimientos.
- Estudio de la extracción de lindano de las mezclas con tierra y de su transformación en triclorobencenos mediante deshidrocloración usando diferentes disolventes.
- Estudio de la reacción de deshidrocloración en la mezcla lindano-tierra y posterior extracción de los productos de la reacción mediante diferentes disolventes

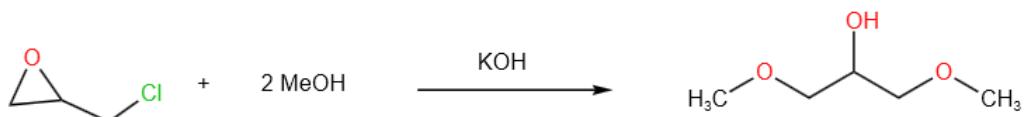
5. Resultados y discusión

5.1- Preparación de los disolventes derivados del glicerol

Los protocolos seguidos de síntesis de ambos disolventes fueron descritos con anterioridad por el grupo de investigación Catálisis Heterogénea en Síntesis Orgánicas Selectivas.¹⁵

5.1.1- Síntesis de 101

La obtención del diéter **101**, se lleva a cabo a través de una reacción de eterificación de la epiclorhidrina usando catálisis básica homogénea (Esquema 5). En primer lugar, se da una sustitución S_N2 del átomo de cloro por un grupo metoxi, seguidamente, se produce la apertura del epóxido por el ataque del segundo metóxido.



Esquema 5. Síntesis del disolvente 101.

Experimentalmente se usa un reactor termostatizado al que se añade la cantidad apropiada de metanol y base mientras se pasa una corriente de argón. Después, se añade gota a gota la epiclorhidrina. Recalcar la importancia de añadir la epiclorhidrina gota a gota debido a que en medio básico se puede producir la apertura del epóxido por el hidróxido, formando un alcohol en lugar de un éter.

Tras la síntesis, la mezcla se purifica mediante una destilación fraccionada (Figura 4) para eliminar restos de metanol y agua. Es importante no aumentar la temperatura a más de 55 °C ya que temperaturas superiores producen la dimerización del producto de reacción.

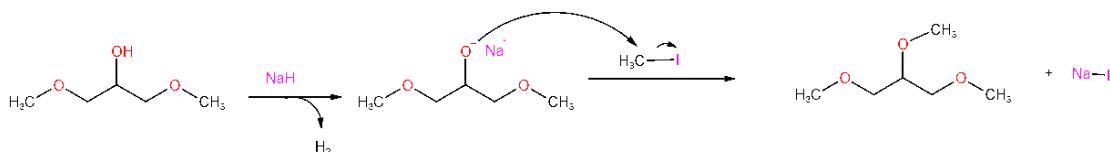
El disolvente se almacena sobre tamiz molecular de 3 Å en atmósfera de argón.



Figura 4. Montaje de la destilación de 101.

5.1.2- Síntesis de 111

La síntesis del **111** se lleva a cabo por metilación directa del **101** (Esquema 6). En este caso es necesario el uso de una base fuerte (NaH) para promover la desprotonación completa del grupo hidroxilo secundario muy impedido por los diéteres, seguida de la metilación empleando un haluro de alquilo.

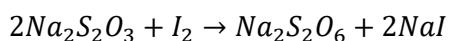


Esquema 6. Síntesis del disolvente 111.

El primer paso es la generación del alcóxido a través de la base (NaH) usando THF anhídrico como disolvente y en atmósfera de argón. El **101** se añade gota a gota apreciándose un burbujeo correspondiente a la eliminación del hidrógeno gas.

Tras la obtención del alcóxido, se añade gota a gota yoduro de metilo para llevar a cabo la metilación.

Una vez terminada la reacción y tras el tratamiento (véase parte experimental de la síntesis del **111**), si se obtuviese una disolución amarilla, indicaría la presencia de yodo molecular, el cual se eliminaría de la disolución añadiendo tiosulfato de sodio. Éste, forma yoduro de sodio (Esquema 7), fácilmente separable tras una extracción líquido-líquido, quedando junto al tiosulfato en la disolución acuosa y el **111** en el diclorometano usado como fase orgánica.



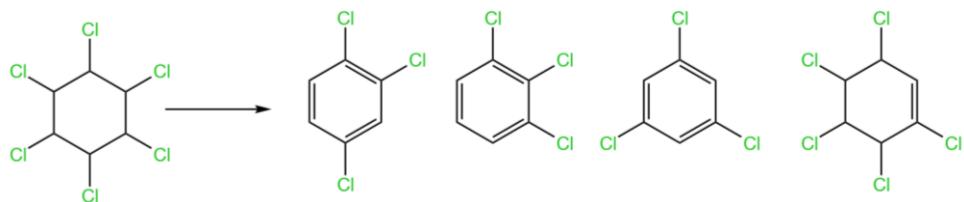
Esquema 7. Eliminación de yodo molecular.

La purificación del **111** se realizó mediante una destilación fraccionada para almacenarlo en atmósfera de Argón sobre tamiz molecular de 3 Å.

5.2- Deshidrocloración de lindano en distintos disolventes

La deshidrocloración de lindano u otro HCH consiste en la eliminación tanto de átomos de hidrógeno como de cloro, generando un doble enlace C-C por cada HCl eliminado. Se produce la transformación de un compuesto alifático en otro insaturado u otro aromático como son los triclorobencenos.

En este estudio se lleva a cabo la deshidrocloración de lindano en medio básico, usando NaOH como base (Esquema 8). El papel de la base es ayudar en la eliminación y neutralizar el HCl formado. Debido a la eliminación progresiva de HCl a través de reorganizaciones en syn H-C-C-Cl, como se ha observado en estudios anteriores y se ha comentado en el apartado de antecedentes, se observa el pentaclorociclohexeno (PCCH) como producto intermedio de la reacción.



Esquema 8. Productos de la reacción de deshidrocloración del lindano.

Los resultados se determinaron mediante el análisis por cromatografía de gases usando anisol como patrón interno (figura 5).

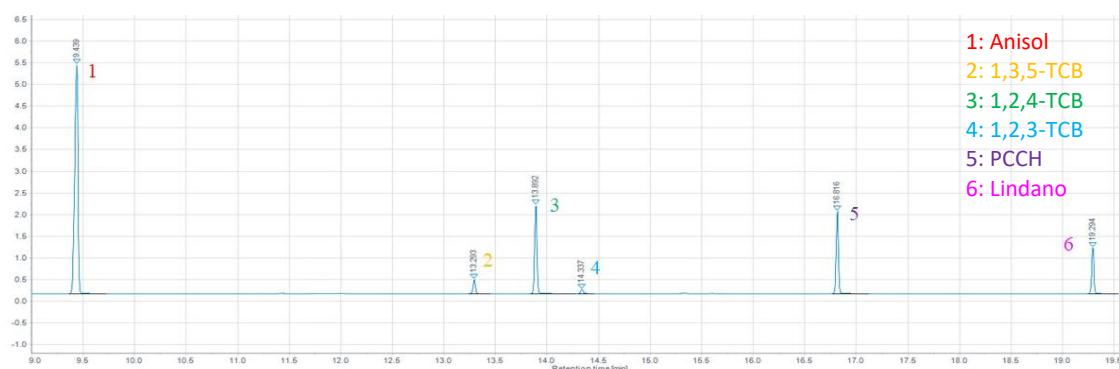


Figura 5. Cromatograma típico de la reacción de deshidrocloración del lindano.

A continuación, se muestran los resultados de las reacciones de deshidrocloración del lindano en los disolventes seleccionados (Tabla 2).

