



Universidad de San Carlos de Guatemala
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química

**EVALUACIÓN DE LA CINÉTICA DE HIDRÓLISIS DEL SISTEMA
 $H_4P_2O_7$ -HCL, MONITOREADO POR ESPECTROFOTOMETRÍA
(VIS), UTILIZANDO UN REACTOR DISCONTINUO -CSTR-. PARA
DIFERENTES CONDICIONES DE OPERACIÓN, A NIVEL DE
LABORATORIO**

Sergio Fernando Hernández Ávila

Asesorado por el Ing. Qco. Cesar García

Co-asesorado por la Lic. Ingrid Benítez

Guatemala, noviembre de 2009

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA



**EVALUACIÓN DE LA CINÉTICA DE HIDRÓLISIS DEL SISTEMA
 $H_4P_2O_7$ -HCL, MONITOREADO POR ESPECTROFOTOMETRÍA (VIS),
UTILIZANDO UN REACTOR DISCONTINUO -CSTR-. PARA DIFERENTES
CONDICIONES DE OPERACIÓN, A NIVEL DE LABORATORIO.**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA

POR:

SERGIO FERNANDO HERNÁNDEZ ÁVILA

ASESORADO POR EL INGENIERO CESAR ALFONSO GARCÍA GUERRA
CO-ASESORADO POR LA LICENCIADA INGRID BENÍTEZ PACHECO

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

GUATEMALA, NOVIEMBRE DE 2009

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA



NÓMINA DE LA JUNTA DIRECTIVA

DECANO	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
VOCAL I	Inga. Glenda Patricia García Soria
VOCAL II	Inga. Alba Maritza Guerrero de López
VOCAL III	Ing. Miguel Ángel Dávila Calderón
VOCAL IV	Br. Milton De León Bran
VOCAL V	Br. Isaac Sultán Mejía
SECRETARIA	Inga. Marcia Ivónne Véliz Vargas

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO

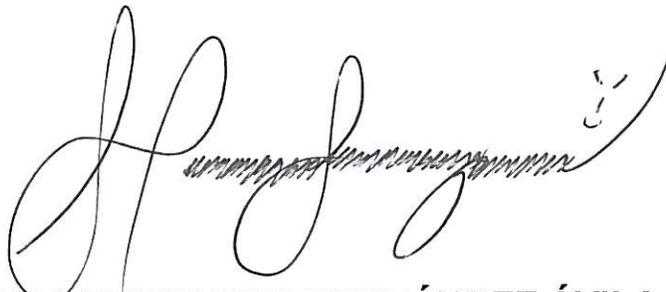
DECANO	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
EXAMINADOR	Ing. Otto Raúl de León de Paz
EXAMINADOR	Inga. Telma Maricela Cano Morales
EXAMINADOR	Ing. Jorge Emilio Godínez Lemus
SECRETARIA	Inga. Marcia Ivónne Véliz Vargas

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 graduación titulado:

**EVALUACIÓN DE LA CINÉTICA DE HIDRÓLISIS DEL SISTEMA
 $H_4P_2O_7$ -HCL, MONITOREADO POR ESPECTROFOTOMETRÍA (VIS),
UTILIZANDO UN REACTOR DISCONTINUO -CSTR-. PARA DIFERENTES
CONDICIONES DE OPERACIÓN, A NIVEL DE LABORATORIO,**

tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Ingeniería Química, el 16 de abril de 2009.



SERGIO FERNANDO HERNÁNDEZ ÁVILA



Guatemala, 21 de octubre de 2009

Ms. Ing. Williams Álvarez
Director Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería, USAC
Ciudad de Guatemala

Respetable Ingeniero

Informo a usted que he revisado el informe final de trabajo de graduación titulado **“EVALUACIÓN DE LA CINÉTICA DE HIDRÓLISIS DEL SISTEMA $H_4P_2O_7$ -HCL, MONITOREADO POR ESPECTROFOTOMETRÍA (VIS), UTILIZANDO UN REACTOR DISCONTINUO -CSTR-. PARA DIFERENTES CONDICIONES DE OPERACIÓN, A NIVEL DE LABORATORIO”** del estudiante Sergio Fernando Hernández Ávila, carné número 2002-12222.

