



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

**MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES
FACULTAD DE QUÍMICA**

**“DISMINUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE
HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS
PRESENTES EN ACEITES DERIVADOS DE PETRÓLEO POR
HIDROGENACIÓN CATALÍTICA”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS AMBIENTALES
PRESENTA**

Q. F. B. GISELA DOLORES DÍAZ DONJUÁN

DIRIGIDA POR

M. en C. GUSTAVO PEDRAZA ABOYTES

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2011.



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Química

Maestría en Ciencias Ambientales

**“DISMINUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS
POLICÍCLICOS PRESENTES EN ACEITES DERIVADOS DE PETRÓLEO POR
HIDROGENACIÓN CATALÍTICA”
TESIS**

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de
Maestro en Ciencias Ambientales

Presenta:

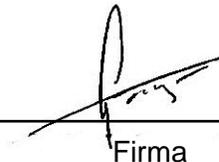
Q. F. B. Gisela Dolores Díaz Donjuán

Dirigido por:

M. en C. Gustavo Pedraza Aboytes

SINODALES:

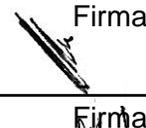
M. en C. Gustavo Pedraza Aboytes
Presidente


Firma

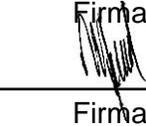
Dr. Miguel Ángel Rea López
Secretario


Firma

Dr. Víctor Pérez Moreno
Vocal

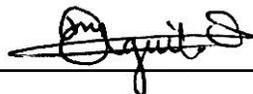

Firma

Dra. Maricela González Leal
Suplente

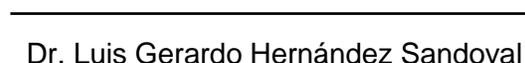

Firma

M. en C. Minerva Anaíd Silva Ruiz
Suplente


Firma



Q.B. Magali Elizabeth Aguilar Ortiz
Director de la Facultad de Química


Dr. Luis Gerardo Hernández Sandoval
Director de Investigación y Posgrado

Centro Universitario,
Querétaro, Qro.
Agosto de 2011
México

RESUMEN

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) son compuestos orgánicos considerados cancerígenos; estos compuestos pueden obtenerse a partir de la destilación del petróleo y se usan en la fabricación de neumáticos. Los neumáticos, al rodar en el asfalto y debido a la fricción, generan material particulado, lo que puede ser considerado como una fuente antropogénica de HAPs.

Actualmente son pocas las entidades preocupadas por establecer una regulación al respecto; entre ellas la comunidad europea ha establecido a partir del 2010 valores máximos permisibles de siete HAPs empleados en materias primas para la fabricación de neumáticos.

Para evitar la contaminación por HAPs al emplear aceites del petróleo, estos pueden ser destruidos por varios procesos, entre los que se han probado sulfonación con SO_3^{2-} y SO_4^{2-} sin resultados satisfactorios, por lo que en este estudio se experimentó hidrogenación catalítica a temperaturas y presiones de hasta 100°C y 80 psi, respectivamente, a diferentes tiempos, para lo cual se diseñó un reactor a escala de laboratorio. Se realizó una extracción con dimetilsulfóxido para su cuantificación y se midió en un sistema acoplado gases-masas; la identificación de los HAPs y los HAPs hidrogenados se realizó mediante una comparación con la base de datos NIST-98.

En los estándares se logró la eliminación total de antraceno y benzo(α)pireno, mientras que en la muestra estos compuestos se disminuyeron hasta un 30%. Por otro lado, se logró controlar la hidrogenación de los HAPs a valores deseados sin que estos se eliminen por completo, con la finalidad de que no cambien sus propiedades cuando son utilizados en la fabricación de neumáticos.

Palabras clave: HAPs, neumáticos, hidrogenación catalítica, gases-masas.

SUMMARY

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are organic compounds considered to be carcinogenic. PAHs can be obtained from petroleum distillation processes and are used in tire manufacturing. Due to rolling friction on asphalt tires generate particulate matter, which can be considered as an anthropogenic source of PAHs.

There are currently few organizations concerned about the regulation of PAHs; one of them is the European Community that has established maximum permissible concentrations, effective from 2010, for seven PAHs contained in raw materials used in tire manufacturing.

In order to avoid pollution by PAHs during tire manufacturing, these compounds can be destroyed by several processes that have not shown satisfactory results, including sulfonation with SO_3^{2-} and SO_4^{2-} . Therefore, we have tested catalytic hydrogenation at temperatures and pressures up to 100 °C and 80 psi, respectively, at variable times, using a home-built laboratory scale reactor. Quantification of PAHs was performed via extraction with dimethylsulfoxide followed measured by a Gas Chromatography-Mass Spectrometry coupled system; the identification of PAHs and hydrogenated PAHs was achieved by comparison to the NIST-98 database.

Complete elimination of the anthracene and benzo(α)pyrene was obtained in the standards, while in the sample they were reduced up to 30%. On the other hand, the PAHs hydrogenation was controlled to the desired level, avoiding total elimination, so that their properties do not change during tire manufacturing.

Key words: PAHs, tires, catalytic hydrogenation, Gas Chromatography-Mass Spectrometry.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma de Querétaro por todo el apoyo para
mi desarrollo profesional.

A IPISA por financiar este trabajo y al CEACA por las facilidades
otorgadas para el desarrollo del mismo.

A todos mis amigos por todo su amor y comprensión... los quiero.

A mis sinodales por sus valiosos comentarios, sugerencias y
críticas; no sólo mejoraron mi trabajo sino mi persona.

A Tere Luna que me acompañó en este viaje y lo hizo más ligero...
gracias por todo amiga, te quiero...

Al maestro Gustavo Pedraza que no sólo es mi mentor, sino mi
amigo, mil gracias por todo.

A la familia que me ha hecho lo que soy. A los mejores papás,
hermanos y compañero del mundo. Los amo Aure, Lolita, Daní,
Oscar y David... gracias por nunca dejar que me rinda. Todo lo
que soy es por y para ustedes...

ÍNDICE GENERAL

	Página
RESUMEN	i
SUMMARY	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
ÍNDICE GENERAL	iv
ÍNDICE DE TABLAS	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
I. INTRODUCCIÓN	1
II. REVISIÓN DE LITERATURA	3
II.1. Hidrocarburos aromáticos policíclicos	3
II.1.1 Propiedades físicas y químicas	3
II.1.2 Propiedades toxicológicas	5
II.1.3. HAPs en el ambiente	5
II.2. Petróleo y derivados	8
II.2.1 HAPs en los cauchos usados en la fabricación de neumáticos	9
II.3. Transporte y destino ambiental de HAPs a partir del uso de llantas	10
II.3.1 Biodisponibilidad y toxicidad de las partículas generadas por el uso de llantas	11
II.4. Conversión de HAPs	12
II.4.1 Sulfonación	12
II.4.2 Metilación	13
II.4.3 Hidrogenación	13
II.5 Regulación del contenido de HAPs en aceites usados en la fabricación de neumáticos	15
II.5.1 Regulación europea	15
II.5.2 Regulación mexicana	15
HIPÓTESIS	17
OBJETIVOS	18
GENERAL	18

PARTICULARES	18
III. METODOLOGÍA	19
III.1. Hidrogenación catalítica de HAPs	19
III.1.1 Construcción del reactor	19
III.1.2 Estandarización de las condiciones de operación del reactor	20
III.1.3 Hidrogenación de la muestra de extracto furfural	20
III.2. Extracción de HAPs (Método d 2269-99 de la ASTM para evaluación de aceites blancos minerales)	20
III.3. Cuantificación de HAPs	21
III.3.1 Calibración	21
III.3.2 Condiciones de operación del CG/EM	22
III.3.3 Cuantificación y evaluación del porcentaje de eliminación de HAPs	23
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	24
IV.1. Construcción del reactor de hidrogenación catalítica	24
IV.2. Determinación de las condiciones de temperatura y presión, y selección del mejor catalizador para la hidrogenación de HAPs	27
IV.3. Hidrogenación de HAPs presentes en aceites aromáticos	32
V. PERSPECTIVAS	37
VI. CONCLUSIONES	38
VII. BIBLIOGRAFÍA	39
VIII. ANEXOS	42

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Página
1	Propiedades físicoquímicas de algunos HAPs	4
2	Rangos de temperatura, presión, tiempo de reacción y catalizadores usados para la estandarización de condiciones del reactor	20
3	Combinaciones usadas para la estandarización de condiciones de operación del reactor	28
4	Parámetros calculados a partir de las curvas de calibración de Criseno (Cri), Benzo(ϵ)pireno [B(ϵ)P] y Benzo(κ)fluoranteno [B(κ)P]	33
5	Condiciones de operación del reactor para la hidrogenación de la muestra	34
6	Resultados obtenidos para cada HAP después de los dos tratamientos	35

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Representación esquemática del metabolismo de benzo(α)pireno en humanos	6
2.	Interrelaciones de los tipos de hidrocarburos en el petróleo	9
3.	Mecanismo de sulfonación de compuestos aromáticos	13
4.	Mecanismo de hidrogenación catalítica de un alqueno	14
5.	Esquema del reactor por lotes utilizado para la hidrogenación catalítica de HAPs	19
6.	a) Tubos adaptados al tapón superior del reactor. b) Tubos adaptados para la toma de muestra en el tapón inferior. c) Válvulas y conexiones del tapón superior	25
7.	Reactor armado y en funcionamiento	26
8.	Cromatogramas de a) antraceno sin hidrogenar y b) hidrogenado por dos horas a temperatura ambiente y 55 psi de presión	30
9.	Cromatogramas de antraceno y B(α)P a) sin hidrogenar y b) hidrogenados por dos horas a temperatura ambiente y 55 psi de presión	31
10.	Cromatograma de la muestra de extracto furfural a) sin hidrogenar y b) hidrogenado entre 90 y 100 °C, 95 psi y 4 horas.	36

I. INTRODUCCIÓN

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) son compuestos orgánicos carcinogénicos que consisten en dos o más anillos aromáticos. Estos compuestos son de origen natural y antropogénico y se encuentran de manera natural en combustibles fósiles, pero también pueden ser formados durante la incineración incompleta de carbón, petróleo, gas, madera, basura y otras sustancias orgánicas como el tabaco y la carne asada al carbón, además de otras fuentes como la destilación del petróleo crudo. El petróleo es quizás la sustancia más importante consumida en la sociedad moderna. Provee no sólo materiales crudos para la producción de plásticos y otros productos, sino también combustibles para energía, industria, calentamiento y transporte. Cuando el petróleo es destilado al vacío se obtiene un lubricante que se extrae después con furfural; el extracto obtenido es rico en HAPs y es usado en la industria llantera como materia prima. Hasta ahora sólo se consideraba a la quema clandestina de estos productos como contaminación de HAPs, pero la fricción entre el asfalto y los neumáticos es también una fuente antropogénica de contaminación de estos compuestos. Sin embargo, hasta el día de hoy no existe una legislación que regule la concentración de HAPs en los aceites usados en la producción de llantas y lo más cercano es un proyecto de ley del parlamento Europeo que entraría en vigor en 2010, en la que se menciona que la suma de las concentraciones de siete HAPs no debe exceder 10 mg/kg y la concentración del benzo(α)pireno no debe ser mayor a 1 mg/kg. En México la legislación es aún más escasa, considerando que lo único que se encuentra regulado es la concentración de HAPs en tres diferentes tipos de suelo. Posiblemente a la promulgación de la ley por el Parlamento Europeo siga la regulación en América y en México por lo que es necesario generar tecnología que permita el tratamiento de estos aceites a nivel industrial.