En todos los casos se obtuvieron como productos de la reacción los isómeros del TCB, siendo el 1,2,4-TCB el producto mayoritario con un 82% de selectividad aproximadamente en la mayoría de los disolventes utilizados. La selectividad del 1,2,3-TCB fue de alrededor de un 5% y la del 1,3,5-TCB de un 13%. Cabe mencionar que en los experimentos realizados en etanol como disolvente, los valores de las selectividades relativas del 1,2,3-TCB y del 1,3,5-TCB, isómeros minoritarios, se invierten.

Se puede observar que en todos los casos se alcanzan conversiones completas o casi completas en una hora de reacción. Siendo el etanol y el EGMME los que conducen a los mejores rendimientos en TCB (Tabla 2, entradas 1 y 2). Con el disolvente **101** las conversiones también llegan al 98% aunque el rendimiento en TCB se reduce al 87%, detectándose algo de PCCH (Entrada 4). Con estos tres últimos disolventes, los buenos resultados se obtienen ya desde los 15 minutos de reacción.

Cuando se usan como disolventes el EGDME y el **111**, sin ningún grupo hidroxilo, se alcanzan conversiones de alrededor del 90% a la hora de reacción (entradas 3 y 4). Sin embargo, los rendimientos de TCB se reducen al 65 y el 72%, respectivamente. Esto puede ser debido, a que

no sólo hay que tener en cuenta la solubilidad del lindano en estos disolventes, sino que también es muy importante la solubilidad del NaOH, ya que, si la base no se disuelve o se disuelve parcialmente, la reacción no tendrá lugar con buenos rendimientos a esa temperatura de 65°C.

Tabla 2. Resultados de la reacción de deshidrocloración de lindano en distintos disolventes.

Entrada	Disolvente	t (min)	Deshidrocloración de lindano en distintos disolventes		
			Conv (% mol)	% rdto TCB	% rdto PCCH
1	EtOH	15	>99	>99	<1
		30	>99	>99	<1
		60	>99	>99	<1
2	EGMME	15	>99	>99	<1
		30	>99	>99	<1
		60	>99	>99	<1
3	EGDME	15	69	42	23
		30	88	64	21
		60	88	65	21
4	101	15	98	86	6
		30	98	86	6
		60	98	87	6
5	101	15	66	27	36
		30	87	52	28
		60	93	72	20

Condiciones de reacción: 0,7 mmol (200 mg) lindano; 2,1 mmol (84 mg) NaOH; 2 mL de disolvente; 65°C; TCB=triclorobencenos; PCCH=pentaclorociclohexeno; EGMME=etilenglicol monometil éter; EGDME=etilenglicol dimetil éter.

Una vez llevadas a cabo las reacciones de deshidrocloración en los disolventes seleccionados, se procedió a la preparación de las mezclas lindano-tierra para la puesta a punto de los protocolos de actuación en un futuro con los residuos de vertedero.

5.3- Preparación de las mezclas lindano-tierra.

En el vertedero de residuos de producción de lindano de Bailín (Sabiñánigo), los diferentes HCH sólidos están mezclados con tierra, pero no en forma de mezcla homogénea. En el traslado de los mismos al nuevo vertedero, las capas de lindano y de tierra que cubrían el antiguo vertedero se mezclaron, quedando zonas donde la concentración de lindano es muy alta, pero en otras es la tierra la que predomina. Por ello, en un intento de asimilar la composición de nuestras muestras a las distintas proporciones de HCH-tierra del vertedero, se decidió preparar mezclas de tierra limpia de Bailín con lindano puro en porcentajes del 10%, 50% y 90% en peso de lindano, para estudiar su efecto.

Se prepararon las mezclas de dos formas diferentes: sin usar disolvente (**mezclas A**) y con ayuda de un disolvente (**mezclas B**).

5.3.1-Mezclas preparadas sin disolvente (mezclas A)

Se pesa la cantidad necesaria de lindano y de tierra no contaminada originaria del vertedero de Bailín según la composición que se quiera obtener (10%, 50% o 90% en peso de lindano). Y a continuación se mezclan la tierra y el lindano homogeneizando físicamente mediante molienda en un mortero.

5.3.2-Mezclas preparadas con disolvente (mezclas B)

Se pesa la cantidad necesaria de lindano y de tierra no contaminada originaria del vertedero de Bailín según la composición que se quiera obtener (10%, 50% o 90% en peso de lindano). Se mezcla todo con unos mililitros de acetona, se deja agitar durante una hora y se evapora la acetona en el rotavapor

5.4- Diseño de los protocolos de reacción.

Para el diseño de los protocolos de reacción se parte siempre de la cantidad necesaria de mezcla lindano-tierra que contenga 200 mg de lindano, siendo la cantidad de tierra variable según la composición (10%, 50% o 90% en peso de lindano), variando entre los 22 y los 1800 mg.

5.4.1-Protocolo 1

El protocolo 1 consiste en llevar a cabo la reacción de deshidrocloración del lindano junto con la tierra y después extraer los triclorobencenos obtenidos.

La reacción tiene lugar con la tierra presente, y se monitoriza por cromatografía de gases a los 15, 30 y 60 minutos de reacción. Posteriormente, el crudo de reacción se filtra para eliminar la tierra y se vuelve a analizar su composición.

5.4.2-Protocolo 2

El protocolo 2 consiste en extraer el lindano de la tierra y después llevar a cabo la reacción de deshidrocloración.

La extracción inicial del lindano se realiza agitando la mezcla lindano-tierra con el disolvente de extracción durante una hora. El disolvente de extracción es el mismo que el de la reacción de deshidrocloración para evitar más manipulaciones. Transcurrida una hora de agitación, la mezcla se filtra para eliminar la tierra y con la disolución de lindano, tras su análisis para determinar la cantidad de lindano presente, se lleva a cabo la reacción de deshidrocloración. La reacción se monitoriza también a los 15, 30 y 60 minutos.

5.5- Resultados obtenidos siguiendo el protocolo 1

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en la reacción de deshidrocloración de lindano con los disolventes etanol, EGMME y EGDME, usando el protocolo 1.

Las reacciones se han realizado tanto para las mezclas lindano-tierra tipo A como las de tipo B.

5.5.1- Resultados obtenidos usando etanol como disolvente

En la tabla 3 se recogen los resultados de la deshidrocloración del lindano en etanol.

Tabla 3. Resultados de la reacción de deshidrocloración de mezclas de lindano y tierra en EtOH siguiendo el protocolo 1.

Entrada	% lindano	t (min)	MEZCLA A			MEZCLA B		
			Conv (% mol)	% rdto TCB	% rdto PCCH	Conv (% mol)	% rdto TCB	% rdto PCCH
1	10	15	72	47	25	>99	93	<1
		30	>99	98	2	>99	93	<1
		60	>99	>99	<1	>99	>99	<1
		Filtrado	>99	>99	<1	>99	86	<1
2	50	15	>99	96	<1	>99	99	<1
		30	>99	97	<1	>99	98	<1
		60	>99	97	<1	>99	98	<1
		Filtrado	>99	96	<1	>99	94	<1
3	90	15	90	88	<1	98	73	25
		30	>99	96	<1	>99	81	18
		60	>99	97	<1	>99	99	<1
		Filtrado	>99	96	<1	>99	97	<1

Condiciones de reacción: 0,7 mmol (200 mg) lindano; 2,1 mmol (84 mg) NaOH; 2 mL de disolvente; 65 °C; TCB=triclorobencenos; PCCH=pentaclorociclohexeno; EGMME=etilenglicol monometil éter; EGDME=etilenglicol dimetil éter.