Después de haber realizado la revisión del informe final de trabajo de graduación y de haber hecho las correcciones pertinentes, considero que llena los requisitos para su aprobación.

Sin otro particular y agradeciéndole la atención que se sirva dar a la presente, me suscribo de usted.

Atentamente,

“ID Y ENSEÑAD A TODOS”

Ing. Qco. Cesar Alfonso Garcia Guerra
Jefatura
Sección de Química Industrial CII/USAC
ASESOR





Guatemala, 29 de octubre de 2009
Ref.EIQ.560.2009

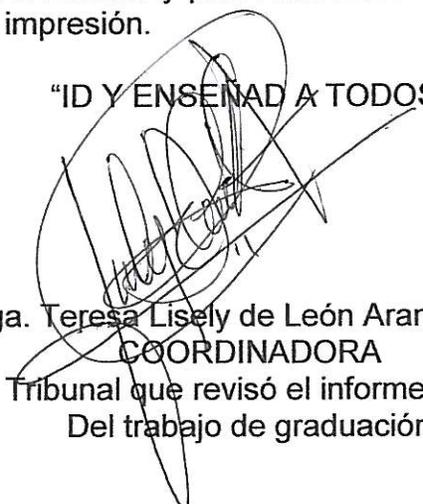
Ingeniero
Williams Guillermo Álvarez Mejía
DIRECTOR
Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería
Presente.

Estimado Ingeniero Álvarez:

Como consta en el Acta TG-199-09-B-IF le informo que reunidos los Miembros del Tribunal nombrado por la Escuela de Ingeniería Química, se practicó la revisión del informe final del trabajo de graduación, para optar al título de INGENIERO QUÍMICO al estudiante universitario **SERGIO FERNANDO HERNÁNDEZ ÁVILA**, identificado con carné No. **2002-12222**, titulado: **"EVALUACIÓN DE LA CINÉTICA DE HIDRÓLISIS DEL SISTEMA $H_4P_2O_7$ -HCL, MONITOREADO POR ESPECTROFOTOMETRÍA (VIS), UTILIZANDO UN REACTOR DISCONTINUO -CSTR-. PARA DIFERENTES CONDICIONES DE OPERACIÓN, A NIVEL DE LABORATORIO"** el cual ha sido asesorado por el Ingeniero Químico Cesar Alfonso García Guerra y Co-asesorado por la Licenciada Ingrid Lorena Benítez Pacheco, como consta en el acta.

Habiendo encontrado el referido informe final **satisfactorio**, se procede a recomendarle autorice al estudiante **Hernández Ávila** proceder con los trámites requeridos de acuerdo a normas y procedimientos establecidos por la Facultad para su autorización e impresión.

"ID Y ENSEÑAD A TODOS"


Inga. Teresa Lisely de León Arana M.Sc.
COORDINADORA
Tribunal que revisó el informe final
Del trabajo de graduación



Cc. archivo



El Director de la Escuela de Ingeniería Química Ing. Williams Guillermo Álvarez Mejía, M.Sc. Después de conocer el dictamen del Asesor y de los Miembros del Tribunal nombrado por la Escuela de Ingeniería Química para revisar el trabajo de graduación del estudiante **SERGIO FERNANDO HERNÁNDEZ ÁVILA** titulado: **“EVALUACIÓN DE LA CINÉTICA DE HIDRÓLISIS DEL SISTEMA $H_4P_2O_7$ -HCL, MONITOREADO POR ESPECTROFOTOMETRÍA (VIS), UTILIZANDO UN REACTOR DISCONTINUO -CSTR-. PARA DIFERENTES CONDICIONES DE OPERACIÓN, A NIVEL DE LABORATORIO”**, procede a la autorización del mismo, ya que reúne rigor, coherencia y calidad requeridos.


Ing. Williams Guillermo Álvarez Mejía M.Sc.
DIRECTOR ESCUELA INGENIERÍA QUÍMICA



Guatemala, noviembre de 2009



El Decano de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer la aprobación por parte del Director de la Escuela de Ingeniería Química, al trabajo de graduación titulado: **EVALUACIÓN DE LA CINÉTICA DE HIDRÓLISIS DEL SISTEMA $H_4P_2O_7$ -HCL, MONITOREADO POR ESPECTROFOTOMETRÍA (VIS), UTILIZANDO UN REACTOR DISCONTINUO -CSTR-, PARA DIFERENTES CONDICIONES DE OPERACIÓN, A NIVEL DE LABORATORIO**, presentado por el estudiante universitario **Sergio Fernando Hernández Ávila**, procede a la autorización para la impresión del mismo.