La sulfonación es una metodología que ha sido utilizada para disminuir la concentración de HAPs en muestras de extracto furfural, sin embargo, no ha sido posible cumplir con lo que marca la norma europea. Además se produjeron una gran cantidad de lodos residuales difíciles de tratar. Sin embargo, esta metodología ya está siendo utilizada en una industria mexicana dedicada a la distribución de materias primas para la industria llantera. Por otro lado, los dobles enlaces que intervienen en la estabilidad de los anillos

aromáticos que conforman los HAPs pueden ser saturados por hidrogenación catalítica. Sin embargo, esta reacción orgánica con hidrógeno bajo condiciones de temperatura y presión atmosféricas es contemplada únicamente para alquenos lineales; cuando se trata de anillos aromáticos, es necesario aplicar presiones y temperaturas más altas. Este proceso ha funcionado adecuadamente a nivel de laboratorio y una ventaja de su uso es que no se producen lodos residuales, por lo que, de cierto modo, es “amigable con el ambiente”, sin embargo, al utilizar presiones y temperaturas por arriba de 15 atm y 300°C respectivamente, el hidrógeno puede causar una explosión de consecuencias muy graves, por lo que la extrapolación de esta metodología bajo estas condiciones a un nivel industrial sería poco probable.

Por lo anterior, en este proyecto se diseñó un reactor de hidrogenación catalítica a nivel laboratorio empleando presiones y temperaturas no mayores a 90 libras por pulgada cuadrada (psi) y 110°C, respectivamente, y catalizadores como el oro sobre titania y paladio sobre γ -alúmina. El producto obtenido se trató para la extracción de HAPs y la cuantificación se llevó a cabo por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG/EM) por el modo de masa selectiva de iones (SIM). Se monitorearon únicamente los iones correspondientes a los HAPs regulados por la norma europea para determinar la disminución en su concentración respecto a los aceites sin tratar y de esta manera comprobar que la hidrogenación catalítica bajo estas condiciones resulta en la conversión de HAPs a compuestos potencialmente menos tóxicos.

II. REVISIÓN DE LITERATURA

II.1. Hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Los Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) representan una clase de compuestos orgánicos que consisten de dos o más anillos aromáticos. Son originados de dos fuentes principales: naturales (biogénicas y geoquímicas) y antropogénicas, la última fuente es la principal causa de contaminación ambiental (Yuan *et al.*, 2007). Se encuentran naturalmente en combustibles fósiles pero también pueden ser formados durante la incineración incompleta del carbón, el petróleo, el gas, la madera, la basura y otras sustancias orgánicas, como el tabaco y la carne asada al carbón (ATSDR, 1995). Además de otras fuentes de generación como son la destilación catalítica, la destilación del petróleo crudo y la alquilación de hidrocarburos aromáticos de las series más bajas (Stellman, 1998). Factores tales como tipo y cantidad de combustible, temperatura, duración de la combustión y disponibilidad de oxígeno determinan la naturaleza y grado de formación de HAPs (Peña *et al.*, 2003).

II.1.1 Propiedades físicas y químicas

En los HAPs los sistemas conjugados de los orbitales π son los responsables de su estabilidad química. Los HAPs en forma pura, presentan colores como blanco, amarillo verdoso pálido (ATSDR, 1995). Son sólidos a temperatura ambiente y su volatilidad es baja. Algunos absorben la luz ultravioleta dependiendo su carácter aromático. Son solubles en disolventes orgánicos mientras mayor sea su peso molecular (Mastandrea, 2005). Los HAPs reaccionan por sustitución de hidrógeno o por adición cuando se produce la saturación, conservándose el sistema de anillos. La tabla 1 muestra algunas características tanto físicas como químicas de los HAPs mencionados por La Agencia de Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades de Estados Unidos (Agency of Toxic Substances and Disease Register) (ATSDR, 1995).

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de algunos HAPs.

Nombre (abreviaturas)	Fórmula	P.M. g/mol	P.F °C	P.E. °C	V ^M cm ³ /mol	F a 25°C	P ^s	S g/mol	LogK _{ow}	H
Naftaleno (NA)		129.2	81	218	148	0.283	10.4	31	3.37	43.01
Acenaftileno (Ay)		152.2	95	270	-	-	0.89	-	-	-
Acenafteno (AE)		154.2	96	277	173	0.198	0.30	3.8	4	12.17
Fluoreno (F)		166.2	116	295	188	0.126	0.09	1.9	4.18	7.87
Fenantreno (PA)		178.2	101	339	199	0.177	0.02	1.1	4.57	3.24
Antraceno (A)		178.2	216	340	197	0.013	0.001	0.05	4.54	3.96
Pireno (P)		202.3	156	360	214	0.051	0.0006	0.132	5.18	0.92
Fluorenteno (FI)		202.3	111	375	217	0.141	1.2x10 ⁻³	0.26	5.22	1.03
Criseno (CH)		228.3	255	448	179	0.005	5.3x10 ⁻⁷	-	1.64	5.86
Benzo(α)antraceno (BαA)		228.3	160	435	248	0.046	2.8x10 ⁻⁵	0.0482	5.91	0.58
Benzo(β)fluoranteno (BβF)		252.3	168	481	268	0.039	-	0.0015	5.80	-
Benzo(κ)fluoranteno (BκF)		252.3	217	481	268	0.013	5.2x10 ⁻⁸	0.0008	6.00	0.016
Benzo(α)pireno (BαP)		252.3	175	495	263	0.033	7x10 ⁻⁷	0.0038	6.04	0.046
Benzo(γηι)pirileno (BP)		276.3	277	525	277	0.003	-	2.6x10 ⁻⁴	6.50	0.075
Dibenzo(α,η)antraceno (DA)		278.4	270	524	300	0.004*	3.7x10 ⁻¹⁰	0.0006	6.75	-
Indenol(1,2,3-χδ)pireno (IP)		276	164	-	-	-	1.3x10 ⁻⁸	5.3x10 ⁻⁴	6.40	-

* a 267 °C

P.M.= Peso molecular
P.F.= Punto de fusión
P.E.=Punto de ebullición
V^M= Volumen molar

Fa = Proporción de fugacidad
P^s = Presión de vapor
S = solubilidad
LogK_{ow} = Coeficiente de partición octanol/agua
H = Constante de Henry

II.1.2 Propiedades toxicológicas

La absorción de los HAPs tiene lugar por inhalación, ingestión y en cantidades pequeñas por vía cutánea (Stellman, 1998), por los pulmones si se respira aire que contiene estos contaminantes; tomar agua e ingerir alimentos, tierra o partículas que contienen HAPs es otra ruta por la cual entran al cuerpo (ATSDR, 1995).

Los HAPs se metabolizan mediante biooxidación del anillo. En gran parte se convierten en compuestos hidrosolubles y posteriormente se conjugan con glicina, ácido glucurónico o ácido sulfúrico y se eliminan por la orina (Stellman, 1998). Los datos cuantitativos de eliminación de HAPs en humanos son escasos (ATSDR, 1995).

Los HAPs son agonistas de los receptores de hidrocarburos aromáticos (AhR) y está bien establecido que la inducción de muchas enzimas como la familia de CYP son medidas por los AhR (Mastandrea, 2005). Las enzimas responsables de la activación metabólica de los HAPs son la CYP1A1, CYP1B1 (Keith, 2001).

Los epóxidos formados a partir de HAPs por estas enzimas pueden transformarse instantáneamente a fenoles, los cuales pueden transformarse a epóxidos secundarios, que son las formas más reactivas con el ADN, fundamentalmente con la guanidina, y comenzar un proceso mutagénico. En la figura 1 se observa el metabolismo del benzo(α)pireno mediada por la enzima CYP1A1 (Mastandrea, 2005).

II.1.3 HAPs en el ambiente.

Los HAPs se encuentran en el ambiente; aire, agua y suelo. Entran a éste principalmente a través de las emisiones de los volcanes, los incendios forestales, la quema de madera en los hogares y los gases de los tubos de escape de automóviles y camiones (ATSDR, 1995). También pueden entrar a los cuerpos de agua a través de las descargas de las plantas industriales y municipales, así como por el alcantarillado, donde se acumula polvo de las carreteras que es arrastrado por el agua de lluvia; este

polvo es generado por el desgaste de los vehículos a diesel o el uso de llantas (Murakami *et al.*, 2005), además pueden ser liberados a los suelos de los sitios de desechos peligrosos si existen fugas en los contenedores de almacenamiento (Mebel *et al.*, 2008).

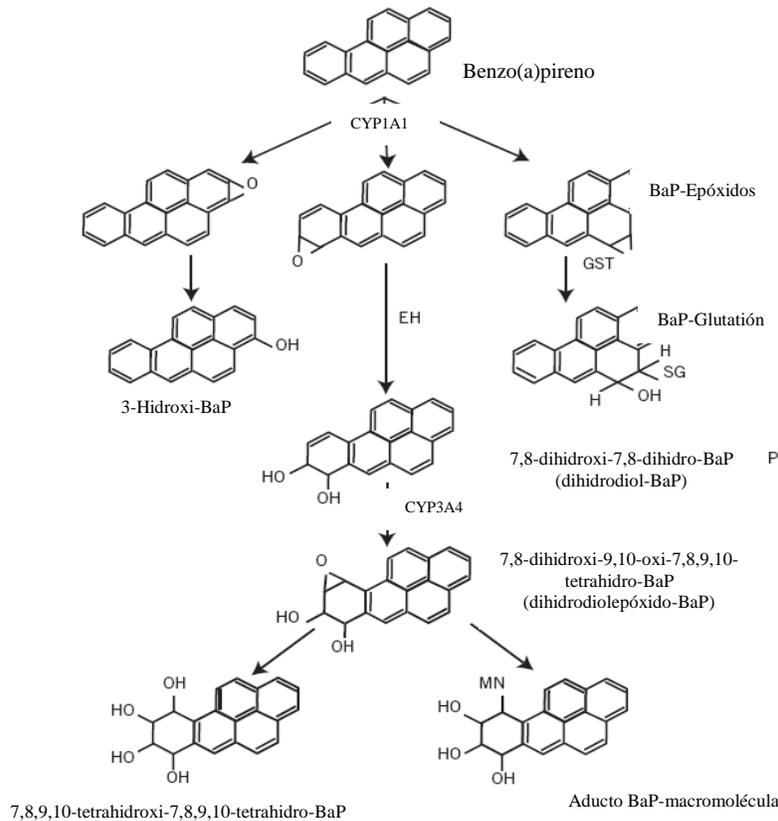


Figura 1. Representación esquemática del metabolismo del benzo(α)pireno en humanos (ATSDR, 1995). EH: Epóxido hidrolasa. GST: Glutation-S-Transferasa.