Los resultados obtenidos en la tabla 3 indican que la reacción de deshidrocloración se da muy eficazmente y con rapidez en etanol. En todas las proporciones lindano-tierra se alcanza el máximo de conversión a los 30 minutos de reacción y los rendimientos a TCB son prácticamente cuantitativos. Tampoco hay una variación significativa de los resultados a la hora de usar la mezcla A o la mezcla B de lindano-tierra. Estos resultados coinciden bastante bien con los obtenidos en la Tabla 2, cuando la reacción se realizaba en etanol, pero sin tierra.

5.5.2- Resultados obtenidos usando etilenglicol monometil éter (EGMME) como disolvente

En la tabla 4 se agrupan los resultados de la deshidrocloración del lindano en etilenglicol monometil éter (EGMME).

Se puede observar que en EGMME los resultados de la reacción de deshidrocloración son excelentes, muy similares a los obtenidos con etanol, incluso mejorándolos, probablemente

porque es capaz de disolver al lindano 6 veces mejor que el etanol (Tabla 1). Las conversiones son completas desde los 15 minutos de reacción, y los rendimientos a los TCB son cuantitativos. Las pequeñas diferencias observadas cuando se usa la mezcla A con un 90% en lindano no son significativas y son difíciles de explicar. En este caso tampoco se apreció diferencia entre las mezclas A y B de lindano-tierra ni con los resultados obtenidos en la reacción sin tierra (Tabla 2).

Tabla 4. Resultados de la reacción de deshidrocloración de mezclas de lindano y tierra en EGMME siguiendo el protocolo 1.

Entrada	% lindano	t (min)	MEZCLA A			MEZCLA B		
			Conv (% mol)	% rdto TCB	% rdto PCCH	Conv (% mol)	% rdto TCB	% rdto PCCH
1	10	15	97	93	8	>99	>99	4
		30	>99	>99	<1	>99	>99	3
		60	>99	>99	<1	>99	>99	2
		Filtrado	>99	>99	<1	>99	>99	2
2	50	15	>99	>99	<1	>99	97	<1
		30	>99	>99	<1	99	97	<1
		60	>99	>99	<1	>99	97	<1
		Filtrado	>99	>99	<1	>99	97	<1
3	90	15	>99	96	<1	>99	98	<1
		30	>99	99	<1	>99	99	<1
		60	>99	99	<1	>99	>99	<1
		Filtrado	>99	97	<1	>99	>99	<1

Condiciones de reacción: 0,7 mmol (200 mg) lindano; 2,1 mmol (84 mg) NaOH; 2 mL de disolvente; 65°C; TCB=triclorobencenos; PCCH=pentaclorociclohexeno; EGMME=etilenglicol monometil éter; EGDME=etilenglicol dimetil éter.

5.5.3- Resultados obtenidos usando etilenglicol dimetil éter (EGDME) como disolvente

En la tabla 5 se recogen los resultados de la deshidrocloración del lindano en etilenglicol dimetil éter (EGDME).

En este caso, sí que se observan diferencias con los resultados obtenidos en los dos disolventes anteriores (EGMME y etanol), como ocurría en la reacción de deshidrocloración con este disolvente y sin utilizar tierra (Tabla 2).

Se aprecia en general que no se llegan a alcanzar conversiones totales y una cantidad significativa del intermedio de reacción con 5 cloros PCCH. Sabiendo que la solubilidad del lindano en EGDME es la más elevada en comparación con los otros disolventes, se esperaría que

la reacción funcionase muy bien en un disolvente polar y aprótico como es el EGDME. Sin embargo, experimentalmente se observa peores resultados que con los otros disolventes prócticos. Esto se debe probablemente a una menor solubilidad del NaOH, reactivo imprescindible para que la reacción transcurra a bajas temperaturas. Por esta razón, son necesarios tiempos de reacción más largos para completar la reacción.

En este caso en el que se utiliza EGDME como disolvente, también se aprecia alguna diferencia entre los resultados obtenidos cuando se usan mezclas lindano-tierra de distinta composición, aunque de nuevo es difícil dar una explicación a esos resultados por la poca diferencia entre sus valores. Probablemente se pueda achacar a un problema en el proceso experimental de manejo de las muestras puesto que se trabajan con cantidades totales muy diferentes, entre 220 mg y 2 g de muestra según haya más proporción en peso de lindano o menos.

Tampoco hay una diferencia clara entre el uso de mezclas lindano-tierra tipo A o tipo B en ninguno de los tres disolventes, por lo que parece más lógico, en vista de un posible escalado de la reacción, que las mezclas se preparen mediante el procedimiento A, es decir, mezclado físico del lindano y la tierra sin usar ningún disolvente, ya que es un proceso más sencillo y con menos gasto energético por no necesitar la eliminación posterior del disolvente.

Tabla 5. Resultados de la reacción de deshidrocloración de mezclas de lindano y tierra en EGDME siguiendo el protocolo 1.

Entrada	% lindano	t (min)	MEZCLA A			MEZCLA B		
			Conv (% mol)	% rdto TCB	% rdto PCCH	Conv (% mol)	% rdto TCB	% rdto PCCH
1	10	15	63	37	24	95	86	22
		30	89	73	15	96	90	19
		60	87	75	16	96	90	18
		Filtrado	88	70	15	96	88	18
2	50	15	61	35	18	92	70	20
		30	93	70	15	92	70	30
		60	93	71	15	92	70	30
		Filtrado	93	71	15	92	63	30
3	90	15	89	54	18	25	17	8
		30	96	68	12	47	32	16
		60	96	68	11	>99	97	<1
		Filtrado	96	68	11	>99	97	<1

Condiciones de reacción: 0,7 mmol (200 mg) lindano; 2,1 mmol (84 mg) NaOH; 2 mL de disolvente; 65°C; TCB=triclorobencenos; PCCH=pentaclorociclohexeno; EGMME=etilenglicol monometil éter; EGDME=etilenglicol dimetil éter.

Al comparar las tablas 3-5 se obtiene como conclusión que tanto la solubilidad del lindano como de la base es fundamental para que la reacción transcurra de forma eficaz:

- Solubilidad del lindano: EtOH < EGMME < EGDME
- Solubilidad del NaOH: EGDME < EGMME < EtOH
- Resultados en la reacción de deshidrocloración: EGDME < EtOH < EGMME

Quedando claro, a la vista de los resultados que la reacción de deshidrocloración, tanto en presencia de tierra como sin ella, tiene lugar con mejores resultados al usar EGMME.

Para completar el estudio de la reacción de deshidrocloración de lindano utilizando el Protocolo 1, se decidió hacer una prueba de análisis de la cantidad de triclorobencenos que se extraían después de terminada la reacción. Esto se hizo así porque habíamos observado pequeñas diferencias entre los resultados obtenidos a los 60 minutos de reacción y los que se obtenían después de filtrar la tierra (filtrado), siendo estos últimos ligeramente más bajos.

Para el experimento se utilizó una muestra tipo A con un 50% de lindano. Como disolvente se eligió etanol, ya que es el caso donde se habían observado más diferencias entre resultados antes y después de filtrar la tierra. Se aplicó el protocolo con normalidad y después de filtrar la tierra se volvió a pasar un poco más de disolvente a la tierra filtrada. Tras un análisis por cromatografía de gases, se observó que tras la primera extracción no se habían extraído todos los TCB ni tampoco todo el patrón (anisol), por lo que esas diferencias en los resultados pueden ser debidas a la solubilidad de los productos y del patrón de cromatografía de gases, que no son tan altas en etanol como en los otros disolventes (EGMME y EGDME). Para asegurar que tanto productos como patrón habían sido completamente extraídos, se realizó un tercer lavado de la tierra con un poco más de etanol, y en este caso no se detectó la presencia de TCB ni del patrón.