IMPRÍMASE.

Ing. Murphy Olimpo Paiz Ríos
DECANO



Guatemala, noviembre de 2009

/cc

ACTO QUE DEDICO A:

Dios	Por darme las herramientas necesarias para afrontar los obstáculos de la vida.
Mis padres	Guillermo e Irma, por el esfuerzo, amor, apoyo, confianza y sabias enseñanzas que me brindan siempre.
Mis hermanas	Guisela, Cynthia y Karen, por su amor y cariño.
Mis hermanos	Guillermo y David, por su cariño y apoyo.
Mis sobrinos	Brandon y Paula, por ser las pequeñas luces de mi familia.
María Guerra	Por ser la luz que ilumina mi vida.
Dr. Arturo Guerra, Dra. Lucía de Guerra y Zoe Guerra	Por el amor, cariño y apoyo, que le brindan a la luz de mi vida.
Universidad de San Carlos de Guatemala	Por brindarme mi educación superior.

AGRADECIMIENTOS A:

Mis abuelos	Santiago, Timotea, Antonio y Ángela. Que Dios los tenga en su gloria.
Mis padrinos	Porque tanto ellos como sus familias forman parte especial de mi vida.
Mis amigos	Emilio, Víctor, Max, Paolo, David, Eva, Carlos, Paulo, Francisco, Cesar, Augusto, Adrian, Adela, Ronald, Esther, Marien, Carol, Mariela, Rocío, Giovanni, Ricardo. Gracias por su amistad en el transcurso de mi carrera.
Ingenieros	Víctor Monzón, Casta Zeceña y Telma Cano, por su amistad.
Ing. Cesar García	Por compartir su amistad, experiencia y conocimientos con mi persona.
Licda. Ingrid Benítez	Por su amistad y ayuda en la elaboración del proyecto de trabajo de graduación.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES	VII
LISTA DE SÍMBOLOS	XXI
GLOSARIO	XXIII
RESUMEN	XVII
OBJETIVOS	XXIX
INTRODUCCIÓN	XXXI
1. MARCO TEÓRICO	1
1.1. Balance de moles	1
1.1.1. Ecuación general de balance de moles	1
1.1.2. Leyes de velocidad y estequiometria	2
1.1.2.1. La velocidad de reacción y la constante de velocidad de reacción	2
1.1.2.2. El orden de reacción	3
1.1.2.3. Leyes de velocidad elementales y molecularidad	3
1.1.3. Reactores por lotes	4
1.1.4. Reactores de flujo continuo	5
1.1.4.1. Reactores de tanque con agitación continua (CSTR)	5
1.1.4.2. Reactores tubulares	6

1.2. Agitación y mezcla de líquidos	6
1.2.1. Agitación de líquidos	7
1.2.2. Rodetes	8
1.2.2.1. Hélices	8
1.2.2.2. Palas	9
1.2.2.3. Turbinas	10
1.2.3. Modelos de flujo en tanques agitados	10
1.2.4. Prevención de flujo circulatorio	11
1.2.5. Diseño estándar de turbina	13
1.2.6. Consumo de potencia en tanques agitados	13
1.2.6.1. Correlación de la potencia	14
1.2.6.2. Cálculo del consumo de potencia	16
1.3. Espectrofotometría	17
1.3.1. Propiedades de la luz	17
1.3.2. Aspectos cuantitativos de la absorción de luz	19
1.3.2.1. Ley de Bouguer (de Lambert)	20
1.3.2.2. Ley de Beer	21
1.3.2.3. Ley combinada de Bouguer-Beer	21
1.3.2.4. Nomenclatura y unidades	22
1.3.2.5. Desviaciones de la ley de Bouguer-Beer	23
1.3.2.5.1. Desviaciones aparentes	23
1.3.2.5.2. Errores instrumentales	24
1.3.3. El espectrofotómetro	25
1.3.3.1. Espectrofotómetro de un solo haz	25
1.3.3.1.1. Operación del espectrofotómetro de un solo haz	27
1.3.3.1.1.1. Operación ordinaria	27
1.3.3.1.1.2. Mediciones diferenciales	28
1.3.3.2. Espectrofotómetro de doble haz	29

