

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DEL EFECTO DEL CATALIZADOR BÁSICO SOBRE LA REACCIÓN HOMOGÉNEA DE PRIMER ORDEN DE FORMACIÓN DE IODOACETONA PARA CUANTIFICAR LA FORMA ENÓLICA, EN UN REACTOR TUBULAR CONTINUO, ISOTÉRMICO, ESCALA LABORATORIO.

TESIS

PRESENTADA A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA

PROPIEDAD DE LA UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
Biblioteca Central
POR

LILIAM AGNES CAROLINA GONZÁLEZ ARGUETA

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

GUATEMALA, AGOSTO DE 1,997

08

+ (4043)

C.4

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

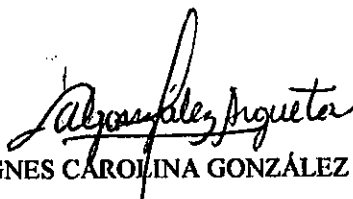
Cumpliendo con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de tesis titulado:

EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DEL EFECTO DEL CATALIZADOR BÁSICO SOBRE LA REACCIÓN HOMOGÉNEA DE PRIMER ORDEN DE FORMACIÓN DE IODOACETONA PARA CUANTIFICAR LA FORMA ENÓLICA, EN UN REACTOR TUBULAR CONTINUO, ISOTÉRMICO, ESCALA LABORATORIO.

tema que me fuera asignado por la Dirección de Escuela de

INGENIERÍA QUÍMICA

con fecha 24 de junio de 1,997



LILIAM AGNES CAROLINA GONZÁLEZ ARGUETA

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

MIEMBROS DE LA JUNTA DIRECTIVA

DECANO	ING. HERBERT RENÉ MIRANDA BARRIOS
VOCAL 1º.	ING. MIGUEL ÁNGEL SÁNCHEZ GUERRA
VOCAL 2º.	ING. JACK DOUGLAS IBARRA SOLÓRZANO
VOCAL 3º.	ING. JUAN ADOLFO ECHEVERRÍA MÉNDEZ
VOCAL 4º.	BR. VICTOR RAFAEL LOBOS ALDANA
VOCAL 5º.	BR. WAGNER GUSTAVO LÓPEZ CÁCERES
SECRETARIA	ING. GILDA MARINA CASTELLANOS DE ILLESCAS

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN
GENERAL PRIVADO

DECANO	ING. JORGE MARIO MORALES GONZÁLEZ
EXAMINADOR	ING. MARIO ENRIQUE RIVERA GONZÁLEZ
EXAMINADOR	ING. WILLIAMS GUILLERMO ALVAREZ MEJÍA
EXAMINADOR	ING. FRANCISCO ABÉN ROSALES CEREZO
SECRETARIO	ING. EDGAR JOSÉ AURELIO BRAVATTI CASTRO



**CENTRO DE INVESTIGACIONES DE INGENIERIA
UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
DIRECCION GENERAL DE OBRAS PUBLICAS - MUNICIPALIDAD DE GUATEMALA**



Guatemala, 21 de julio de 1,997

Ing. Julio Enrique Chávez Montúfar
Director, Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería, USAC

Ing. Chávez:

Por este medio me permito informarle que una vez revisado el informe final de tesis de la estudiante Liliam Agnes Carolina González Argueta, titulado "Evaluación experimental del efecto del catalizador básico sobre la reacción homogénea de primer orden de formación de iodoacetona para cuantificar la forma enólica, en un reactor tubular continuo, isotérmico, escala laboratorio", se ha encontrado satisfactorio para su aprobación.

Por tanto le solicito que sea autorizado el trabajo mencionado y se proceda con los trámites posteriores a dicha aprobación.

Sin otro particular, me suscribo

Atentamente,



Ing. César Alfonso García Guerra
Asesor de tesis



Guatemala, 22 de julio de 1997

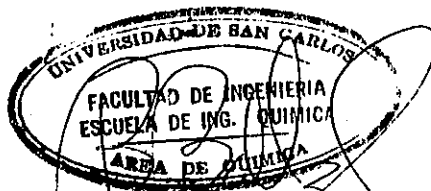
Ingeniero.
Julio Chávez Montúfar.
Director de la Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería,
Presente.

Ing. Chávez:

Hago de su conocimiento que he revisado el trabajo de Tesis de la estudiante Liliam Agnes Carolina González Argueta, titulado EVALUACION EXPERIMENTAL DEL EFECTO DEL CATALIZADOR BASICO SOBRE LA REACCION HOMGENEA DE PRIMER ORDEN DE FORMACION DE IODOACETONA PARA CUANTIFICAR LA FORMA ENOLICA, EN UN REACTOR TUBULAR CONTINUO, ISOTERMICO, ESCALA DE LABORATORIO. Dejo constancia de mi aprobación al mismo, para proceder a la autorización del mismo.

Sin otro particular, me suscribo de usted,

Atentamente



Ing. Quím. Byron Roberto Baldizón Cancinos
REVISOR DE TESIS



FACULTAD DE INGENIERIA

Escuelas de Ingeniería Civil, Ingeniería
Mecánica Industrial, Ingeniería Química,
Ingeniería Mecánica Eléctrica, Técnica
y Regional de Post-grado de Ingeniería
Sanitaria.

Ciudad Universitaria, zona 12
Guatemala, Centroamérica

El Director de la Escuela de Ingeniería Química, Ing. Julio Chávez Montúfar, después de conocer el dictamen del Asesor con el Visto Bueno del Jefe de Departamento, al trabajo de la estudiante Liliam Agnes Carolina González Argueta, titulado: **EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DEL EFECTO DEL CATALIZADOR BÁSICO SOBRE LA REACCIÓN HOMOGÉNEA DE PRIMER ORDEN DE FORMACIÓN DE IODOACETONA PARA CUANTIFICAR LA FORMA ENÓLICA, EN UN REACTOR TUBULAR CONTINUO, ISOTÉRMICO, ESCALA LABORATORIO**, procede a la autorización del mismo.

Ing. Julio Chávez Montúfar
DIRECTOR
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA



Guatemala, 31 de julio de 1,997.



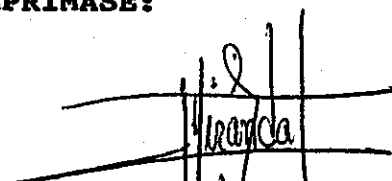
FACULTAD DE INGENIERIA

Escuelas de Ingeniería Civil, Ingeniería Mecánica Industrial, Ingeniería Química, Ingeniería Mecánica Eléctrica, Técnica y Regional de Post-grado de Ingeniería Sanitaria.

Ciudad Universitaria, zona 12
Guatemala, Centroamérica

El Decano de la Facultad de Ingeniería, luego de conocer la autorización por parte del Director de la Escuela de Ingeniería Química, al trabajo de tesis titulado: EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DEL EFECTO DEL CATALIZADOR BASICO SOBRE LA REACCIÓN HOMOGÉNEA DE PRIMER ORDEN DE FORMACIÓN DE IODOACETONA PARA CUANTIFICAR LA FORMA ENÓLICA, EN UN REACTOR TUBULAR CONTINUO, ISOTÉRMICO, ESCALA LABORATORIO de la estudiante Liliam Agnes Carolina González Argueta, procede a la autorización para la impresión de la misma.

IMPRIMASE:


Ing. Herbert Miranda Barrios
DECANO



Guatemala, 31 de julio de 1,997.

AGRADECIMIENTO

A: Dr. Oscar Cobar Pinto

Ing. Mynor Rolando Estrada Garcia

Ing. José Fernando Cano Villatoro

Ing. Byron Roberto Baldizón Cancinos

Centro de Investigaciones de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala

por los recursos proporcionados para el desarrollo de esta tesis

Y especialmente a:

Ingeniero César Alfonso García Guerra

por su apoyo incondicional.

DEDICATORIA

A Dios

A mis padres:

**José Ramiro González Sandoval
Liliam Esperanza Argueta de González (Q.E.P.D.)**

Con amor y agradecimiento

A mis hermanos

A mis tíos:

**Alfredo López U. (Q.E.P.D.)
María Lidia González de López (Q.E.P.D.)**

por todo el apoyo que me brindaron

A mi esposo:

Oswald Eduardo Beneke Lima

Con todo mi amor

Y especialmente a mi hija:

Lucía Nicole Beneke González

Cuya existencia ha traído la inspiración más grande en mi vida

ÍNDICE GENERAL

Glosario.....	iii
Introducción.....	v
Justificación.....	vi
Objetivos.....	vii
Hipótesis del trabajo e hipótesis estadística.....	viii

ANTECEDENTES

Historia de estudios preliminares.....	ix
--	----

MARCO TEORICO

1) Cinética y catálisis de las reacciones químicas:	
1.1) Generalidades de las reacciones químicas.....	1
1.2) Cinética de las reacciones homogéneas.....	2
1.3) Estructura y propiedades de los compuestos carbonílicos.....	3
2) Catálisis y mecanismo de reacción :	
2.1) Catálisis.....	5
2.2) Catálisis homogénea en fase líquida (ácido-base).....	5
2.3) Catálisis general.....	6
2.3.1) Promoción vrs. catálisis.....	7
2.4) Mecanismo de reacción.....	7
3) Teoría de la regulación del pH:	
3.1) Soluciones reguladoras.....	14
3.2) Capacidad amortiguadora.....	15
4) Reactores químicos:	
4.1) Tipos de reactores.....	18
4.2) Ecuaciones de diseño.....	19
4.2.1) Reactores ideales.....	19
4.2.2) Tiempo espacial y velocidad espacial.....	19
4.2.3) Ecuaciones de diseño para un reactor de flujo en pistón en estado estacionario.....	19
4.3) Teoría de flujo de fluidos.....	22
5) Absorción y emisión de energía radiante:	
5.1) Naturaleza de la energía radiante.....	23
5.2) Espectrofotometría de absorción.....	24
5.3) Leyes de la espectrofotometría.....	24
5.4) Espectrofotómetros.....	26
5.5) Error fotométrico.....	27
6) Diseños factoriales.....	30

PARTE EXPERIMENTAL

7) Metodología:	
7.1) Localización.....	33
7.2) Reactivos.....	33
7.3) Equipo y materiales.....	33

7.4) Recursos humanos.....	34
7.5) Metodología experimental:	
7.5.1) Diseño de tratamientos.....	34
7.5.2) Diseño experimental.....	34
7.5.3) Unidad experimental.....	35
7.5.4) Manejo del experimento.....	35
7.5.5) Variables respuesta.....	35
7.5.6) Modelo estadístico.....	36
Discusión de resultados.....	37
Conclusiones.....	xi
Recomendaciones.....	xii
Bibliografía.....	xiii

APENDICE

Datos Originales.....	xvi
Resultados.....	xxi
Diagrama del reactor tubular.....	xxxii

ANEXOS

Anexo 1: Cálculo de porcentaje de enol en la acetona acuosa.....	xxxiv
Anexo 2: Cálculo de la capacidad amortiguadora del buffer de fosfatos.....	xxxvi

Ácido: según Lewis, es una sustancia que puede aceptar un par de electrones para formar un enlace covalente. Según Lowry-Bronsted es una sustancia donadora de protones.

Ácidos polipróticos: son ácidos que disueltos en agua dan más átomos de hidrógeno a la solución.

Ácido prótico: es un ácido que se ioniza en solución acuosa y transfiere un protón al solvente.

Base: según Lewis, es una sustancia que puede donar un par de electrones para formar un enlace covalente. Según Lowry-Bronsted es una sustancia aceptora de protones.

Base conjugada: es la base débil que se obtiene de la ionización de un ácido fuerte.

Carbonilo: es un compuesto que pertenece a la familia del carbono que contiene un átomo de carbono en un estado parcialmente oxidado.

Cetona: es un compuesto de fórmula general $RRCO$. Contiene el grupo carbonilo $C=O$ y los valores de R pueden ser alifáticos o aromáticos.

Cetona alifática: son cetonas de fórmula general $RRCO$ donde R es una cadena abierta.

Complejo activado: es un punto dado durante una reacción química, cuya energía es mayor que la de reactivos y productos de dicha reacción.

Constante de equilibrio: en una reacción a una temperatura determinada, es la relación entre el producto de las concentraciones de las sustancias formadas y el producto de las concentraciones de las sustancias reactantes. Dichos productos de las concentraciones tienen como exponentes numéricos los coeficientes estequiométricos de la reacción.

Energía de activación: es la cantidad mínima de energía que se requiere para que cuando haya un choque entre dos moléculas, de como resultado una reacción. Es la energía necesaria para destruir las ligaduras existentes entre las moléculas.

Enlace pi: es el enlace que se verifica por medio de un enlace de orbitales, es decir una nube electrónica situada por encima y otra por debajo del plano de los átomos. Se presenta en los dobles enlaces.

Enlace sigma: es el tipo de enlace que permanece simétrico en torno a una recta que conecta los núcleos de los átomos de una molécula.

Enol: es el tautómero de la forma cetónica donde hay cambios tanto en la posición de electrones como de átomos en la molécula.

Enolato: es el anión resultante cuando un compuesto carbonílico dona a una base uno de sus hidrógenos alfa.

Equilibrio: es la condición de estabilidad que alcanza una reacción cuando los reactantes se transforman progresivamente en productos hasta que ambas concentraciones alcanzan un valor constante y ocurre también en el sentido opuesto hasta alcanzar las mismas condiciones de fuerza y velocidad que se obtuvieron al partir de los reactantes.

Hidronio: el ion H_3O^+ formado por la alta densidad de carga del H^+ , un protón simple.

Isómeros: compuestos diferentes que tienen la misma fórmula molecular.

Mecanismo de reacción: Es el conocimiento detallado del camino que conduce a una reacción. Debe explicar la aparición de los productos, indicar las sustancias intermedias y explicar los efectos de un cambio en las condiciones de la reacción (por ejemplo: la cinética).

Oxhidrilo: iones hidróxido: OH⁻.

Polaridad: es la propiedad de dos átomos unidos por un enlace covalente que no comparten electrones por igual por lo que un extremo del enlace forma un polo negativo y el otro extremo forma un polo positivo, lo que forma un enlace polar.

Polarímetro: es un instrumento utilizado para detectar la rotación de la luz polarizada, es decir la actividad óptica.

Soluciones ácidas: soluciones acuosas en las que la concentración de los iones H⁺ es mayor que la de iones OH⁻. Es decir $[H^+] > 10^{-7}$, pH < 7.

Soluciones básicas: soluciones acuosas en las que la concentración de los iones H⁺ es menor que la de iones OH⁻. Es decir $[H^+] < 10^{-7}$, pH > 7.

Soluciones buffer: soluciones que contienen un ácido débil y una sal del ácido con una base fuerte, o una base débil y una sal de la base con un ácido fuerte que tienen la propiedad de manifestar variaciones insignificantes de pH por efectos de la dilución o de la adición de cantidades moderadas de ácidos o bases. También se conocen como soluciones reguladoras o soluciones tampón.

INTRODUCCION

El presente trabajo de investigación tiene como objetivo verificar experimentalmente el efecto del buffer de fosfatos utilizado como catalizador básico en la reacción de formación de iodoacetona a partir del enol disponible de la acetona y **evaluar si menores cantidades de solución buffer cambian la capacidad amortiguadora de manera significativa.**

En este experimento se utilizará un reactor continuo tubular isotérmico, escala laboratorio, para evaluar un sistema de reacción acetona-triioduro y **que la forma enol de la acetona sea halogenada exclusivamente en catálisis básica,** para aprovechar la etapa lenta con que se presenta la tautomería ceto-enol en estas condiciones. Para demostrar y cuantificar este efecto, se analizará la reacción al utilizar como variable la cantidad de buffer, se mantendrán constantes los demás reactantes y se hará un seguimiento a la conversión a lo largo del reactor en cada tratamiento. **Las variaciones en la conversión se medirán por medio de un espectrofotómetro que detecte la cantidad de yodo residual** y la variación en el pH del buffer y de esta forma conocer la cantidad equivalente de acetona enólica halogenada formada en la reacción y el cambio en la capacidad amortiguadora.

Los resultados de esta evaluación permitirán continuar con una serie de estudios realizados en este reactor escala laboratorio que tienen como fin **aportar información útil para el desarrollo de manual del laboratorio del curso de Cinética de procesos químicos industriales de la carrera de Ingeniería Química** de esta Universidad, pues es necesario recurrir a conocimientos cinéticos, de química analítica y orgánica y estadística.

La precisión de este modelo experimental se verificará por medio de un análisis estadístico para determinar la utilidad de dicho reactor en una reacción de este tipo y su aplicación a nivel industrial.

JUSTIFICACION

Este trabajo de tesis se plantea como un procedimiento de verificación cuantitativa del efecto de una solución buffer elaborada con el sistema de fosfatos a pH neutro, en la catálisis general básica de enolización de acetona y la iodoacetona obtenida a partir de este proceso, para analizar la conversión del reactante y el cambio en la capacidad amortiguadora de dicha solución reaccionante.

El sistema de reacción (acetona-triioduro) permite la halogenación de la acetona en medio básico, mientras que el buffer escogido a este pH aporta las condiciones necesarias para poder utilizar un reactor continuo tubular y así evaluar el progreso de la reacción, al variar la cantidad del catalizador, cuyo efecto se quiere cuantificar.

La teoría de la regulación del pH entonces, coadyuva a interpretar la cinética y el mecanismo de reacción para proporcionar un sistema que ejemplifica dichas actividades, al integrar también el recurso del análisis espectrofotométrico que permite obtener resultados confiables. Así mismo evaluar la significancia estadística del diseño experimental.

Además, por medio de este trabajo de investigación, se podrán ampliar los estudios que se han desarrollado en el reactor tubular escala laboratorio y lograr establecer un modelo didáctico aplicable al curso de Cinética de los procesos químicos industriales, ya que a pesar de que muchos experimentos cinéticos aparecen en manuales de laboratorio a diferentes niveles de sofisticación, existen muy pocos que demuestran el importante fenómeno de la catálisis general, ya sea por ácidos o por bases.

El presente modelo experimental permite familiarizarse con la determinación de mecanismos de reacción por métodos cinéticos. Si se establece como una práctica de laboratorio en la carrera de Ingeniería Química permitirá, tanto al instructor como a los estudiantes, emplear simples técnicas espectrofotométricas y permitirá también demostrar más teorías avanzadas asociadas con catálisis homogénea ácido-base.

OBJETIVOS

OBJETIVOS GENERALES:

1. Evaluar el efecto del catalizador básico en la halogenación de la acetona acuosa enólica y en la obtención del producto final halogenado proveniente del tautómero inestable del carbonilo.
2. Determinar la capacidad amortiguadora (denominada matemáticamente β) del buffer de fosfatos en el sistema de reacción de la catálisis básica general de enolización de acetona, por medio de la variación en la dosificación del buffer.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

1. Calcular el grado de conversión de la acetona enólica a iodoacetona en función de la variación en la catálisis básica.
2. Medir la capacidad amortiguadora del buffer de fosfatos al pH nominal y su variación a lo largo del reactor debido al cambio en las cantidades iniciales de dicho catalizador básico.
3. Evaluar la significancia estadística del diseño experimental.
4. Evaluar la longitud del reactor tubular isotérmico utilizado en este trabajo de tesis, para determinar si se logra la halogenación de la acetona enólica en el mismo, a la temperatura de operación (23 °C).

HIPÓTESIS DELTRABAJO

Es posible cuantificar el efecto del catalizador básico en la reacción de formación de iodoacetona a partir del enol disponible de la acetona y analizar si hay un cambio en la capacidad amortiguadora del buffer a lo largo del reactor continuo tubular isotérmico , escala laboratorio.

HIPÓTESIS ESTADÍSTICA

H0: Sí existen variaciones significativas en la formación de iodoacetona a partir del enol disponible de la acetona debido al efecto del catalizador básico al variar su capacidad amortiguadora a lo largo del reactor continuo tubular escala laboratorio.

H1: No existe variación significativa.

ANTECEDENTES

HISTORIA:

Debido a la participación del Ingeniero Químico César Alfonso García Guerra en el Seminario sobre "La Enseñanza de la Química" en 1,982 en la Universidad de Puebla, México, surgió la iniciativa de crear un proyecto orientado al diseño de un reactor tipo tubular escala laboratorio con el fin de desarrollar información preliminar base para el diseño de un manual de práctica del curso de Cinética de los Procesos Químicos Industriales.

Se han hecho varios estudios donde se han evaluado sistemas con diferentes órdenes de reacción catalizados y no catalizados y con variaciones de temperatura y otras condiciones a lo largo del reactor. Estos son:

- 1) En 1,984 la estudiante Teresa Lisely de León Arana desarrolló el trabajo de tesis titulado **EVALUACIÓN DEL DISEÑO DE UN REACTOR QUÍMICO TUBULAR TIPO LABORATORIO COMO RECURSO DOCENTE DEL CURSO CINÉTICA DE LOS PROCESOS QUÍMICOS**, en el cual se evalúan los parámetros de temperatura, concentración, longitud del reactor, para obtener una mayor conversión en la reacción de oxidación del ión yoduro por el ión persulfato respecto al iodo libre. Las concentraciones utilizadas de KI están entre 0.1 y 0.4 M , concentraciones de $K_2S_2O_8$ entre 0.05 a 0.2 M, temperaturas entre 20 a 60°C , velocidad de alimentación entre 2 a 4 mol/l. Se obtuvo en dicho estudio una conversión máxima de 0.065 mol/l, con un tiempo de residencia de 1.53 s se utilizó para ello una longitud del reactor de 1.20 m.
- 2) En 1,986, el estudiante Francisco Abén Rosales Cerezo desarrolló el trabajo de investigación titulado **HIDRÓLISIS DE LA SACAROSA CON ÁCIDO CLORHÍDRICO DILUIDO EN CONDICIONES ISOTERMAS, ADAPTADA AL REACTOR TUBULAR TIPO LABORATORIO**, en el cual trató las condiciones de ruptura de la molécula (hidrólisis) de sacarosa en sus dos componentes fructosa y glucosa por medio del ácido clorhídrico, evaluó la reacción a diferentes temperaturas con concentración constante de sacarosa y ácido clorhídrico. Se llegó a obtener bajo estas condiciones una temperatura óptima de 65°C con una concentración de sacarosa de 1.9476 M. Se obtuvo en dicha investigación una inversión máxima de sacarosa de 1.98% con una velocidad espacial de 0.063 min para una longitud total de 1.20 m.
- 3) El mismo autor desarrolló también su trabajo de tesis en el reactor tubular y profundizó en el tema anterior, el título es: **OPTIMIZACIÓN DE LA OPERACIÓN DE UN REACTOR TIPO TUBULAR DE LABORATORIO, A TEMPERATURA Y CONCENTRACIÓN CONSTANTE PARA UNA REACCIÓN HOMOGÉNEA DE PRIMER ORDEN**, en el cual estudió el incremento en la longitud del reactor y evaluó la eficiencia del mismo mediante la hidrólisis de la sacarosa con ácido clorhídrico, como una reacción de primer orden. Obtuvo como resultado de la investigación que la condición de temperatura óptima de operación es de 70°C, con concentración de sacarosa de 0.29844 M, pH de la solución de HCl de 1.2, concentración de HCl de 0,063095 M, con lo cual obtuvo una conversión máxima de 91.78% con un tiempo de residencia de 1.59 min para la longitud de reactor de 3.60 m.

- 4) En octubre de 1,988, el estudiante Walter Oswaldo Zelada Sánchez publicó el trabajo de tesis titulado **EVALUACIÓN DE UN REACTOR TIPO TUBULAR DE LABORATORIO PARA UNA REACCIÓN HOMOGÉNEA E IRREVERSIBLE DE SEGUNDO ORDEN. (SISTEMA: ACETATO DE ETILO-HIDRÓXIDO DE SODIO)** donde evaluó el orden de la reacción, constantes de velocidad, tiempo de residencia en el reactor y desarrolló correlaciones del % de conversión de hidrólisis respecto a las longitudes del reactor. Utilizó para la experimentación concentraciones de 0.05 a 0.15 M y obtuvo como resultado de la investigación una constante de velocidad de reacción $K = 0.15472 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, orden de la reacción $n = 2.005$, tiempo de residencia 13.0125 s, conversión máxima = 38.06% para una longitud del reactor de 4.24 m.
- 5) La estudiante Telma Maricela Cano Morales presentó en junio de 1,989 su trabajo de tesis denominado **EVALUACIÓN DEL GRADO DE CONVERSIÓN PARA UNA REACCIÓN DE SEGUNDO ORDEN (SISTEMA YODURO-PERSULFATO) CATALIZADA A DIFERENTES CONCENTRACIONES REALIZADA EN EL REACTOR TUBULAR, ESCALA LABORATORIO A DIFERENTES TEMPERATURAS DE OPERACIÓN**, el cual presentó una optimización a la tesis realizada por Lisely de León Arana para el mismo sistema redox, utilizó concentraciones iguales de yoduro de potasio y de persulfato de potasio, en el rango de 0.01 a 0.03 M y temperaturas entre 22 y 60°C. Al aplicar un trabajo estadístico encontró que el mejor tratamiento corresponde a $T = 60^\circ\text{C}$, concentración inicial de los reactantes de 0.03 M, para una longitud del reactor de 3.20 m y un porcentaje de conversión del 51.6%.
- 6) En 1,991, Willy Vidal Pirir Rojas publicó el trabajo de tesis titulado **EVALUACIÓN DEL GRADO DE CONVERSIÓN EN EL SISTEMA QUÍMICO CLORURO FÉRRICO-CLORURO ESTANNOZO CATALIZADO CON ÁCIDO CLORHÍDRICO**. En este estudio evaluó una cinética de tercer orden, operó a diferentes concentraciones y temperaturas. Obtuvo como resultado un porcentaje de conversión máxima de 76.46% correspondiente a la combinación $T = 55^\circ\text{C}$, $[\text{FeCl}_3] = 0.006 \text{ M}$ y $L = 318.5 \text{ cm}$.
- 7) En 1,994, la estudiante Claudia Cristina Urizar Pérez, realizó el trabajo de tesis titulado **EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL CATALIZADOR EN EL GRADO DE CONVERSIÓN PARA UNA REACCIÓN HOMOGÉNEA DE SEGUNDO ORDEN (SISTEMA YODURO-PERSULFATO) A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE REACTANTES, EN UN REACTOR TUBULAR ISOTÉRMICO, ESCALA LABORATORIO**. En esta tesis, Urizar Pérez utilizó valores de concentraciones de reactantes, en un rango de 0.01 a 0.03 M y concentraciones de catalizador de 0.2M/0.267M a 0.6M/0.8M. Los resultados obtenidos son: conversión máxima de 89.93%, el cual se alcanza a una concentración inicial de reactantes para ambos casos igual a 0.3 M, una concentración de catalizador igual a 0.6M/0.8M y a una longitud del reactor igual a 359.60 cm.