De esta forma se modificó el protocolo 1 ligeramente. Por un lado, se decidió añadir el patrón de cromatografía una vez hecha la filtración de la tierra después de los 60 minutos de reacción, de esta forma se evita su pérdida, aunque no podremos hacer un seguimiento de la reacción a tiempos más cortos. Y, por otro lado, se decidió hacer un doble lavado de la tierra tras la filtración para asegurarnos que nos llevamos todos los TCB.

5.6- Resultados obtenidos siguiendo el protocolo 2

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en la reacción de deshidrocloración de lindano usando el protocolo 2. Después de lo concluido con las pruebas siguiendo el protocolo 1, se decidió llevar a cabo la reacción sólo con el disolvente que había conducido a mejores resultados, es decir, el EGMME. De la misma forma, sólo se utilizaron mezclas lindano-tierra de tipo A por ser más fáciles y económicas de preparar, y no haber diferencias significativas en los resultados comparados con las mezclas de tipo B.

Recordar que en el protocolo 2, el lindano se extrae de la tierra previamente y después con el filtrado se lleva a cabo la reacción de deshidrocloración.

Los resultados obtenidos siguiendo el protocolo 2 se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Resultados de la reacción de deshidrocloración de lindano en disolventes comerciales siguiendo el protocolo 2.

Entrada	% lindano	t (min)	MEZCLA A		
			Conv (% mol)	% rdto TCB	% rdto PCCH
1	10	15	72	23	<1
		30	>99	23	<1
		60	>99	23	<1
2	50	15	>99	36	<1
		30	>99	36	<1
		60	>99	37	<1
3	90	15	>99	37	<1
		30	>99	38	<1
		60	>99	38	<1

Condiciones de reacción: 0,7 mmol (200 mg) lindano; 2,1 mmol (84 mg) NaOH; 2 mL de disolvente; 65°C; TCB=triclorobencenos; PCCH=pentaclorociclohexeno; EGMME=etilenglicol monometil éter; EGDME=etilenglicol dimetil éter.

Se puede observar que en todos los casos (salvo en la entrada 1 a los 15 minutos) se obtienen conversiones mayores del 99%, indicando que todo el lindano ha reaccionado, sin embargo, en ningún ensayo se alcanzan porcentajes superiores al 38% de rendimiento de productos y apenas nada del intermedio PCCH. Este rendimiento tan bajo indica o bien la pérdida de lindano o bien la pérdida de los productos en algún punto del procedimiento, y claramente, el paso crítico es la extracción del lindano de la mezcla con la tierra, por lo que se decidió hacer una prueba para comprobar si se producían pérdidas de lindano en la extracción.

Se realizó un ensayo de extracción con etanol, por ser el disolvente en el que el lindano es menos soluble, y así evaluar el peor de los casos. Se añadieron 2 mL de etanol, se agitó la mezcla lindano-tierra durante una hora, posteriormente se filtró la tierra y se cuantificó la masa de lindano obtenida. Se realizó el mismo ensayo en 2 muestras más variando el volumen del disolvente, una con 4 mL y otra con 6 mL. La cuantificación se realizó por cromatografía de gases. Los resultados de los diferentes lavados se muestran en la Tabla 7.

Como se puede ver, tras los tres lavados sólo se llega a obtener un 66% del lindano contenido en la mezcla con tierra. Esto explicaría también, que en el caso del EGMME, el rendimiento en TCBs fuera tan bajo (Tabla 6), puesto que, con la cantidad de disolvente usada inicialmente para llevar a cabo la reacción, que es la misma que la usada para el lavado de la tierra, sólo nos habríamos llevado una parte del lindano (entre un 23 y un 38%). Parece evidente que la tierra, o el propio proceso de filtración, dificulta la extracción del lindano a pesar de usar volúmenes adecuados para solubilizar los 200 mg de lindano presentes en la mezcla.

Tabla 7. Resultados de extracción de lindano.

Muestra	mL EtOH	% lindano total obtenido
1	2	37
2	4	42
3	6	66

Después de estos resultados se intentó aplicar de nuevo el protocolo 2 pero partiendo de una cantidad mayor de disolvente (4 mL), para mejorar la extracción del lindano. A continuación, se cuantificó la cantidad de lindano obtenida y se añadió la cantidad de base necesaria. Los experimentos se realizaron con mezclas de tipo A al 50% en peso de lindano, y usando como disolventes EtOH, EGMME y EGDME. Desafortunadamente, ese aumento de la dilución del medio de reacción producido al usar más disolvente, hizo empeorar los resultados, alcanzando conversiones de lindano máximas del 80% y con rendimientos de alrededor del 40% en TCBs y de 20-30% en PCCH.

Con estos resultados, se concluyó que el protocolo 2 no era viable para la transformación de lindano en TCBs en presencia de tierra, tanto por necesitar más cantidad de disolvente que el protocolo 1 como por los bajos rendimientos de la deshidrocloración posterior.

5.7- Resultados obtenidos con los disolventes derivados de glicerol.

Finalmente, se probaron en la reacción de deshidrocloración de lindano los disolventes derivados de glicerol que se habían preparado, el **101** y el **111**. Al requerir un esfuerzo sintético importante, se decidió estudiarlos siguiendo el protocolo 1 optimizado (ver apartado 6.5.3) y usando mezclas de lindano-tierra tipo A, puesto que han sido las mejores condiciones analizadas hasta el momento.

5.7.1- Resultados obtenidos usando 101 como disolvente

Como se puede apreciar, no hay mucha variación en la conversión encontrada con las tres muestras de distinta composición, llegando a ser una conversión total o casi total en todas ellas. Sin embargo, para la muestra con un 10% de lindano (entrada 1), se alcanza un máximo de 83% de rendimiento a TCB mientras que con las muestras con un 50% de lindano (entrada 2) y un 90% de lindano (entrada 3) estos rendimientos son del 89% y del 88%, respectivamente. Esto nos indica que todavía hay una parte de TCBs que se pierden en el filtrado final de los productos, lo que haría necesario un lavado más exhaustivo con algo más de disolvente. A pesar de esto, el uso de este disolvente proveniente de materias primas renovables, podría ser una alternativa viable, ya que, una vez recuperados los productos, éstos podrían separarse del disolvente mediante destilación, dejando el disolvente listo para su reutilización.

En la siguiente tabla (Tabla 8) se recogen los resultados obtenidos en la deshidrocloración de lindano usando **101** como disolvente.

Tabla 8. Resultados de la reacción de deshidrocloración de mezclas de lindano y tierra en 101 siguiendo el protocolo optimizado.

Entrada	% lindano	t (min)	Conv (% mol)	% rto TCB	% rto PCCH
1	10	60	98	83	3
2	50	60	>99	89	<1
3	90	60	>99	88	<1

Condiciones de reacción: 0,7 mmol (200 mg) lindano; 2,1 mmol (84 mg) NaOH; 2 mL de disolvente; 65 °C; TCB=triclorobencenos; PCCH=pentaclorociclohexeno; EGMME=etilenglicol monometil éter; EGDME=etilenglicol dimetil éter.

5.7.2- Resultados obtenidos usando **111** como disolvente

Por último, los resultados obtenidos en la reacción de deshidrocloración de lindano con el triéter **111** se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Resultados de la reacción de deshidrocloración de mezclas de lindano y tierra en 111 siguiendo el protocolo optimizado.

Entrada	% lindano	t (min)	Conv (% mol)	% rdto TCB	% rdto PCCH
1	10	60	89	62	18
2	50	60	87	60	20
3	90	60	79	42	23

Condiciones de reacción: 0,7 mmol (200 mg) lindano; 2,1 mmol (84 mg) NaOH; 2 mL de disolvente; 65 °C; TCB=triclorobencenos; PCCH=pentaclorociclohexeno; EGMME=etilenglicol monometil éter; EGDME=etilenglicol dimetil éter.