La movilización de los HAPs en el ambiente depende de las propiedades de cada uno de ellos, como qué tan fácilmente se disuelven en el agua y qué tan fácilmente se evaporan en el aire. Por ejemplo el benzo(α)pireno tiene una constante de Henry alta, lo que lo hace muy volátil, haciendo muy probable su presencia en el aire y que éste sea respirado, del mismo modo, su alto coeficiente de partición octanol-agua permite su fácil absorción así como su retención en la microcapa superficial del suelo, tiene muy baja

solubilidad en agua por lo que no se encuentra una gran cantidad en éste compartimiento de la biósfera. Los HAPs pueden migrar largas distancias antes de regresar al suelo por el agua de lluvias o por asentamiento de partículas.

Desde las aguas superficiales pueden evaporarse hacia la atmósfera, pero la mayoría se adhiere a partículas sólidas y se depositan en el fondo de ríos o lagos. En los suelos, es más probable que se adhieran firmemente a las partículas. Algunos HAPs se evaporan al aire desde las superficies de los suelos, además también pueden contaminar las aguas subterráneas.

En muchos casos el contenido de HAPs presente en las plantas y los animales es más alto que las concentraciones de HAPs presentes en el suelo o en el agua (Peña et al., 2003). Los HAPs pueden degradarse en productos de larga duración al reaccionar con la luz solar y otras sustancias químicas presentes en el aire, generalmente durante un período que dura de días a semanas. La degradación en el suelo y en el agua toma generalmente entre semanas y meses y es causada principalmente por la acción de los microorganismos (Kanaly y Harayama, 2000).

La exposición a HAPs puede generarse en el hogar, al aire libre o en el lugar de trabajo. Típicamente, la exposición es a una mezcla de HAPs. Las fuentes de exposición son, entre otras, el humo del cigarrillo, los gases de los tubos de escape de los vehículos, las carreteras de asfalto, el carbón, el alquitrán, los incendios forestales, los incendios agrícolas, la quema de madera en las casas, la incineración de desechos industriales y municipales y los sitios de desechos peligrosos (ATSDR, 1995). En algunas personas, la principal fuente de exposición ocurre en el lugar de trabajo. Se han encontrado estos compuestos en las plantas de producción de alquitrán, de asfalto, en los lugares donde se realiza la gasificación del carbón, en ahumadores, en plantas de producción de aluminio, en instalaciones para la aplicación de alquitrán y en incineradores de basuras municipales (Kaserouni *et al.*, 2001).

II.2. Petróleo y derivados.

El petróleo es quizás la sustancia más importante consumida en la sociedad moderna. Provee no sólo materiales crudos para la producción de plásticos y otros productos, sino también combustibles para energía, industria, calentamiento y transporte (Speight, 2007). Desde un punto de vista químico el petróleo es una mezcla extremadamente compleja de compuestos hidrocarbonados, usualmente con menores cantidades de compuestos conteniendo nitrógeno, oxígeno y azufre, así como cantidades traza de compuestos conteniendo metales (Speight, 2007).

Los productos de petróleo son materiales básicos para la producción de materiales usados en la manufactura de fibras sintéticas, plásticos, pinturas, fertilizantes, insecticidas, jabones y caucho sintético (Shimanzhenkov e Idem, 2003). Cuando el petróleo se somete a una destilación no destructiva y los materiales volátiles han sido removidos, el material restante se conoce como residuo. Este residuo es un material viscoso y negro, obtenido en la destilación bajo presión atmosférica (residuo atmosférico) o bajo presión reducida (residuo al vacío). Los residuos pueden ser líquidos a temperatura ambiente (generalmente el residuo atmosférico) o casi sólidos (generalmente el residuo al vacío) dependiendo de la naturaleza del crudo (Shimanzhenkov e Idem, 2003).

Cuando el residuo fue obtenido de un aceite crudo y la descomposición térmica inició es más usual referirse a éste producto como lubricante. El lubricante puede ser de baja viscosidad rico en parafinas o de alta viscosidad con un alto contenido de HAPs, así como otros hidrocarburos y sus derivados. Usualmente, ese residuo se extrae con furfural para eliminar los HAPs. El extracto de furfural se usa como aceite extendedor en una proporción entre 70 y 80% del total de una llanta dándole elasticidad y plasticidad. El lubricante de baja viscosidad rico en parafinas es usado como antiozonante y antioxidante (Silva, 2009).

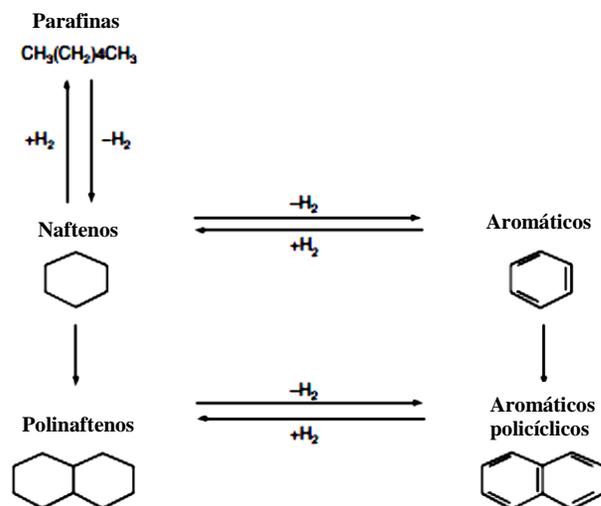


Figura 2. Interrelaciones de los tipos de hidrocarburos en el petróleo (Speight, 2007).

La relación entre los variados constituyentes hidrocarbonados del aceite crudo depende de la adición o pérdida de hidrógenos (Figura 2). Este es un aspecto extremadamente importante de la composición del petróleo y no hay razón para negar la existencia de estos esquemas de interconversión durante la formación, maduración y procesamiento del petróleo. De hecho, ha sido generalmente asumido que conforme aumenta el punto de ebullición de una fracción de petróleo, aumenta el número de anillos condensados en un sistema de hidrocarburos aromáticos policíclicos (Speight, 2007).

II.2.1 HAPs en los cauchos usados en la fabricación de neumáticos.

Las llantas están compuestas de varios tipos de caucho, como caucho natural, caucho de butilo y caucho de butadieno-estireno (Conesa *et al.*, 2004). El caucho sintético más comúnmente utilizado en la industria de las llantas es el de butadieno-estireno conteniendo 25% en peso de estireno. Además de los compuestos de caucho, las llantas contienen refuerzos rellenos, fibra, extendedores y agentes vulcanizantes. Esta heterogeneidad resulta en una variedad de rutas de degradación acopladas en las cuales pueden formarse HAPs (Kwon y Castaldi, 2007).

Los aceites aromáticos derivados del petróleo se usan como plastificantes y suavizadores en la producción del caucho. Estos aceites comprenden el rango de alto

punto de ebullición, los productos de destilación directa atmosférica o al vacío, y los que se obtienen por craqueo térmico o catalítico. Se trata de mezclas complejas que contienen grandes moléculas de hidrocarburos parafínicos, nafténicos y aromáticos con más de 15 átomos de carbono (Silva, 2009).

Existen estudios en los que se han identificado HAPs de la combustión y pirólisis de llantas de desecho, así como la caracterización de los procesos de combustión y la naturaleza de las emisiones gaseosas y sólidas resultantes de la quema de carbón con combustible derivado de llantas de desecho (Kwon y Castaldi, 2007).

II.3. Transporte y destino ambiental de HAPs a partir del uso de llantas.

Una llanta promedio genera alrededor del 30% de material particulado durante su vida útil; actualmente existe interés en el material generado por el roce de las llantas y el pavimento; estas partículas llegan a tener un tamaño de 10 μm o menos, que se sabe que son altamente dañinas para órganos como los pulmones. En el año 2003 se realizaron estudios en Europa que concluyeron que el uso de llantas contribuye en un 2% al total de emisiones de HAPs, mientras que se generan 0.015 ng/m^3 de B(α)P (Silva, 2009). Los mecanismos que se han propuesto son la fricción que involucra el desgaste de las dos superficies, generando el material particulado; y la vaporización del material de la superficie del camino y de las llantas debido a las altas temperaturas desarrolladas por la fricción, lo que conduce a la emisión de compuestos volátiles altamente carcinógenos como los HAPs (Aatmeeyata *et. al*, 2009).

Se ha comprobado que el desgaste de las llantas es mayor en la ciudad que en las carreteras, debido a la mayor aceleración y frenado. En un estudio desarrollado en la India por Aatmeeyata y colaboradores en 2009 se observó que los factores que aumentan la generación de material particulado menor a 10 μm , son:

- Alta carga sobre las llantas; vehículos más pesados o con mayor carga generan una mayor cantidad de material particulado.
- Alta velocidad; se presentó un incremento de ocho veces la concentración del material particulado al aumentar la velocidad de 40 a 80 Km/h.

- Baja presión en las llantas; se observó una ligera disminución en la generación de material particulado al aumentar la presión de las llantas de 28 a 34 psi.

Las partículas de las llantas generadas por los mecanismos mencionados anteriormente se encuentran en diferentes compartimentos ambientales. De acuerdo a un estudio realizado por Wick y Dave en 2009, el suelo de las carreteras es rico en estas partículas, principalmente dentro de túneles, ya que fuera de estos se presenta una dilución debido a los vientos y las lluvias; estas últimas generan que el polvo se acumule en el alcantarillado y se ha observado que los sedimentos en los cuerpos de agua donde se reciben estas descargas contiene partículas ricas en HAPs; en un estudio realizado en Japón por Murakami y colaboradores se concluyó que en las áreas de tráfico pesado la principal fuente de estas partículas es el uso de vehículos a diesel y el desgaste de las llantas. Respecto a la presencia de estas partículas en el aire; se ha encontrado a 86 m sobre la carretera una concentración de 30% del total de las partículas aerotransportadas justo sobre la carretera y la concentración de las partículas con un tamaño menor a 1 μm fue 40–50% mayor que las encontradas a 3 m del camino, lo que sugiere que la fracción de partículas aerotransportadas más pequeñas, que es probablemente la más concentrada, puede ser transportada a grandes distancias, relativamente (Wick y Dave, 2009).

II.3.1 Biodisponibilidad y toxicidad de las partículas generadas por el uso de llantas.

Los lixiviados de partículas generadas por el desgaste de las llantas se han encontrado en crustáceos y en peces; los HAPs presentes en estas partículas fueron solubilizados por los fluidos intestinales de crustáceos (*Arenicola marina*), lo que aumentó la solubilidad de estos compuestos en el sedimento. Se ha observado que las plantas (hojas y musgo) creciendo cerca de carreteras absorbieron estas partículas. Lo anterior muestra que las partículas generadas por el uso de llantas están disponibles para organismos pelágicos, bénticos y plantas, y que muchos de los compuestos que son lixiviados a los cuerpos de agua son biodisponibles para los organismos acuáticos como los peces (Wick y Dave, 2009).