1.4. Aspectos instrumentales de la espectrofotometría	30
1.4.1. Absorción, reflexión, refracción y emisión de luz	31
1.4.1.1. Reflexión y refracción	32
1.4.1.2. Emisión de luz	34
1.4.2. Componentes de un espectrofotómetro	36
1.4.2.1. Fuentes	36
1.4.2.2. Celdas para muestra líquida	37
1.4.2.3. Monocromadores	38
1.4.2.3.1. Rejillas de difracción	38
1.4.2.3.2. Prismas	41
1.4.2.3.3. Resolución y dispersión en primas y rejillas	42
1.4.2.4. Filtros	44
1.4.2.5. Detectores	45
1.4.2.5.1. Tubo fotomultiplicador	45
1.4.2.5.2. Sistema de fotodiodos	46
1.4.2.5.3. Dispositivo acoplado a la carga	47
1.4.3. Errores en espectrofotometría	50
1.5. Cinética del pirofosfato sódico	54
1.5.1. Análisis de datos para reactores discontinuos	58
1.5.1.1. Linealización de la ley de velocidad	58
2. METODOLOGÍA	61
2.1. Recursos y materiales	61
2.1.1. Localización	61
2.1.2. Recursos humanos	61
2.1.3. Recursos materiales	61
2.1.3.1. Reactivos	61
2.1.3.2. Equipo y cristalería	62
2.1.3.3. Material de escritorio	64

2.2. Metodología experimental	64
2.2.1. Acondicionamiento del espectrofotómetro y del reactor tipo tanque con agitación (CSTR) discontinuo, escala laboratorio	64
2.2.2. Preparación de las curvas patrón	65
2.2.3. Relación entre la velocidad de reacción y la concentración de pirofosfato a temperatura ambiente	66
2.2.4. Velocidad de reacción a otras temperaturas	67
2.2.5. Correlación de la cinética del pirofosfato de sodio	68
2.2.6. Determinación de la potencia del agitador	68
3. RESULTADOS	71
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	79
CONCLUSIONES	83
RECOMENDACIONES	85
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
APÉNDICE 1: Datos originales	89
APÉNDICE 2: Datos calculados	93
APÉNDICE 3: Muestra de cálculo	125
APÉNDICE 4: Presupuesto	143
APÉNDICE 5: Impactos ambientales que pueden ser generados por la investigación	149
Diagrama de causa y efecto para la realización del proyecto de trabajo de graduación. Cinética de hidrólisis ácida del Pirofosfato Sódico	152
Requisitos académicos para la realización del proyecto de trabajo de graduación. Cinética de la hidrólisis ácida del Pirofosfato Sódico	153

APÉNDICE 6: Comparación de proporciones estándar teóricas y experimentales, en el diseño de un tanque agitado por una turbina de disco con palas	155
Impacto sobre la potencia al variar la holgura (H/D_t) dentro del reactor CSTR discontinuo	156
Comparación económica de la reparación y adquisición de un nuevo reactor discontinuo tipo CSTR	156
APÉNDICE 7: Fotografías de la investigación	157

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

FIGURAS

1	Balance en el volumen del sistema	1
2	Reactor homogéneo CSTR/ por lotes	4
3	Reactor continuo de tanque con agitación	5
4	Reactor tubular (PFR)	6
5	Tanque típico de proceso con agitación	8
6	Rodetes de mezcla: (a) hélice marina de 3 palas; (b) turbina abierta de palas rectas; (c) turbina de disco con palas; (d) turbina abierta de palas curvas	9
7	Formación de vórtice y tipo de flujo en un tanque agitado	11
8	Agitador no centrado	11
9	Rodete con entrada lateral	12
10	Modelo de flujo en un tanque con placas deflectoras y un agitador de turbina instalado centralmente	12
11	Medidas estándar de un agitador de turbina	13
12	Número de potencia N_P frente a N_{Re} para turbinas de 6 palas	15
13	Radiación electromagnética con longitud de onda λ , polarizada en un plano y que se propaga a lo largo del eje x	17
14	El espectro electromagnético	18
15	La absorción de luz incrementa la energía de una molécula. La emisión de luz reduce su energía	19
16	Esquema que ilustra el principio de la medición espectrofotométrica	19
17	Apariencia de las gráficas de la ley de Beer	23