Como era de esperar, igual que ocurría con los disolventes EGMME y el EGDME, los resultados con el disolvente **111** son peores que con el **101** puesto que al no tener ningún grupo OH libre dificulta la disolución del NaOH empleado en la reacción, a pesar de ser muy buen disolvente para el lindano. Las conversiones no llegan al 90% y los rendimientos se quedan por debajo del 65% en todos los casos. Por lo tanto, el paso adicional de metilación del **101** para transformarlo en **111** no sería necesario, puesto que el **101** ha logrado conducir a muy buenos resultados en esta reacción.

6. Parte experimental

6.1- Síntesis de los disolventes derivados del glicerol.

Se sintetizaron 2 disolventes derivados del glicerol. Esta se llevó a cabo según las síntesis descritas en la tesis doctoral de Alejandro Leal.¹⁵

6.1.1- Síntesis del 101

En un reactor termostatizado de 2 litros, se añaden 912,5 mL (22,5 mol) de metanol y 277,2 g (4,2 mol) de KOH y se pasa una corriente de Argón para eliminar el aire del sistema. Se agita vigorosamente a 65°C hasta la completa disolución de la base. Se añaden 240,0 mL (3 moles) de epiclorhidrina gota a gota mediante un embudo de adición. Se deja reaccionar agitando por 2 horas. Una vez se consume el reactivo, se deja que enfríe la mezcla de reacción hasta que alcance 20°C.

Se neutraliza la base con HCl diluido y se filtran las sales generadas en una placa filtrante. El sólido obtenido se lava con 2 fracciones de 30 mL de MeOH y se recupera el producto que haya podido arrastrar el sólido evaporando el MeOH a presión reducida en el rotavapor.

Se purifica el producto final para eliminar restos de agua y de disolvente con una destilación. En primer lugar, se realiza una destilación fraccionada a 40°C para eliminar los restos de agua y MeOH. Seguidamente se sustituye la columna de destilación fraccionada por un refrigerante para llevar a cabo una destilación típica y se incrementa la temperatura a 55°C para comenzar a destilar el 101, hasta que se observa el cese del burbujeo propio. Se aumentan 10°C la temperatura para recuperar la última fracción y se concluye la destilación.

Se obtuvieron 182,04 g de **101**, es decir, un rendimiento del 50,56%.

El producto se caracterizó por Resonancia Magnética Nuclear de protón (¹H-RMN). (Figura 6)

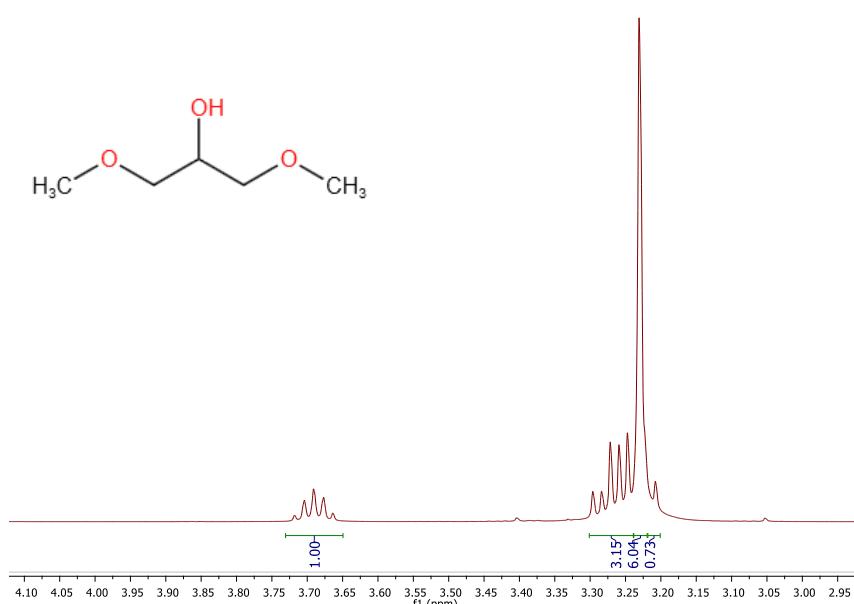


Figura 6. Espectro de ¹HRMN para la síntesis de 101.

6.1.1- Síntesis 111

En un matraz de 2 bocas de 250 mL se crea atmósfera inerte haciendo pasar Argon en un baño de hielo. Se añaden 24 g de NaH (0,6 mol) y 50 mL de THF. Se disuelven 60 mL de 101 (0,5 mol) en 25 mL de THF y se añade al embudo de 2 bocas gota a gota mediante un embudo de decantación. Una vez finalizada la decantación se retira el baño de hielo. Se deja reaccionar durante 2 horas. Una vez obtenido el alcóxido, se añaden 47 mL de Mel (0,75 mol) gota a gota con un embudo de decantación. Se agita vigorosamente y se deja reaccionar a 60°C durante 2 horas.

La mezcla de reacción se deja enfriar a temperatura ambiente y se añaden 70 mL de agua destilada fría. Se agita añadiendo 0,1 mL de HCl concentrado. Se extrae con 3 fracciones de 30 mL de dietil éter. Las fases orgánicas se recogen y se evapora el disolvente en el rotavapor. Al presentar restos de iodo (disolución de un color amarillento), se redissuelve la mezcla en 50 mL de diclorometano y se elimina este iodo con una disolución del 5% en peso de tiosulfato de sodio.

Esta mezcla se prepara, añadiendo a 100 mL de agua destilada 5,26 g de tiosulfato de sodio.

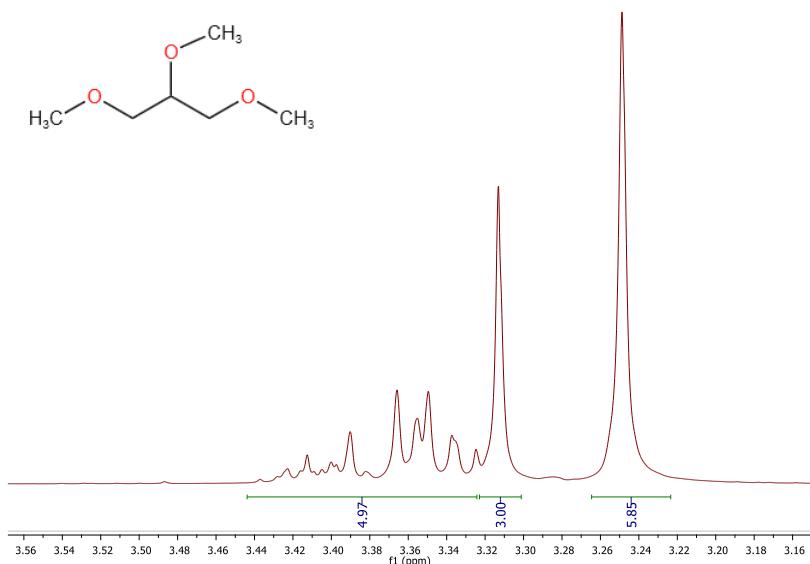
Se toman 20 mL de la disolución y se añaden junto con el producto previamente disuelto en diclorometano a un embudo de extracción de 250 mL para eliminar el yodo presente.

Se extrae el **111** con 2 fracciones de 30 mL de diclorometano. Se seca la fase orgánica con sulfato de magnesio anhídrico, se filtra y se elimina el disolvente en el rotavapor. Es importante que se cree una atmósfera inerte con Argon para evitar la posible hidrólisis en presencia de agua presente en el aire.

Se purifica el producto mediante una destilación fraccionada a 50°C, obteniendo la última fracción a 60°C, como en el caso del **101**.

Se obtuvieron 41,3 g de **111**, es decir, un rendimiento del 61,64%

El producto se caracterizó por Resonancia Magnética Nuclear de protón (¹H-RMN). (Figura 7).