Se ha observado que los lixiviados de llantas completas muestran una menor toxicidad que los lixiviados de partículas generadas por el uso de llantas. La toxicidad aguda se debe principalmente al zinc agregado al caucho de las llantas como óxido de zinc para activar la vulcanización, sin embargo, la toxicidad crónica es debida a los compuestos orgánicos agregados como antidegradantes de fenildiamina, aceleradores benzotiazólicos y aceites aromáticos ricos en HAPs.

II.4. Conversión de HAPs.

II.4.1 Sulfonación

El mecanismo para la sulfonación de compuestos aromáticos se lleva a cabo en tres etapas (Figura 3); el ácido sulfúrico entra en equilibrio ácido-base formando SO_3 como reactivo atacante; en la segunda etapa éste reactivo electrofílico, SO_3 , se une al anillo aromático para formar un ion intermediario carbonio. El tercer paso es la pérdida de un ion hidrógeno para formar el producto de sustitución con resonancia estabilizada; éste último es altamente disociable pues se trata de un ácido fuerte (ácido bencenosulfónico) (Morrison y Boyd, 2000).

En un estudio realizado a nivel laboratorio por Silva en 2009 se observó que el mecanismo de sulfonación con NaHSO_3 no es suficiente para eliminar los HAPs presentes en un aceite usado en la fabricación de llantas, en el mismo estudio se observó que el uso de H_2SO_4 generó una disminución en la concentración de HAPs en la misma matriz, sin embargo no fue suficiente para cumplir con los requisitos de la Unión Europea (10 mg/kg) y al escalarlo a nivel industrial se determinó que los lodos producidos en los reactores serían un problema debido a que es necesario disponerlos como residuos peligrosos, además de la generación de una gran cantidad de solventes. En éste mismo estudio se propuso la aplicación de otro tipo de mecanismos de eliminación de HAPs como metilación e hidrogenación.

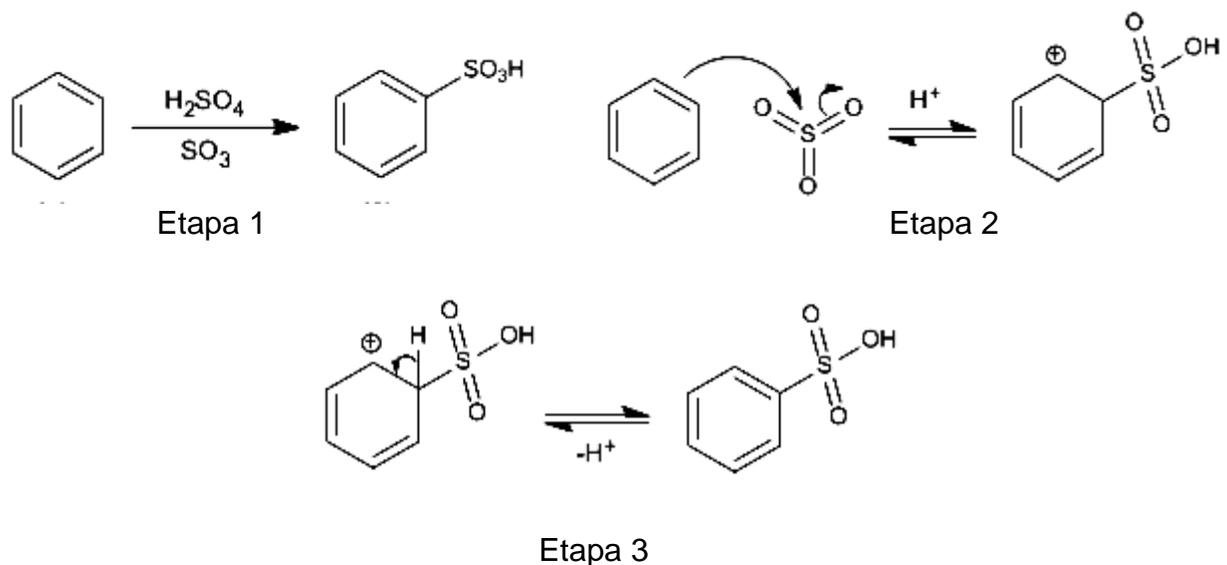


Figura 3. Mecanismo de sulfonación de compuestos aromáticos (Morrison y Boyd, 2000).

II.4.2 Metilación

El uso de éste mecanismo para la disminución de la concentración de los HAPs no ha sido ampliamente estudiado o aplicado a muestras de aceites aromáticos usados en la fabricación del caucho de las llantas, sin embargo se sabe que la metilación de estas moléculas se puede lograr en una atmósfera inerte a 100°C y con el uso de catalizadores como la alúmina. Actualmente se han desarrollado patentes para la aplicación de esta metodología, por lo que no se cuenta con información respecto a los porcentajes de disminución.

II.4.3 Hidrogenación

Químicamente, estas moléculas pueden reaccionar con hidrógeno destruyendo los dobles enlaces de los anillos (Mastandrea *et al.* 2005). La hidrogenación catalítica es una reacción entre las moléculas con dobles enlaces, como los alquenos, con hidrógeno en presencia de un catalizador metálico, produciendo los alcanos correspondientes (Morrison y Boyd, 2000)

A diferencia de la mayor parte de las reacciones orgánicas, la hidrogenación es un proceso heterogéneo, es decir, esta reacción no se efectúa en una solución

homogénea, sino sobre la superficie de las partículas insolubles del catalizador. El platino y el paladio son los catalizadores más comunes. Normalmente se usa el paladio en forma de un polvo muy fino soportado en un material inerte como carbón vegetal, para maximizar el área superficial de contacto. Como se muestra en la Figura 4, la primera fase de la reacción es la adsorción del H_2 en la superficie del catalizador. A continuación se efectúa la formación del complejo entre el catalizador y el alqueno, porque un orbital vacío del metal reacciona con el orbital π lleno del alqueno. En los pasos finales se inserta el hidrógeno en el doble enlace y el producto saturado se difunde y se aleja del catalizador (McMurry, 2003).

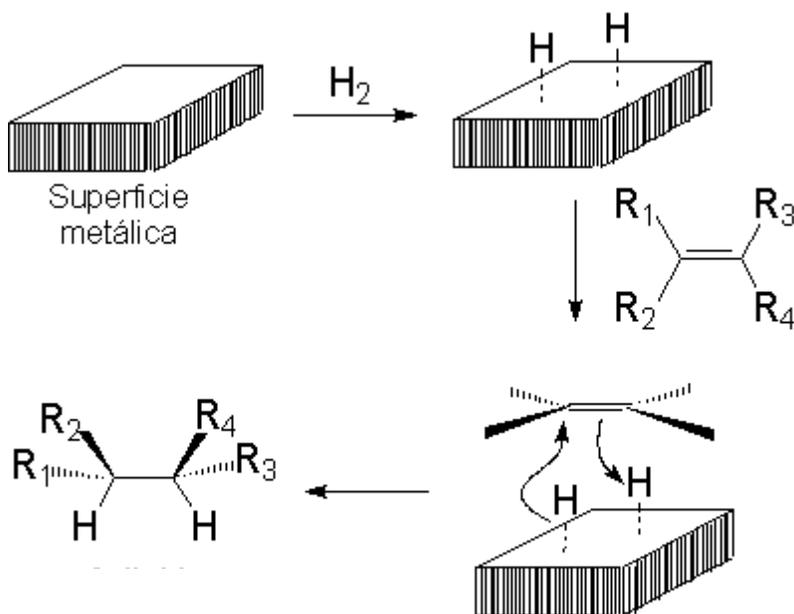


Figura 4. Mecanismo de hidrogenación catalítica de un alqueno.
(McMurry, 2003)

Sin embargo los anillos aromáticos son inertes a la hidrogenación catalítica bajo las condiciones en las que se reducen los dobles enlaces de los alquenos. Para hidrogenar un anillo aromático, es necesario usar un catalizador de platino con hidrógeno gaseoso a varios cientos de atmósferas de presión o bien utilizar un catalizador más poderoso, como el rodio sobre carbono o paladio sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Al usar estos catalizadores, la temperatura y la presión pueden ser considerablemente reducidas hasta $120\text{ }^\circ\text{C}$ y 90

psi respectivamente (Stanislaus y Cooper, 2000). Los anillos aromáticos se reducen con facilidad para formar ciclohexanos (McMurry, 2003). Estudios recientes con reactores realizando hidrogenación catalítica de HAPs seleccionados han demostrado que es posible obtener una hidrogenación rápida y completa bajo condiciones relativamente suaves (61 psi H₂, 90 °C) y usando como catalizador paladio sobre alúmina (Yuan y Marshall, 2005).

Los productos de la hidrogenación de HAPs son altamente dependientes del tipo de catalizador, temperatura y solvente (Yuan *et al.*, 2007).

II.5. Regulación del contenido de HAPs en aceites usados en la fabricación de neumáticos

II.5.1 Regulación europea

El Parlamento Europeo y Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo sobre restricciones a la comercialización y uso de determinados HAPs en aceites diluyentes y en Neumáticos, que entró en vigor en el año 2010 establece lo siguiente (EARI, 2005):

“Los aceites diluyentes no se podrán comercializar ni usar para la fabricación de neumáticos o partes de neumáticos si contienen más de 1 mg/kg de benzo(α)pireno ó más de 10 mg/kg de la suma de los siguientes HAPs: benzo(α)antraceno, Criseno, benzo(β)fluoranteno, benzo(κ)fluoranteno, benzo(α)pireno, dibenzo(α,η)antraceno, benzo(ϵ)pireno, benzo(ϕ)fluoranteno.” (Parlamento Europeo, 2005).

II.5.2 Regulación mexicana

Actualmente no existe regulación en cuanto a la concentración de HAPs presentes en los aceites utilizados para la fabricación de caucho en México, sin embargo la única norma oficial mexicana vigente respecto a límites permisibles de HAPs es la NOM-138-SEMARNAT/SS-2003 que establece los límites de HAPs en diferentes

tipos de suelos, esta norma se publicó en 20 de agosto de 2002 en el Diario Oficial de la Federación (Norma Oficial Mexicana de Emergencia: Límites máximos permisibles de contaminación en suelos por hidrocarburos, caracterización del sitio y procedimientos para la remediación).

En base a todo lo anterior, se ha planteado la necesidad de diseñar un método de hidrogenación de los HAPs presentes en aceites derivados de petróleo usados para la fabricación de llantas a presiones y temperaturas no mayores a 90 psi y 110°C a fin de cumplir con la regulación europea y extrapolar el sistema a niveles industriales.

HIPÓTESIS

La hidrogenación catalítica de aceites derivados de petróleo bajo condiciones controladas disminuye la concentración de los hidrocarburos aromáticos policíclicos.

OBJETIVOS

GENERAL

Disminuir la concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) presentes en aceites derivados de petróleo mediante hidrogenación catalítica.

PARTICULARES

- a. Diseñar un reactor para hidrogenación de HAPs.
- b. Determinar las condiciones óptimas de temperatura y presión de hidrógeno en el reactor.
- c. Seleccionar el catalizador que permita el mayor porcentaje de hidrogenación de HAPs.
- d. Evaluar el porcentaje de disminución de la concentración de HAPs en una muestra de aceite diluyente.