MARCO TEÓRICO

1) CINÉTICA Y CATÁLISIS DE LAS REACCIONES QUÍMICAS:

1.1) GENERALIDADES DE LAS REACCIONES QUÍMICAS :

Según Levenspiel (p. 3), bajo condiciones apropiadas unas sustancias pueden transformarse en otras que constituyen diferentes especies químicas. Si ocurre esto solamente por reordenación o redistribución de los átomos para formar nuevas moléculas, se dice que se ha efectuado una reacción; en química se estudian estas reacciones tomando en cuenta su modo y mecanismo, los cambios físicos y energéticos que tienen lugar, y la velocidad con que se forman los productos.

La cinética química trata principalmente del estudio de la velocidad, considera todos los factores que influyen sobre ella y explica la causa de la magnitud de esa velocidad de reacción. Entre las numerosas razones que hacen importante su estudio se puede mencionar que el ingeniero químico ha de conocer la cinética de la reacción para hacer un diseño satisfactorio del reactor en el que ésta ha de efectuarse a escala técnica. Si la reacción es suficientemente rápida para que el sistema esté prácticamente en el equilibrio, el diseño es muy sencillo ya que no es necesaria la información cinética y resulta suficiente la información termodinámica.

Clasificación de las reacciones químicas:

Hay muchas formas de clasificar las reacciones químicas. En la ingeniería de las reacciones químicas probablemente el esquema más útil es el que resulta de dividir las, de acuerdo al número y tipo de fases implicadas, en dos grandes grupos:

a) Sistemas homogéneos:

Una reacción es homogénea si se efectúa solamente en una fase.

b) Sistemas heterogéneos:

Si al menos se requiere la presencia de dos fases para que transcurra a la velocidad que lo hace.

Integradas a estos dos tipos de reacciones se tienen las catalíticas cuya velocidad está alterada por la presencia, en la mezcla reaccionante, de materiales que no son reactantes ni productos. Los catalizadores no necesitan estar presentes en grandes cantidades y actúan en cierto modo, como mediadores, retardan o aceleran la reacción a la vez que ellos pueden o no sufrir pequeñas variaciones.

Variables que afectan a la velocidad de reacción:

En los sistemas homogéneos las variables son la temperatura, la presión y la composición. En todos los casos, si la reacción global consta de varias etapas en la serie, la etapa más lenta de la serie es la que ejerce la mayor influencia y se puede decir que es la etapa controlante.

Según Waddington & Meany (p. 60), en la formación de iodoacetona, la etapa controlante es la transformación de la acetona en su forma enol la cual se lleva a cabo en forma lenta en catálisis básica y que subsecuentemente da lugar a una reacción rápida con el halógeno.

1.2) CINÉTICA DE LAS REACCIONES HOMOGÉNEAS:

Levenspiel (p. 9), refiere que en las reacciones homogéneas todas las sustancias reaccionantes se encuentran en una sola fase: gaseosa, líquida o sólida. Por otra parte, si la reacción está catalizada, el catalizador también ha de estar presente en la misma fase. En los sistemas de este tipo, se emplea la medida intensiva basada en la unidad de volumen de fluido reaccionante. De este modo la velocidad de reacción respecto a un componente cualquiera A se define como:

$$r_A = \frac{1}{V} \left(\frac{dN_A}{dt} \right)_{\text{por reacción}} = \frac{(\text{moles de A que aparecen en la reacción})}{(\text{unidad de volumen})(\text{unidad de tiempo})}$$

(1)

Molecularidad y orden de reacción:

Además, Levenspiel (p. 13) refiere que la molecularidad de una reacción elemental es el número de moléculas que intervienen en la reacción, y se ha encontrado que puede valer uno, dos, y, en ocasiones, tres.

Frecuentemente se encuentra que la velocidad con que transcurre una reacción en la que intervienen las sustancias A, B, ..., D puede darse aproximadamente por una expresión del tipo siguiente:

$$r_A = k C_A^a C_B^b \dots C_D^d, \quad a + b + \dots + d = n \quad (2)$$

donde a, b, ..., d no han de estar necesariamente relacionados con los coeficientes estequiométricos. El orden de la reacción es el exponente a que están elevadas las concentraciones. Así, la reacción anterior es de

orden a con respecto a A
orden b con respecto a B
orden global n

Como el orden se refiere a expresiones cinéticas determinadas experimentalmente, no tiene por qué ser un número entero, mientras que la molecularidad de una reacción ha de expresarse por un número entero, ya que se refiere al mecanismo de reacción y puede aplicarse solamente a una reacción elemental.

Reacciones de primer orden:

Según Maron y Prutton (p. 555), en el caso de las reacciones de primer orden, de acuerdo a la ley de acción de masas la velocidad de cualquier reacción monomolecular



debe ser en cualquier instante t proporcional a la concentración de A, C_A , presente en ese momento, es decir,

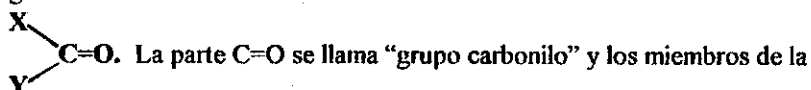
$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad (3)$$

El factor de proporcionalidad k_1 se denomina velocidad específica o constante de velocidad específica de la reacción de primer orden.

Según Waddington & Meany (p. 60), es conocido, que la halogenación de acetonas en solución acuosa es de primer orden respecto a la acetona y de cero orden respecto al halógeno. Por otra parte, las velocidades de cloración, bromación e iodación son todas idénticas ya que no depende del halógeno que se esté usando.

1.3) ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS CARBONÍLICOS:

Según C. D. Gutsche (p. 1), entre el carbono y su estado elemental, ya sea grafito o diamante, y el carbono en su estado más oxidado, dióxido de carbono, existen muchas familias de compuestos con carbono que forman la clase de sustancias conocidas como orgánicas. Entre estas familias, la que tiene, probablemente, más miembros, y que por tanto reclama un lugar privilegiado en la química orgánica, contiene un átomo de carbono en un estado parcialmente oxidado, que se representa por la fórmula general



familia de compuestos que contienen este grupo se denominan "compuestos carbonílicos". En todos, excepto en pocos miembros, al menos uno de los grupos X e Y contiene átomos de carbono, y en la mayoría de los casos la unión entre el grupo carbonilo y al menos uno de los grupos X o Y es un enlace carbono-carbono.

1.3.1) Clasificación de los compuestos carbonílicos:

Existen varios tipos, clasificados según los tipos de grupos unidos al carbonilo, dentro de los cuales interesa para este estudio el tipo al que pertenece la acetona. Este es:

Tipo A: hidrógeno o una función orgánica en la que el átomo de carbono directamente unido al C=O tiene hibridación sp^3 . Este tipo incluye hidrógeno, grupos alquilo, tales como CH_3 , CH_3CH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, y grupos alquilo sustituidos, tales como $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$, Cl_3C , etc.

Las varias combinaciones de grupos unidos a la función carbonílica producen las diversas variedades de compuestos carbonílicos. Así, los aldehídos y cetonas sencillas, tales como acetaldehído o acetona, son representativos de los compuestos de la clase AA.

1.3.2) Estructura electrónica de enlace de los compuestos carbonílicos:

El enlace carbono-oxígeno en los compuestos carbonílicos se representa como el traslape de un orbital híbrido sp^2 del carbono y un orbital $2p_x$ del oxígeno para formar un enlace sigma, combinado con el traslape lateral del orbital $2p$ del carbono y el orbital $2p_y$ del oxígeno para formar un enlace pi. Se cree que la polaridad del doble enlace carbono-oxígeno reside tanto en el enlace sigma como en el enlace π , y que es parcialmente responsable de la fuerza adicional que este enlace posee en comparación con el doble enlace carbono-carbono.

Esto puede explicarse, posiblemente, porque el oxígeno (a diferencia del carbono) posee electrones no enlazantes, siendo la repulsión entre estos menor cuando el oxígeno forma un doble enlace que cuando forma uno sencillo. Como puede demostrarse, la representación de la polaridad del grupo carbonilo requiere, según el método de orbitales moleculares, una densidad electrónica elevada en la proximidad del oxígeno, y según el método de enlace de valencia, la inclusión de una estructura de las cargas separadas.

1.3.3) Características de la acetona:

La acetona pertenece al grupo de los aldehídos y cetonas alifáticas saturadas en el cual la interacción entre el grupo carbonílico y los grupos a él unidos (H o carbonos con hibridación sp^3) es normalmente

muy pequeña. Como consecuencia el grupo carbonilo está en condiciones óptimas para mostrar su verdadera identidad no perturbada por la interacción de sus vecinos.

Al mismo tiempo, los compuestos de la clase AA proporcionan un buen punto de referencia en las discusiones de los efectos que la estructura tiene sobre las propiedades de los compuestos carbonílicos en general. Por ejemplo, el momento dipolar de los compuestos de la clase AA es, aproximadamente, 2.5 D [$1 \text{ D (Debye)} = 10^{-18} \text{ esu cm}$], y se atribuye casi enteramente al carácter dipolar del doble enlace carbono-oxígeno.

Araneo (p. 119), refiere que una molécula en la cual hay dos centros de carga, se denomina dipolo y éste se forma de una cantidad de carga positiva y de una carga negativa igual, situada a una distancia determinada. El producto el valor de la carga por la distancia entre los centros de las dos cargas se denomina momento dipolar (las distancias son comúnmente 10^8 cm y las cargas 10^{-10} esu , de allí el valor de 1 Debye). Este número da una indicación de la tendencia de un dipolo a orientarse bajo la acción de un campo eléctrico, permitiendo distinguir entre moléculas polares y no polares. Esto se puede determinar al medir la constante dieléctrica de la sustancia en cuestión.

En general, las sustancias polares tienen una elevada constante dieléctrica. El agua, por ejemplo tiene una cte. dieléctrica de 80 a 20°C mientras que la acetona tiene un valor de 20 a 20°C . **La acetona es poco polar, pero puede ser también un buen solvente para sustancias polares, especialmente para aquellas que contienen OH, ya que puede formar con ellas puentes de hidrógeno debido a que es miscible en agua.** A pesar de esto, se puede concluir que la acetona le baja la constante dieléctrica a la solución de buffer de fosfatos y iodo, por lo que se necesita agregarle una solución con un compuesto polar como el NaCl para elevar dicha constante y así lograr que hayan más iones en la solución global.

Lo anterior es respaldado por **Jack Hine (p. 39)**, quien indica que un factor importante que permite la solución de una sal iónica como el cloruro de sodio es la constante dieléctrica del solvente (el factor con el cual las interacciones entre las cargas eléctricas son reducidas). Esto es, en una solución con una constante dieléctrica de 80, específicamente agua, dos iones con cargas opuestas separados por una distancia dada tendrán solo $1/80$ la atracción hacia ellos mismos que tendrían al vacío y tendrán por consiguiente, una tendencia mucho menor a recombinarse para formar un cristal.

2) CATÁLISIS Y MECANISMO DE REACCIÓN:

2.1) CATÁLISIS:

Perry (p. 4-4), indica que la catálisis se refiere generalmente a procesos químicos en los que las velocidades de las reacciones están sujetas a la influencia de sustancias que pueden o no cambiar su naturaleza química. Esta sustancia se conoce con el nombre de catalizador. El catalizador permite el desarrollo de una reacción a una mayor velocidad al seguir un mecanismo que requiere una menor energía de activación de la que se necesita en la reacción no catalizada.

Además, Dick (p. 111), indica que aunque hay un cambio en la energía de activación de una reacción que se puede atribuir a la presencia de un catalizador, el calor de reacción, ΔH no se altera. Por lo tanto, puede deducirse que **un catalizador sólo modifica la velocidad de una reacción no el grado en que se verifique. Puede participar en la reacción y llegar a ser parte del complejo activado.**

2.2) CATÁLISIS HOMOGÉNEA EN FASE LÍQUIDA (CATÁLISIS ÁCIDO-BASE) :

Perry (p. 4-6), clasifica los procesos químicos catalizados en: catálisis homogéneas y heterogéneas. En este caso interesa el estudio de la **catálisis homogénea en fase líquida** y se ha descubierto que un gran número de catálisis de este género obedecen a ecuaciones de velocidad que son de primer orden con respecto a la concentración del catalizador. **Un caso típico de reacción catalítica que se ha estudiado más minuciosamente es la catálisis de ácido-base.** Entre los ejemplos de reacciones orgánicas importantes cuyas velocidades se controlan mediante la catálisis de ácido-base, se incluyen:

- 1) inversión de azúcares,
- 2) hidrólisis de ésteres y amidas,
- 3) halogenación de la acetona y nitroparafinas,
- 4) mutarrotación de la glucosa,
- 5) esterificación de alcoholes,
- 6) enolización de aldehídos y cetonas.

En el caso de reacciones catalizadas mayormente con ácido o mayormente con base, la relación entre la efectividad del catalizador (en lo que respecta a la constante de velocidad) y la fuerza del ácido o la base (constante de ionización), se ha expresado a menudo por medio de la ecuación de Brönsted,

$$k = CK^a \quad (4)$$

en donde k representa la constante de velocidad (o constante catalítica), K es la constante de ionización ya sea del ácido o la base, y C y a son constantes empíricas gobernadas por el tipo de la reacción, la temperatura y el disolvente. Los valores observados de a se mantienen dentro del rango de 0.3 a 0.9. Se ha encontrado que la ecuación de Brönsted se aplica de un modo notable a muchas reacciones catalizadas con ácido-base.

Según el concepto general de ácidos y bases propuesto por Brönsted y Lowry, los ácidos y las bases no disociados son tan eficaces como catalizadores como los son los iones H^+ u OH^- . Por lo tanto, la catálisis con ácido comprende la transferencia de H^+ al reactivo que se está catalizando, en tanto que en la catálisis con base, lo que prevalece es la recepción de H^+ por parte de esta última. Esto implica que **los reactivos actúan como base durante la catálisis ácida, mientras que sirven de ácido en las catálisis básicas.**

Dick (p. 111), refuerza lo anterior, indicando que el ion hidrógeno (H^+) y el ion oxhidrilo (OH^-) son catalizadores comunes en los sistemas acuosos. **El efecto de su catálisis se manifiesta por los cambios en la velocidad de reacción que ocurren en los cambios en pH.**

Jack Hine (p. 104), refiere que Brønsted y sus colaboradores han demostrado que es posible dividir las reacciones catalizadas ácido- (y base-) en dos categorías de acuerdo a si la catálisis es cinéticamente atribuible a todos los ácidos (o bases) presentes en la solución o solamente al ácido conjugado (o base) del solvente.

El primer tipo es denominado: Catálisis General Ácida- (o Básica-), y el segundo, Catálisis Específica Ácida- (o Básica). Esto es, una reacción en solución acuosa cuya velocidad es meramente proporcional a la concentración de ion hidronio (y la concentración del reactante, por supuesto), es llamada Catálisis Específica Ácida (o Catálisis Específica del Ion Hidronio), mientras que en una reacción de Catálisis General Ácida habrá un término proporcional a la concentración de cada uno de los ácidos en la solución.

Lapworth, fue el primero en mostrar que la bromación de la acetona en solución acuosa es de primer orden, cuya velocidad es proporcional a la concentración de la acetona pero independiente del bromo. Una razonable interpretación de la investigación de Lapworth es el hecho de que el paso controlante de la velocidad de la reacción es la transformación de la acetona en la forma de su enol o de su ion enolato, el cual es halogenado casi instantáneamente.

Lapworth también encontró que la reacción es acelerada tanto por ácidos como por bases y se extiende proporcionalmente hasta la concentración de el ácido y/o la base usada. La velocidad de reacción, sin embargo, se mantuvo independiente de la concentración de bromo hasta que alguna cantidad de bromo estuvo presente. Por estos hechos es razonable que la formación del enol es catalizada tanto por ácidos como por bases, lo cual ha sido sostenido por un número de otros descubrimientos experimentales.

Entre estos descubrimientos, se ha encontrado que la velocidad de iodación de acetona no sólo es similarmente independiente de la concentración de halógeno sino que también procede de la misma forma que la bromación.

Además, para varias cetonas, la velocidad de intercambio de deuterio ya sea catalizado por ácido o por base, es la misma que la velocidad de bromación. También existe similitud entre la velocidad de racemización de cetonas ópticamente activas del tipo RCOCHR'R" y las velocidades de halogenación.

Dawson y sus colaboradores han demostrado que el mecanismo de la enolización de la acetona, más comúnmente medido por su halogenación, son en ambos casos una reacción de Catálisis General ya sea Ácida o Básica.

En una solución acuosa de buffer de HA y su base conjugada A⁻, se toman en cuenta todos los términos como lo son H₃O⁺, OH⁻, HA y A⁻. Específicamente, para la enolización de la acetona en un buffer de fosfatos alrededor de un pH neutro, puede demostrarse que la contribución catalítica del H₃O⁺ y H₂PO₄⁻ es despreciable, y sólo se toma en cuenta el efecto del OH⁻ y del HPO₄²⁻. Es por esto que se le llama catálisis general básica, pues se toman en cuenta sólo los componentes básicos en solución.

Lo anterior se expresa en términos cinéticos, según Waddington & Meany (p. 60):

$$v = \frac{-d[I_2]}{dt} = \frac{-d[CH_3COCH_3]}{dt} = k_{obsd} [CH_3COCH_3] \quad (5)$$

donde

k_{obsd} = k observada

Estas expresiones de velocidad indican que en la catálisis general básica de enolización de la acetona, medir la velocidad de halogenación de la acetona es medir la velocidad de enolización. Es decir que la velocidad de desaparición del agente iodizante es igual a la velocidad de desaparición de la acetona que se convierte en iodoacetona por medio de su tautómero enol. En otras palabras, el tiempo que se necesita para formar el enol es el mismo que se necesita para la halogenación de la acetona.

La k observada se denomina así pues la velocidad depende de la concentración de acetona y es un valor que se obtiene de la suma de todos los términos catalíticos presentes en la solución, que en este caso son OH^- y HPO_4^{2-} . De esto se deduce que la concentración del buffer también tiene influencia en la formación del enol.

2.3.1) PROMOCIÓN VRS. CATÁLISIS:

Cuando se usa únicamente base para la halogenación de la acetona, Morrison & Boyd (p. 861), la denominan halogenación promovida por base pues la base se consume en la reacción. En el caso de la halogenación de la acetona de este trabajo de tesis está demostrado que procede bajo una catálisis general básica pues a pesar de que se trata de una solución acuosa bufferada, sólo se toman en cuenta los componentes básicos presentes en la solución. Además dichos componentes básicos no se consumen por lo que no está dentro de la categoría de una halogenación promovida por base.

2.4) MECANISMO DE REACCIÓN:

De acuerdo a Levenspiel (p. 33), en el estudio de una reacción se distinguen tres campos de investigación: la estequiometría, la cinética y el mecanismo. En general, en primer lugar se estudia la estequiometría y después de conocerla suficientemente se investiga la cinética. Una vez que se dispone de expresiones empíricas de la velocidad, se considera el mecanismo.

Mecanismos de reacción orgánicos:

Según Jack Hine (p. 75), un mecanismo de reacción es la descripción paso por paso, del proceso que ocurre cuando los reactivos se convierten en productos. Cuando se trata de compuestos orgánicos, un mecanismo de reacción simple puede consistir en una lista secuencial de dichos compuestos que son intermedarios. En la completa elucidación de un mecanismo de reacción se puede esperar incluir una descripción estereoquímica completa de los movimientos de cada átomo a través de la reacción y también describir la estabilidad, el contenido de energía, del sistema en cada configuración intermedia, de tal manera que se puedan distinguir estados de transición, intermedarios reactivos, intermedarios estables, etc. El mecanismo completo puede ser inalcanzable, pero puede aproximarse considerablemente.

En el estudio de mecanismos de reacción orgánicos se ha encontrado que muchas reacciones diversas proceden por un número de pasos simples y que el número de los diferentes pasos que ocurren son relativamente pequeños. De esta forma se ha encontrado muy útil dividir los mecanismos de reacción orgánicos en varias clases. Estas son:

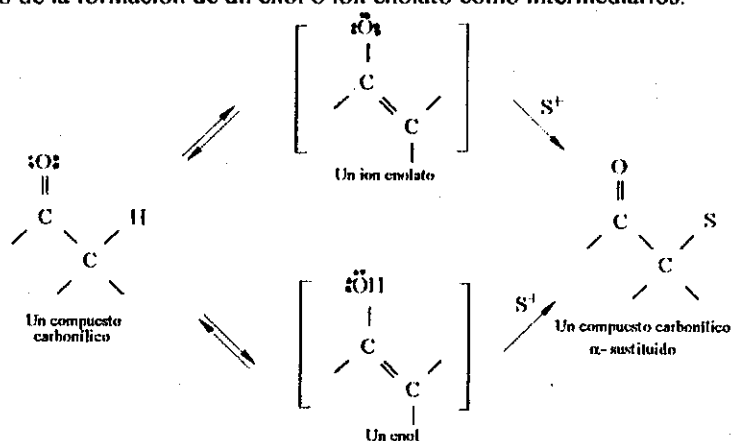
- a) reacciones polares,
- b) reacciones de radicales libres,
- c) reacciones de simple transferencia de electrones y
- d) reacciones de tipo multicentro.

En este estudio interesa analizar la clase de reacciones polares, las cuales son llamadas también iónicas, o reacciones de electrón-compartido. Estas reacciones incluyen ácidos de Lewis (reactivos electrofílicos), bases de Lewis (reactivos nucleofílicos), y sus componentes de adición. La fuerza que impulsa estas reacciones es la afinidad de los reactivos electrofílicos por pares de electrones y de los reactivos nucleofílicos por núcleos con los cuales se coordinan.

Específicamente para el caso de los compuestos carbonílicos, como la acetona que se desea halogenar en este experimento, **John McMurry (p. 819)**, indica que la mayor parte del comportamiento químico de los compuestos carbonílicos puede explicarse en términos de sólo cuatro reacciones fundamentales:

- adiciones nucleofílicas,
- sustituciones nucleofílicas en el acilo,
- sustituciones alfa y
- condensaciones de carbonilos.

Las reacciones de sustitución alfa ocurren en la posición siguiente al grupo carbonilo - la posición alfa (α) - e implican la sustitución de un átomo de hidrógeno alfa por algún otro grupo. Se verifican por medio de la formación de un enol o ion enolato como intermediarios.

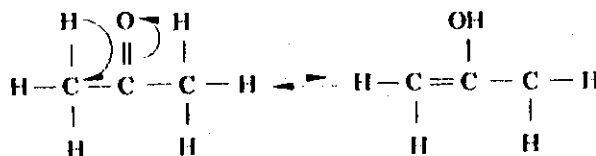


donde S^+ = grupo sustituyente

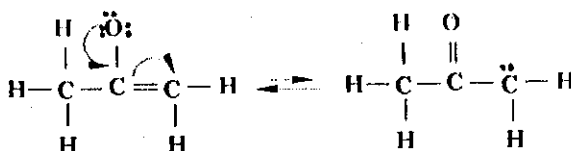
Tautomería Ceto- Enol:

Los compuestos carbonílicos que tienen átomos de hidrógeno en sus carbonos alfa se interconvierten en forma rápida con sus correspondientes enoles (eno + ol, alcohol insaturado). Esta rápida interconversión entre dos especies químicamente distintas es una clase especial de isomería conocida como tautomería (del griego tauto, el mismo, y meros, parte). A los isómeros individuales se les llama tautómeros. En este fenómeno hay cambio tanto en la posición de electrones como de átomos en la molécula, mientras que en el de resonancia hay cambio de posición de los electrones en la molécula.