18	Diagrama de bloques que muestra los componentes de un espectrofotómetro de un solo haz	25
19	(a) Espectrofotómetro Spectronic 20 de Bausch and Lomb. (b) Esquema del sistema óptico	26
20	Expansión de la escala en espectrofotometría diferencial	29
21	Diagrama esquemático de un espectrofotómetro de doble haz	30
22	Decaimiento de la potencia inicial por fenómenos ópticos	31
23	Dependencia del índice de refracción respecto a la longitud de onda. La escala de longitud de onda es logarítmica	33
24	Ilustración de los fenómenos ópticos de reflexión y refracción	34
25	Distribución espectral de la emisión de un cuerpo negro	35
26	Intensidad de un filamento de tungsteno a 3200 K y de una lámpara de arco de deuterio	37
27	Celdas comunes para espectrofotometría ultravioleta y visible	38
28	Diagrama de un monocromador de rejilla con el montaje Czerney-Turner	39
29	Diagrama que ilustra el principio de una rejilla de difracción por reflexión	39
30	Interferencia de ondas adyacentes que están desfasadas (a) 0° , (b) 90° y (c) 180°	40
31	Prisma de Littrow con superficie posterior plateada	41
32	Diseño de un monocromador basado en el prisma de Littrow	42
33	Comparación de espectros de producidos por prismas y rejillas. La longitud es lineal en la rejilla en el prisma no	44
34	Espectros de filtros de infrarrojo. (a) Filtro de intervalo amplio. (b) Filtro de intervalo estrecho	44
35	Respuesta de algunos detectores. A mayor sensibilidad, mayor salida del detector para una potencia incidente dada de fotones	45

36	Diagrama de un tubo fotomultiplicador con 9 dinodos	46
37	Vista de un corte transversal de un sistema de fotodiodos	46
38	Espectrofotómetro a base de un sistema de fotodiodos	47
39	Esquema de un dispositivo acoplado a la carga. (a) Corte transversal. (b) Vista en planta	48
40	Comparación de sensibilidad de un tubo fotomultiplicador y un dispositivo acoplado a la carga	49
41	Empleo de un dispositivo acoplado a la carga para espectroscopía de resolución en el tiempo	49
42	Curva con el 1% de error fotométrico	53
43	Errores fotométricos por corriente oscura e imprecisión en la colocación de la celda	53
44	Error en la absorbancia debido a la luz parasita	54
45	Molécula de ácido pirofosfórico $H_4P_2O_7$	55
46	Molécula de ácido trifosfórico $H_5P_3O_{10}$	55
47	Ion hidronio rompiendo el enlace P-O-P del ácido pirofosfórico	57
48	Diagrama de bloques para cinética de hidrólisis de pirofosfato sódico	69
49	Correlación lineal del efecto en la conversión, del ácido Pirofosfórico a ácido Ortofosfórico, en función de la concentración del reactivo Pirofosfato Sódico $2.018 \cdot 10^{-3}$ M. Evaluada en un reactor discontinuo tipo CSTR a 22 °C, 900 rpm y pH -0.04	71
50	Correlación lineal del efecto en la conversión, del ácido Pirofosfórico a ácido Ortofosfórico, en función de la concentración del reactivo Pirofosfato Sódico $4.035 \cdot 10^{-3}$ M. Evaluada en un reactor discontinuo tipo CSTR a 22 °C, 900 rpm y pH -0.04	72