III. METODOLOGÍA

III.1. Hidrogenación catalítica de HAPs.

III.1.1 Construcción del reactor

Se construyó un reactor para hidrogenación catalítica con un niple y dos tapones capa de acero al carbón; a la tapa superior se le adaptaron un termopozo de cobre y dos tubos de acero inoxidable que funcionaron como entrada (B) y salida del hidrógeno (A) (Figura 5). Por el mismo tubo A se introdujo la muestra y se colocó una "T" a la que se adaptó un manómetro seco de 0 a 200 psi y una válvula de paso para liberar la presión del reactor. Al tubo B se adaptó una válvula de paso para regular la entrada de Hidrógeno y lograr la presión interna deseada. En el termopozo se colocó un termómetro de aguja de 0 a 200°C con el que se monitoreó la temperatura; y al tubo C se adaptó otra válvula de paso para tomar muestra. El reactor se colocó sobre un plato caliente y se envolvió con material aislante para mantener la temperatura constante.

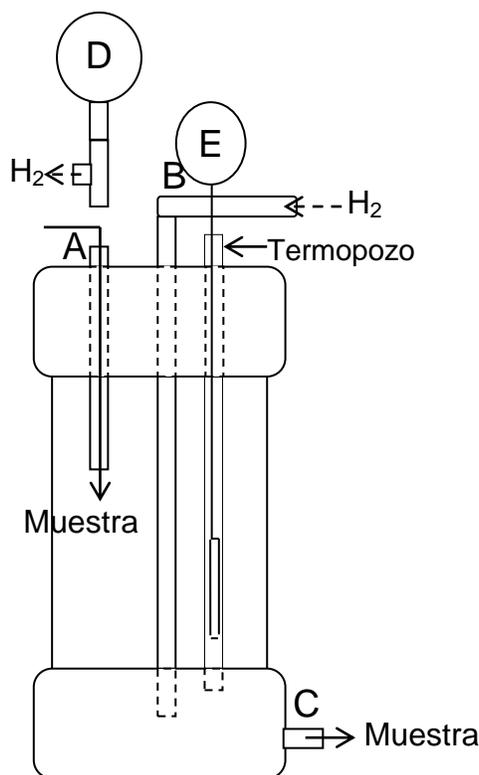


Figura 5. Esquema del reactor por lotes utilizado para la hidrogenación catalítica de HAPs.

A: entrada de muestra, B: entrada de H₂, C: toma de muestra, D: manómetro, E: termómetro

III.1.2 Estandarización de las condiciones de operación del reactor

Inicialmente se utilizó una solución de antraceno (Ant) (Sigma-Aldrich) en hexano grado cromatográfico (J. T. Baker) con concentración de 500 mg/l y, posteriormente, con una mezcla de Ant y B(α)P (Sigma-Aldrich) en hexano en concentración de 500 y 250 mg/l, respectivamente. Se realizaron experimentos con catalizadores de oro a diferentes concentraciones soportado en titania proporcionados por el departamento de nanotecnología de la Universidad Autónoma de Querétaro y paladio al 5% sobre γ -alúmina de Sigma-Aldrich variando presión, temperatura y tiempo de reacción. Los rangos utilizados se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Rangos de temperatura, presión, tiempo de reacción y catalizadores usados para la estandarización de condiciones del reactor.

Temperatura	Presión	Tiempo de reacción	Catalizadores usados
25 – 100 °C	55 – 80 psi	1 h – 3 días	3Au/10TiO ₂ , 3Au/40TiO ₂ y Pd/ γ Al ₂ O ₃

III.1.3 Hidrogenación de la muestra de extracto furfural

Se diluyeron 1.5 g de extracto furfural en 100 ml de hexano y se mezcló con 0.5 g de Paladio sobre γ -alúmina. Esta suspensión se introdujo al reactor. Con la válvula de escape abierta se purgó el reactor con hidrógeno, una vez purgado, se cerró la válvula para alcanzar la presión adecuada y se checaron fugas en todas las conexiones. Se ajustaron las condiciones en rangos de temperatura de 25 a 100 °C, presión de 55 a 95 psi y tiempo de reacción de 4 a 6 horas.

III.2. Extracción de HAPs (Método d 2269-99 de la ASTM para evaluación de aceites blancos minerales)

La extracción de las muestras de aceite se realizó por triplicado, utilizando 25 ml de hexano con un 1g de muestra. Esta dilución se pasó a un embudo de separación donde se agregaron 5 ml de dimetilsulfóxido grado cromatográfico (DMSO) (J. T. Baker) como agente extractor de los HAPs y se agitó vigorosamente por un minuto, la mezcla se dejó

en reposo hasta que se separaron perfectamente las fases, la fase inferior se pasó a otro embudo de separación donde se realizó un segundo lavado con 2 ml de hexano y se volvió agitar por un minuto, se dejó reposar hasta observar la separación de fases, la fase inferior se transfirió a un matraz volumétrico de 5 ml y se aforó con DMSO, se tomó una alícuota en viales de vidrio y posteriormente se analizó la muestra en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (CG/EM).

III.3. Cuantificación de HAPs

III.3.1 Calibración.

Se analizaron por separado los estándares de los HAPs (Sigma-Aldrich) regulados por la norma europea para determinar su tiempo de retención, así como el extracto furfural en un cromatógrafo de gases Agilent 6850 acoplado a un espectrómetro de masas Agilent 5973N con inyector automático 7683 (CG/EM) en modo de barrido de 50–550 m/z. Se utilizó una columna capilar con fase estacionaria de 5% de fenilmetilpolisiloxano (DB-5 MS, JyW Scientific) de 60m x 0.25 mm x 0.25 μ m. Se determinó que los iones padre de los siete compuestos regulados corresponden a valores de m/z establecidos; por lo que se realizó el monitoreo en modo de masa de ion selectivo (SIM) únicamente para los iones 228, 252 y 278 m/z (valores correspondientes a los iones padre de los siete compuestos regulados). Por comparación de los tiempos de retención, en la muestra se observó la presencia únicamente de criseno (Cri), benzo(ϵ)pireno (B(ϵ)P) y benzo(κ)fluoranteno (B(κ)F), por lo que solamente se prepararon curvas de calibración de estos compuestos. Los estándares para la curva de calibración se prepararon a partir de soluciones patrón de Sigma-Aldrich de 100 mg/mL, diluyendo con hexano; los rangos lineales de las tres curvas fueron de 0 a 15 mg/L.

Cada punto de la curva se inyectó por triplicado, se integraron las áreas bajo la curva y se calcularon límites de detección y cuantificación, coeficiente de correlación, pendiente y ordenada al origen; todo lo anterior se determinó a partir de la ecuación de la línea recta:

$$y = mx + b$$

Para obtener el límite de detección (L. D.) y cuantificación (L. C.) se realizó un análisis estadístico de residuales a partir de las curvas de calibración utilizando la ecuación previamente mencionada. Las formulas utilizadas para el análisis de residuales de la recta y los cálculos de límites de detección y cuantificación son las siguientes:

$$s_{x/y} = \left\{ \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2} \right\}^{1/2} \quad s_b = \frac{s_{x/y}}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

$$L. D. = \frac{3s_{x/y}}{a} \quad L. C. = \frac{10s_{x/y}}{a}$$

Donde:

$S_{x/y}$ = Desviación estándar de la curva de calibración

a = Pendiente de la curva

y = Valor observado

\hat{y} = Valor estimado por la ecuación de la línea recta

S_b = Desviación estándar de la pendiente.

L. D. = Límite de detección

L. C. = Límite de cuantificación

III.3.2 Condiciones de operación del CG/EM.

Se utilizó helio de ultra alta pureza (He-UAP) como gas acarreador con flujo de 1 ml/min con sistema de inyección automática. La temperatura del inyector fue de 250°C y un programa de temperatura de 100 °C durante 5 min, con incrementos de 10 °C/min hasta 300 °C por 5 min. La temperatura de la línea de transferencia fue de 250 °C, la fuente de ionización de 250 °C, analizador 150 °C. Para la identificación se usó un EM con impacto electrónico (70 eV) y barrido de 50-550m/z a 1.5 scan/s mientras que la detección se llevó a cabo en modo de ión total (TIC) para los estándares y masa selectiva de iones (SIM), monitoreando los iones 228, 252 y 278 m/z para la muestra de extracto furfural (MEF).

III.3.3 Cuantificación y evaluación del porcentaje de eliminación de HAPs

La determinación cualitativa de los compuestos se basó en la comparación de los perfiles cromatográficos por el modo SIM. Una vez calculados los parámetros de calibración, se realizó la cuantificación en base al modelo matemático obtenido utilizando el área bajo la curva de cada HAP obtenido en la muestra, verificando que los valores calculados no estuvieran fuera del rango lineal.

La evaluación de la eficiencia de la eliminación de HAPs se realizó al comparar la concentración de estos en la muestra después de ser hidrogenada respecto a la concentración inicial.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

IV.1. Construcción del reactor de hidrogenación catalítica.

Se diseñó y construyó un reactor de laboratorio para hidrogenación catalítica. Se utilizaron piezas de acero al carbón que soportaran alta presión y temperatura: dos tapones capa con rosca de 2 pulgadas y un niple con rosca de 2 x 4 pulgadas. A los tapones se les realizaron modificaciones; en la base del primero, y de manera vertical, se le soldaron dos tubos de acero inoxidable que atravesaron al tapón, los dos se adecuaron para que, por la salida, contaran con las conexiones adecuadas. Además, se le colocó un tubo de cobre que se soldó en el extremo inferior para que fungiera como termopozo (Figura 6a), este tapón se colocó en el extremo superior del reactor. Al segundo tapón se le soldó de manera horizontal otro tubo de acero inoxidable por el cual se tomaron las muestras (Figura 6b), éste tapón se colocó en el extremo inferior. Una vez modificados los tapones se enroscaron fuertemente al niple por los dos extremos, se utilizó cinta de teflón y sellador en cada unión. A uno de los tubos del tapón superior se conectó una válvula de paso y la línea de hidrógeno. Al otro tubo se le conectó una "T" de acero inoxidable; por un extremo se conectó un manómetro seco y por el otro una válvula de escape para regular la presión interna (Figura 6c). El reactor armado se muestra en la Figura 7. Se utilizaron piezas de acero al carbón debido a la accesibilidad de éste tipo de material. Se mantuvieron constantes la presión y la temperatura dentro del reactor. Se evitó la pérdida de energía calorífica y se logró una alta velocidad de calentamiento por la tela de asbesto que se colocó alrededor del reactor. Existen reportes del uso de reactores similares pero de acero inoxidable para la hidrogenación catalítica de los mismos analitos obteniendo resultados satisfactorios. (Yuan y Marshall, 2005).



a



b



c

Figura 6. a) Tubos adaptados al tapón superior del reactor. b) Tubos adaptados para la toma de muestra en el tapón inferior. c) Válvulas y conexiones del tapón superior.



Figura 7. Reactor armado y en funcionamiento.