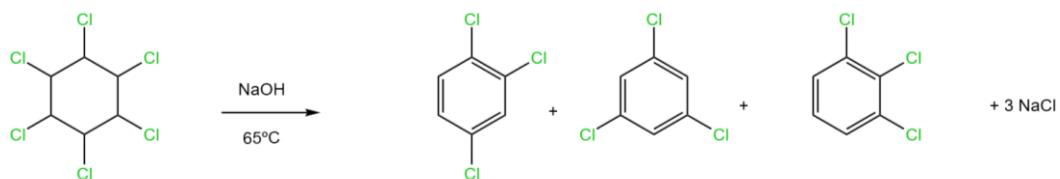


¹H RMN (400 MHz, DMSO) δ 3.44-3.23 (m, 5H), 3.31 (s, 3H), 3.25 (s, 6H).

Figura 7. Espectro de ¹HRMN para la síntesis de 111.

6.2- Reacción de deshidrocloración

En un matraz de 10 mL se pesa la cantidad necesaria para obtener 200 mg de lindano (0,69 mmol), se añaden 2 mL del disolvente de estudio con una gradilla de 10 mL y se deja agitando durante 1 hora. Tras este tiempo, se pesan 84,4 mg de NaOH (2,067 mmol) y se deja reaccionar durante una hora con agitación en un baño de 65°C. Al finalizar este tiempo se filtra el crudo. Seguidamente se toman 2 mL adicionales del disolvente de estudio y se pasa por el filtro nuevamente. A este filtrado se añaden 0,04 mL de anisol (0,34 mmol) con una micropipeta, se homogeneiza el crudo y se toman 0,1 mL. Esta muestra se pasa por un microfiltro y se añade el filtrado a un vial apto para el cromatógrafo de gases.



Esquema 9. Deshidrocloración del lindano en medio básico.

6.3- Preparación mezclas lindano-tierra

Se prepararon muestras de lindano puro en tierra no contaminada de Bailín en tandas de 10 g para todos los porcentajes (10%, 50% y 90%).

6.3.1- Mezclas preparadas sin disolvente (mezclas A)

Para preparar la mezcla del 10% (3,44 mmol) de lindano puro en peso en tierra limpia de Bailín, se pesa 1 g de lindano y 9 g de tierra limpia de Bailín. Se homogeneiza físicamente mediante molienda en un mortero.

Para preparar la mezcla del 50%, se pesan 5 g (17,19 mmol) de lindano y 5 g de tierra limpia de Bailín. Se sigue el método previamente descrito para preparar las muestras al 10%.

Para preparar la mezcla del 90%, se pesan 9 g (30,95 mmol) de lindano y 1 g de tierra limpia de Bailín. Se sigue el método previamente descrito para preparar las muestras al 10%.

6.3.2- Mezclas preparadas con disolvente (mezclas B)

Para preparar la mezcla del 10% de lindano puro en peso en tierra limpia de Bailín, se pesa 1 g (3,44 mmol) de lindano y 9 g de tierra limpia de Bailín. Se añaden 1 0mL de acetona usando una gradilla de 10 mL y se deja agitando durante 1 hora. Trascurrido este tiempo se evapora la acetona en el rotavapor y finalmente se homogeneiza físicamente mediante molienda en un mortero.

Para preparar la mezcla del 50%, se pesan 5 g (17,19 mmol) de lindano y 5 g de tierra limpia de Bailín. Se sigue el método previamente descrito para preparar las muestras al 10%.

Para preparar la mezcla del 90%, se pesan 9 g (30,95 mmol) de lindano y 1 g de tierra limpia de Bailín. Se sigue el método previamente descrito para preparar las muestras al 10%.

6.4- Diseño de protocolos

6.4.1- Protocolo 1

El protocolo 1 consiste tomar la cantidad de muestra necesaria que contenga 200 mg de lindano según el porcentaje de tierra que se estudie (bien sea mezclas tipo A o B), añadir 2 mL de disolvente y dejar agitando durante una hora. Trascurrido este tiempo, se añade la base (usando una relación molar 3:1 NaOH:lindano) y el patrón (anisol), agitando a 65°C. A los 15, 30 y 60 minutos, se toma una muestra del crudo de reacción que se analiza por cromatografía de gases. Una vez pasados los 60 minutos se filtra todo el crudo de la reacción para eliminar la tierra presente y se analiza en el cromatógrafo de gases nuevamente.

6.4.2- Protocolo 2

El protocolo 2 consiste en la toma de una cantidad de muestra de tal forma que contenga 200 mg de lindano según el porcentaje de tierra que se estudie (bien sea mezclas tipo A o B). Se añaden 2 mL de disolvente y se deja agitando durante una hora, al igual que en el protocolo 1. Trascurrido este tiempo, la mezcla se filtra, se le añade el anisol (patrón) y se analiza en el cromatógrafo de gases. El análisis de estos resultados nos permite conocer la cantidad de lindano en el filtrado para calcular la cantidad estequiométrica de NaOH necesaria para llevar a cabo estas reacciones. Se añade entonces la base necesaria y se agita la mezcla de reacción a 65°C durante una hora. A los 15 ,30 y 60 minutos del comienzo de la reacción se toma muestra del crudo y se analiza por cromatografía de gases.

7. Conclusiones

- La reacción de deshidrocloración de lindano en medio básico y en ausencia de tierra, muestra los mejores resultados cuando se usan disolventes próticos como el etanol, el EGMME o el diéter **101**, con altas conversiones y rendimientos. Sin embargo, los disolventes no próticos como el EGDME y el **111**, muy buenos disolventes de lindano, pero malos disolventes para el NaOH, hacen que la reacción se ralentice y los rendimientos en triclorobenceno no pasen del 72% en una hora.
- Las mezclas de lindano-tierra preparadas sin usar disolvente (**A**) y las preparadas usando disolvente (**B**), se comportan de manera similar en la reacción de deshidrocloración. Por este motivo, serían las muestras tipo **A** las seleccionadas para un posible escalado de la reacción, ya que la simplicidad del procedimiento facilita su preparación.
- El protocolo 1, mediante el cual se lleva a cabo la reacción de deshidrocloración con la mezcla lindano-tierra y después se filtra la tierra, ha resultado ser un buen procedimiento para llevar a cabo estas reacciones, aunque es necesario un lavado adicional de la tierra al final de la reacción para extraer todos los triclorobencenos.
- Las reacciones de deshidrocloración con las mezclas lindano-tierra muestran el mismo efecto con los disolventes de reacción, siendo necesario el uso de disolventes próticos, buenos solubilizadores del NaOH, para que la reacción transcurra de forma más eficaz. El disolvente que ha conducido a los mejores resultados es el EGMME.
- El protocolo 2, en el que se extrae el lindano de la mezcla lindano-tierra previamente a la reacción de deshidrocloración, ha resultado un método poco eficaz, puesto que es necesario una gran cantidad de disolvente para extraer todo el lindano de la mezcla. Además, esta cantidad de disolvente diluye el medio de reacción haciendo que la reacción no transcurra correctamente, no pasando de rendimientos del 40%.
- El uso de disolventes provenientes de materias primas renovables, como son los éteres de glicerol, puede ser una alternativa sostenible para reemplazar a los otros disolventes utilizados en el trabajo y que provienen de fuentes fósiles. En concreto, el diéter **101**, con un OH secundario, ha mostrado buenos resultados en la reacción de deshidrocloración y podría emplearse en este tipo de reacciones siempre que fuera posible su posterior recuperación por destilación y reutilización del mismo. El **111**, por el contrario, no ha sido capaz de pasar de rendimientos del 60%, de nuevo, probablemente, por una mala solubilización del NaOH.