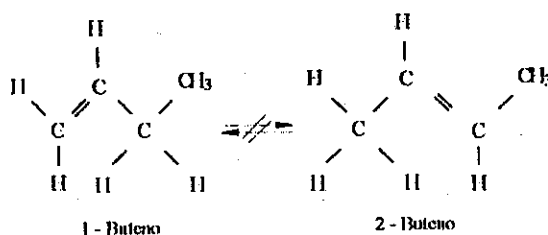
Tautomería:



Resonancia:



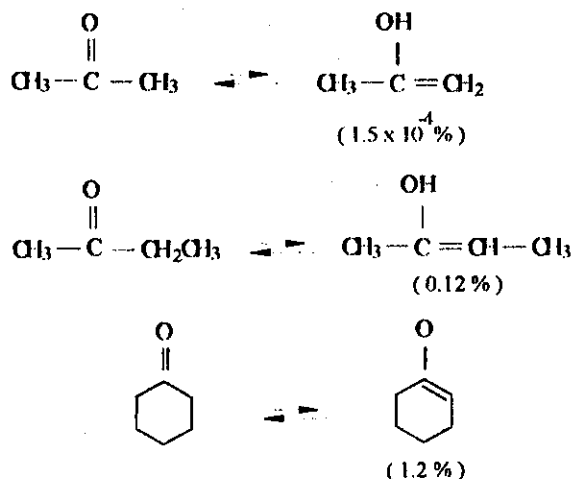
Nótese que la tautomería requiere que las dos formas isoméricas sean interconvertibles rápidamente. Así, los isómeros ceto y enol son tautómeros, pero no lo son dos alquenos isoméricos como 1-buteno y 2-buteno, ya que éstos no se interconvierten con rapidez en circunstancias normales.



Es importante mencionar que en el equilibrio, la mayoría de los compuestos carbonílicos existen casi exclusivamente en la forma ceto, y suele ser difícil aislar el enol en forma pura. Si bien los enoles son difíciles de aislar y en el equilibrio están presentes sólo en pequeña cantidad, son extremadamente importantes e intervienen en gran parte de la química de los compuestos carbonílicos.

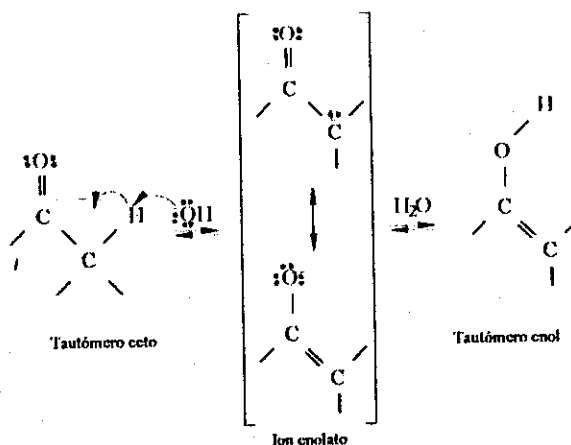
Varias referencias bibliográficas mencionan valores diferentes de porcentaje de forma enólica para la acetona pero no especifican las condiciones en que fueron obtenidos dichos valores. Por ejemplo, Breslow (p. 154) refiere que al estado de equilibrio (en el líquido puro), la acetona sólo contiene 0.00025% de enol, además no mencionan valores al equilibrio para la acetona en solución acuosa.

Según Streitwieser & Heathcock (p. 360), en el caso de las cetonas alifáticas simples, la forma enol presente en equilibrio es muy pequeña, como lo demuestran los siguientes ejemplos:

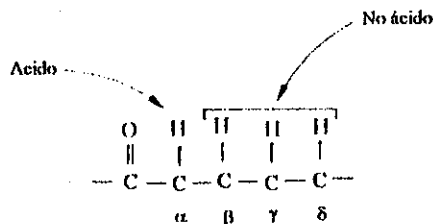


C. D. Gutsche (p. 17), menciona que una de las controversias clásicas de la química orgánica, es la estructura del éster acetilacético. Muchas de las reacciones de este éster indican que contiene un grupo carbonilo ordinario (por ejemplo, formación de cianhidrina). Sin embargo, también presenta un comportamiento característico de fenoles: es ácido, forma sal sódica, da coloración con cloruro férrico y reacciona con diazometano para dar un éter. Este comportamiento doble causó confusión a los químicos orgánicos del siglo XIX, y hasta que no pudo aceptarse que el éster acetilacético es una mezcla de compuestos el dilema no se resolvió. Ahora se comprende que **este éster, en condiciones normales, está formado por dos compuestos denominados como formas cetónica y enólica, que pueden ser separados y mantenidos como entidades individuales, sólo por medios especiales.**

John McMurry (p. 821), indica que la tautomería ceto-enol es catalizada tanto por ácidos como por bases. La formación de un enol catalizada por base ocurre vía una reacción ácido-base entre el catalizador y el compuesto carbonílico. **Este último actúa como un ácido prótico débil y dona a la base uno de sus hidrógenos alfa.** Entonces el anión resultante - un ion enolato - vuelve a protonarse para producir un compuesto neutro. Puesto que el ion enolato es un híbrido de dos formas de resonancia, puede ser protonado en el carbono y regenerar el tautómero ceto, o en oxígeno y formar el tautómero enol.



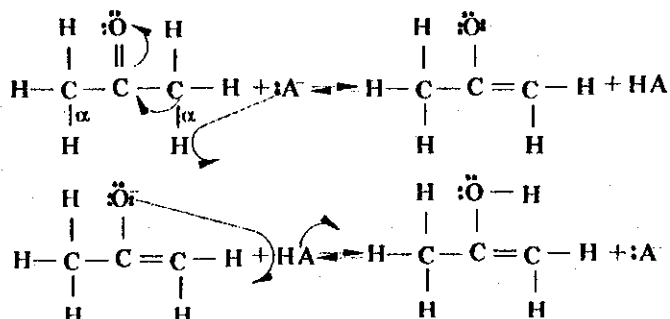
Nótese que sólo son ácidos los protones de la posición alfa de los compuestos carbonílicos. Los protones beta, gama, delta, etc. no son ácidos y no pueden extraerse con bases.



Mecanismo de enolización de la acetona en solución buffer:

Según **Waddington & Meany (p. 60)**, la halogenación de cetonas enolizables están sujetas a catálisis tanto general ácida como general básica. El mecanismo de formación del enol de la acetona en

una solución buffer de HA y su base conjugada A⁻ en una catálisis general básica, está demostrado que sigue los siguientes pasos:



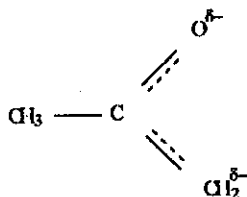
Explicación del mecanismo de enolización:

Streitwieser y Heathcock (p. 361), explican que la base, según la concepción de Brønsted, es capaz de combinarse con el protón (es un aceptor de protones) y ataca el protón alfa en relación al grupo carbonilo para dar un anión que se llama ion enolato.

Esta primera etapa es una reacción ácido-base en la que la acetona actúa como un ácido prótico. Esto se explica comparando la acetona con otros productos.

Aunque la acetona es un ácido extremadamente débil (pKa aprox. 20) en comparación con ácidos conocidos, tales como HCl (pKa -7), HF (pKa +3), ácido acético (pKa +5), hay que recordar que la acidez es relativa. Si se compara la acetona con el etano (su pKa es aprox. +50), se observa que sus propiedades ácidas son mucho mayores que las de un enlace C-H de un alcano.

Al analizar el híbrido de resonancia de dos estructuras creado por la desprotonación de la acetona, se observa que en una de ellas el carbono porta la carga negativa; en la otra, la carga negativa se localiza en el oxígeno más electronegativo. Esta última es evidentemente dominante. El símbolo alternativo que da una imagen más clara de la distribución electrónica es:



en donde se observa que la carga negativa se divide entre el carbono y el oxígeno. Cuando este anión reacciona con el agua o con iones hidronio en solución, puede sufrir la protonación ya sea en el carbono, en cuyo caso resulta la forma ceto, o en el oxígeno, en cuyo caso se origina el enol. Como el oxígeno es más electronegativo, se origina el enol.

La etapa que limita a la velocidad de la enolización catalizada por base es casi siempre la desprotonación.

En solución neutra, se tiene una base mucho más débil que OH⁻, la transferencia del protón de la acetona no es tan rápida y, en consecuencia, la enolización se desarrolla con mayor lentitud. Si la

reacción se realiza en solución más ácida o más básica, esta etapa es mucho más rápida y no será tan fácil hacerle un seguimiento en el reactor tubular escala laboratorio que se usará en este trabajo de tesis.

De todas maneras, en este experimento, como no hay sólo H_2O como principal base presente (ya que se usa un sistema de fosfatos en solución acuosa), el ataque de la base que toma parte en esta reacción es suficientemente efectivo para separar el hidrógeno alfa, pero no tan rápido como sería con una base más fuerte. Esto se debe a que los componentes básicos son HPO_4^{2-} y OH^- , que permiten que se pueda hacer un seguimiento a lo largo del reactor debido a que la reacción es más lenta comparada con la reacción con una base más fuerte.

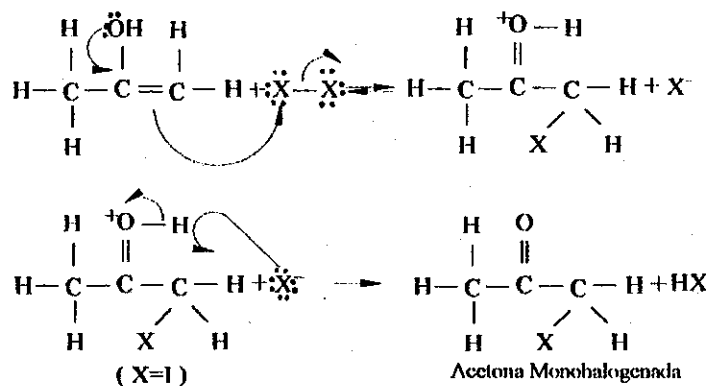
Mecanismo de halogenación de la acetona:

Según Novelli (p. 402), la polarización inducida del grupo carbonilo aumenta la acidez de los átomos de hidrógeno alfa para que el reemplazo sea rápido [ya se indicó la razón de la polarización en la sección (1.3)]. La reacción, ocurre sobre la forma enólica, lo cual se ha establecido al estudiar la velocidad de la reacción.

Un par de electrones del enol ataca al halógeno polarizado positivamente, para formar un nuevo enlace. Al unirse el halógeno al enol, se tiene un intermediario cargado positivamente, que al perder un protón del oxígeno rápidamente para unirse al otro átomo de halógeno (más electronegativo) se obtiene el producto cetónico alfa sustituido.

Este es un mecanismo concertado a través de la forma enólica de la acetona.

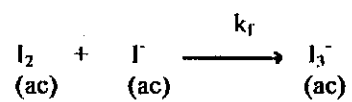
El mecanismo es:



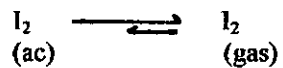
John McMurry (p. 833) refiere que si se utilizan excesos de base y de halógeno, las metil cetonas se trihalogenan y experimentan ruptura por base en la reacción denominada: reacción de haloformo, que convierte una metil cetona en un ácido carboxílico más un haloformo (cloroformo, CHCl_3 ; bromoformo, CHBr_3 ; o iodoformo, CHI_3).

Como este estudio de tesis se realiza a pH neutro con un exceso de KI, no hay exceso de base en la solución sino solamente de iodo, por lo que se obtiene sólo la sustitución de halógeno y no un rompimiento de la acetona.

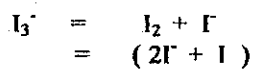
El hecho de que se utilice una solución formada de iodo molecular (I_2) y un exceso de KI es para proveer el agente iodizante. Esto se explica debido a que la formación del ion triioduro se representa así:



y el $\text{I}_2(\text{ac})$ a su vez tiende a pasar a su estado gaseoso:



por lo que se agrega exceso de KI para formar el ion triioduro y estar seguros de que se va a trabajar con el I_2 en su estado acuoso formando un complejo y que no se va a perder el iodo molecular debido a su tendencia a pasar a su estado gaseoso.



3) TEORÍA DE LA REGULACIÓN DEL pH

3.1) SOLUCIONES REGULADORAS:

Según Snoeyink y Jenkins (p. 170), una solución reguladora es una solución que en cierta forma tiene la capacidad de mantener una composición estable cuando se agregan o se eliminan varios componentes. Los reguladores de pH son por consiguiente, las soluciones que resisten el cambio de pH por adición de un ácido fuerte, H^+ o de una base fuerte, OH^- .

Araneo (p. 137), indica que las soluciones que contienen un ácido débil y una sal del ácido con una base fuerte, o una base débil y una sal de la base con un ácido fuerte tienen la propiedad característica de manifestar variaciones insignificantes de pH por efecto de la dilución o de la adición de cantidades moderadas de ácidos o bases. A estas soluciones se les conoce como: soluciones buffer, tampón o amortiguadoras.

La importancia de las soluciones buffer se debe a que muchas reacciones deben realizarse a pH constante, por ej., a un pH débilmente ácido o débilmente básico. En el caso de la catálisis general básica de la enolización de la acetona es necesario un pH controlado, en este caso un pH neutro, que facilitará que la reacción se lleve a cabo en forma lenta y así poder hacerle un seguimiento a lo largo del reactor tubular continuo.

Snoeyink y Jenkins (p. 171), indican que el método más común para preparar una solución regulada es agregar una mezcla de un ácido débil y su base conjugada; el pKa del ácido debe estar muy cercano al pH que se desea obtener en la solución reguladora para que la intensidad de amortiguación sea máxima.

Examínese el caso general en que se agrega C_{HA} moles/litro del ácido débil HA y C_{NaA} moles/litro de su base conjugada A^- a agua destilada, la ecuación que comúnmente se usa para preparar soluciones reguladoras de determinado pH es:

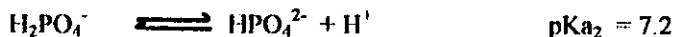
$$pH = pKa + \log \left(\frac{C_{NaA}}{C_{HA}} \right) \quad (6)$$

$$pH = pKa \frac{[Sal]}{[Acido]} \quad (7)$$

cuando [sal] = [Acido]

$$pH = pKa$$

Araneo (p. 141), indica que dos sales del mismo ácido poliprótico en dos diferentes grados de sustitución constituyen también una mezcla buffer. Este es el caso de la mezcla a usar en el experimento: $NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$, para ésta se tiene:



$$pH = 7.2 + \log \frac{[Na_2HPO_4]}{[NaH_2PO_4]}$$

como las concentraciones de ambas sales que se usan en el experimento son iguales,

$$\text{pH} = 7.2.$$

En este caso, se usan estas dos sales que provienen del ácido triprótico (H_3PO_4), ya que este ácido contiene más átomos de hidrógeno disociables; en solución acuosa da lugar a una disociación por etapas, en la que la disociación del primer protón es independiente de la del segundo; y ésta, a su vez, de la del tercero. Por ende $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$.

Si se graficara el número medio de protones que se disocian de una molécula de un ácido (n) en función del pH, se obtiene una curva, que para un ácido poliprótico como el H_3PO_4 presenta escalones bien definidos y horizontales ya que la relación entre las constantes de equilibrio sucesivas es bastante grande. Es debido a eso que se escogió estas sales del H_3PO_4 , ya que permiten mantener el pH neutro controlado ($\text{p}K_{a2} = 7.2$) y el equilibrio de dichas sales, permite que se pueda usar este valor de pKa que difiere considerablemente de las otras constantes de disociación.

3.2) CAPACIDAD AMORTIGUADORA:

Snoeyink & Jenkins (p. 174), refieren que la intensidad de amortiguación, β , o capacidad de regulación, como a menudo se le conoce, se define como moles/litro de base fuerte, C_B , (u OH^-) que al agregarse a una solución provoca un cambio unitario en pH. Así pues,

$$\beta = \frac{dC_B}{d\text{pH}} = - \frac{dC_A}{d\text{pH}} \quad (8)$$

donde C_A son los moles/litro de ácido fuerte (o H^+) adicionados. La intensidad de amortiguación se puede determinar en forma experimental y por cálculos a valores específicos de pH. Aunque se ha aprendido todos estos hechos con anterioridad, conocer el valor absoluto de β ayuda a diseñar reguladores o amortiguadores a un pH determinado que tenga la capacidad deseada para resistir los cambios de pH. En esta parte del diseño de reguladores es muy útil el método de cálculo para determinar β .

Además, Dick (p. 112), refiere que la capacidad amortiguadora será grande cuando existan concentraciones relativamente grandes de C_A y C_S , C_B y C_S , o sólo C_S en la solución amortiguadora. En otras palabras: un buffer es verdaderamente eficaz cuando las concentraciones C_S y C_A , además de ser iguales son elevadas.

Esto indica que la mayor efectividad amortiguadora se obtiene cuando $C_A = C_S$, y entonces $\text{pH} = \text{p}K_a$.

Cálculo de la capacidad amortiguadora:

a) Deducción de β para un ácido monoprótico:

Snoeyink & Jenkins (p. 175), refieren que se ha desarrollado una ecuación general para β , considerándose una solución que contiene un ácido monoprótico, HA, y la sal de su base conjugada NaA a la cual se agregan C_A moles/litro de ácido fuerte (HCl).

Si se desprecia los efectos de la fuerza iónica, la ecuación para calcular la capacidad amortiguadora es:

$$\begin{aligned}
 \beta &= - \left(0 + 1 + \frac{C_{T,A} K_a}{([H^+] + K_a)^2} + \frac{K_w}{[H^+]^2} \right) (-2.3[H^+]) \\
 &= 2.3 [H^+] + 2.3 [H^+] \left(\frac{C_{T,A} K_a}{([H^+] + K_a)^2} \right) + 2.3 [H^+] \frac{K_w}{[H^+]^2} \\
 &= 2.3 ([H^+] + [OH^-] + \frac{[H^+] C_{T,A} k_a}{([H^+] + K_a)^2}) \quad (9)
 \end{aligned}$$

También se conoce una expresión alterna para β :

$$\beta = 2.3 ([H^+] + [OH^-] + \frac{[HA][A^-]}{[HA] + [A^-]}) \quad (10)$$

Sabiendo que $\alpha_0 = [HA]/C_{T,A}$ y $\alpha_1 = [A^-]/C_{T,A}$ y al sustituir en la ecuación (10), se puede derivar una tercera forma de expresar β :

$$\beta = 2.3 ([H^+] + [OH^-] + \alpha_0 \alpha_1 C_{T,A}) \quad (11)$$

Esta ecuación, junto con la tabla de valores de α que se pueden encontrar en **Snoeyink & Jenkins (Apéndice I, p. 473)**, bajo el título de: Fracciones de ionización para un ácido monoprótico (los cuales se pueden usar para los ácidos dipróticos y tripróticos, aunque la tabla se desarrolló para ácidos monopróticos), **permite calcular con rapidez β en función del pH.**

Si no hubiese presente un par ácido-base conjugado, la derivación por el procedimiento anterior habría dado como resultado la intensidad de regulación atribuible al agua:

$$\beta_{H_2O} = 2.3 ([H^+] + [OH^-]) \quad (12)$$

de manera que la ecuación (22) se puede escribir

$$\beta = \beta_{H_2O} + \beta_{HA} \quad (13)$$

b) Deducción de β para un ácido multiprótico:

También se puede emplear una deducción similar de β para un ácido multiprótico, H_nA . Si los valores de pK_a se encuentran separados por más de dos unidades de pH, la ecuación derivada produce resultados con un 5 por ciento de error del valor correcto de β . (Este es el caso del sistema de fosfatos que se usará en este experimento).

Así pues,

$$\begin{aligned}
 \beta &= 2.3 ([H^+] + [OH^-] + \frac{[H_nA][H_{n-1}A^-]}{[H_nA] + [H_{n-1}A^-]} \\
 &\quad + \frac{[H_{n-1}A^-][H_{n-2}A^{2-}]}{[H_{n-1}A^-] + [H_{n-2}A^{2-}]} + \dots) \quad (14)
 \end{aligned}$$

en términos de los valores de α

$$\beta = 2.3 ([H^+] + [OH^-] + \alpha_0 \alpha_1 C_{T,A} + \alpha_1 \alpha_2 C_{T,A} + \dots) \quad (15)$$

donde

$$\alpha_0 = \frac{[HnA]}{C_{T,A}}, \quad \alpha_1 = \frac{[Hn_1 A^-]}{C_{T,A}}, \quad \alpha_2 = \frac{[Hn_2 A^{2-}]}{C_{T,A}}, \dots$$

y

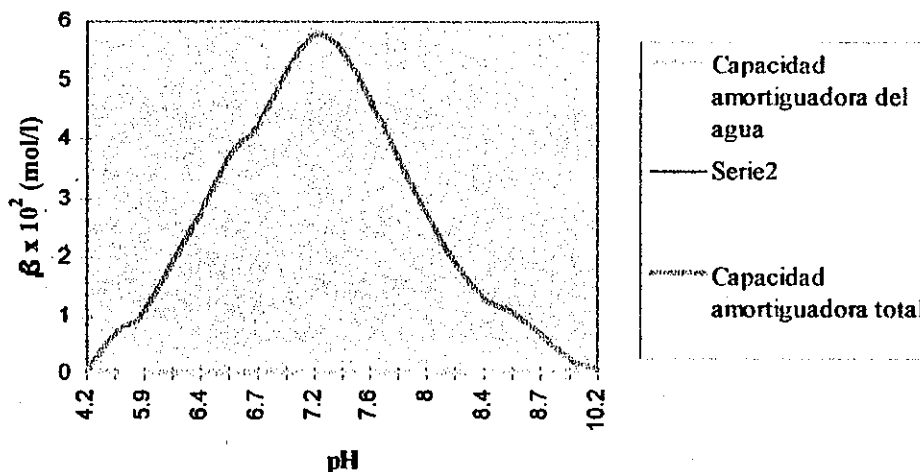
$$C_{T,A} = [HnA] + [Hn_1 A^-] + [Hn_2 A^{2-}] + \dots$$

también se puede calcular sólo en términos de los valores de las concentraciones del buffer y el pH.

A continuación se incluye la gráfica de β vrs pH para la mezcla de fosfatos que se utilizó en este experimento, a una concentración de 0.05 M para ambas sales (antes de la dilución en los depósitos de los reactantes).

Gráfica No. 1

CAPACIDAD AMORTIGUADORA VRS. pH PARA EL SISTEMA DE FOSFATOS 0.05M/0.05M



Intensidad de amortiguación respecto a pH para HPO4-2 0.05M/ H2PO4- 0.05 M

Nota: Serie 2 indica la capacidad amortiguadora del buffer.

Como puede observarse en la gráfica No. 1, el valor máximo de la capacidad amortiguadora de este sistema es 5.75×10^2 mol/l y ocurre cuando $pH = pK = 7.2$. La contribución del agua es casi nula en el rango de 4.2 a 10.2 por lo que el valor de β para el buffer representa casi el valor de β total.

4) REACTORES QUÍMICOS:

4.1) TIPOS DE REACTORES:

Perry (p. 4-23), indica que los reactores químicos se han clasificado de una manera general en dos formas, una que se relaciona con el tipo de operación y la otra según sus características de diseño. La primera clasificación se asocia primordialmente con reacciones homogéneas y divide a los reactores en las siguientes clases: discontinuos, continuos y semicontinuos.

En este trabajo de tesis interesa el estudio de los reactores continuos.

Reactor continuo:

Los reactivos se introducen y los productos se extraen simultáneamente y en forma continua en los reactores de ésta índole. Este puede tener la forma de un tanque, una estructura tubular o una torre, y tiene multitud de aplicaciones en plantas a gran escala con el propósito de reducir los costos de operación y facilitar el control de la calidad del producto.

Los reactores químicos se han clasificado también de acuerdo con sus características de diseño de la manera siguiente: reactor tanque, reactor tubular, reactor en torre, reactor de lecho fluidificado y reactor para fascas dispersadas.

Reactor tubular:

Este tipo de reactor se construye ya sea de un solo tubo continuo, o varios tubos en paralelo. Los reactivos penetran por un extremo del reactor y el producto sale por el otro, con una variación continua en la composición de la mezcla de reacción entre estos dos puntos. La transferencia de calor hacia el reactor o desde éste, se logra por medio de una camisa o un diseño de tubos y carcasa. Los tubos del reactor pueden estar empacados con gránulos de catalizador o sólidos inertes. El reactor tubular tiene aplicación en casos en los que es indeseable el retromezclado en la dirección del flujo.

Reactores tubulares continuos:

Según De la Peña (p. 23), las características principales de los reactores tubulares son las siguientes:

- a) la reacción química se lleva a cabo en un sistema abierto,
- b) todos los reactantes y productos se añaden y descargan continuamente,
- c) operan a régimen estable. Por ende, ninguna de las propiedades del sistema varía con respecto al tiempo en un punto dado del reactor,
- d) la temperatura, presión y composición pueden variar con respecto al tiempo de residencia o longitud del reactor.

Algunas de las ventajas de los reactores tubulares son las siguientes:

- a) su costo de operación es bajo comparado con los reactores intermitentes (o por lotes o batch como también se les llama),
- b) su operación es continua,
- c) se facilita el control automático de la producción,
- d) más eficiente, en general, que el reactor continuo tipo tanque.

Algunas de las desventajas de los reactores tubulares son las siguientes:

- su costo inicial es alto,
- no se recomienda su uso para reacciones que requieren mucho tiempo de residencia,
- el tiempo de residencia está fijo para un flujo dado de alimentación.

4.2) ECUACIONES DE DISEÑO:

4.2.1) Reactores ideales:

Perry (p. 4-24), indica que las ecuaciones de diseño se basan por lo común en tres clases de reactores ideales:

- reactor discontinuo,
- reactor de flujo tipo tapón (o pistón),
- reactor de retromezclado (o tanque agitado, o CFSTR que significa constant flow stirred tank reactor).