IV.2. Determinación de las condiciones de temperatura y presión, y selección del mejor catalizador para la hidrogenación de HAPs.

Una vez armado el reactor, se introdujo la muestra por el tubo del tapón superior al que se le adaptó la "T"; esta última se montaba y desmontaba cada vez que se requería introducir muestra. Se determinó que no serían usadas condiciones de temperatura mayor a 100 °C y presión mayor a 80 psi; esto debido a la alta peligrosidad de una explosión con hidrógeno.

Como se observa en la Tabla 3, se realizaron diferentes combinaciones de presión, temperatura, catalizador y tiempo de reacción para llevar a cabo la hidrogenación. Los resultados obtenidos se presentan en la misma tabla. Los primeros ensayos se llevaron a cabo probando catalizadores de oro soportado en dióxido de titanio utilizando una alta concentración de estos catalizadores (1:50) mientras que la temperatura y presión se llevaron hasta los límites previamente determinados (100 °C y 55 psi), sin embargo, sólo se observó una hidrogenación menor al 1%. El catalizador más efectivo fue el paladio, manteniendo las condiciones de presión en 55 psi y temperatura no mayor a 75 °C disminuyendo el tiempo de reacción a algunas horas y resultando en una hidrogenación controlable de 20 a 100% de efectividad.

En trabajos realizados con anterioridad éste catalizador había sido usado en reacciones como oxidación del CO₂, y deshalogenación e hidrogenación de sustratos como el *p*-cloronitrobenzeno, logrando en estos últimos la hidrogenación del grupo nitro y no así del anillo aromático (McPherson y Thompson, 2009). En trabajos realizados por Yuan y col. en 2003 se determinó que un excelente catalizador para la hidrogenación de compuestos aromáticos era el Pd/ γ -Al₂O₃, por lo que se decidió el uso de éste obteniendo los resultados esperados. Lograron obtenerse porcentajes de hidrogenación de hasta 60% de Ant y/o B(α)P con una presión de 55 psi y temperaturas no mayores a 75 °C, sin agitación y máximo seis horas de reacción,

Tabla 3. Combinaciones usadas para estandarización de condiciones de operación del reactor.

Reactivos	Temperatura (°C)	Presión H ₂ (psi)	Tiempo de reacción	Resultados
Antraceno y 3 Au/10TiO ₂ SBA15 (1:50)	50	75	1 h a 5:30 h	Sin resultados
	80	55	1 h a 6 h	
	100	80	10 h	
Antraceno y 3 Au/40TiO ₂ SBA15 (1:50)	70	55	10 h	Sin resultados
	90	70	3 días	Hidrogenación < 1%
Antraceno y Pd/γAl ₂ O ₃ 5% (1:1)	75	55	2 h	Hidrogenación total de antraceno
	25-30	55	2 h	Hidrogenación > 50% de antraceno
Antraceno y B(α)P con Pd/γAl ₂ O ₃ 5% (2:1:2)	25-30	55	6 h	Hidrogenación de 50 y 60% de antraceno y B(α)P, respectivamente.
	25-30	55	2 h	Hidrogenación de 20 y 30% de antraceno y B(α)P, respectivamente.

Los cromatogramas más representativos se muestran en las Figuras 8 y 9. Se observa en el cromatograma 8a la señal obtenida para el Ant antes de ser hidrogenado, mientras que en el cromatograma 8b se observan las señales del Ant hidrogenado en un solo anillo; la señal más abundante corresponde al Ant hidrogenado en el anillo central (9,10-dihidroantraceno), lo que implica la inserción de dos hidrógenos; el pico menos abundante corresponde al Ant hidrogenado en un anillo terminal (1,2,3,4-tetrahidroantraceno), donde se llevó a cabo la inserción de cuatro hidrógenos. De igual manera, se observa en el cromatograma de la figura 9a las señales correspondientes al Ant y B(α)P sin hidrogenar; las señales obtenidas en el cromatograma 9b corresponden a los hidrogenados del Ant antes mencionados, así como el B(α)P hidrogenado en un solo anillo, donde se insertaron dos hidrógenos (4,5-dihidrobenczo(α)pireno). En éste mismo cromatograma se observan señales pequeñas cerca del B(α)P que corresponden a hidrogenados en diferentes posiciones, sin embargo, están en una concentración tan baja que el software no es capaz de emitir un espectro de masas para estos, por lo que no se logró la identificación certera. Como puede observarse, los hidrogenados más favorecidos bajo estas condiciones son el 9,10-dihidroantraceno y el 4,5-dihidrobenczo(α)pireno, mientras que en un trabajo realizado por Yuan y Marshall en 2005 se utilizó una presión de 61 psi y temperaturas de 50 a 90 °C con agitación constante, obteniendo productos totalmente hidrogenados en un tiempo mucho menor (30 minutos y 4 horas, respectivamente). Se observa, entonces, que tres factores importantes intervinieron en la diferencia de resultados obtenidos; el primero de ellos es la agitación que resulta determinante para que la hidrogenación se lleve a cabo más rápidamente, permitiendo una mejor difusión de hidrógeno en el medio. El segundo factor determinante es el hecho de que el estudio realizado por Yuan y Marshall se basó en la hidrogenación de estándares por separado, mientras que en el presente estudio se utilizó una mezcla para la estandarización de las condiciones de operación del reactor y, por último, la concentración del catalizador, que en este estudio fue casi 50 veces menor que en el de Yuan y Marshall; aunque se comprobó la efectividad del catalizador por lo que no fue necesario saturar el medio con este, ya que, para los fines de este trabajo, la hidrogenación parcial es un resultado satisfactorio.

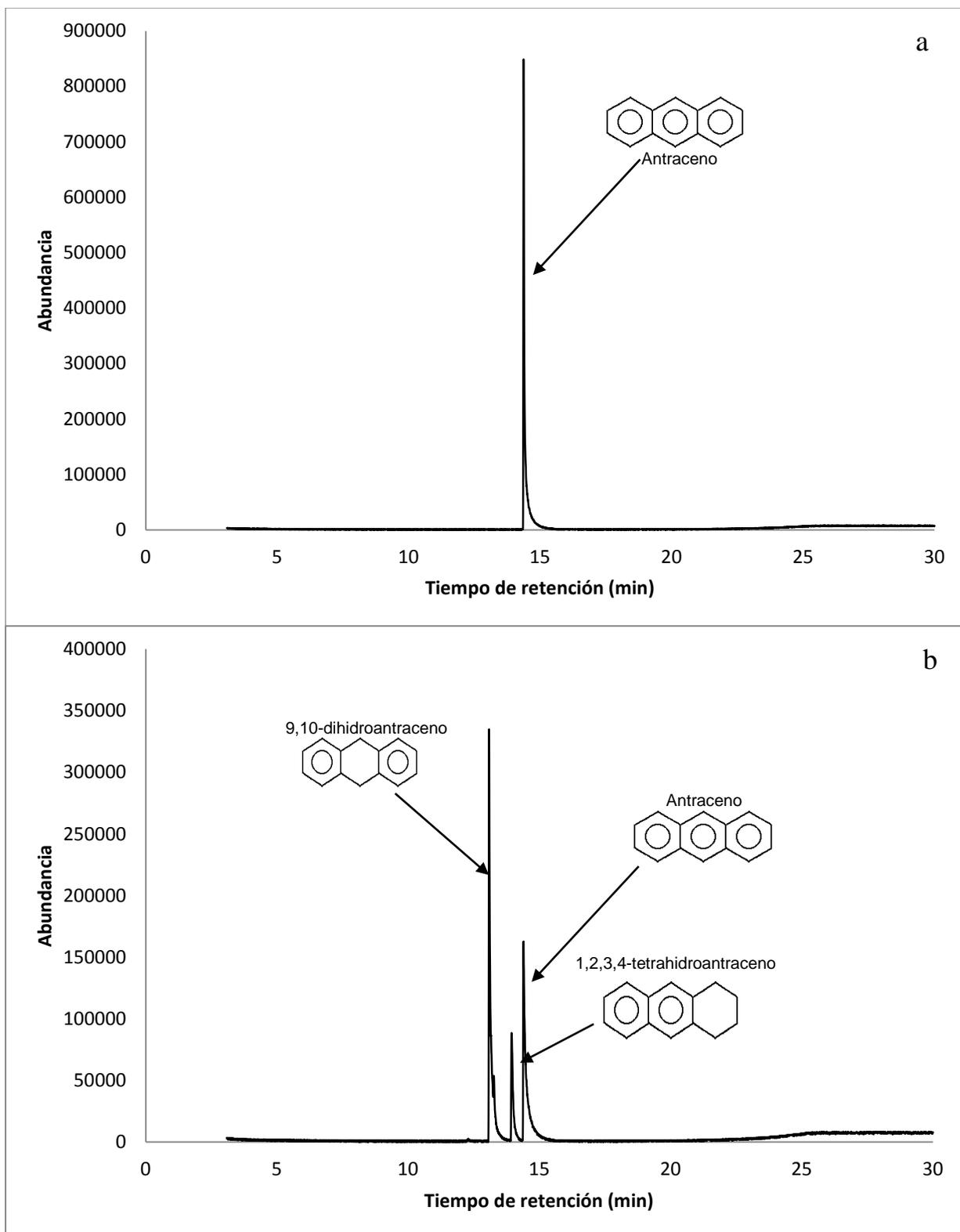


Figura 8. Cromatogramas de a) antraceno sin hidrogenar y b) hidrogenado por dos horas a temperatura ambiente y 55 psi de presión.