8. Bibliografía

- 1) ERA-Consult Madrid; Vega, M.; Romano D.; Uotila E.; El lindano (contaminante orgánico persistente) en la UE; Dirección general de políticas interiores: Departamento temático C derechos de los ciudadanos y asuntos constitucionales. **2016** [https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/STUD/2016/571398/IPOL_STU\(2016\)571398_ES.pdf](https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/STUD/2016/571398/IPOL_STU(2016)571398_ES.pdf)
- 2) Vijgen, J.; Yi, L. F.; Forter, M.; Lal, R.; Weber, R. The Legacy of Lindane and Technical HCH Production. *Organohalogen Compounds* **2006**, *68*, 899-904
- 3) Vijgen, J.; de Borst, B.; Weber, R.; Stobiecki, T.; Forter, M. HCH and Lindane Contaminated Sites: European and Global Need for a Permanent Solution for a Long-Time Neglected Issue. *Environ. Pollut.* **2019**, *248*, 696-705. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.02.029>
- 4) Atkins, P. W.; de Paula, J. *Química Física*, 8^a ed.; W.H. Freeman and Company: Nueva York, 2006; Capítulo 23.
- 5) Sen Gupta, S.; Chakraborty, I.; Maliekal, S. M.; Adit Mark, T.; Pandey, D. K.; Das, S. K.; Pradeep, T. Simultaneous Dehalogenation and Removal of Persistent Halocarbon Pesticides from Water Using Graphene Nanocomposites: A Case Study of Lindane. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2015**, *3*, 1155-1163. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00080
- 6) Cristol, Stanley J., Norman L. Hause, y John S. Meek. 1951. «Mechanisms of Elimination Reactions. III. The Kinetics of the Alkaline Dehydrochlorination of the Benzene Hexachloride Isomers. II». *Journal of the American Chemical Society* *73*(2):674-79. doi: 10.1021/ja01146a050.
- 7) Roth, E., Fabre, B., & Gunkel, P. (2005). Revisión bibliográfica sobre las técnicas implementadas para el tratamiento de suelos contaminados por isómeros y residuos de isómeros de hexaclorociclohexano (HCH). *Environnement, Ingénierie & Développement*, *38*(2º Trimestre), Artículo 8002. <https://doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.1895>
- 8) Ukisu, Yuji, y Tatsuo Miyadera. 2005. «Dechlorination of hexachlorocyclohexanes with alkaline 2-propanol and a palladium catalyst». *Journal of Hazardous Materials* *122*(1):1-6. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.02.016
- 9) Kannath, Suraj, Paweł Adamczyk, Langping Wu, Hans H. Richnow, y Agnieszka Dybala-Defratyka. 2019. «Can Alkaline Hydrolysis of γ -HCH Serve as a Model Reaction to Study Its Aerobic Enzymatic Dehydrochlorination by LinA?» *International Journal of Molecular Sciences* *20*(23):5955. doi: 10.3390/ijms20235955.
- 10) Nomura, Yugo, Kazuo Fujiwara, Akihiko Terada, Satoshi Nakai, y Masaaki Hosomi. 2012. «Mechanochemical degradation of γ -hexachlorocyclohexane by a planetary ball mill in the presence of CaO». *Chemosphere* *86*(3):228-34. doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.09.030.
- 11) Kubátová, A.; Lagadec, A. J. M.; Hawthorne, S. B. Dechlorination of Lindane, Dieldrin, Tetrachloroethane, Trichloroethene, and PVC in Subcritical Water. *Environ Sci Technol* **2002**, *36* (6), 1337–1343. <https://doi.org/10.1021/es011186k>.
- 12) Sen Gupta, S.; Chakraborty, I.; Maliekal, S. M.; Mark, T. A.; Pandey, D. K.; Das, S. K.; Pradeep, T. Simultaneous Dehalogenation and Removal of Persistent Halocarbon

- Pesticides from Water Using Graphene Nanocomposites: A Case Study of Lindane. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2015**, 3 (6), 1155-1163. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00080.
- 13) Sahu, S. K.; Patnaik, K. K.; Sethunathan, N. Dehydrochlorination of δ -Isomer of Hexachlorocyclohexane by a Soil Bacterium, *Pseudomonas* sp. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **1992**, 48 (3), 265-268.
 - 14) Marcén Arroyo, A. A. Estudio de Solubilidades de Contaminantes Clorados En Disolventes Derivados de Glicerol de Origen Renovable. Trabajo Fin de Grado. Universidad de Zaragoza, **2022**.
 - 15) Leal-Duaso, A. Disolventes Biobasados Derivados de Glicerol. Síntesis, Propiedades y Aplicaciones., Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza, 2020.

ANEXOS

A.1: Condiciones cromatográficas

La cuantificación de los resultados se hizo por cromatografía de gases usando un cromatógrafo AGILENT 6890N equipado con una columna ZB-5HT INFERNO de 30m x 0,25mm x 0,25 m.

- Gas portador = He
- Temperatura del detector = 300°C
- Temperatura del inyector = 280°C
- Presión = 10,114 psi
- Relación de Split = 30:1.

- Gradiente de temperaturas:

Tabla 11. gradiente de temperaturas.

	Rate (°C/min)	Value (°C)	Hold time (min)	Run time (min)
Initial		50	5	5
Ramp 1	10	100	0	10
Ramp 2	15	200	5	21,667

A continuación, se observan los tiempos de retención experimentales con el método usado.

Tabla 12. tiempos de retención en el cromatógrafo de gases de las especies involucradas en la deshidrocloración del lindano.

COMPUESTO	TIEMPO DE RETENCIÓN (s)
Lindano	19,3
PCCH	16,8
1,2,3-TCB	14,3
1,2,4-TCB	13,8
1,3,5-TCB	13,3
Patrón (anisol)	9,4

A.2: Calibrados

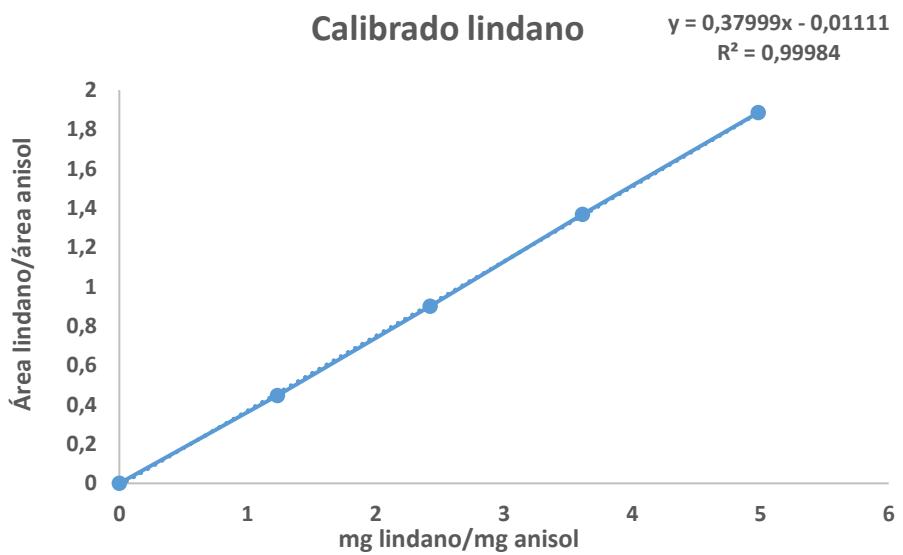


Figura 9. Recta de calibrado del lindano.