En este estudio se profundizará en los reactores de flujo tipo tapón o pistón pues es el que se ajusta a las condiciones de el sistema de reacción acetona-triioduro.

Reactor de flujo tipo tapón (o pistón) : es la segunda clase (también conocido como Plug Flow Reactor, PFR), y supone un mezclado completo en la dirección radial; pero no permite ninguna difusión en dirección del flujo (es decir, no hay retromezclado). Como resultado, los perfiles de velocidad, temperatura y composición son planos en cualquier área transversal perpendicular al flujo, pero la composición varía a lo largo de la trayectoria del flujo.

En este experimento, la composición varía a lo largo del reactor, debido a que el halógeno se está consumiendo para producir iodoacetona. Esta disminución de la concentración del iodo (aumento en la transmitancia) se puede observar en cada punto del reactor, pues la solución coloreada de iodo (amarillenta), cada vez se vuelve más transparente.

4.2.2) Tiempo espacial y velocidad espacial:

Levenspiel (p. 110), estudia estos dos conceptos, refiriendo que del mismo modo que el tiempo t de reacción es la medida natural de la velocidad del proceso, el tiempo espacial y la velocidad espacial son las medidas adecuadas para el diseño de los reactores de flujo. Estos términos se definen del modo siguiente:

El tiempo espacial es el tiempo necesario para tratar un volumen de alimentación igual al volumen del reactor, medido en condiciones determinadas = tiempo

La velocidad espacial es el número de volúmenes de la alimentación en condiciones determinadas que pueden tratarse en la unidad de tiempo, medidos en volúmenes de reactor = tiempo⁻¹

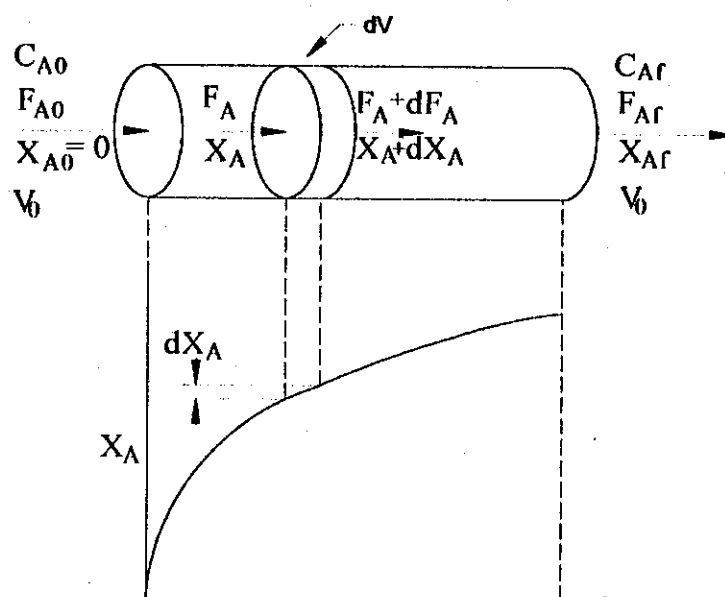
Es decir, una velocidad espacial de 5 h^{-1} , significa que el volumen de alimentación que se trata en el reactor cada hora (medido en condiciones determinadas) es igual a cinco veces el volumen del reactor. Un tiempo espacial de 2 min, significa que cada dos minutos se trata en el reactor un volumen de alimentación (medido en condiciones determinadas) igual al volumen del reactor.

4.2.3) Ecuación de diseño para un reactor de flujo en pistón en estado estacionario:

Levenspiel (p. 118), indica que en un reactor de flujo en pistón la composición del fluido varía con la coordenada de posición en la dirección del flujo; en consecuencia, el balance de materia para un componente de la reacción ha de referirse a un elemento diferencial de volumen dV . Así, para el reactante A:

$$\text{entrada} = \text{salida} + \text{desaparición por reacción} + \text{acumulación} \quad (16)$$

Figura No.1



COMPOSICION DEL FLUIDO VRS POSICION DEL REACTOR
Nomenclatura utilizada en un reactor de flujo en pistón.

Con referencia a la Fig. No. 1, se observa que para el volumen dV :

$$\text{Entrada de A, moles/tiempo} = F_A$$

$$\text{Salida de A, moles/tiempo} = F_A + dF_A$$

$$\text{Desaparición de A por reacción, moles/tiempo} = (-r_A) dV$$

$$= \frac{(\text{moles de A que reaccionan})}{(\text{tiempo}) (\text{volumen de fluido reaccionante})}$$

x (volumen del elemento diferencial)

Introduciendo estos tres términos en la ecuación (16), se obtiene,

$$F_A = (F_A + dF_A) + (-r_A) dV$$

Si se tiene en cuenta que,

$$dF_A = d[F_{A0}(1 - X_A)] = -F_{A0} dX_A$$

Por sustitución resulta,

$$F_{A0} dX_A = (-r_A) dV \quad (17)$$

Por consiguiente, esta es la ecuación referida a A para el volumen dV de la sección diferencial del reactor, para todo el reactor es necesario integrar esta expresión. Al agrupar convenientemente los términos de la ecuación (17), y si se tiene en cuenta que el caudal molar de la alimentación, F_{A0} , es constante, mientras que $-r_A$ depende de las concentraciones de las sustancias o de la conversión, se tiene:

$$\int_0^V \frac{dV}{F_{A0}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

y de aquí:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{\tau}{C_{A0}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

o

$$\frac{\tau}{F_{A0}} = \frac{V}{v_0} = C_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (18)$$

La ecuación (18) permite calcular el tamaño del reactor conociendo el caudal de alimentación y la conversión requerida.

Esta ecuación de diseño, puede ponerse en función de las concentraciones o de las conversiones. Para los sistemas en los que varía la densidad es más conveniente utilizar las conversiones, mientras que para los sistemas de densidad constante se pueden emplear indiferentemente las dos formas. Cualquiera que sea su forma, las ecuaciones de diseño interrelacionan la **velocidad de reacción, la conversión, el volumen del reactor, y el caudal de la alimentación**, de manera que si se desconoce una de estas magnitudes puede calcularse a partir de las otras tres.

Howard F. Rase (p. 398), indica que pueden haber desviaciones del flujo idealizado de pistón y pueden ser causadas por uno o más de los siguientes efectos:

- 1) gradientes de velocidad substanciales en la dirección del fluido,
- 2) gradientes de velocidad inusuales causados por pobre distribución de reactantes a través de la sección transversal del reactor,
- 3) dispersión axial de un elemento a otro causado por la combinación de turbulencia, difusión molecular y mezcla convectiva,
- 4) difusión radial de un elemento de fluido a otro,
- 5) gradientes radiales de temperatura.

Es satisfactorio asumir flujo de pistón para todos los tipos de reactores excepto para reactores de flama. La difusión axial puede ser despreciable si $L/D > 50$ y el flujo es turbulento. Los gradientes de velocidad solo pueden ser considerados en los casos de flujo laminar. Temperatura radial y gradientes de concentración son también despreciables en regimenes de flujo turbulento.

En este experimento se usará un flujo laminar para que se pueda asumir un flujo de pistón.

4.3) TEORIA DE FLUJO DE FLUIDOS:

Según Welty, Wicks & Wilson (p. 203), para el número adimensional de Reynolds con valores abajo de 2,100 el flujo es laminar. El flujo es de tipo turbulento para valores superiores a 4,000.

$$N_{Re} = D V d / \mu \quad (19)$$

donde

D = Densidad de la solución (g/cm³)

V = Velocidad (m/s)

d = Diámetro (m)

μ = Viscosidad de la solución (cp)

También se puede obtener una relación del Número de Reynolds en función del caudal.

$$V = Q / A$$

$$A = \frac{1}{4} \pi d^2$$

entonces

$$N_{Re} = 4 D Q / (\mu \pi d) \quad (20)$$

Se realizó una gráfica de altura de los depósitos que contienen los reactantes vrs. caudal en el reactor tubular continuo (Ver Apéndice, Tabla No. 2 y Gráfica No. 1) y se obtuvo la altura necesaria para un caudal que proporciona el flujo deseado. La altura a la que se colocarán los depósitos de los reactantes es de 1 m, la cual proporciona un caudal que da un N_{Re} de 1,500 que corresponde a un flujo laminar, por lo que sí se puede asumir un flujo de pistón en el reactor.

5) ABSORCIÓN Y EMISIÓN DE ENERGÍA RADIANTE:

Ayres (p. 459) refiere que uno de los métodos fisicoquímicos más empleados en análisis es el de la medida de absorción o emisión de la energía radiante. La gran difusión de esta técnica es consecuencia de los factores siguientes: (1) el amplio intervalo de longitudes de onda o de frecuencias de energía radiante y sus diferentes modos de interacción con la materia, (2) la existencia en el mercado de instrumentos de medida cada vez más precisos, (3) las ventajas inherentes al método.

Generalmente, el análisis es muy rápido, una vez que se ha establecido el método, a no ser que se requiera un tratamiento previo para eliminar interferencias. El método es, por tanto, muy cómodo para medidas repetidas de un mismo constituyente, como sucede en la rutina del análisis de control. Además, el método es, en general, aplicable a la determinación exacta de cantidades de constituyentes mucho menores que con los métodos gravimétricos o volumétricos. Los métodos espectrofotométricos tienen tal importancia, que son los más utilizados en casi todos los laboratorios industriales, clínicos, de investigación o de enseñanza.

5.1) NATURALEZA DE LA ENERGÍA RADIANTE:

La energía radiante se define como la energía transmitida en forma de radiación electromagnética. Puede ser emitida por sustancias bajo condiciones de gran excitación, tales como las producidas por altas temperaturas o por descargas eléctricas. Esta energía puede ser absorbida, transmitida, reflejada y refractada por muchas sustancias en diferentes estados de agregación (sólido, líquido, disolución y gas) si la radiación incidente tiene una longitud de onda apropiada.

Las radiaciones electromagnéticas muestran una doble característica. En difracción y refracción, la radiación tiene propiedades de onda, aunque no necesita de un medio físico para su propagación. En los fenómenos de emisión y absorción, la radiación electromagnética tiene también las propiedades de las partículas, llamadas fotones (del griego fot, perteneciente a la luz).

Skoog & West (p. 499), definen la longitud de onda λ de un haz de radiación electromagnética, como la distancia lineal que abraza el ciclo entero de una onda. La frecuencia ν , es el número de ciclos por segundo, y se obtiene fácilmente al dividir la velocidad de la radiación por su longitud de onda:

$$\nu = c/\lambda \quad (21)$$

la velocidad c varía con el medio a través del cual la radiación se propaga; en el vacío tiene un valor de 2.9979×10^{10} cm/s

Color:

Ayres (p. 461), indica que la sensación de color es la respuesta a una serie de estímulos combinados físicos, químicos y biológicos de ciertas partes de la retina del ojo para la energía radiante de determinadas longitudes de onda o frecuencias. Si se observa un espectro de la radiación electromagnética se puede notar que éste cubre un inmenso campo de longitudes de onda. La porción perceptible por el ojo humano es realmente pequeña que va de los 400 a 750 milimicras (1 Armstrong = 0.1 milimicras = 10^{-10} m) y empieza por el color violeta hasta llegar al rojo.

La colorimetría en su significado usual, se emplea para designar la medida de la fracción de "luz blanca" de una lámpara incandescente que pasa a través de un medio líquido o en disolución (o es reflejada por una superficie sólida). Por ejemplo, una disolución de permanganato es púrpura porque absorbe las radiaciones de longitud de onda intermedia (verde, amarillo) y transmite las cortas (azules) y las largas (rojas).

En espectrofotometría, la energía que incide sobre la muestra es una radiación monocromática (energía radiante de una sola longitud de onda, o, por razones prácticas, una banda muy estrecha de longitudes de onda). Las medidas de la radiación transmitida se realizan mediante aparatos muy sensibles, como fotocélulas, tubos fotomultiplicadores y termopares.

En estos métodos se utiliza un espectrofotómetro, que consiste, esencialmente, en un foco luminoso, un monocromador de prisma o de red, un detector fotoeléctrico de la radiación, y otros accesorios menores.

5.2) ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN:

Absorbancia, A, es el logaritmo en base 10 del recíproco de la transmitancia, T, en el que el disolvente puro es el material de referencia, esto es, $A = \log_{10} 1/T = -\log_{10} T$. Esta propiedad se llamaba antiguamente densidad óptica (D. O.), o algunas veces sólo densidad (D), o extinción o extintancia (E).

Absortividad, a, es la relación entre absorbancia y el producto de la longitud de paso óptico, b, por la concentración, c. Es decir, $a = A/bc$, o $A = abc$. La absorbancia específica es la absorbancia por unidad de paso óptico (normalmente en centímetros) y de concentración. Deben indicarse las unidades de concentración.

Absortividad molar, e, es la absortividad cuando la concentración se expresa en moles por litro y el paso de la luz en centímetros. Tiene dimensiones de litro por mol y centímetro.

Poder de radiación, P, algunas veces llamado flujo de radiación, es la cantidad de energía transportada por un haz de energía radiante y se mide con detectores, tales como fotocélulas, termopares y bolómetros. Este término fue primeramente designado por la letra I, de intensidad.

Transmitancia, T, es la relación entre el poder de radiación transmitido por una muestra (P) y el poder de radiación que incide sobre la muestra de (P_o), medidos ambos en la misma posición del espectro y con la misma rendija,

$T = P / P_o$. Se supone que el haz es de radiación paralela y que incide sobre las superficies planas y paralelas de la muestra, formando ángulos rectos.

5.3) LEYES DE LA ESPECTROFOTOMETRÍA:

Cuando un haz de energía radiante monocromática incide sobre una capa homogénea de una sustancia "transparente", parte de la energía es absorbida y el resto transmitida. Si la energía radiante incidente tiene longitudes de onda de la región visible del espectro y el medio a través del cual tiene que pasar, absorbe selectivamente ciertas longitudes de onda, el color observado corresponderá a las longitudes de onda de la energía transmitida.

a) **Ley de Bouguer** (que se llamó durante muchos años Ley de Lambert), tiene dos partes.

(a) La energía radiante monocromática transmitida en un medio homogéneo isótropo es proporcional a la energía radiante incidente; o bien la relación entre la energía radiante transmitida, P, y la incidente, P_o, es una constante,

$$P/P_o = T \quad (22)$$

La constante, T, es la transmitancia definida por P/P_o.

(b) La energía de radiación transmitida decrece en progresión geométrica cuando la longitud del camino óptico aumenta en progresión aritmética. Dicho de otro modo: capas de igual espesor absorben fracciones iguales de energía de una radiación incidente sobre ellas.

La ley de Bouguer se expresa matemáticamente por

$$-\log T = ab \quad (23)$$

donde

T = transmitancia = P/P₀
 b = camino óptico (espesor)
 a = absorptividad del medio

Si se supone una disolución de concentración unidad, a llega a tener el valor de la absorbancia, A, por unidad de paso óptico. El término T lleva signo negativo porque la transmitancia decrece cuando aumenta el camino óptico. El término absorbancia, A, es el logaritmo en base 10 con signo negativo del recíproco de la transmitancia

$$\begin{aligned} A = ab &= -\log_{10} T = -\log_{10} (P/P_0) = \log_{10} (P_0/P) \\ &= \log_{10} (1/T) \end{aligned} \quad (24)$$

Como el logaritmo en base 10 es una potencia de 10 que da la cantidad, se podrá escribir también:

$$P = P_0 \cdot 10^{-ab} \quad \text{o} \quad P_0 = P \cdot 10^{ab} \quad (25)$$

b) Ley de Beer:

Expresa la misma relación entre transmitancia y concentración de material absorbente que la ley de Bouguer entre transmitancia y camino óptico, es decir, que para un camino óptico dado, la transmitancia disminuye en progresión geométrica cuando la concentración aumenta en progresión aritmética.

Por tanto,

$$-\log T = ac \quad (26)$$

donde

c = concentración
 a = absorptividad, y también absorbancia por unidad de concentración y unidad de camino óptico.

La ley de Beer se expresa mediante las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} A = ac &= -\log T = -\log (P/P_0) = \log (P_0/P) \\ &= \log (1/T) \end{aligned} \quad (27)$$

y

$$P = P_0 \cdot 10^{-ac} \quad \text{o} \quad P_0 = P \cdot 10^{ac} \quad (28)$$

c) Leyes fundamentales de espectrofotometría:

Ayres (p. 467), indica que estas leyes se obtienen por combinación de la Ley de Bouguer con la de Beer, y se obtienen las siguientes relaciones:

$$A = abc = -\log T = -\log (P/P_0) = \log (P_0/P)$$

$$= \log (1/T) \quad (29)$$

$$P = P_0 \cdot 10^{-abc} \quad \text{y} \quad P_0 = P \cdot 10^{abc} \quad (30)$$

Esto significa que la representación gráfica de la absorbancia, A (de una sustancia dada a camino óptico constante), en función de la concentración c es una línea recta de pendiente a , y la representación de $\log T$ contra c es otra línea recta de pendiente $-a$, en la cual a es la absorptividad de la sustancia, con dimensiones de unidades de concentración y camino óptico.

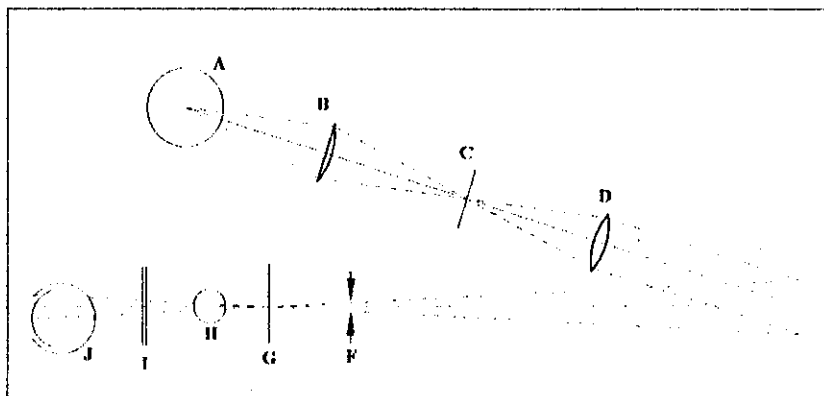
5.4) ESPECTROFOTÓMETROS:

Dentro de este estudio interesa evaluar el espectrofotómetro visible y específicamente el Baush and Lomb, Spectronic 20.

Fisher & Peters (p. 416), indican que los espectrofotómetros visibles tienen lentes de vidrio y su fuente luminosa es un bulbo con filamentos de tungsteno. La fuente no produce luz constante a todas las longitudes de onda, por lo cual es necesario ajustar el ancho de la rendija o la sensibilidad siempre que se cambia la longitud de onda. El espectrofotómetro visible abarca esencialmente de 380 a 750 nm, pero puede incluir una parte ultravioleta o de la región del cercano infrarrojo.

Particularmente, el espectrofotómetro Baush and Lomb, Spectronic 20, es un colorímetro donde se emplea un monocromador más refinado que en otros de su clase. La radiación de la fuente incandescente (A) pasa, por el lente B, al sistema monocromador, que consta de una hendidura de entrada (C), una lente focal (D), rejilla de inflexión (E), regulador de intensidad ajustable (F) y hendidura de salida (G). La radiación monocromática pasa entonces por la solución de análisis (H) y por un filtro suplementario (I), hasta llegar al detector del fototubo. Se pueden hacer con este instrumento mediciones dentro y algo más allá de la región visible del espectro electromagnético. Se puede hacer girar la rejilla manualmente y hacerse mediciones a una longitud de onda cada vez. Si se intercala primero una solución de referencia, de ordinario el disolvente solo, se ajusta luego el regulador de la intensidad de luz (F) y se intercala la solución de análisis, se pueden obtener lecturas directas del porcentaje de transmitancia o de la absorbancia de la solución que se analiza. (Ver Figura 2).

Figura No.2



Esquema óptico del espectrofotómetro Baush & Lomb, Spectronic-20.

Para ampliar esta descripción, **Walton & Reyes (p. 174)**, indican que el espectrofotómetro Baush and Lomb, Spectronic-20 como un modelo en el que la luz es dispersada mediante una red de difracción. Es un instrumento de precio relativamente bajo, que se fabrica en serie y que se ha popularizado en los laboratorios de todo el mundo. Para que este instrumento pueda resultar a un precio limitado, su diseño es realmente simple. Así, la rendija es de una anchura fija, dando paso a una banda de longitudes de onda de 20 nanómetros de anchura (de ahí el nombre de Spectronic-20). El aparato opera en la región de la óptica de vidrio, de 340 a 900 nanómetros. Por encima de los 600 nanómetros hay que sustituir el fototubo normal, sensible al azul, por un fototubo especial sensible al rojo, y al propio tiempo hay que introducir un filtro rojo de vidrio, para excluir los espectros de segundo orden. El fototubo es accesible abriendo una portezuela en la cara inferior del aparato.

Sólo hay tres botones al mando: un selector de longitud de onda, que hace girar sobre su eje la red de difracción, un mando de "corriente oscura" que es eléctrico y un botón de ajuste para el 100% de transmitancia, con el que se desplaza una rendija en forma de V que regula la cantidad de luz que llega a la rendija de salida.

Selección de la región de longitudes de onda:

Skoog & West (p. 52), refieren que hay varios pasos importantes que preceden a los análisis cuantitativos, basados en la absorción de radiación, de los cuales depende en gran parte la exactitud del método. Un paso importante es la selección correcta de la longitud de onda.

En el análisis espectrofotométrico, las mediciones de absorbancia se realizan ordinariamente a una longitud de onda que corresponda a un máximo del espectro de absorción. A esta longitud de onda, la variación de absorbancia por unidad de concentración es máxima, con lo cual se obtiene la sensibilidad máxima. Además, en esta región la curva de absorción suele tender a ser horizontal, con lo cual puede esperarse, por una parte, que se cumpla correctamente la ley de Beer, y por otra, que las mediciones sean menos sensibles a errores debido a una posible falta de reproducibilidad en el ajuste instrumental de la longitud de onda.

Se grafica % de transmitancia o absorbancia vrs. longitud de onda y se obtienen curvas espectrales que dan la longitud de onda adecuada.

Según **Waddington & Meany (p. 60)**, en el caso de la Catálisis General Básica de Enolización de la Acetona se ha demostrado que el valor adecuado de longitud de onda es 353 nm.

5.5) ERROR FOTOMÉTRICO:

Ayres (p. 479), refiere que después de determinar la longitud de onda a la cual deben de realizarse las medidas, se calibra el método haciendo una medición de una serie de patrones del constituyente estudiado. En este caso se usará el método de tanto por ciento de transmitancia frente a concentración. Este es el método de calibrado más usado aunque no es el más indicado para evaluar el intervalo de concentración en que el análisis es más exacto con lo cual se conoce el error fotométrico real.

Para lo anterior, en 1,939, Ringbom introdujo un nuevo método de representar datos espectrofotométricos en el cual se representa la absorbancia en tanto por ciento frente al logaritmo de la concentración. Cuando se representan gráficamente estas funciones aparece un sigmoide o curva en forma de S. Ringbom demostró, por consideraciones derivadas de la ley de Beer, que la exactitud es máxima cuando la relación

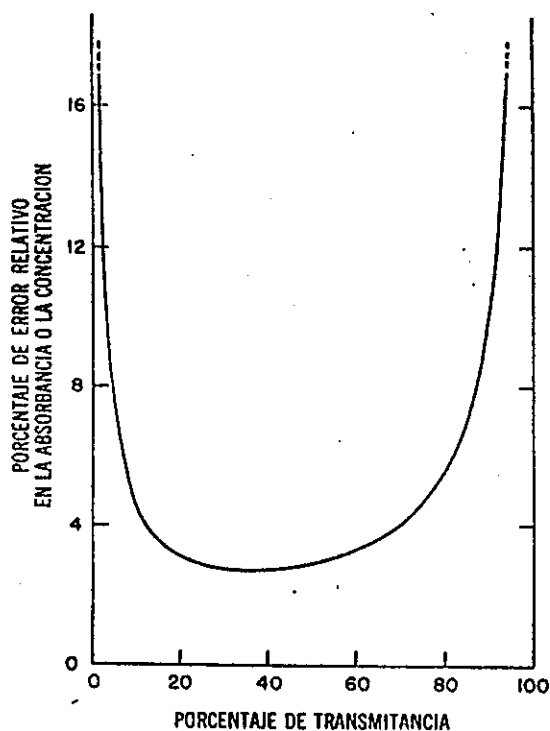
$$\frac{\Delta T}{\Delta c/c} = \frac{\Delta T}{2.303 \Delta \log c} \quad (31)$$

alcanza un valor máximo, esto es, en el punto de inflexión de la curva ($2.303 = 1/0.4343$, factor de conversión de logaritmos naturales a comunes). Si el sistema sigue la ley de Beer, el punto de inflexión

aparece a una transmitancia de 36.8% (o $100 - 36.8 = 63.2$ en la ordenada de la curva de Ringbom). Este punto corresponde a una absorbancia de 0.4343.

Ayres (p. 484), indica que la interpretación de la forma de representación gráfica de Ringbom conduce a las mismas conclusiones deducidas de la curva de error espectrofotométrico.

Gráfica No. 2
Curva de error espectrofotométrico



Porcentaje de error relativo en la absorbancia o en la concentración calculada de la especie absorbente, en función del porcentaje de transmitancia, a causa de 1 por 100 de error absoluto en el porcentaje de transmitancia observado.