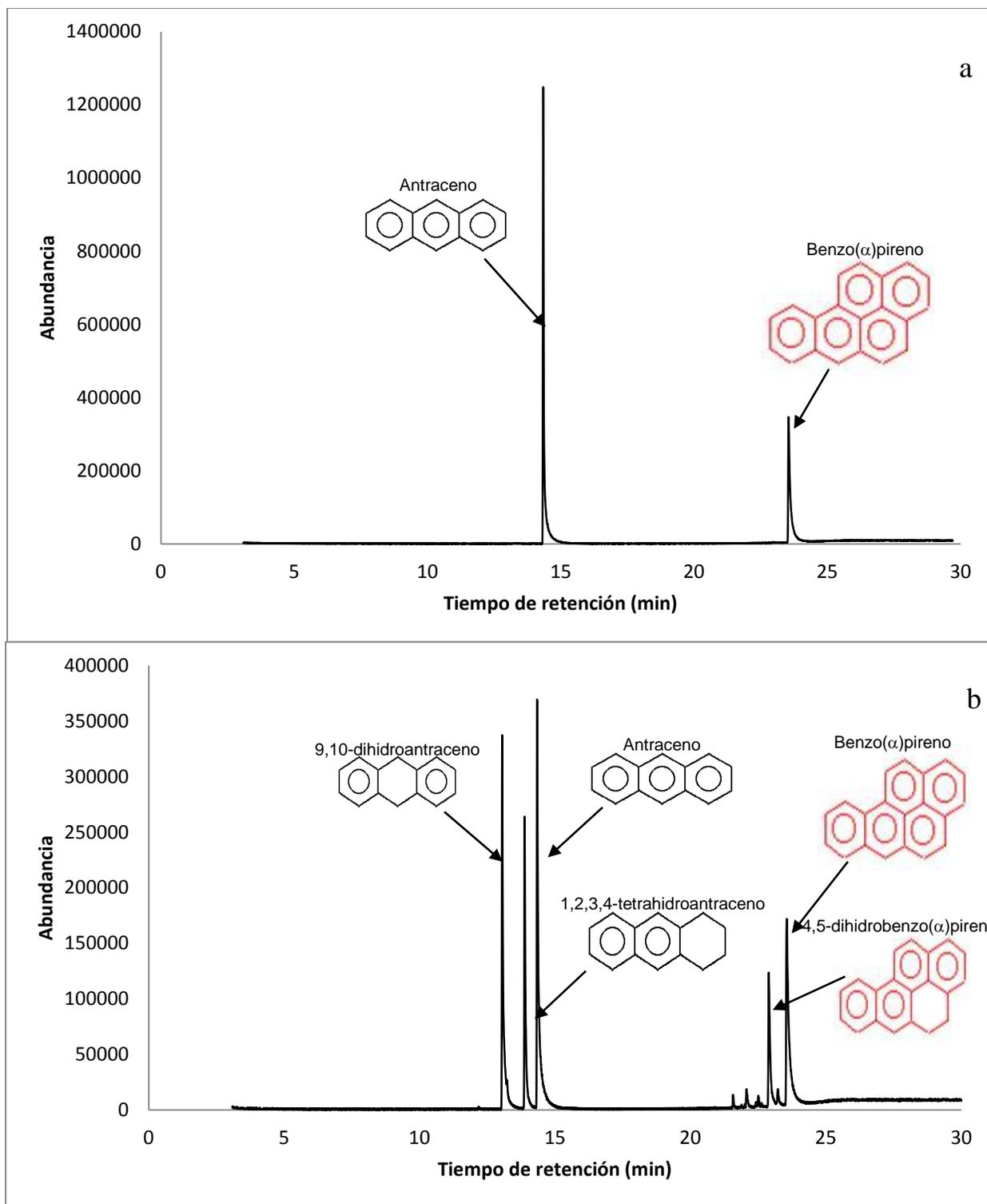


Figura 9. Cromatogramas de antraceno y B(α)P a) sin hidrogenar y b) hidrogenados por dos horas a temperatura ambiente y 55 psi de presión.

Mientras que bajo las condiciones ensayadas por Yuan y Marshall los productos principales son los aromáticos totalmente hidrogenados y algunos intermediarios parcialmente hidrogenados en los anillos terminales, bajo las condiciones utilizadas en el presente estudio, se obtuvieron mayoritariamente intermediarios hidrogenados en el anillo central; esto debido a que la resonancia de los anillos terminales es más estable y que las condiciones utilizadas son más suaves, sin embargo, al aumentar el tiempo de reacción y la concentración del catalizador se observó una tendencia a obtener los compuestos hidrogenados en anillos terminales.

IV. 3. Hidrogenación de HAPs presentes en aceites aromáticos.

Se realizó la extracción de los HAPs presentes en 1.5 g de muestra de extracto furfural y se analizó por CG-EM monitoreando únicamente los iones correspondientes a los siete HAPs regulados (228, 252 y 278 m/z), esto con la finalidad de obtener cromatogramas más limpios donde solamente fueran visibles los HAPs presentes en la muestra, así, y con los tiempos de retención individuales se logró la identificación de criseno, benzo(ϵ)pireno y benzo(κ)fluoranteno; por lo que se realizaron las curvas de calibración únicamente para estos tres compuestos. En estudios previos (Silva, 2009) se llevó a cabo la identificación únicamente de criseno y benzo(ϵ)pireno en éste mismo tipo de muestras utilizando el mismo sistema instrumental, pero en modo de barrido, donde se obtuvieron cromatogramas con alrededor de 50 picos, lo que resulta en una identificación más complicada. En el presente estudio, también se llevaron a cabo análisis de la muestra en el modo scan, pero no fue posible identificar a los HAPs debido a que la resolución era muy baja, lo que lleva a pensar que haya pasado desapercibido alguno de los HAPs en los estudios anteriores, sin embargo, no se descarta el hecho de que tratándose de muestras de lotes diferentes tengan contenidos diferentes de HAPs.

De las curvas de calibración realizadas, se obtuvieron los parámetros que se muestran en la Tabla 4: coeficiente de correlación (r), sensibilidad (m), ordenada al origen (b), límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC); en base a estos datos se cuantificaron los HAPs presentes en la muestra hidrogenada y sin hidrogenar, de donde se calculó que en la muestra original había una concentración total de $13.21 \pm$

1.39 mg/kg. Las concentraciones de cada compuesto en la muestra se presentan en la misma tabla. Las curvas de calibración se observan en el anexo 1.

Tabla 4. Parámetros calculados a partir de las curvas de calibración de Criseno (Cri), Benzo(ε)pireno [B(ε)P] y Benzo(κ)fluoranteno [B(κ)F].

Compuesto	r	m	b	LD (mg/L)	LC (mg/L)	Concentración (mg/Kg)
Cri	0.9947	9.6×10^4	-4.2×10^4	2.16	3.60	5.43 ± 0.51
B(ε)P	0.9920	6.6×10^4	2.7×10^4	2.66	4.44	3.99 ± 0.84
B(κ)F	0.9980	9.7×10^4	-5.1×10^4	1.32	2.20	3.80 ± 0.32
Concentración total de HAPs en la muestra sin hidrogenar						13.21 ± 1.66

r: coeficiente de correlación, m: pendiente, b: ordenada al origen, LD: Límite de detección del instrumento, LC: límite de cuantificación de instrumento

La cuantificación de los HAPs contenidos en la muestra se llevó a cabo por el método de la curva de calibración por estándar externo; se calcularon los parámetros de calidad de la curva donde se obtuvieron coeficientes de correlación mayores a 0.99. También se calcularon límites de detección y cuantificación para los tres HAPs, las concentraciones calculadas en la muestra sin hidrogenar están por debajo de los límites de detección y cuantificación del método, lo que indica que tanto la detección como la cuantificación de éste analito no es confiable, sin embargo, el uso de la metodología de la curva de calibración para el cálculo de límites de detección y cuantificación solamente garantiza valores bajos de estos parámetros si la curva de calibración se aproxima a la línea recta y dado que los coeficientes de correlación son menores a 0.999 los límites de detección y cuantificación son relativamente alto. Probablemente los límites de detección y cuantificación calculados por algún otro método serían más bajos, sin embargo, eso es parte de un trabajo más amplio que podría realizarse en un futuro.

La hidrogenación se llevó a cabo mezclando 1.5 g de muestra diluida en hexano con 0.5 g de Paladio al 5% soportado en γ -alúmina bajo las condiciones que se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Condiciones de operación del reactor para la hidrogenación de la muestra.

	Tratamiento 1	Tratamiento 2
Temperatura (°C)	25 – 35	90 – 100
Presión H ₂ (psi)	55	95
Tiempo de reacción	6 h	4 h

En la tabla 6 se muestran las concentraciones obtenidas y el porcentaje de disminución de HAPs en los dos tratamientos, siendo el que mostró una mayor disminución de los compuestos el tratamiento 2, donde las condiciones fueron de 90 a 100 °C y 95 psi por 4 horas. La disminución individual de los HAPs presentes en la muestra se muestra también en la Tabla 6, donde se observa que el criseno disminuyó de manera significativa respecto al control en el tratamiento 2, además se observa que la concentración de criseno en los dos tratamientos fue estadísticamente diferente siendo menor en el tratamiento 2. Respecto a la concentración de benzo(ϵ)pireno y benzo(κ)fluoranteno, se observa una disminución significativa respecto a la muestra sin tratar al aplicar el tratamiento 2, mientras que al aplicar el tratamiento 1 se observa un aumento significativo respecto a la muestra sin tratar; también se observa diferencia estadística significativa entre los dos tratamientos. La misma tendencia que se presentó con benzo(ϵ)pireno y benzo(κ)fluoranteno se observa cuando se comparan las concentraciones totales de HAPs entre tratamientos y respecto a la muestra sin tratar.

En el tratamiento 2, donde se elevó la temperatura y la presión a los límites determinados previamente se obtuvo una disminución total de los HAPs de 31.89%, lo

que derivó en una concentración total de HAPs de 8.99 ± 0.61 mg/Kg, cumpliendo así con lo establecido por la norma europea. En el estudio realizado por Silva en 2009 donde se utilizó la sulfonación como método de disminución de la concentración de HAPs, se logró reducir la concentración total a 11.91 mg/kg, generando una gran cantidad de lodos, lo que hacía poco probable el uso de éste método. A diferencia de las condiciones usadas para la estandarización de la técnica se aprecia que las condiciones utilizadas para la hidrogenación de la muestra son más severas, esto se debe a que la matriz de la muestra es muy compleja ya que el aceite es rico en muchos otros compuestos aromáticos que también son susceptibles a sufrir la hidrogenación. Probablemente, las condiciones de operación del reactor podrían ser menos severas si se utilizara una mayor concentración del catalizador, sin embargo, esas condiciones podrían ser objeto de estudios a futuro.

Tabla 6. Resultados obtenidos para cada HAP después de los dos tratamientos.

Concentración y disminución de HAP	Tratamiento 1	Tratamiento 2	Sin tratamiento
[Criseno] obtenida (mg/Kg)	5.23 ± 0.12^a	$4.14 \pm 0.16^{b^*}$	5.43 ± 0.51
% de disminución de Criseno	3.62	23.80	---
[Benzo(ϵ)pireno] obtenida (mg/Kg)	$5.27 \pm 0.74^{a^*}$	$1.68 \pm 0.46^{b^*}$	3.99 ± 0.84
% de disminución de Benzo(ϵ)pireno	-32.21	57.90	---
[Benzo(κ)fluoranteno] obtenida (mg/Kg)	$5.35 \pm 0.46^{a^*}$	$3.18 \pm 0.11^{b^*}$	3.80 ± 1.66
% de disminución de Benzo(κ)fluoranteno	-40.94	16.17	---
Concentración total de HAPs obtenida (mg/Kg)	$15.85 \pm 1.32^{a^*}$	$8.99 \pm 0.73^{b^*}$	13.21 ± 1.66
% de disminución total de HAPs	-20.00	31.90	

Letras diferentes en superíndice indican diferencia estadística significativa entre tratamientos. Asterisco indica diferencia estadística significativa respecto a la muestra sin tratamiento.

La muestra hidrogenada se muestra en el cromatograma de la Figura 10b, al compararse las dos figuras puede observarse que la escala del cromatograma de la muestra sin hidrogenar es más alto respecto al de la muestra hidrogenada, lo que coincide con la disminución en la concentración total de HAPs presentes en la muestra.