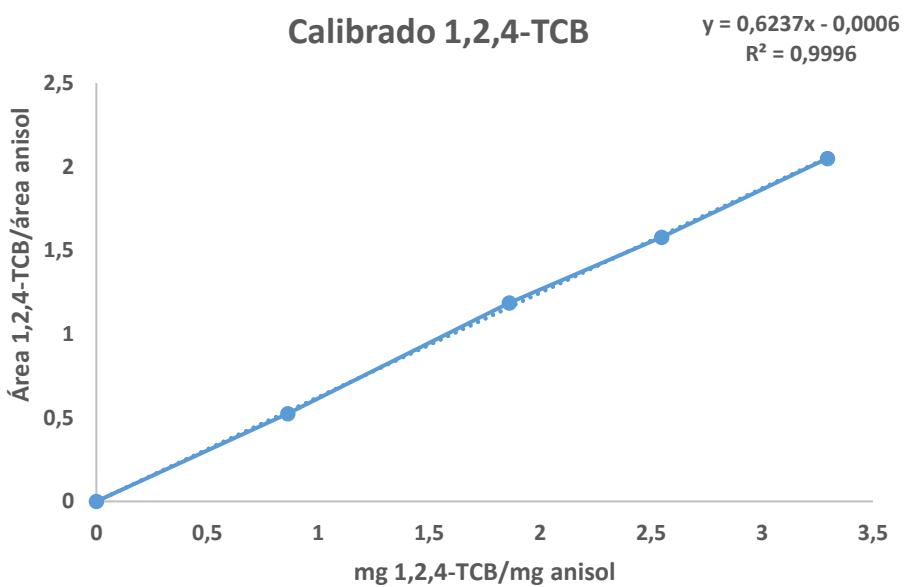


Figura 10. Recta de calibrado del 1,2,4-TCB.

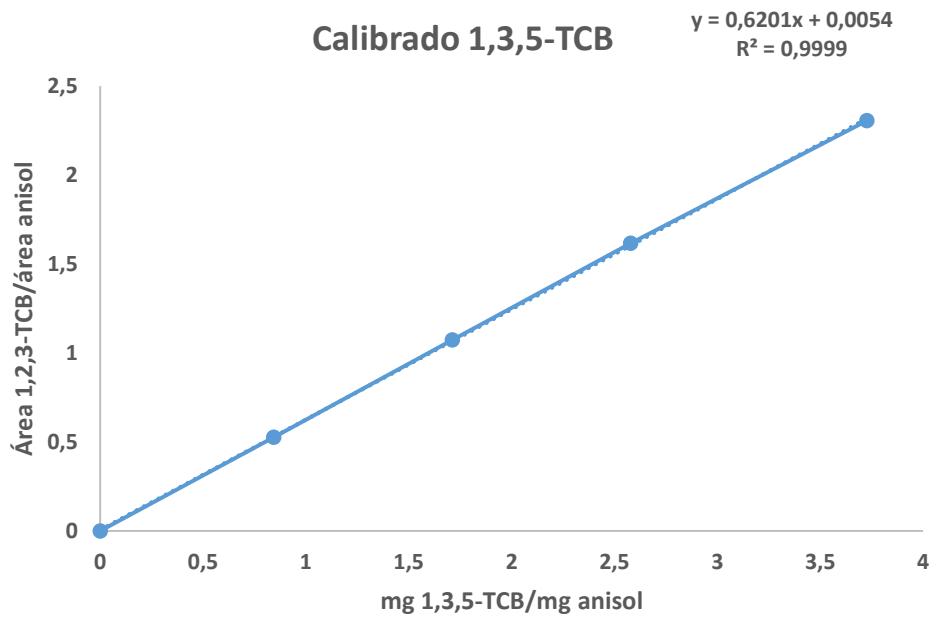


Figura 11. Recta de calibrado del 1,3,5-TCB.

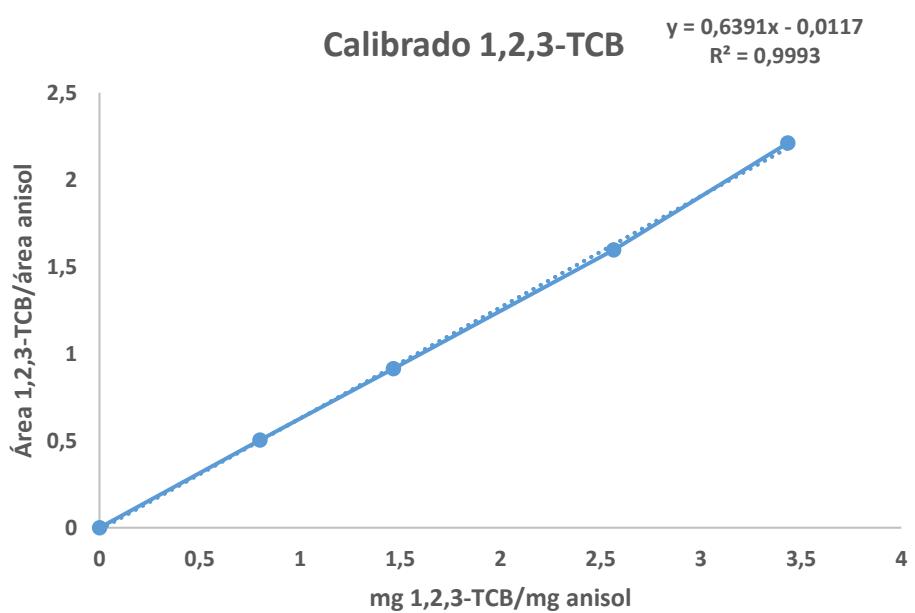


Figura 12. Recta de calibrado del 1,2,3-TCB.

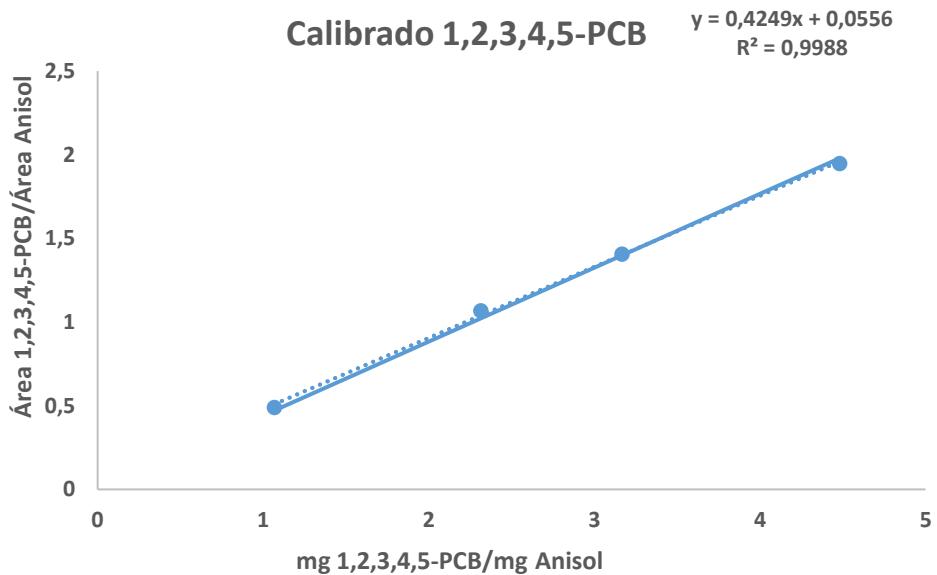


Figura 13. Recta de calibrado del 1,2,3,4,5-PCB.

La calibración para cuantificar el intermedio PCCH se realizó con pentaclorobenceno en lugar de pentaclorociclohexeno, dada la no disponibilidad de este último compuesto. Esto es posible ya que la respuesta del detector FID depende del número de átomos de cloro de la molécula, por lo que se puede extraer la recta de calibrado del pentaclorobenceno a la del pentaclorociclohexeno, ya que la respuesta de ambos compuestos será muy similar en este detector.