Esta curva es una representación de la función de error, esto es, del error relativo porcentual para 1% de error fotométrico, frente al porcentaje de transmitancia. Se obtiene de graficar:

$$\frac{\Delta c/c}{\Delta T} = \frac{0.4343}{T \log T} \quad (32)$$

que proviene de la ley espectrofotométrica con logaritmos de base e.

Las conclusiones deducidas de la curva de error fotométrico son:

- el error mínimo tiene lugar alrededor del 37% de la transmitancia (absorbancia = 0.434) y asciende a un 2.7% de error relativo del análisis por 1% de error fotométrico,
- el error no es mucho mayor en la región del 20 al 60% de transmitancia,
- el error es inmenso a concentraciones muy altas y muy bajas, acercándose al infinito cuando la transmitancia es de 0% o 100%.

Es obvio, que para conseguir una exactitud máxima (error relativo mínimo), deben tomarse las medidas sobre una muestra de concentración tal, que la transmitancia quede comprendida en el intervalo de 20 a 60%.

Ajuste a las condiciones óptimas:

Existe un problema en la práctica, cuando las disoluciones preparadas para la medida tienen una transmitancia fuera del intervalo de exactitud máxima. Al escoger un tamaño de muestra y un volumen de disolución (por tanto concentración), se prepara la solución de tal forma que, bajo las condiciones de medida, se obtenga la máxima exactitud.

Los distintos métodos para obtener las condiciones de medida dependen de si la disolución preparada es demasiado diluida o demasiado concentrada.

Como en el caso de este experimento, se espera obtener muestras demasiado diluidas a lo largo del reactor (transmitancia demasiado alta o absorbancia demasiado baja), pues se mide la desaparición del ion triioduro en la reacción de halogenación de la acetona midiendo la disminución de la densidad óptica a 353 nm en el espectrofotómetro, se pueden realizar los siguientes ajustes:

- 1) la disolución puede medirse con un camino óptico mayor, por ejemplo, 0.05 o 0.1m en vez de 0.01 m,
- 2) puede utilizarse una muestra mayor, en el mismo volumen,
- 3) puede disolverse una muestra del mismo tamaño en un volumen menor.

Debido a que utilizar un camino óptico mayor significa usar un equipo muy antiguo (pues sólo los primeros espectrofotómetros tienen adaptadores para este fin), en este experimento se puede utilizar una variación de la opción No. 2.

Lo que se hará es utilizar una muestra de referencia a una transmitancia conocida que se denominará : **muestra de referencia** y se mezclará con la muestra en cada punto del reactor para obtener transmitancias más altas y dentro del rango recomendado: 20 a 60% de transmitancia donde el error fotométrico es menor. (Ver gráfica No. 2: curva de error espectrofotométrico).

La muestra de referencia se escogerá alrededor del 15% de transmitancia que corresponde a una concentración aproximada de 0.00008 M de I_2 (ver tabla No.3 del Apéndice) y que al diluirse con la muestra de conversión estará cerca del valor mínimo de error fotométrico (aproximadamente 37% de transmitancia) y aún dentro del rango óptimo de 20-60%.

Si las transmitancias fueran muy bajas se puede diluir con agua para obtener transmitancias mayores pero se debe tener cuidado de mantener las muestras dentro del rango recomendado.

6) DISEÑOS FACTORIALES:

Montgomery (p. 67), indica que muchos experimentos se llevan a cabo para estudiar los efectos producidos por dos o más factores. Puede mostrarse que en general los diseños factoriales son los más eficientes para este tipo de experimentos.

Por diseño factorial se entiende aquel en el que se investigan todas las posibles combinaciones de los niveles de los factores en cada ensayo completo o réplica del experimento. Por ejemplo, si existen a niveles del factor A y b niveles del factor B, entonces cada réplica del experimento contiene todas las ab combinaciones de los tratamientos. A menudo, se dice que los factores están **cruzados** cuando éstos se arreglan en un diseño factorial.

El efecto de un factor se define como el cambio en la respuesta producida por un cambio en el nivel del factor. Con frecuencia, éste se conoce como **efecto principal** porque se refiere a los factores de interés primordial en el experimento.

Cuando el factor A tiene un efecto, pero **depende del nivel del factor B** es más útil conocer la interacción AB que el efecto principal.

Ventajas de los factoriales:

Los diseños factoriales son más eficientes que los experimentos de un factor a la vez. Además son necesarios cuando alguna interacción puede estar presente, con el propósito de evitar hacer conclusiones engañosas. Finalmente, permiten estimar los efectos de un factor en diversos niveles de los otros factores, produciendo conclusiones que son válidas sobre toda la extensión de las condiciones experimentales.

Diseño factorial de dos factores:

Los tipos más sencillos de diseños factoriales implican sólo dos factores o conjuntos de tratamientos. Hay a niveles del factor A y b niveles del factor B, dispuestos en un diseño factorial; esto es, cada repetición o réplica del experimento contiene todas las combinaciones de tratamiento ab. En general, hay n repeticiones.

Esta teoría se utiliza como parte del diseño experimental estadístico para tratar problemas típicos de ingeniería, como lo son el diseño de un producto robusto (o consistente) a la variación de algún factor en particular.

En el caso de el experimento de esta tesis, el diseño experimental estadístico se usa para evaluar el efecto de el catalizador en el progreso de la reacción y de las diferentes longitudes del reactor.

Para el caso general de este tipo de diseños, sea y_{ijk} la respuesta observada cuando el factor A se encuentra en el i-ésimo nivel ($i = 1, 2, \dots, n$). En general, los datos observados se verán como en la Tabla No. 1. El orden en el cual se toman las abn observaciones es aleatorio, de modo que éste es un diseño completamente aleatorizado.

Tabla No. 1

		Factor B			
		1	2	...	b
Factor A	1	$y_{111}, y_{112}, \dots, y_{11n}$	$y_{121}, y_{122}, \dots, y_{12n}$		$y_{1b1}, y_{1b2}, \dots, y_{1bn}$
	2	$y_{211}, y_{212}, \dots, y_{21n}$	$y_{221}, y_{222}, \dots, y_{22n}$		$y_{2b1}, y_{2b2}, \dots, y_{2bn}$
	⋮				
	a	$y_{a11}, y_{a12}, \dots, y_{a1n}$	$y_{a21}, y_{a22}, \dots, y_{a2n}$		$y_{ab1}, y_{ab2}, \dots, y_{abn}$

Tabla de disposición normal para un diseño bifactorial.

Las observaciones pueden describirse mediante el modelo estadístico lineal

$$y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + (\tau\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad \begin{matrix} i = 1, 2, \dots, a \\ j = 1, 2, \dots, b \\ k = 1, 2, \dots, n \end{matrix} \quad (33)$$

en donde

y_{ijk} = variable respuesta (% de enol en la acetona en catálisis general básica de enolización de la acetona y capacidad amortiguadora)

μ = efecto de la media general sobre la variable respuesta

τ_i = efecto del i-ésimo nivel del factor renglón A (proporción del buffer de fosfatos, A = 4)

β_j = efecto del j-ésimo nivel del factor columna B (longitud del reactor, B = 5).

$(\tau\beta)_{ij}$ = efecto de la interacción entre τ_i y β_j (interacción volumen de buffer - longitud del reactor).

ε_{ijk} = componente del error aleatorio.

En un diseño factorial de dos factores, tanto los factores (o tratamientos) del renglón como de columna tienen la misma importancia. Específicamente el interés consiste en probar hipótesis acerca de la igualdad de los efectos de los tratamientos de renglón, es decir,

$$H_0 = \tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_n = 0$$

$$H_1 = \text{al menos una } \tau_i \text{ no es igual a } 0$$

y de la igualdad de los efectos de tratamiento de columna

$$H_0 = \beta_1 = \beta_2 = \dots \beta_b = 0$$

H_1 = al menos una β_j no es igual a 0

También es interesante determinar si los tratamientos del renglón y columna **interaccionan**. En otras palabras resulta conveniente probar

$$H_0 = (\tau\beta)_{ij} = 0 \quad \text{para toda } i, j$$

H_1 = al menos una $(\tau\beta)_{ij}$ no es igual a 0

Estas hipótesis se pueden probar usando un análisis de variancia bifactorial o bidireccional (de dos factores o en dos sentidos).

Como el análisis de variancia indicará que hay diferencias en el nivel medio de los renglones o columnas, se harán comparaciones entre las medias individuales de renglón o columna para descubrir las diferencias específicas, por lo que se usará la **prueba de intervalos múltiples de Duncan**.

Este es un procedimiento usado ampliamente para comparar todas las parejas de medias y fue desarrollado por Duncan en 1,955. Está demostrado que este método ha tenido un buen desempeño para detectar diferencias reales y se encuentra dentro de los dos mejores métodos que analiza esta bibliografía (el otro método es el de mínima diferencia significativa).

El método de Duncan es satisfactorio para muchas aplicaciones generales. Es igual de conservador que el método de Newman-Keuls pero menos conservador que el método de Tukey el cual tiene un error del tipo I menor.

Todo esto hace al método de Duncan y al de Newman-Keuls con más poder que el de Tukey y además con más facilidad en la interpretación que éste último.

7. METODOLOGÍA:

7.1) Localización:

El experimento se llevó a cabo en el Laboratorio del Area de Química y en la sección de Química Industrial del Centro de Investigaciones de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala.

7.2) Reactivos:

7.2.1) Solución de Cloruro de Sodio, 0.2 M **J.T. Baker Cas. No. 7647-14-5
G.R.**

7.2.2) Solución de fosfato de sodio monobásico, 0.05 M y fosfato de sodio dibásico 0.05 M. **Dihidrógeno fosfato de sodio monohidrato.
Merck, Art. 6346
506 A977446
G.R.**

**Hidrogenofosfato de di-sodio anhidro, p.a.
Merck, Art. 6586
507 A943386
G.R.**

7.2.3) Solución de acetona, 0.68 M con 0.05 M NaH_2PO_4 y 0.05 M Na_2HPO_4 **Acetona :J.T. Baker Cas. No. 67-64-1, G.R.**

7.2.4) Solución de KI, 0.2 M con 2×10^{-4} M de I_2 **KI: J.T. Baker Cas. No. 7681-11-0
3165-01 (Cristal), G.R.**

**I_2 : Merck Cas. No. 9910
(Titrisol Merck 12.69 g J = 0.1 Equivalent), 0.05 M, G.R.**

7.3) Equipo y materiales:

7.3.1) Dos depósitos de reactivos cada uno con su válvula reguladora de flujo,

7.3.2) Cinco condensadores tipo Liebig Cas-Núm 271-286. Diámetro interno 0.012 m. Longitud de cada condensador 0.513 m,

7.3.3) Cinco válvulas muestreadoras de teflón,

7.3.4) "Y" de vidrio pyrex, diámetro de entrada= 0.005 m, diámetro de salida = 0.01 m,

7.3.5) Tubería de latex para reactantes,

7.3.6) Tubos de ensayo con rosca para recoger las muestras,

7.3.7) Espectrofotómetro Baush & Lomb, Spectronic-20, longitud de onda 453 nm,

7.3.8) Equipo de seguridad: Bata, Lentes de Seguridad y Guantes,

7.3.9) Potenciómetro para medir pH: Mettler Delta 320,

7.3.10) Balanza analítica OHAUS. Precisión std, Cap. 0.4 Kg,

7.3.11) Beakers, pipetas, probetas y balones aforados.

7.4) Recursos humanos:

7.4.1) Asesor de Tesis: Ing. César Alfonso García Guerra,

7.4.2) Tesista: Liliam A. Carolina González Argueta,

7.4.3) Personal de apoyo: Walter Giovanni Ortiz Prillwitz.

7.5) Metodología experimental:

7.5.1) Diseño de tratamientos:

Se evaluará el efecto que cada una de las variables seleccionadas produce sobre el grado de conversión de acetona a iodoacetona y la variación de la capacidad amortiguadora del catalizador a lo largo del reactor. Las variables de operación serán:

a) 4 volúmenes de acetona y triioduro constantes

b) 4 volúmenes de solución de NaCl variables (que irán en aumento) y 4 volúmenes de buffer de fosfatos variables (que irán en disminución)

Nótese que los volúmenes totales de la mezcla de buffer de fosfatos y NaCl siempre son iguales para todas las corridas y que no se cambia la concentración, sólo las cantidades.

c) 4 volúmenes de agua que permitirán tener las mismas cantidades de reactantes en cada depósito para que la mezcla sea uniforme y que ocurra a la misma velocidad.

d) Se tomarán 5 muestras en cinco puntos a lo largo del reactor: 0.513 m, 1.026 m , 1.539 m, 2.052 m, 2.565 m, a las cuales se les medirá porcentaje de transmitancia y pH.

Se toman muestras desde el principio al final del reactor para medir espectrofotométricamente la conversión de iodoacetona. Además por medio de la medida de pH, se realizará la evaluación de la capacidad amortiguadora del buffer.

Entonces se tienen,

$4 * 5 = 20$ tratamientos con 3 repeticiones cada uno.

(Ver tratamientos en tabla No. 1 del Apéndice).

7.5.2) Diseño experimental:

Según Montgomery (p. 175), se realizará un experimento bifactorial con un arreglo combinatorio y una distribución completamente a azar con 20 tratamientos y 3 repeticiones.

Como ya se indicó, aunque es completamente al azar, se sigue un orden al empezar por la mayor cantidad de catalizador y sin la presencia de NaCl hasta la ausencia del catalizador y la presencia total de la solución de NaCl. De tal manera que el volumen de buffer y NaCl sumen siempre lo mismo para cada corrida. Además se hace un seguimiento a la reacción desde el punto 1 al 5 a lo largo del reactor.

Lo que se persigue en este estudio es determinar la cantidad de acetona acuosa que se convierte a iodoacetona por medio del tautómero enólico del carbonilo, además evaluar si al variar la dosificación del buffer se obtiene un cambio en la conversión debido a un cambio en la capacidad amortiguadora del buffer y por último determinar si se logra alcanzar el equilibrio para la formación de todo el enol disponible de la acetona.

7.5.3) Unidad experimental:

La unidad experimental es un reactor tubular continuo, isotérmico, de vidrio pyrex, escala laboratorio, con cinco condensadores en serie que están unidos por una tubería de polipropileno (No. 5), diámetro interno 0.01 m.

Para unir los depósitos de reactantes al reactor tubular se usan tuberías de latex con un diámetro interno de 0.005 m uniéndolas a la Y de pyrex que también tiene un diámetro interno de 0.005 m en ambas entradas.

Dicha Y va unida al reactor tubular y tiene un diámetro interno de 0.01 m en la salida.

Los reactantes fluyen por gravedad desde una altura de 1 m para asegurar un flujo laminar.

Para lograr el objetivo de esta tesis se utiliza este reactor tubular continuo isotérmico, ya que se puede hacer un seguimiento de la desaparición del yodo por medio de técnicas espectrofotométricas e incluso se puede observar a simple vista la decoloración de la solución para fines didácticos. Si se realizara este experimento en un reactor tipo batch sólo se observa el cambio de color y el resultado final rápidamente, pero no se puede cuantificar con la misma facilidad que se hace al tomar muestras en cada punto del reactor.

7.5.4) Manejo del experimento:

El experimento se realizará en reactor tubular continuo, isotérmico, escala laboratorio con 5 condensadores tipo Liebig.

Se preparan los reactivos en solución acuosa previamente y se mezclan en los dos depósitos, en uno de ellos la solución de triioduro que se le agrega a las otras soluciones. La mezcla se llevará a cabo en una tubería en forma de Y de vidrio de pyrex de 30 grados de abertura para asegurar el flujo laminar y se verifica en el momento en que se quitan las prensa-mangueras y los fluidos en ambos depósitos (con el mismo volumen cada uno) se mezclan.

Se tomarán muestras a lo largo del reactor que tiene válvulas tipo bureta en cada unión de los condensadores y se medirá porcentaje de transmitancia y pH.

Las muestras deben colocarse en hielo para evitar que la reacción continúe en cada punto del reactor y evitar que se obtengan resultados incorrectos. Los análisis espectrofotométricos y de pH deben realizarse lo más pronto posible.

7.5.5) Variable respuesta:

Se analizarán estadísticamente dos variables respuesta:

7.5.5.1) Porcentaje de enol en la acetona (por medio de la cantidad de yodo que se consumió para producir iodoacetona):

$$\% \text{ enol en la acetona} = \frac{C_0 - C_1}{C_{\text{ona}_0}} * 100 = \frac{C_e}{C_{\text{ona}_0}} * 100 \quad (34)$$

$$\% \text{ conversión de yodo a iodoacetona} = \frac{C_0 - C_1}{C_0} * 100 \quad (35)$$

donde,

C_0 = Concentración inicial de yodo en el punto de mezcla (M),

C_1 = Concentración de iodo residual de la muestra en los puntos
1, 2, . . . , l del reactor (M),

C_{na_0} = concentración de acetona en el punto de mezcla o sea en la longitud del reactor igual a 0 m (M)

$C_0 - C_1 = C_c$ = concentración de iodo que se consumió (M). (Esta concentración es igual a la concentración de enol que se halogenó).

El valor de C_0 se obtendrá graficando la concentración instantánea de iodo que se obtiene por medio de las medidas de porcentaje de transmitancia vrs. cada longitud del reactor y extrapolando el valor de C_0 .

El valor de C_{na_0} se calculará por medio de cálculos volumétricos en el punto de mezcla.

Esto es debido a que los reactantes se colocan en los dos depósitos, pasan a través de las tuberías de latex y se unen para ingresar al reactor, de tal manera que la concentración inicial de iodo y de acetona en el punto de mezcla se desconoce.

7.5.5.2) Capacidad amortiguadora en función del pH utilizando la ecuación (15) desarrollada en la sección 3.2, página 17.

7.5.6) Modelo estadístico:

La catálisis general básica de enolización de acetona se analizará estadísticamente para evaluar el efecto del buffer de fosfatos en la halogenación de la acetona. Se utilizará un análisis de varianza para un diseño bifactorial con un arreglo combinatorio con una distribución completamente al azar en 20 tratamientos y 3 repeticiones y se analizarán dos variables respuesta.

Se usará el modelo estadístico según ecuación (33) descrito en la página 31.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS:

Al analizar los datos experimentales del sistema acetona acuosa bufferada-triioduro obtenidos por la halogenación de la misma y estudiado el efecto del catalizador básico de fosfatos a concentraciones variables, se obtuvo los siguientes resultados:

Con base en el diseño de tratamientos (Tabla No. 1 del Apéndice) se observa la variación decreciente en la dosificación del buffer (B1 = 10 litros, B2 = 6 litros, B3 = 4 litros y B4 = 0 litros), para la cantidad de halógeno y de acetona acuosa bufferada constantes y a un valor de NaCl que complementa la cantidad de buffer (para alcanzar el volumen total de 10 litros) y el valor de H₂O que se utilizó para tener el mismo volumen en los dos depositos de reactivos (para que la mezcla fluyera a la misma velocidad y a la concentración requerida). Este diseño de tratamientos para el propósito del estudio midió el porcentaje de transmitancia y pH a lo largo del reactor tubular continuo.

1) Los valores de porcentaje de transmitancia tabulados en la tabla No. 4 de la sección de resultados, muestran el incremento del porcentaje de transmitancia a lo largo del reactor, lo cual concuerda con **Waddington & Meany** (p. 60), pues el comportamiento esperado es la desaparición del ion triioduro a lo largo del reactor al reaccionar con la acetona acuosa y obtener como producto la iodoacetona (ver mecanismos p. 11 y p. 12). Los valores de porcentaje de transmitancia se leyeron dentro del rango recomendado de 20-60% de transmitancia para reducir el error fotométrico que es máximo cuando tiende a 0% o 100%. La lectura se realiza según el procedimiento descrito en la p. 29.

Con los valores de la transmitancia se obtuvo la concentración de iodo residual en cada punto del reactor por medio la curva de calibración del espectrofotómetro (Tabla No. 3 y gráfica No. 2 del Apéndice). Dichos valores disminuyen pues se está consumiendo el halógeno a lo largo del reactor. Al extrapolar para el valor de longitud del reactor 0 m, se calculó la concentración inicial de iodo en el punto de mezcla la cual permite fijar el valor inicial de enol presente.

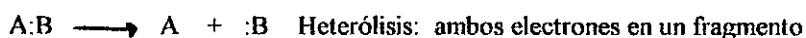
Los valores de concentración de iodo consumidos están tabulados en la tabla No. 6 junto al porcentaje de conversión de iodo a iodoacetona (para estos últimos ver gráfica No. 3). Se observa en estos datos que en todos los niveles, excepto el No. 3 (B3L1,...B3L5), se alcanzó el equilibrio pues el porcentaje de conversión de iodo a iodoacetona tienen valores aproximadamente constantes en los dos últimos puntos de muestreo del reactor (L4 y L5).

Al conocer la concentración de enol que se formó y la concentración inicial de la solución de acetona (en el punto de mezcla) se calculó el porcentaje de enol en la acetona acuosa enólica. Estos valores están tabulados en la tabla No. 7 y graficados en la gráfica No. 4 y se puede discutir dos aspectos:

1.1) El valor más alto de porcentaje de enol en la acetona acuosa enólica se obtuvo en el tratamiento B3L5, es decir con la cantidad de buffer 4 litros y en el último punto de muestreo del reactor: 2.565 m y tiene un valor de $2.1315 \times 10^{-2}\%$ a 23°C. Además, en este punto todavía no se ha estabilizado la cantidad de iodo que se convirtió a iodoacetona (todavía se puede consumir más), por lo que se puede decir que el valor de porcentaje de enol en la acetona acuosa a 23°C es igual o mayor a dicho valor. Si se incorpora por lo menos dos condensadores de 0.513 m cada uno al reactor tubular podría alcanzarse el equilibrio y verificar también lo dicho anteriormente del equilibrio en los restantes niveles, ya que se tendrían más puntos de muestreo y observar que el porcentaje de iodo consumido tiende a un valor constante.

Este valor más alto se obtuvo cuando se tenía suficiente buffer y además suficiente NaCl en solución, dicha sal al elevar la constante dieléctrica de la solución permitió que hubieran más iones en solución y que el mecanismo netamente iónico se realizara con mayor efectividad. En B1 se tiene la mayor cantidad de buffer pero nada de NaCl y en B2 no se tiene suficiente NaCl en solución. En el de menor cantidad de buffer (B4) se tenía más NaCl pero muchos menos buffer que el indispensable para la catálisis básica de formación del enol.

Otro aspecto para analizar es el hecho de que Breslow (p. 154) proporciona valores de porcentaje de enol en la acetona (en el líquido puro) de $2.5 \times 10^{-4}\%$. Otras referencias bibliográficas indican valores diferentes pero no refieren el valor de porcentaje de enol en la acetona acuosa ni las condiciones en que fue obtenido dicho valor (ver p. 15). Son dos condiciones diferentes al empezar a analizar desde el mecanismo ya que el mecanismo de la acetona en solución es heterolítico y el de la acetona no acuosa es homolítico:



Según Morrison y Boyd (p. 21), la heterólisis implica ruptura de enlaces donde ambos electrones quedan dentro del mismo fragmento. En un disolvente ionizante, es el modo preferido de ruptura generando por consiguiente un ion positivo y un ion negativo.

Respecto al valor alto de porcentaje de enol en la acetona acuosa es necesario mencionar que no sólo en solución sino también en solución básica, la enolización catalizada en medio básico da como resultado un ion enolato como intermediario el cual se protona para dar el enol. Si en la solución hay suficientes iones, el enol se mantiene más como ion enolato que es altamente reactivo y se halogena inmediatamente. Cuando se ha alcanzado el equilibrio, se ha formado todo el enolato que existe en esta condición, pero al halogenarse se desplaza el equilibrio hacia la formación de más ion enolato. Esto se explica por el principio de Le Chatelier- Braun. Según Maron y Prutton (p. 245) este principio indica: siempre que actúa una fuerza sobre un sistema en el estado de equilibrio, éste reaccionará en una dirección que tiende a contrarrestar la fuerza aplicada.

Una vez formado más ion enolato, puede incluso producirse más enolato del esperado al equilibrio y se obtiene más iodoacetona de la esperada. De allí los valores obtenidos en este experimento que procede por catálisis básica. Como indicara en la p. 12 no se llega hasta la conversión de toda la acetona en iodoacetona debido a que no se usa una base fuerte. A un pH menor se espera sólo halogenar el enol disponible de la acetona en el equilibrio.

1.2) Existe variación en el porcentaje de enol en la acetona acuosa al variar la dosificación del buffer pero no es tan grande comparada con la variación en el porcentaje de enol obtenida a lo largo del reactor.

Lo anterior se analizó estadísticamente al realizar un análisis "ONE WAY ANOVA". El resultado fue que no hay diferencias significativas en las medias de los niveles de cantidad de buffer y sí hay diferencias significativas a lo largo del reactor. Comprobándose esto al aplicar varias pruebas de significancia* para descubrir las diferencias específicas, con un nivel de significancia de 0.05

Al graficar los valores de las medias de porcentaje de enol en la acetona acuosa para cada cantidad de buffer y cada longitud del reactor, se obtienen los siguientes resultados descritos en la tabla No. 2:

TABLA No. 2

CANTIDAD DE BUFFER (LITROS)	MEDIAS DE PORCENTAJE DE ENOL EN LA ACETONA ACUOSA (%)
X	Y
0	0.366074×10^{-2}
4	1.241210×10^{-2}
6	0.819826×10^{-2}
10	1.158836×10^{-2}

$$Y = 0.55587 \times 10^{-2} + 6.8124 \times 10^{-4}X$$

Coefficiente de correlación $r = 0.7129$.