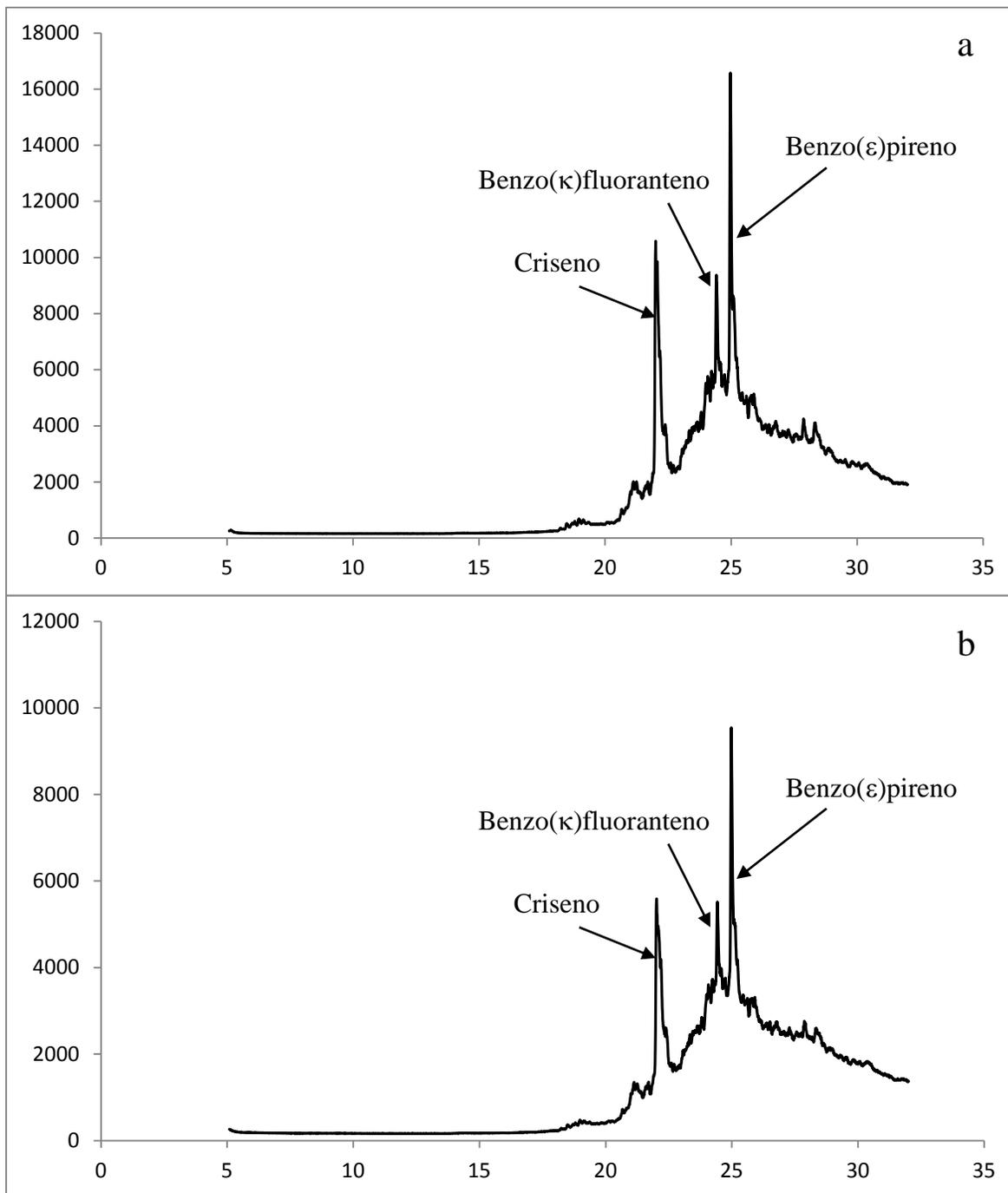


Figura 10. Cromatograma de la muestra de extracto furfural a) sin hidrogenar y b) hidrogenado entre 90 y 100 °C, 95 psi y 4 horas. Análisis realizado por SIM monitoreando los iones 228, 252 y 278 m/z.

V. PERSPECTIVAS.

Se sabe que la muestra tiene un contenido considerable de sulfato, que al reaccionar con el hidrógeno forma ácido sulfúrico, por lo que es necesario, para trabajos futuros, adaptar una trampa donde se obtenga al ácido formado y se neutralice. Otra perspectiva para éste trabajo es el uso de una mayor concentración de catalizador al hidrogenar la muestra, además de la adaptación de un agitador al reactor, lo que probablemente permitiría usar temperaturas y presiones más bajas, así como tiempos de reacción más cortos. Por otro lado, es importante realizar estudios de genotoxicidad con las muestras hidrogenadas para determinar si la disminución de la concentración de HAPs también influye disminuyendo la toxicidad de estos aceites. Del mismo modo, es importante probar si los aceites obtenidos mantienen sus propiedades físicas para ser utilizados en la fabricación de las llantas. Aunque el paladio utilizado como catalizador en este trabajo permitió obtener resultados satisfactorios en términos de concentraciones permitidas por la unión europea, se propone el uso de catalizadores diferentes como el rodio sobre carbono, del que se sabe tiene una alta capacidad catalítica para la hidrogenación de HAPs a presiones y temperaturas relativamente suaves.

Con los resultados obtenidos en éste estudio se puede pensar en el uso de esta metodología a escala industrial para la disminución de la concentración de HAPs en aceites diluyentes de petróleo para su uso en la fabricación de llantas.

VI. CONCLUSIONES

- a. Se disminuyó la concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos presentes en aceites derivados del petróleo utilizando condiciones controladas de hidrogenación catalítica, cumpliendo con las concentraciones establecidas por la norma europea.
- b. El Pd/g Al₂O₃ al 5% es un mejor catalizador para la hidrogenación de éste tipo de compuestos que el Au/TiO₂.
- c. Se observó que bajo condiciones de 90 a 100 °C, 90 psi de hidrógeno y 4 horas de reacción se logró una disminución global de 31.9 % (9.0 ± 0.7 mg/kg). Donde el B(ε)P fue el compuesto que disminuyó su concentración en una mayor proporción.

VII. BIBLIOGRAFÍA

- Aatmeeyata, Kaul, D. S., Sharma, M. 2009. Traffic generated non-exhaust particulate emissions from concrete pavement: a mass and particle size study for two-wheelers and small cars. Atmospheric environment. Accepted manuscript.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 1995. Public Health Statement, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Atlanta, GA: US. Department of Health and Human Services.
- ASTM, 2005. Standar Test Method for Evaluation of White Mineral Oils By Ultraviolet Absorption
- Conesa, J. A., Martin-Gullon, I., Font, R., Jauhiainen, J. 2004. Complete study of the pyrolysis and gasification of scrap tires in a pilot plant reactor. Environmental Science and Technology. 38: 3189-3194.
- EARI, 2005. European Association of the Rubber Industry
- Kanaly, R. A., Harayama, S. 2000. Biodegradation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons by bacteria. Journal of Bacteriology. 182: 2059-2067.
- Kaserouni N., Sinha R., Hsu C. H., Greemberg J., Rothman N. 2001. Analysis of 200 food items for benzo[*a*]pyrene and estimation of its intake in an epidemiologic study. Food Chemistry and Toxicology. 39: 423-436.
- Keith B., Adelman D., Simon M. 2001. Targeted mutation of the murine arylhydrocarbon receptor nuclear translocator2 (Arnt 2) gene reveals partial redundancy. Proceedings of the National Academy of Sciences. 98: 6692-7.
- Kwon E., Castaldi M. J. 2007. Investigation of mechanisms of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) initiated from the termal dagraadation of styrene butadiene rubber (SBR) in N₂ atmosphere. Environmental Science and Technology. 42: 2175-2180.
- Mastandrea C., Chichizola C., Ludueña B., Sánchez H., Álvarez H., Gutierrez A. 2005. Hidrocarburos aromáticos policíclicos: Riesgos para la salud y marcadores biológicos. Acta de Bioquímica Clínica Latinoamericana. 39: 27-36.
- McMurry J. C. (2003) Organic Chemistry. Thomson Editorial. 6th edition, 222, 558.
- McPherson J. S., Thompson D. T. (2009) Selectivity of gold catalysts for

applications of commercial interest. *Topics in Catalysis*. 52: 743–750.

Mebel A. M., Kislov V. V., Kaiser R. I. 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons in low-temperature environments via successive ethynyl radical additions. *Journal of the American Chemical Society*. 130: 13618-13629.

Morrison R. T., Boyd R. N. 2000. *Química orgánica*. Addison Wesley Longman. 5° Edición.

Murakami M., Nikajima F., Furumai H. 2005. Size- and density-distributions and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road dust. *Chemosphere*, 60: 783-791.

Parlamento europeo, 2005. Resolución legislativa de parlamento Europeo sobre la propuesta de Directiva de Parlamento Europeo y del Consejo relativas a las restricciones a la comercialización y uso de determinados hidrocarburos aromáticos policíclicos en aceites diluyentes y en neumáticos (vigésimo séptima modificación de la Directiva 76/769/CEE del Consejo) (COM(2004)0098-C5-0081/2004-2004/0036(COD)).

Peña A., Morales J., Labastida C., Capella S. 2003. Extracción en fase sólida como una alternativa para el procedimiento de limpieza en la determinación de HAPs por cromatografía de gases: aplicación a organismos marinos. *Introducción a Contaminantes Ambientales*.19: 13-23.

SEMARNAT, 2003. NOM-138-SEMARNAT/SS-2003. Límites máximos permisibles de contaminación en suelos por hidrocarburos, caracterización del sitio y procedimientos para la remediación.

Shimanzhenkov V., Idem R. (2003) *Crude oil chemistry*. Marcel Dekker. 1st edition. 1.2.

Silva R. M. A. Tesis de maestría: Eliminación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) contenidos en aceites destilados de petróleo. UAQ, 2009.

Speight J. G. 2007. *Chemistry and technology of petroleum*. Taylor and Francis Group. 4th edition. 1.5, 7.3.

Stanislauss A., Cooper B. H. 2000. Aromatic Hydrogenation Catalysis: A Review. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. 36: 75 - 123

Stellman J. M., McCan M. 1998. Hidrocarburos poliaromáticos. En: *Enciclopedia de*

Salud y Seguridad en el Trabajo. 3ª edición. Madrid: Organización Internacional del Trabajo. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales – Subdirección. General de Publicaciones. 310.

Wick, A., Dave, G. 2009. Occurrence and effects of tire wear particles in the environment – A critical review and an initial risk assessment. *Environmental Pollution*. 157: 1-11.

Yuan T., Fournier A. R., Proudlock R., Marshall W. D. 2007. Continuous catalytic hydrogenation of polyaromatic hydrocarbon compounds in hydrogen–supercritical carbon dioxide. *Environmental Science and Technology*. 41: 1983-1988.

Yuan T., Majid A., Marshall W.D. 2003. Detoxification of aryl-organochlorine compounds by catalytic reduction en supercritical carbon dioxide. *Green Chemistry*. 5: 25-29.

Yuan T., Marshall W. D. 2005. Catalytic hydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons over palladium/ γ -Al₂O₃ under mild conditions. *Journal of Hazardous Materials*. 126: 149-157.

VIII. ANEXOS

Anexo 1. Curvas de calibración de los HAPs regulados.