Valor de significancia 0.0553. Como es ligeramente mayor a 0.05, entonces es estadísticamente **No significativo**. (Aunque experimentalmente sí se observan diferencias, ya que las medias de porcentaje de enol en la acetona acuosa disminuyen según la cantidad de buffer, así: B3>B1>B2>B4).

* pruebas de significancia: "Less Significant Differences, LSD", Duncan y Tukey.

TABLA No. 3

LONGITUD DEL REACTOR (m)	MEDIAS DE PORCENTAJE DE ENOL EN LA ACETONA ACUOSA (%)
X	Y
0.513	0.338637×10^{-2}
1.026	0.572712×10^{-2}
1.539	0.889145×10^{-2}
2.052	1.203040×10^{-2}
2.565	1.478897×10^{-2}

$$Y = 2.2332 \times 10^{-4} + 5.6742 \times 10^{-3} X$$

$$r = 0.9988$$

Valor de significancia 0.0177. Como es menor a 0.05, entonces es estadísticamente **significativo**.

2) Los valores de pH tabulados en el Apéndice tabla No. 5 (gráfica No. 6) indican que se obtuvo variaciones en el valor del pH nominal para las diferentes proporciones de buffer. Esto es debido a que aunque al prepararse todas las soluciones buffer a un pH estimado de 7.2, los valores de pH iniciales obtenidos fueron alrededor de 6.60 +/- 0.3 debido a factores como el CO₂ del ambiente que cambia el pH del agua, error en el pesado, etc. Además en el punto de mezcla la dilución es diferente en cada tratamiento, donde en las soluciones más diluidas influye el pH del agua más que del buffer usado (es el caso de el nivel B4 = 0 litros de buffer y 10 litros de agua, el cual dio valores altos de pH y por consiguiente también valores altos de β). A pesar de esto, a lo largo del reactor los valores de pH subieron, pero no considerablemente.

La capacidad amortiguadora del buffer de fosfatos es una función del pH y la concentración de solutos por lo que se espera un comportamiento similar para esta propiedad. Como se observa en el Apéndice, tabla No. 8, (ver gráfica No. 5) la capacidad amortiguadora es diferente para los niveles de tratamientos pero es aproximadamente constante a lo largo del reactor. El mismo comportamiento sucede con los valores de pH y se puede comprobar en el Apéndice gráficas No. 7, 8, 9 y 10.

El pH sube a lo largo del reactor debido a que la demanda que hay de una concentración de iones hidrógeno constante es por hidrólisis del enolato (en solución básica, se indicó que predomina el ion enolato), que reacciona con el agua liberando iones OH⁻. Esta liberación de iones oxhidrilo incrementa el pH y es función del buffer compensar este incremento con la capacidad amortiguadora que posea la solución. A pesar de que se obtiene una concentración de HI como producto de la reacción (ver mecanismo p. 18) aproximadamente igual a la concentración de enol (es equimolar), la formación de OH⁻ por la hidrólisis del enolato es mayor pues el enolato es altamente reactivo.

Para el nivel 3 (B3), el pH se mantiene constante a lo largo del reactor lo que indica que la capacidad amortiguadora de esta solución compensa en forma eficiente el incremento de OH⁻ por hidrólisis. Además en esta corrida se obtuvo el mayor porcentaje de enol en la acetona acuosa. En las otras corridas, la capacidad amortiguadora no se ve afectada considerablemente.

Para cuantificar este efecto, se realizó un análisis estadístico de ONE WAY ANOVA y se verificaron las diferencias específicas de las medias por medio de las pruebas ya indicadas para la variable respuesta anterior. Se encontró diferencias significativas en la capacidad amortiguadora respecto a la cantidad de buffer mientras que no hay diferencias significativas respecto a la longitud del reactor.

TABLA No. 4

CANTIDAD DE BUFFER (LITROS)	MEDIAS DE CAPACIDAD AMORTIGUADORA (mol/l)
X	Y
0	5.03054×10^{-2}
4	4.20230×10^{-2}
6	4.88240×10^{-2}
10	5.36132×10^{-2}

$$Y = 4.6447 \times 10^{-2} + 4.4885 \times 10^{-2} X$$

$$r = 0.38$$

Valor de significancia 0.0, lo cual indica que es altamente **significativo**.

Respecto a la longitud del reactor:

TABLA No. 5

LONGITUD DEL REACTOR (m)	MEDIAS DE CAPACIDAD AMORTIGUADORA (mol/l)
X	Y
0.513	4.771725×10^{-2}
1.026	4.808225×10^{-2}
1.539	4.892275×10^{-2}
2.052	4.946325×10^{-2}
2.565	4.927150×10^{-2}

$$Y = 4.7344 \times 10^{-2} + 0.08752 \times 10^{-2} X$$

$$r = 0.9359$$

Valor de significancia 0.9824, como es mayor de 0.05 es estadísticamente **No significativo**.

Las medias de β disminuyen en orden decreciente según la cantidad de buffer, así: B1>B4>B2>B3.

A pesar de tener diferencias muy significativas, estas diferencias tienen una explicación lógica:

β en B4 es alta debido al efecto de la cantidad de agua de 10 litros y 0 lirs de buffer, pero el valor del porcentaje de enol en la acetona acuosa es el más bajo en esta condición pues cuando no hay suficiente buffer de fosfatos sino más que todo una solución acuosa, se tiene una base más débil que OH- y la enolización se realiza con mayor lentitud (ver explicación p. 11).

Entre B2 y B3 no hay tanta diferencia en la capacidad amortiguadora pero sí hay diferencia en la cantidad de iones en solución por la presencia de NaCl que favorece a B3. En el caso de B1, a pesar de tener la mayor capacidad amortiguadora, tiene 0 litros de NaCl en solución por lo que no se favorece el mecanismo heterolítico tanto como en B3.

CONCLUSIONES:

- 1) Es posible halogenar la acetona enólica a la temperatura de operación (23°C) con una longitud del reactor tubular isotérmico de 2.565 m como la utilizada en este trabajo de tesis.
- 2) El porcentaje máximo de enol obtenido en el sistema de halogenación de la acetona acuosa fue de $2.1315 \times 10^{-2}\%$, cuando la capacidad amortiguadora del buffer de fosfatos es de 4.2023×10^{-2} mol/l, al extremo del reactor y a la temperatura de operación de 23°C.
- 3) Al realizar una evaluación estadística de los resultados del efecto del catalizador en el porcentaje de enol en la acetona acuosa se obtienen diferencias ligeramente no significativas en función de la dosis del buffer aunque experimentalmente se obtienen diferencias en los mismos.
- 4) La capacidad amortiguadora del buffer de fosfatos para las diferentes dosificaciones de dicho catalizador, no varía considerablemente a lo largo del reactor e indica que el buffer es suficientemente efectivo para contrarrestar el incremento del pH por la hidrólisis del enolato en medio básico.
- 5) Sí existe variación en la capacidad amortiguadora del buffer con relación a los diferentes tratamientos y el valor más alto obtenido es de 5.4702×10^{-2} mol/l.
- 6) Ni estadísticamente, ni experimentalmente existen diferencias significativas en la formación de iodoacetona por la variación de la capacidad amortiguadora del catalizador básico a lo largo del reactor.
- 7) La técnica de extrapolación para obtener el valor base de iodoacetona en el punto de mezcla $L = 0$ m, es adecuada como técnica para el manejo de datos.

RECOMENDACIONES:

- 1) Para obtener valores de porcentaje de enol en la acetona acuosa más cercanos a los valores teóricos de porcentaje de enol en el líquido puro ($2.5 \times 10^{-4} \%$), se recomienda realizar el experimento a un pH alrededor de 6 a 6.5 **para que sea selectiva la halogenación por medio del enol y no por medio del enolato.** (Ya que en el rango de 6.6 a 7.2 se halogena no sólo el enolato de la acetona acuosa al equilibrio sino también parte de dicha acetona acuosa se convierte en ion enolato el cual reacciona inmediatamente con el halógeno para formar iodoacetona). Por otro lado, si se desea halogenar más porcentaje de enol en la acetona acuosa, se recomienda utilizar un pH entre 7.2 a 8.2.
- 2) Es recomendable agregar dos condensadores tipo Liebig de longitud 0.513 m cada uno (1.026 m en total) al reactor tubular isotérmico utilizado en este trabajo de tesis, para tener mayor certeza del alcance del equilibrio (ya que se tendrán varios puntos constantes) y que se halogenará todo el enol disponible de la acetona acuosa en esas condiciones.
- 3) Es una condición necesaria para la operación del reactor tubular que los volúmenes de reactantes en los depósitos sean iguales y que la mezcla se efectúe proporcionalmente. Se recomienda utilizar válvulas calibradas de caudal para asegurar dicha condición o utilizar dilución con agua como en este experimento, pero tomar en cuenta que el efecto de dicha dilución sea mínimo en la capacidad amortiguadora del catalizador utilizado.
- 4) Debido a la importancia de utilizar un diseño experimental adecuado para la realización de la tesis de graduación de los estudiantes de Ingeniería, es necesario implementar un curso de Diseño y Análisis de Experimentos para los estudiantes de último año y de esta manera evitar los problemas y errores típicos que cometen por ausencia de un curso de esta naturaleza en el pensum de la carrera de Ingeniería en la Universidad de San Carlos de Guatemala.

BIBLIOGRAFÍA

- 1) ARANEO, Antonio. **Química Analítica Cualitativa**. México: McGraw- Hill. 1,983.
- 2) AYRES, Gilbert H. **Análisis Químico Cuantitativo**. Segunda edición. México: Editorial Harla. 1,970.
- 3) BRESLOW, Ronald. **Mecanismos de Reacciones Orgánicas**. Traductor Dr. Rodolfo H. Busch. España: Editorial Reverté. 1,967.
- 4) CANO MORALES, Telma Maricela. **Evaluación del grado de conversión para una reacción de segundo orden (sistema yoduro-persulfato) catalizada a diferentes concentraciones, realizada en un reactor tubular escala laboratorio, a diferentes temperaturas de operación**. (Tesis: Facultad de Ingeniería, Universidad de San Carlos de Guatemala), Guatemala, 1,989.
- 5) DE LA PEÑA, Manrique R. **Introducción al análisis ingenieril de los reactores químicos**. México: Editorial Limusa. 1,981.
- 6) DE LEON ARANA, Teresa Lisely. **Evaluación del diseño de un reactor químico tubular tipo laboratorio como recurso docente para la practica del curso Cinética de los procesos químicos**. (Tesis: Facultad de Ingeniería, Universidad de San Carlos de Guatemala), Guatemala, 1,984.
- 7) DICK, John G. **Química Analítica**. Traductora Beatriz S. Hill de V. México: Editorial El Manual Moderno, 1,979.
- 8) FISHER, Robert B. , PETERS, Dennis G. **Compendio de Análisis Químico Cuantitativo**. México: Nueva Editorial Interamericana. S.f.
- 9) GUTSCHE, C. D. **La Química de los compuestos carbonílicos**. Traductor F. Gómez de las Heras. España: Editorial Alhambra. 1,976.
- 10) HINE, Jack. **Physical Organic Chemistry**. Second edition. USA: McGraw Hill Company. 1,962.
- 11) LEVENSPIEL, Octave. **Ingeniería de las reacciones químicas**. Traductor Dr. Gabriel Tojo Barreiro. España: Editorial Reverté. 1,993.
- 12) MARON, Samuel H., PRUTTON, Carl F. **Fundamentos de Fisicoquímica**. Traductor Ing. Manuel Aragonés. Decimocuarta reimpresión. México: Editorial Limusa., 1,984.
- 13) MCMURRY, John. **Química Orgánica**. Traducción Dra. Rocío Pozas y Dr. Gustavo García. México: Grupo editorial Iberoamérica S.A. de C.V. 1,994.
- 14) MONTGOMERY, Douglas C. **Diseño y análisis de experimentos**. Traductor Lic. Jaime Delgado Saldivar. México: Grupo Editorial Iberoamérica. 1,991.
- 15) MORRISON, Robert Thornton, BOYD. Robert Neilson. **Química Orgánica**. Traductores Peter Fiedler y Cristina Rock. Segunda edición de la cuarta en inglés. México: Editorial Adisson-Wesley Iberoamericana, S.A. 1,987.
- 16) NOVELLI, Armando. **Química Orgánica**. Argentina: Editorial El Ateneo. 1,950.

- 17) PERRY, Roberto. **Biblioteca del Ingeniero Químico**. Segunda edición en español. México: Editorial McGraw Hill. 1,986.
- 18) PIRIR ROJAS, Willy Vidal. **Evaluación del grado de conversión en el sistema químico cloruro férrico-cloruro estañoso catalizado con ácido clorhídrico, correspondiente a una cinética de tercer orden, realizado a diferentes concentraciones y temperaturas de operación, en un reactor tubular escala laboratorio**. (Tesis: Facultad de Ingeniería, Universidad de San Carlos de Guatemala), Guatemala, 1,991.
- 19) RASE, Howard F. **Chemical reactor design for process plants. Vol. I Principles & Techniques**. United States of America: Jhon Wiley & Sons. 1,977.
- 20) ROSALES CEREZO, Francisco Abén. **Optimización de la operación de un reactor tipo tubular de laboratorio a temperatura y concentración constante para una reacción homogénea de primer orden**. (Tesis: Facultad de Ingeniería, Universidad de San Carlos de Guatemala), Guatemala, 1,986.
(Trabajo de investigación: **Hidrólisis de la sacarosa con ácido clorhídrico diluido a condiciones isotermas, adaptada al reactor tubular tipo laboratorio**, Facultad de Ingeniería, Universidad de San Carlos. 1,986).
- 21) SKOOG, Douglas A , WEST, Donald. **Introducción a la Química Analítica**. España: Editorial Reverté. 1,978.
- 22) SNOEYINK, Vernon L., JENKINS, David. **Química del agua**. Traductora María Cristina Sangines. México: Editorial Limusa. 1,987.
- 23) STREITWIESER, Andrew, HEATHCOOK, Clayton. **Química Orgánica**. Traductora Hortencia de Contín. México: Editorial Interamericana. 1,979.
- 24) URIZAR P., Claudia. **Efecto de la concentración del catalizador en el grado de conversión para una reacción homogénea de segundo orden (sistema yoduro-persulfato) a diferentes concentraciones de reactantes en un reactor tubular isotérmico, escala laboratorio**. (Tesis: Facultad de Ingeniería, Universidad de San Carlos de Guatemala), Guatemala, 1,994.
- 25) WADDINGTON, Mark D., MEANY, J. E. **The General Base Catalyzed Enolization of Acetone**. Journal of Chemical Education. Central Washington University, USA.
- 26) WALTON, Harold F., REYES, Jorge. **Análisis químico e instrumental moderno**. España: Editorial Reverté, S.A. 1,978.
- 27) WELTY, James R., WICKS, Charles E. & Robert E. WILSON. **Fundamentos de transferencia de momento, calor y masa**. Traductora Concepción Calderón Acosta. México: Editorial Limusa. 1,982.
- 28) ZELADA, Walter. **Evaluación de un reactor tipo tubular para una reacción homogénea e irreversible de segundo orden (sistema acetato de etilo-hidróxido de sodio)**. (Tesis: Facultad de Ingeniería, Universidad de San Carlos de Guatemala), Guatemala, 1,988.

APÉNDICE

DATOS ORIGINALES:

TABLA No. 1
TRATAMIENTOS PARA EL DISEÑO EXPERIMENTAL DE HALOGENACIÓN DE LA ACETONA ACUOSA

Código de Tratamientos	Longitud del Reactor Tubular (m)	Cantidad de Buffer (l)	Cantidad de Acetona en Buffer de Fosfatos (l)	Cantidad de I ₂ (l)	Cantidad de NaCl (l)	Cantidad de H ₂ O (l)
B1L1	0.513	10	2	2	0	10
B1L2	1.026	10	2	2	0	10
B1L3	1.539	10	2	2	0	10
B1L4	2.052	10	2	2	0	10
B1L5	2.565	10	2	2	0	10
B2L1	0.513	6	2	2	4	2
B2L2	1.026	6	2	2	4	2
B2L3	1.539	6	2	2	4	2
B2L4	2.052	6	2	2	4	2
B2L5	2.565	6	2	2	4	2
B3L1	0.513	4	2	2	6	2
B3L2	1.026	4	2	2	6	2
B3L3	1.539	4	2	2	6	2
B3L4	2.052	4	2	2	6	2
B3L5	2.565	4	2	2	6	2
B4L1	0.513	0	2	2	10	10
B4L2	1.026	0	2	2	10	10
B4L3	1.539	0	2	2	10	10
B4L4	2.052	0	2	2	10	10
B4L5	2.565	0	2	2	10	10

Diseño de tratamientos para el experimento de catálisis general básica de enolización de acetona, usando las concentraciones de reactantes antes de la mezcla en los depósitos:

0.2 M de NaCl, 0.05 M de NaH₂PO₄ y 0.05 M de Na₂HPO₄, 0.68 M de acetona con 0.05 M de NaH₂PO₄ y 0.05 M de Na₂HPO₄, solución de 0.2 M de KI con 2×10^{-4} M de I₂.

El código de los tratamientos para el diseño bifactorial son:

Bi = Proporción inicial de Buffer de Fosfatos (i = 1, 2, ..., 4)

Lj = Longitud del reactor en cada punto (j = 1, 2, ..., 5)

TABLA No. 2

DATOS PARA CURVA DE CALIBRACIÓN DEL CAUDAL VRS. ALTURA DE LOS DEPÓSITOS DE REACTANTES, PARA LA DETERMINACIÓN DEL FLUJO LAMINAR

ALTURA DE LOS DEPÓSITOS DE LOS REACTANTES (m)	CAUDAL (l/s)
0.25	0.01684
0.5	0.0231
0.75	0.0293
1	0.03549
1.25	0.04171
1.5	0.0479
1.75	0.05415
2	0.06036
2.25	0.06658
2.5	0.07279
2.75	0.0791

Datos obtenidos al colocar los depósitos de los reactantes a diferentes alturas y medir los caudales para cada altura.

La ecuación de la curva es:

$$Y = 0.0106247 + 0.024876 X$$

Coefficiente de correlación: 0.9999999

Altura escogida: 1 m

GRÁFICA No. 1

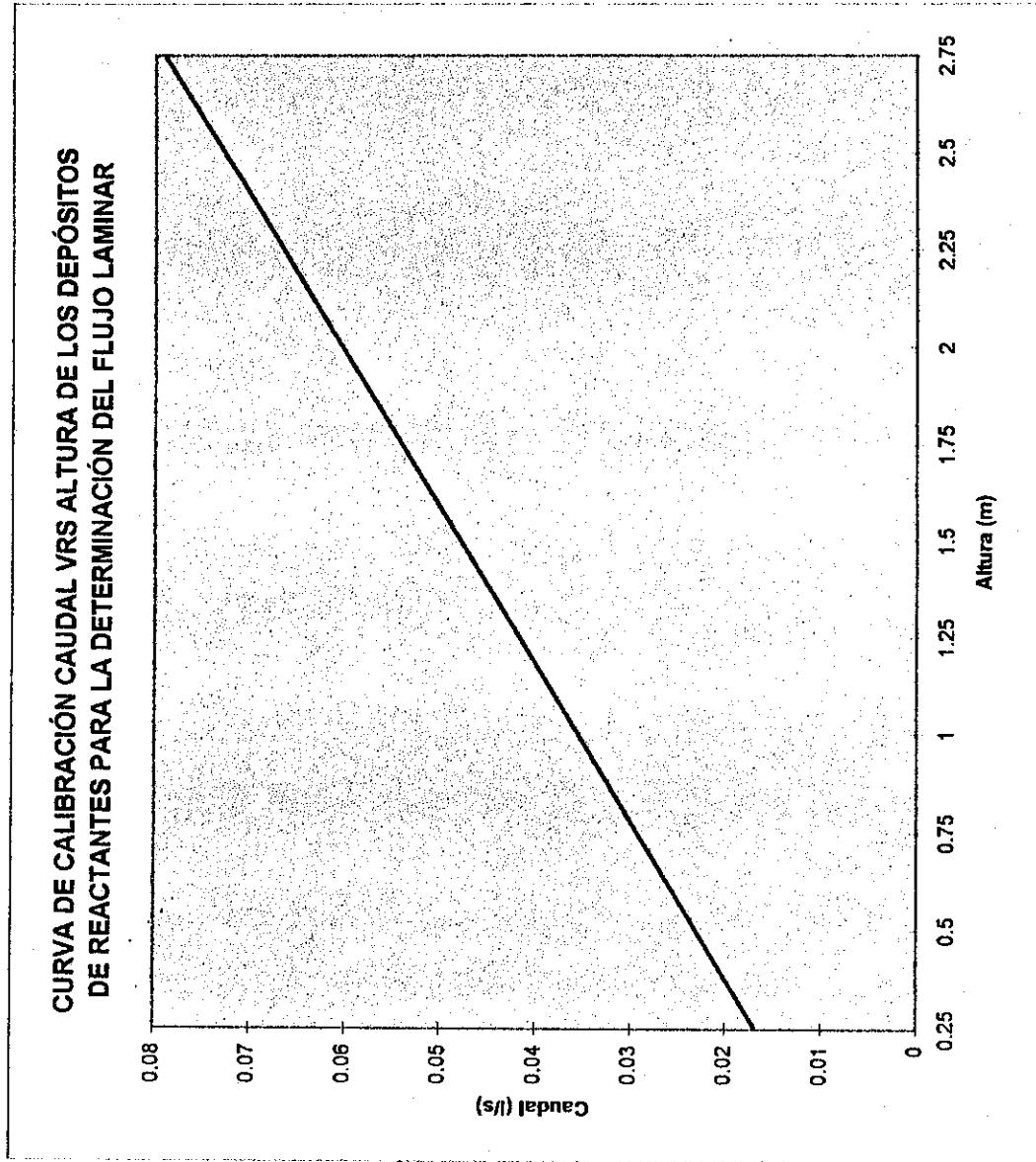


TABLA No. 3

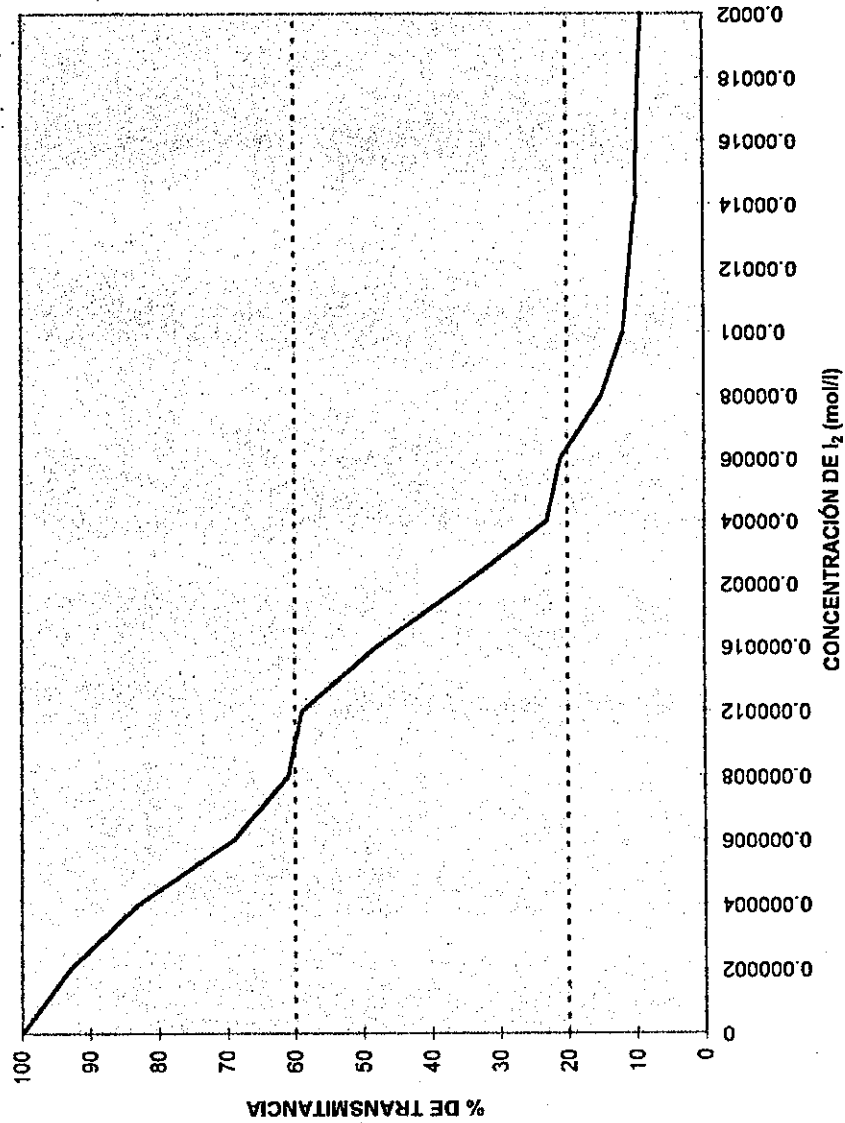
DATOS PARA CURVA DE CALIBRACIÓN DEL ESPECTROFOTÓMETRO BAUSH & LOMB SPECTRONIC-20 PARA UNA LONGITUD DE ONDA DE 353 nm PARA EL AGENTE IODIZANTE

CONCENTRACIÓN DE I ₂ (mol/l)	% DE TRANSMITANCIA
0	100
0.00002	93
0.00004	83
0.00006	69
0.00008	61
0.00012	59
0.00016	48
0.0002	35
0.0004	23
0.0006	21
0.0008	15
0.001	11.8
0.0012	10.9
0.0014	10
0.0016	9.7
0.0018	9.5
0.002	9

Datos obtenidos al calibrar una solución 0.2 M de KI y 0.0002 M I₂ y sus respectivas diluciones, las cuales servirán para calcular la conversión de acetona halogenada obtenida en el diseño experimental.

GRÁFICA No. 2

CURVA DE CALIBRACIÓN TRANSMITANCIA-CONCENTRACIÓN DEL ESPECTROFOTÓMETRO BAUSH & LOMB SPECTRONIC-20 CON UNA LONGITUD DE ONDA DE 353 nm PARA EL AGENTE IODIZANTE



PROPIEDAD DE LA UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
Biblioteca Central

xx

Datos de % de transmitancia vs. concentración de iodo molecular para la curva de calibración del espectrofotómetro Spectronic-20, para concentraciones de acetona halogenada a partir de lecturas de transmitancia en cada punto del reactor.

RESULTADOS:

TABLA No. 4
 RESULTADOS DE % DE TRANSMITANCIA PARA CADA TRATAMIENTO DE LA HALOGENACION DE ACETONA

Longitud del Reactor Tubular (m)	Cantidad de Buffer (l)	Cantidad de Acetona en Buffer de Fosfatos (l)	Cantidad de I ₂ (l)	Cantidad de NaCl (l)	Cantidad de H ₂ O (l)	REPLICACIONES			PROMEDIO %T _p
						%T ₁	%T ₂	%T ₃	
0.513	10	2	2	0	10	51	51	57	53
1.026	10	2	2	0	10	56	61	62	59.7
1.539	10	2	2	0	10	64	66	29*	65.7
2.052	10	2	2	0	10	29*	28*	29*	29*
2.565	10	2	2	0	10	32*	30*	29*	30*
0.513	6	2	2	4	2	37	39	40	38.6
1.026	6	2	2	4	2	41	41	41.5	41.2
1.539	6	2	2	4	2	42	45	45	44
2.052	6	2	2	4	2	44	46	51	47
2.565	6	2	2	4	2	45	46.5	52.5	48
0.513	4	2	2	6	2	35	36	39	38.6
1.026	4	2	2	6	2	38	39	40	39
1.539	4	2	2	6	2	45	45.5	43	44.5
2.052	4	2	2	6	2	47	50	48.5	48.5
2.565	4	2	2	6	2	49	60	57	55.3
0.513	0	2	2	10	10	44	49	53	48.6
1.026	0	2	2	10	10	49.5	50	49	49.5
1.539	0	2	2	10	10	48	51	50	49.7
2.052	0	2	2	10	10	51.5	53.5	53	52.7
2.565	0	2	2	10	10	51.5	54	54	53.2

Porcentaje de transmitancia para diferentes volúmenes del sistema de fosfatos, a lo largo del reactor, para la catálisis general básica de enolización de acetona.

Concentraciones de los reactantes antes de la mezcla en los depósitos:

0.2 M de NaCl, Buffer de fosfatos: 0.05 M de NaH₂PO₄ y 0.05 M de Na₂HPO₄, 0.68 M de acetona con 0.05 M NaH₂PO₄ y 0.05 M Na₂HPO₄,

solución de 0.2 M de KI con 2×10^{-1} M de I₂.

Nota: a) %T_{1,2,3} significa porcentaje de transmitancia para cada repetición y %T_p el porcentaje de transmitancia promedio.

b) %T* significa porcentaje de transmitancia, corregido para evitar el error fotométrico fuera del rango recomendado.

TABLA No. 5

RESULTADOS DE VALORES DE pH PARA CADA TRATAMIENTO DE LA HALOGENACIÓN DE LA ACETONA

Longitud del Reactor Tubular (m)	Cantidad de Buffer (l)	Cantidad de Acetona en Buffer de Fosfatos (l)	Cantidad de I ₂ (l)	Cantidad de NaCl (l)	Cantidad de H ₂ O (l)	REPETICIONES			PROMEDIO
						pH ₁	pH ₂	pH ₃	
0.513	10	2	2	0	10	6.65	6.64	6.61	6.63
1.026	10	2	2	0	10	6.64	6.63	6.63	6.63
1.539	10	2	2	0	10	6.64	6.68	6.68	6.67
2.052	10	2	2	0	10	6.65	6.69	6.68	6.67
2.565	10	2	2	0	10	6.66	6.68	6.66	6.67
0.513	6	2	2	4	2	6.41	6.44	6.44	6.43
1.026	6	2	2	4	2	6.46	6.43	6.42	6.44
1.539	6	2	2	4	2	6.45	6.45	6.44	6.45
2.052	6	2	2	4	2	6.45	6.45	6.44	6.45
2.565	6	2	2	4	2	6.44	6.45	6.45	6.45
0.513	4	2	2	6	2	6.54	6.55	6.55	6.55
1.026	4	2	2	6	2	6.55	6.55	6.55	6.55
1.539	4	2	2	6	2	6.55	6.55	6.55	6.55
2.052	4	2	2	6	2	6.55	6.55	6.54	6.55
2.565	4	2	2	6	2	6.55	6.55	6.56	6.55
0.513	0	2	2	10	10	6.58	6.59	6.56	6.58
1.026	0	2	2	10	10	6.56	6.6	6.59	6.58
1.539	0	2	2	10	10	6.62	6.57	6.55	6.58
2.052	0	2	2	10	10	6.63	6.57	6.62	6.61
2.565	0	2	2	10	10	6.6	6.6	6.59	6.6

Medidas de pH obtenidas para diferentes volúmenes del sistema de fosfatos, a lo largo del reactor, para la catálisis general básica de enolización de acetona.

Concentraciones de los reactantes antes de la mezcla en los depósitos:

0.2 M de NaCl, Buffer de fosfatos: 0.05 M de NaH₂PO₄ y 0.05 M de Na₂HPO₄, 0.68 M de acetona con 0.05 M NaH₂PO₄ y

0.05 M Na₂HPO₄, solución de 0.2 M de KI con 2×10^{-4} M de I₂.

TABLA No. 6

RESULTADOS DE CONVERSIÓN DE IODO A IODOACETONA PARA CADA TRATAMIENTO DE LA
HALOGENACIÓN DE LA ACETONA ACUOSA.

Longitud del Reactor Tubular (m)	Cantidad de Buffer (l)	Cantidad de Acetona en Buffer de Fosfatos (l)	Cantidad de I_2 (l)	Cantidad de NaCl (l)	Cantidad de H_2O (l)	Concentración de iodo que se convirtió $=C_{enol}$ (mol/l)	Porcentaje de conversión de iodo a iodoacetona (%)
0.513	10	2	2	0	10	2.2659×10^{-6}	15.75
1.026	10	2	2	0	10	5.3869×10^{-6}	37.44
1.539	10	2	2	0	10	7.4930×10^{-6}	52.09
2.052	10	2	2	0	10	0.9561×10^{-5}	87.32
2.565	10	2	2	0	10	1.2622×10^{-5}	87.74
0.513	6	2	2	4	2	1.6206×10^{-6}	6.59
1.026	6	2	2	4	2	4.1286×10^{-6}	16.78
1.539	6	2	2	4	2	6.5236×10^{-6}	26.52
2.052	6	2	2	4	2	8.7806×10^{-6}	35.69
2.565	6	2	2	4	2	9.4686×10^{-6}	38.48
0.513	4	2	2	6	2	4.3717×10^{-6}	15.98
1.026	4	2	2	6	2	4.7767×10^{-6}	17.46
1.539	4	2	2	6	2	9.6727×10^{-6}	35.36
2.052	4	2	2	6	2	1.2552×10^{-5}	45.89
2.565	4	2	2	6	2	1.6412×10^{-5}	60
0.513	0	2	2	10	10	9.0550×10^{-7}	5.79
1.026	0	2	2	10	10	1.5061×10^{-6}	9.48
1.539	0	2	2	10	10	1.6085×10^{-6}	10.28
2.052	0	2	2	10	10	3.3605×10^{-6}	21.48
2.565	0	2	2	10	10	3.6295×10^{-6}	23.3

Concentración de enol y porcentaje de conversión de iodo a iodoacetona para diferentes volúmenes del sistema de fosfatos, a lo largo del reactor, para la catálisis general básica de enolización de la acetona.

Concentraciones de los reactantes antes de la mezcla en los depósitos:

0.2 M de NaCl, Buffer de fosfatos: 0.05 M de NaH_2PO_4 y 0.05 M de Na_2HPO_4 , 0.68 M de acetona con 0.05 M NaH_2PO_4 y 0.05 M Na_2HPO_4 , solución de 0.2 M de KI con 2×10^{-4} M de I_2 .

TABLA No. 7

RESULTADOS DE PORCENTAJE DE ENOL EN LA ACETONA ACUOSA
PARA CADA TRATAMIENTO DE LA HALOGENACIÓN DE LA ACETONA

Longitud del Reactor Tubular (m)	Cantidad de Buffer (l)	Cantidad de Acetona en Buffer de Fosfatos (l)	Cantidad de I ₂ (l)	Cantidad de NaCl (l)	Cantidad de H ₂ O (l)	Porcentaje de enol en la acetona acuosa (%)
0.513	10	2	2	0	10	0.0035172
1.026	10	2	2	0	10	0.0083616
1.539	10	2	2	0	10	0.011631
2.052	10	2	2	0	10	0.01484
2.565	10	2	2	0	10	0.019592
0.513	6	2	2	4	2	0.0028451
1.026	6	2	2	4	2	0.0058394
1.539	6	2	2	4	2	0.0086988
2.052	6	2	2	4	2	0.011393
2.565	6	2	2	4	2	0.012215
0.513	4	2	2	6	2	0.0056778
1.026	4	2	2	6	2	0.0062037
1.539	4	2	2	6	2	0.012562
2.052	4	2	2	6	2	0.016302
2.565	4	2	2	6	2	0.021315
0.513	0	2	2	10	10	0.0015054
1.026	0	2	2	10	10	0.0025038
1.539	0	2	2	10	10	0.002674
2.052	0	2	2	10	10	0.0055866
2.565	0	2	2	10	10	0.0060339

Porcentaje de enol en la acetona que se convirtió a iodoacetona para diferentes volúmenes del sistema de fosfatos, a lo largo del reactor, para la catálisis general básica de enolización de acetona.

Concentraciones de los reactantes antes de la mezcla en los depósitos:

0.2 M de NaCl, Buffer de fosfatos: 0.05 M de NaH₂PO₄ y 0.05 M de Na₂HPO₄, 0.68 M de acetona con 0.05 M NaH₂PO₄ y 0.05 M Na₂HPO₄, solución de 0.2 M de KI con 2×10^{-4} M de I₂.

TABLA No. 8

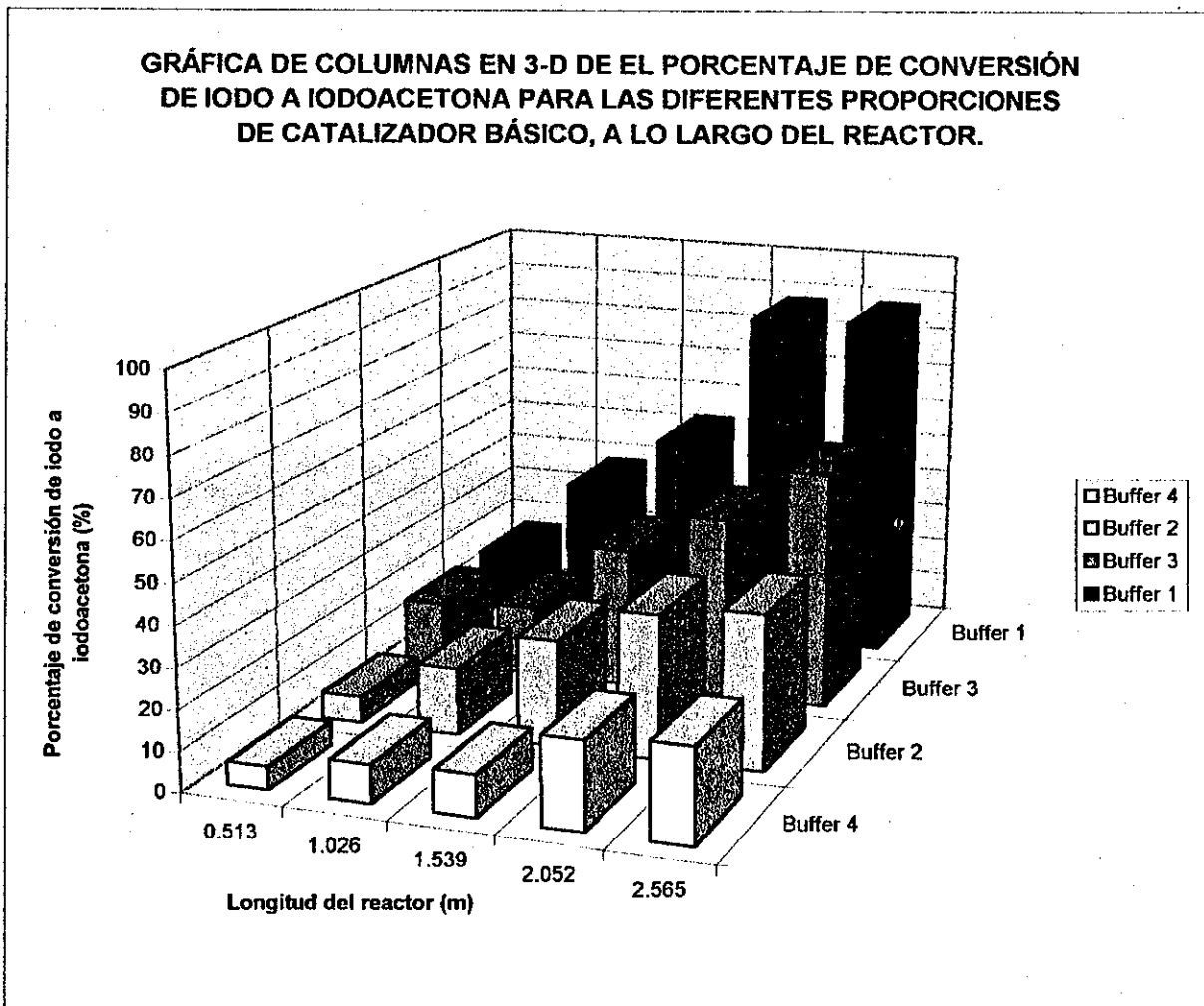
RESULTADOS DE CAPACIDAD AMORTIGUADORA β , PARA CADA TRATAMIENTO DE LA HALOGENACIÓN DE LA ACETONA ACUOSA

Longitud del Reactor Tubular (m)	Cantidad de Buffer (l)	Cantidad de Acetona en Buffer de Fosfatos (l)	Cantidad de I_2 (1)	Cantidad de NaCl (l)	Cantidad de H_2O (l)	Capacidad Amortiguadora β (mol/l)
0.513	10	2	2	0	10	0.05198
1.026	10	2	2	0	10	0.05198
1.539	10	2	2	0	10	0.054702
2.052	10	2	2	0	10	0.054702
2.565	10	2	2	0	10	0.054702
0.513	6	2	2	4	2	0.047816
1.026	6	2	2	4	2	0.048596
1.539	6	2	2	4	2	0.049236
2.052	6	2	2	4	2	0.049236
2.565	6	2	2	4	2	0.049236
0.513	4	2	2	6	2	0.042023
1.026	4	2	2	6	2	0.042023
1.539	4	2	2	6	2	0.042023
2.052	4	2	2	6	2	0.042023
2.565	4	2	2	6	2	0.042023
0.513	0	2	2	10	10	0.04973
1.026	0	2	2	10	10	0.04973
1.539	0	2	2	10	10	0.04973
2.052	0	2	2	10	10	0.051892
2.565	0	2	2	10	10	0.051125

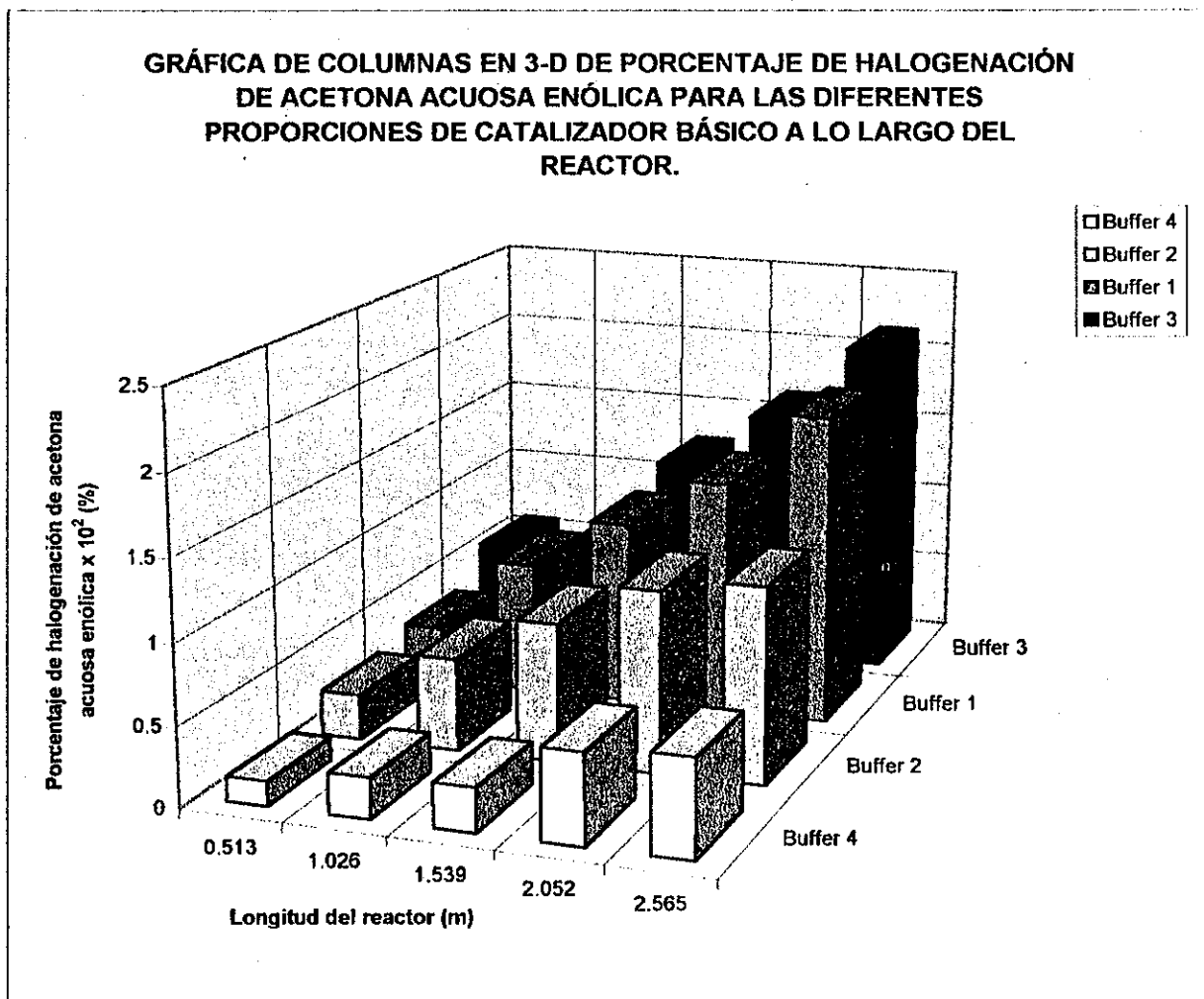
Resultados de capacidad amortiguadora (β) para diferentes volúmenes del sistema de fosfatos, a lo largo del reactor, para la catalisis general básica de enolización de acetona.

Concentraciones de los reactantes antes de la mezcla en los depósitos:

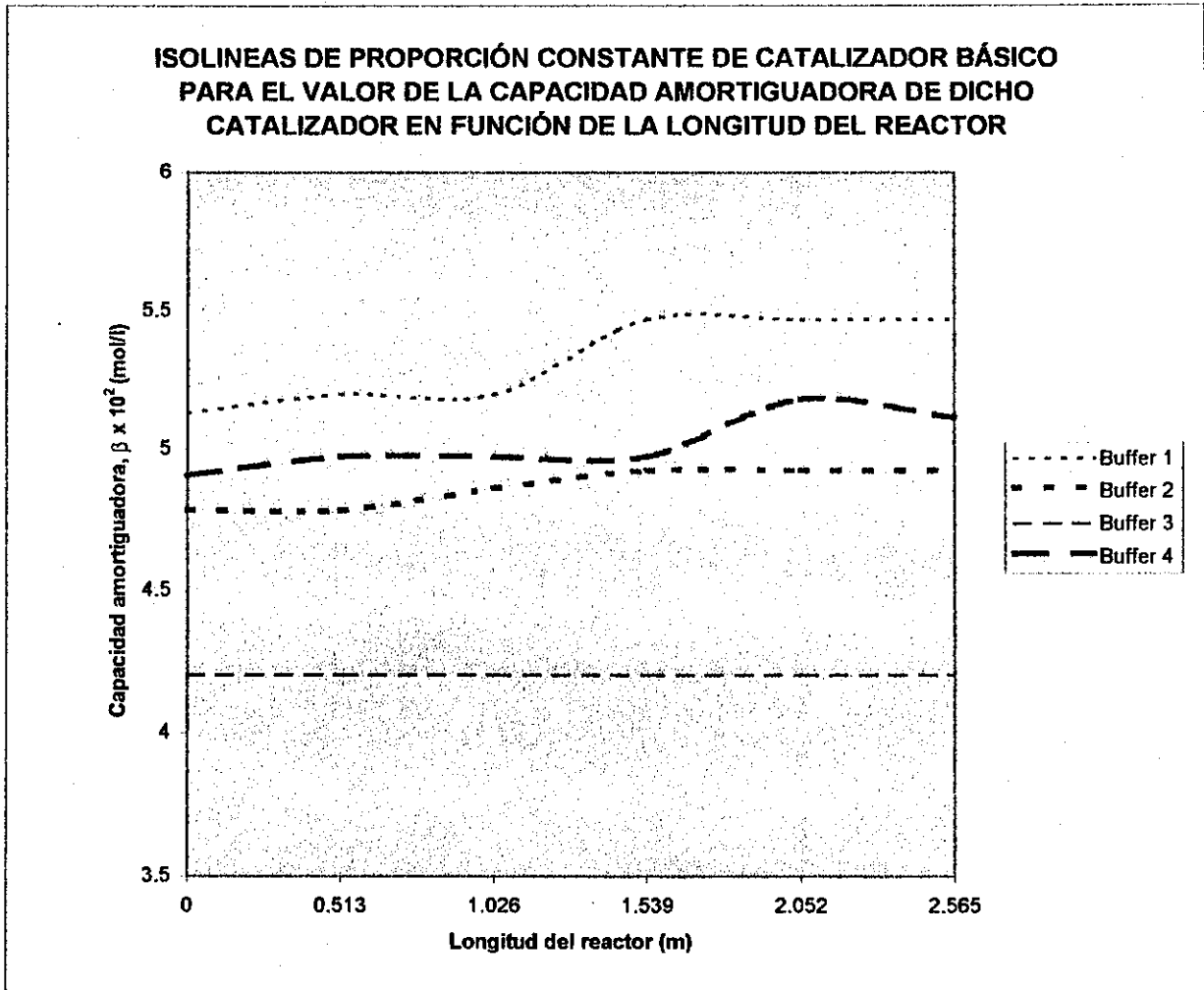
0.2 M de NaCl, Buffer de fosfatos: 0.05 M de NaH_2PO_4 y 0.05 M de Na_2HPO_4 , 0.68 M de acetona con 0.05 M NaH_2PO_4 y 0.05 M Na_2HPO_4 , solución de 0.2 M de KI con 2×10^{-4} M de I_2 .



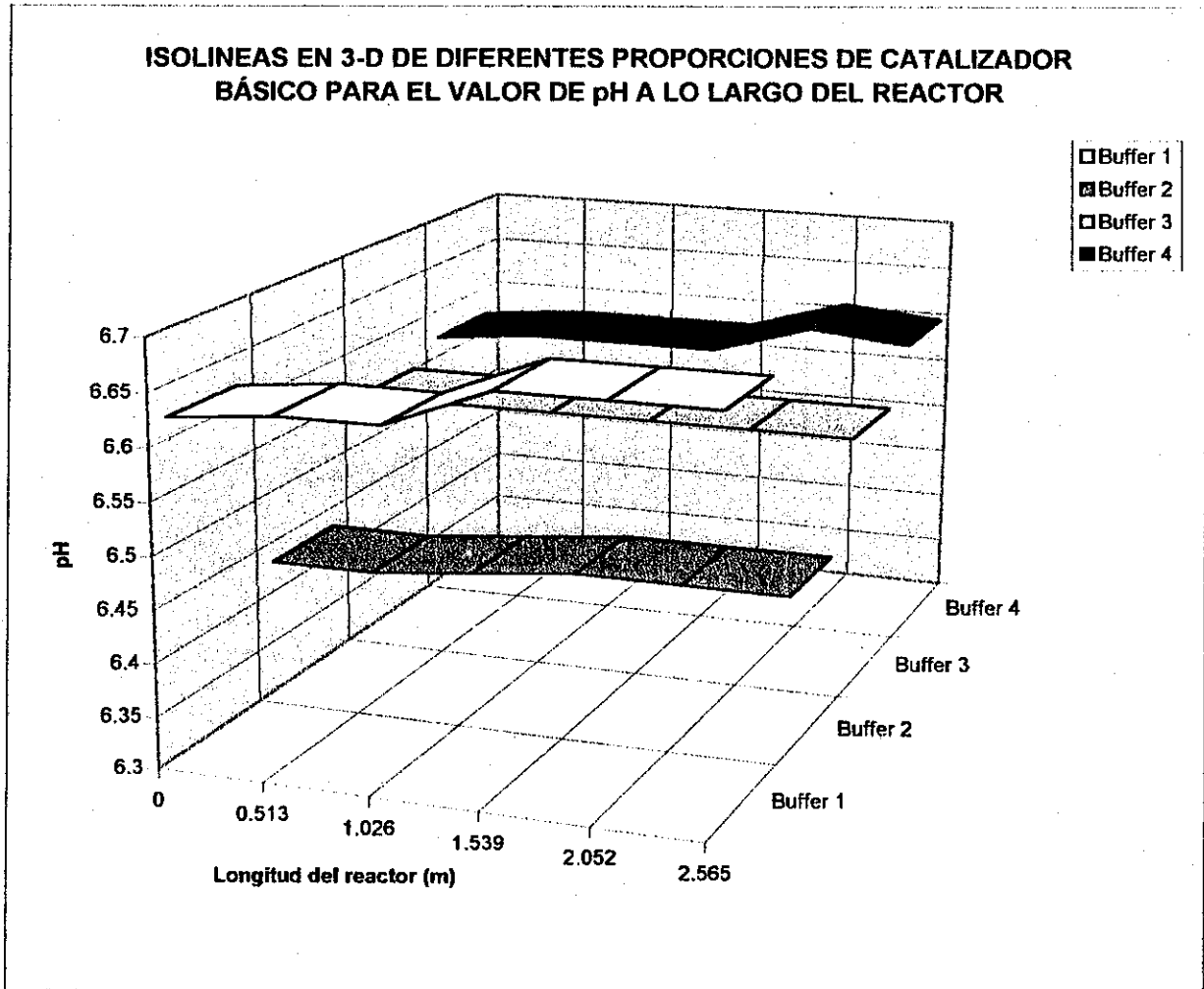
Datos de porcentaje de conversión de iodo a iodoacetona para diferentes volúmenes del sistema de fosfatos, a lo largo del reactor, para determinar la influencia de dicho sistema en el experimento.



Valores de porcentaje de halogenación de la acetona acuosa para los diferentes volúmenes de catalizador básico, a lo largo del reactor.

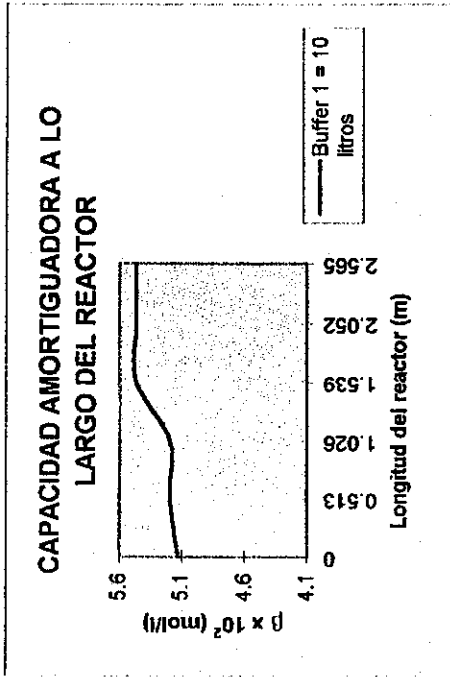
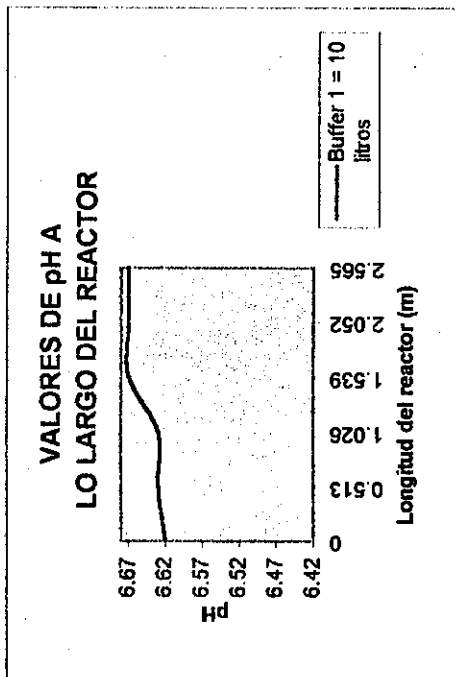


Datos de capacidad amortiguadora del sistema de fosfatos para cada variación de proporción de catalizador a lo largo del reactor, para determinar si existe variación en la capacidad amortiguadora.

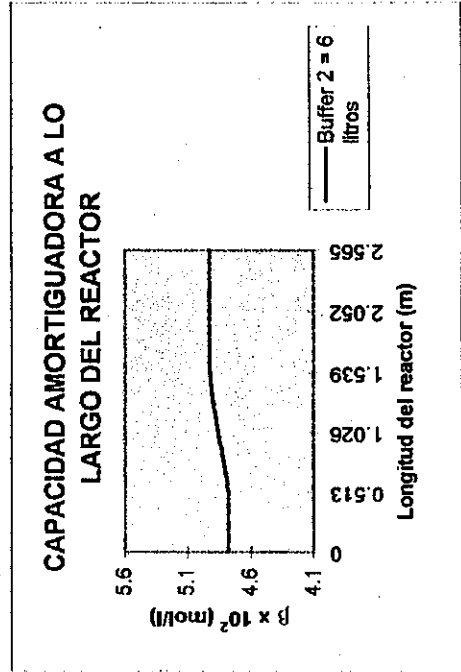
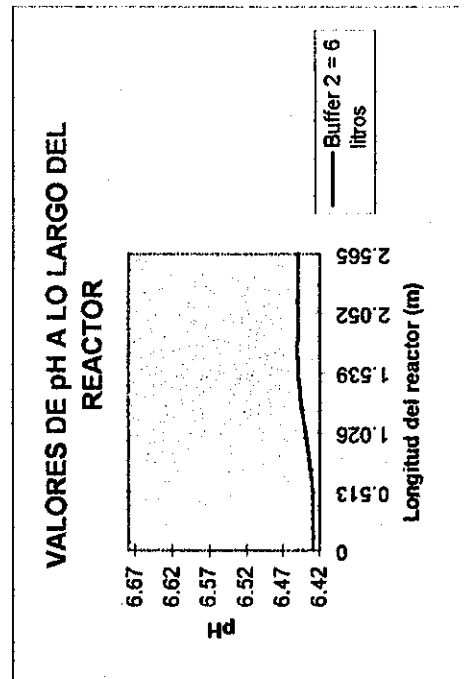


Valores de pH para los diferentes volúmenes de catalizador básico, a lo largo del reactor, los cuales se utilizan para calcular la capacidad amortiguadora del buffer de fosfatos.

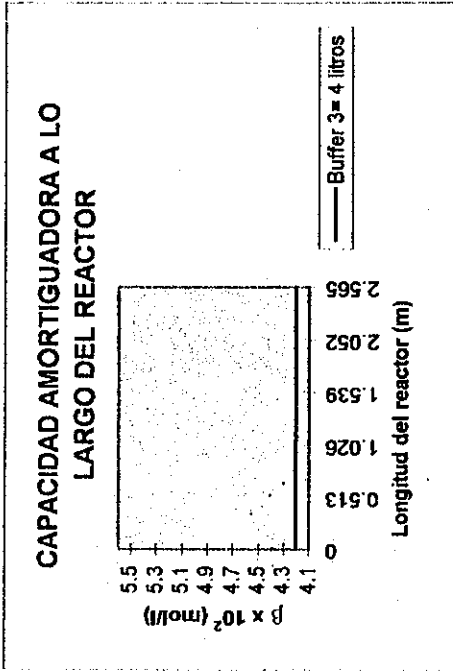
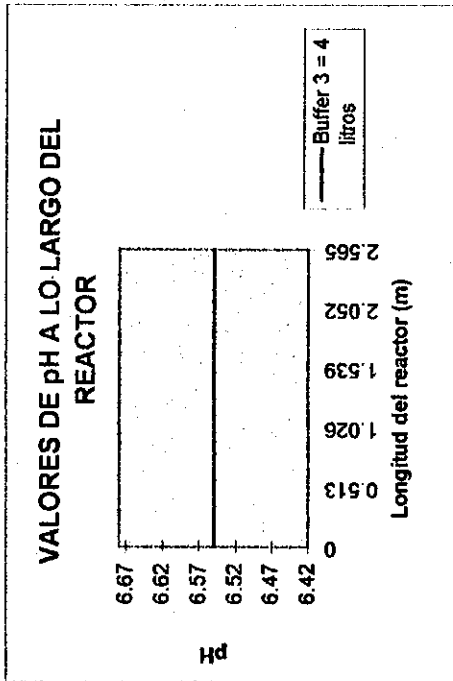
GRÁFICA No. 7



GRÁFICA No. 8



GRÁFICA No. 9



GRÁFICA No. 10

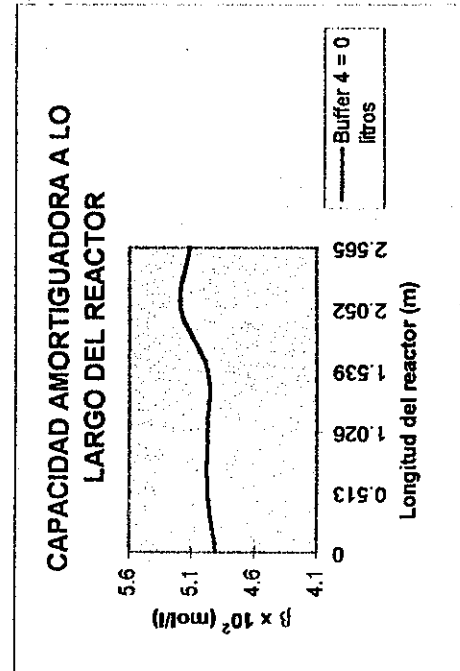
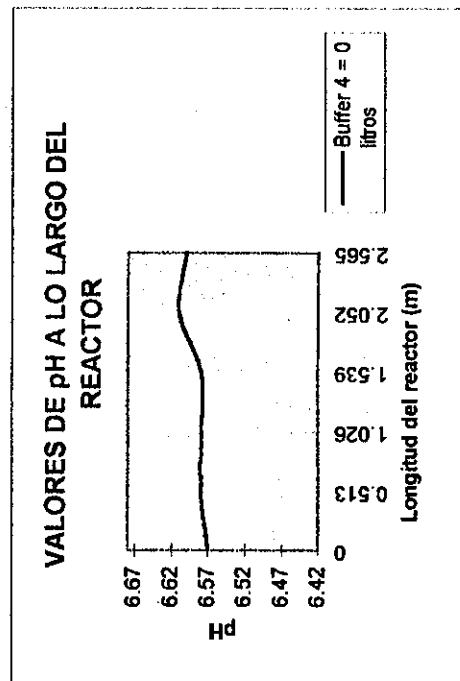
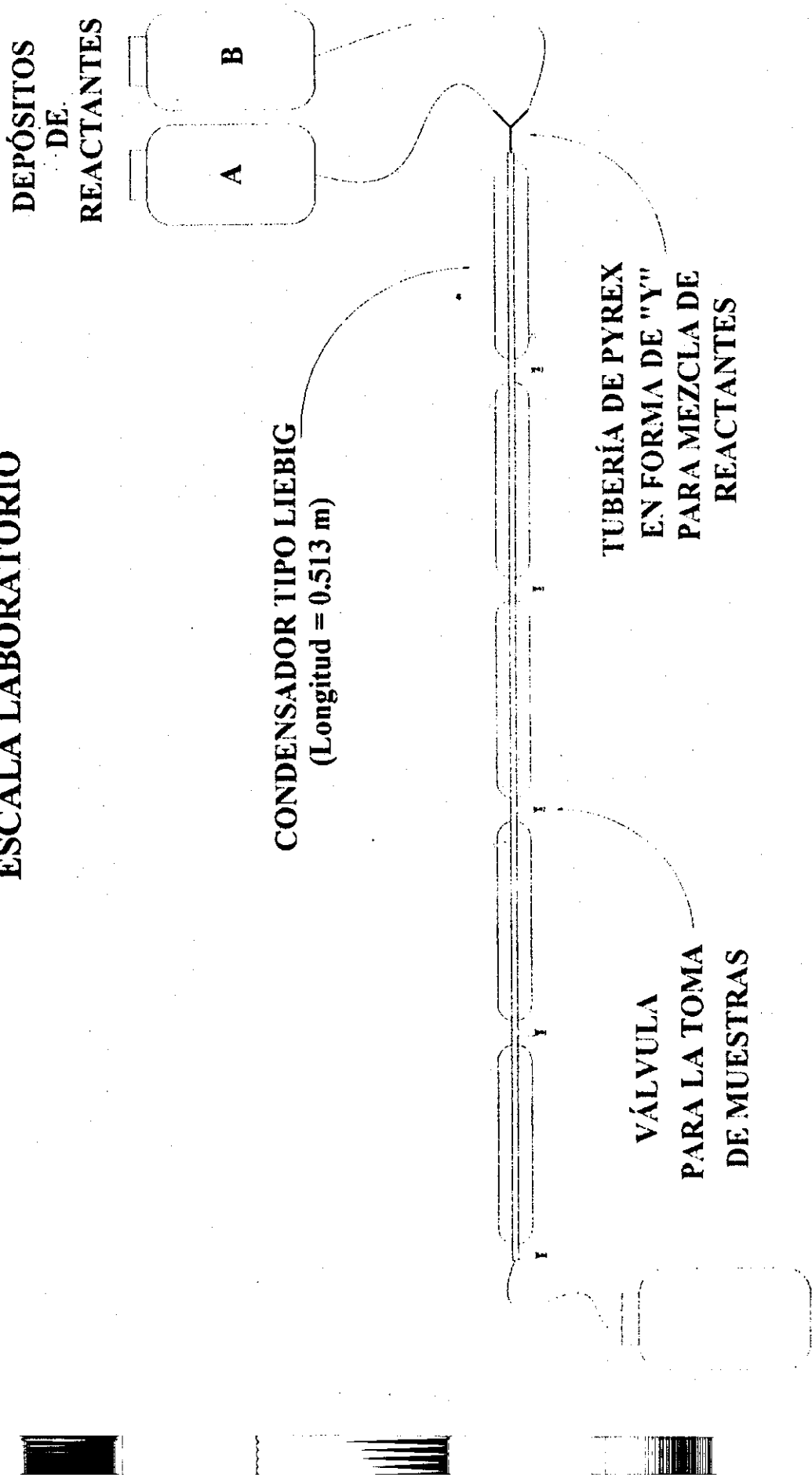


Figura No. 3
REACTOR TUBULAR CONTINUO ISOTÉRMICO,
ESCALA LABORATORIO



ANEXOS

ANEXO I: CÁLCULO DEL PORCENTAJE DE ENOL EN LA ACETONA ACUOSA

a) Cálculo de C_i (concentración residual de I_3^- en el punto $i=1,2,\dots,5$):

Por medio de la curva de calibración de transmitancia vrs. concentración de iodo molecular en el rango de 20 a 60% de transmitancia para evitar el error fotométrico (tabla No. 3 y gráfica No. 2 del Apéndice), se calculará la concentración C_i . La ecuación para dicho rango es:

$$Y = -201.7328 - 22.5014 \ln X$$

al despejar X:

$$X = e^{\frac{-201.7328 - Y}{22.5014}} \quad (36)$$

Al realizar los cálculos para los tratamientos B1L1, ..., B1L5, al sustituir los valores de Y (% de transmitancia según Tabla No. 4 del Apéndice), se tiene:

TABLA No. 1

C_i (mol/l) X	Porcentaje de transmitancia (%) Y
1.2119×10^{-5}	53
8.9980×10^{-6}	59.7
6.8919×10^{-6}	65.7
$3.5211 \times 10^{-6} *$	29*
$3.3680 \times 10^{-6} *$	30*

Como puede observarse, se tienen valores corregidos de transmitancia y concentración debido a que se encuentran fuera del rango recomendado de transmitancia para evitar el error fotométrico, estos valores se recibieron en la muestra de referencia de iodo molecular, según el procedimiento descrito en la página 29. La concentración real se calcula por medio de la ecuación:

$$C_{tot} = \frac{C_{ref} V_{ref} + C_m V_m}{V_{ref} + V_m} \quad (37)$$

donde:

C_{tot} = concentración de la mezcla total

C_{ref} = concentración de referencia

C_m = concentración real de la muestra

V_m = volumen de la muestra a corregir = 0.004 litros

V_{ref} = volumen de la muestra de referencia = 0.004 litros

La muestra de referencia tiene una transmitancia de 15% , al sustituir este valor en la ecuación (36) , se obtiene $C_{ref} = 6.5598 \times 10^{-5}$

Al sustituir el valor de C_{tot} de 3.5211×10^{-6} correspondiente a %T = 29* en la ecuación (37) se tiene:
 $C_m = 4.8243 \times 10^{-6}$

- b) Cálculo de C_0 (C_0 = concentración inicial de iodo molecular, en la longitud del reactor $l = 0$ m), $C_0 - C_1 = C_c = C_{\text{enol}}$ (concentración de iodo que se consumió = concentración de enol que se formó) y porcentaje de conversión de iodo a iodoacetona:

Al graficar longitud del reactor vrs. C_1 , se obtiene la ecuación siguiente:

$$Y = 1.4385 \times 10^{-5} - 4.8510 \times 10^{-8} X$$

donde:

X = longitud del reactor (m)

$Y = C_1$ (mol/l)

$$r = -0.9967$$

y al extrapolar el valor de C_0 :

$$C_0 = 1.4384 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Se calcula $C_0 - C_1 = C_c = C_{\text{enol}}$ = concentración de iodo que se consumió = C_{enol} = concentración de enol que se formó. Al sustituir estos valores en la ecuación (35) se obtiene el porcentaje de conversión de iodo a iodoacetona:

$$\frac{C_0 - C_1}{C_0} \cdot 100$$

TABLA No. 2

Longitud del reactor (m)	C_1 (mol/l)	$C_0 - C_1 = C_c = C_{\text{enol}}$ (mol/l)	Porcentaje de conversión de iodo a iodoacetona (%)
0.513	1.2119×10^{-5}	2.2659×10^{-6}	15.75
1.026	8.9980×10^{-6}	5.3869×10^{-6}	37.44
1.539	6.8919×10^{-6}	7.4930×10^{-6}	52.09
2.052	4.8243×10^{-6}	9.5607×10^{-6}	87.32
2.565	1.7631×10^{-5}	1.2622×10^{-5}	87.44

- c) Cálculo de C_{ona} = concentración inicial de la acetona acuosa en el punto de mezcla ($l = 0$ m) :

Al conocer el valor de C_0 (que es un dato extrapolado), se puede determinar el volumen de iodo que se tiene en el punto de mezcla por medio de cálculos volumétricos:

Se tiene una solución 2×10^{-4} M de I_2 en 2 litros de solución de I_3^- los cuales se colocan en un depósito de 12 litros, para un total de 24 litros de solución final:

$$C_0 = 1.4385 \times 10^{-5} = \frac{2 \times 10^{-4} \text{ mol/l} \times 2 \text{ l} (X) I_3^-}{12 \text{ l} + 24 \text{ l}}$$

$$X = 10.3572 \text{ l}$$

$$\text{Volumen total} = 24 \text{ l} = V_{I_3^-} + V_{\text{ona}}$$

$$V_{\text{ona}} = 24 - 10.3572 \\ = 13.6428 \text{ l}$$

$$C_{\text{ona}} = \frac{n_{\text{ona}}}{V_{\text{total}}} \quad (38)$$

donde:

n_{ona} = número de moles de acetona (mol)

V_{total} = volumen total de la muestra

Al sustituir valores en la ecuación (38):

$$C_{\text{ona}} = \frac{0.68 \text{ mol/l} \times 21}{121} \times 13.6428 \text{ l}$$

$$24 \text{ l}$$

$$C_{\text{ona}} = 6.4424 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$$

d) Cálculo de % de enol en la acetona acuosa:

Al usar la ecuación (34) p. 35 para el tratamiento B1L1 se tiene:

$$\% \text{ de enol en la acetona acuosa} = \frac{2.2659 \times 10^{-6}}{6.4424 \times 10^{-2}} \times 100$$

$$\% \text{ de enol en la acetona acuosa} = 3.5172 \times 10^{-3} \%$$

ANEXO 2 : CÁLCULO DE LA CAPACIDAD AMORTIGUADORA DEL BUFFER DE FOSFATOS

Con los valores de pH para cada tratamiento a lo largo del reactor (Ver tabla No. 5 del Apéndice), se calcula la capacidad amortiguadora del buffer de fosfatos utilizado en este trabajo de tesis:

a) Cálculo de pH en el punto de mezcla (l = 0 m):

Al graficar pH vrs. longitud del reactor se extrapola el valor de pH en l = 0 m.

Para los tratamientos B1L1, ..., B1L5, según valores de la tabla No. 5 del Apéndice, la ecuación es:

$$Y = 6.62 \times X$$

donde

Y = pH

X = longitud del reactor

Entonces, cuando X = 0 m, Y = 6.62

b) Cálculo de la concentración del buffer en l = 0 m:

En la solución de buffer:

$$C_{\text{buffer en l = 0 m}} = \frac{n_{\text{buffer}}}{V_{\text{total}}} \quad (39)$$

donde:

n_{buffer} = número de moles de buffer (mol)

V_{total} = Volumen total de la muestra (l)

En este caso el volumen del buffer en el punto l = 0 m es el mismo que el volumen de acetona en el punto de mezcla.

Entonces se tiene:

$$C_{\text{buffer en } l=0 \text{ m}} = \frac{0.05 \text{ mol/l} \times 10 \text{ l}}{12 \text{ l}} \times 13.6428 \text{ l}$$

$$= \frac{2.3685 \times 10^{-2} \text{ M} \times 24 \text{ l}}{24 \text{ l}}$$

$$= 2.3685 \times 10^{-2} \text{ M}$$

En la solución de acetona bufferada:

$$C_{\text{buffer en acetona bufferada}} = \frac{0.05 \text{ mol/l} \times 1.89946 \text{ l}}{12 \text{ l}} \times 13.6428 \text{ l}$$

$$= \frac{4.4990 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \times 24 \text{ l}}{24 \text{ l}}$$

$$= 4.4990 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$C_{\text{total}} = 0.028184 \text{ M}$$

Este valor se refiere a la concentración de sólo una de las sales del buffer en el punto $l = 0 \text{ m}$, debido a que las concentraciones de las sales no son iguales pues el pH experimental en el punto de mezcla no es igual a pKa: 7.2,

$$[H^+]_{l=0 \text{ m}} = K \frac{C_{s10}}{C_{s20}} \quad (40)$$

donde:

C_{s10} = concentración de la sal 1 en $l = 0 \text{ m}$ (HP^{2-})
 C_{s20} = concentración de la sal 2 en $l = 0 \text{ m}$ (H_2P^{2-})

Al sustituir el valor de pH y pKa, se encuentra la relación experimental entre ambas sales:

$$\frac{C_{s10}}{C_{s20}} = 3.80$$

$$\text{entonces, } C_{s10} = 0.107084 \text{ M}$$

$$C_{s20} = 0.02818 \text{ M}$$

c) Cálculo de β en $l = 0 \text{ m}$:

Con el valor de pH y las concentraciones de ambas sales del sistema de fosfatos en el punto de mezcla y al sustituirlos en la ecuación (15) de la p. 23, se tiene:

$$\beta_{\text{del agua}} = 2.3 \left(10^{-6.62} + 10^{-7.38} \right)$$

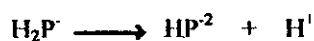
$$= 6.4761 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$$

$$\beta_{\text{del buffer}} = 2.3 \frac{0.107084 \times 0.02818}{0.107084 + 0.02818}$$

$$= 5.1311 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$$

d) Cálculo de β en $I = 0.513$ m:

Debido a que el pH subió a 6.63, es necesario calcular la nueva concentración de ambas sales del sistema de fosfatos en este punto. Como el pH subió, esto indica que se formó X cantidad de HP^{2-} , según la ecuación:



Entonces,

$$pH = pK_a + \log \frac{C_{s2} + X}{C_{s1} - X} \quad (41)$$

Al despejar X de la ecuación (41):

$$X = \frac{C_{s1} (10^{(pH - pK)} - C_{s2})}{1 + 10^{(pH - pK)}} \quad (42)$$

al sustituir valores en la ecuación (42):

$$pH = 6.63$$

$$pK = 7.2$$

$$C_{s1} = 0.107084$$

$$C_{s2} = 0.02818$$

$$X = 5.0587 \times 10^{-4}$$

entonces las nuevas concentraciones son:

$$C_{s1} = 0.1066$$

$$C_{s2} = 0.02868$$

Al sustituir valores en la ecuación (15) de la p. 17 se tiene:

$$\beta \text{ del agua} = 6.3728 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$$

$$\beta \text{ del buffer} = 5.1979 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$\beta \text{ total en } I = 0.513 \text{ m} = 5.1980 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$$