51	Correlación lineal del efecto en la conversión, del ácido Pirofosfórico a ácido Ortofosfórico, en función de la concentración del reactivo Pirofosfato Sódico $6.053 \cdot 10^{-3}$ M. Evaluada en un reactor discontinuo tipo CSTR a 22 °C, 900 rpm y pH -0.04	73
52	Correlación lineal del efecto en la conversión, del ácido Pirofosfórico a ácido Ortofosfórico, en función de la concentración del reactivo Pirofosfato Sódico $2.018 \cdot 10^{-3}$ M. Evaluada en un reactor discontinuo tipo CSTR a 40 °C, 900 rpm y pH -0.04	74
53	Correlación lineal del efecto en la conversión, del ácido Pirofosfórico a ácido Ortofosfórico, en función de la concentración del reactivo Pirofosfato Sódico $4.035 \cdot 10^{-3}$ M. Evaluada en un reactor discontinuo tipo CSTR a 40 °C, 900 rpm y pH -0.04	75
54	Correlación lineal del efecto en la conversión, del ácido Pirofosfórico a ácido Ortofosfórico, en función de la concentración del reactivo Pirofosfato Sódico $6.053 \cdot 10^{-3}$ M. Evaluada en un reactor discontinuo tipo CSTR a 40 °C, 900 rpm y pH -0.04	76
55	Correlación lineal de la absorbancia en función de la concentración de ion Ortofosfato con pendiente ($m = \epsilon \cdot b$). Evaluada a 425 nm de longitud de onda y trayecto óptico de 1.297 cm	94
56	Curva de correlación para la concentración del ion Pirofosfato en función del tiempo de reacción, para una solución $2.018 \cdot 10^{-3}$ M de Pirofosfato Sódico, evaluada en un reactor discontinuo tipo CSTR, a 22°C, 900 rpm y pH -0.04	96

57	Curva de correlación para la concentración del ion Pirofosfato en función del tiempo de reacción, para una solución $4.035 \cdot 10^{-3}$ M de Pirofosfato Sódico, evaluada en un reactor discontinuo tipo CSTR, a 22°C, 900 rpm y pH -0.04	101
58	Curva de correlación para la concentración del ion Pirofosfato en función del tiempo de reacción, para una solución $6.053 \cdot 10^{-3}$ M de Pirofosfato Sódico, evaluada en un reactor discontinuo tipo CSTR, a 22°C, 900 rpm y pH -0.04	106
59	Curva de correlación para la concentración del ion Pirofosfato en función del tiempo de reacción, para una solución $2.018 \cdot 10^{-3}$ M de Pirofosfato Sódico, evaluada en un reactor discontinuo tipo CSTR, a 40°C, 900 rpm y pH -0.04	111
60	Curva de correlación para la concentración del ion Pirofosfato en función del tiempo de reacción, para una solución $4.035 \cdot 10^{-3}$ M de Pirofosfato Sódico, evaluada en un reactor discontinuo tipo CSTR, a 40°C, 900 rpm y pH -0.04	116
61	Curva de correlación para la concentración del ion Pirofosfato en función del tiempo de reacción, para una solución $6.053 \cdot 10^{-3}$ M de Pirofosfato Sódico, evaluada en un reactor discontinuo tipo CSTR, a 40°C, 900 rpm y pH -0.04	121
62	Correlación lineal de la absorbancia en función de la concentración de ion Ortofosfato con pendiente ($m = \epsilon \cdot b$). Evaluada a 425 nm de longitud de onda y trayecto óptico de 1.297 cm	127
63	Curva de correlación para la concentración del ion Pirofosfato en función del tiempo de reacción, para una solución $2.018 \cdot 10^{-3}$ M de Pirofosfato Sódico, evaluada en un reactor discontinuo tipo CSTR, a 22°C, 900 rpm y pH -0.04	131

64	Correlación lineal del efecto en la conversión, del ácido Pirofosfórico a ácido Ortofosfórico, en función de la concentración del reactivo Pirofosfato Sódico $2.018 \cdot 10^{-3}$ M. Evaluada en un reactor discontinuo tipo CSTR a 22 °C, 900 rpm y pH -0.04	133
65	Diagrama de causa y efecto para la para la realización del proyecto de tesis. Cinética de la hidrólisis ácida del Pirofosfato Sódico	152
66	Requisitos académicos para la realización del proyecto de tesis. Cinética de la hidrólisis ácida del Pirofosfato Sódico	153
67	Reactor habilitado en sus condiciones iniciales	157
68	Adaptación de una pieza de vidrio con llave de teflón para toma de muestras	157
69	Diseño y construcción de una estructura metálica de acero inoxidable para sostener el reactor	158
70	Diseño y construcción de un sistema de sujeción de acero inoxidable, para apertura y cierre hermético entre el cuerpo y la tapadera del reactor	158
71	Adaptación de un empaque de teflón para el cierre hermético cuerpo y la tapadera del reactor	159
72	Construcción de una turbina de disco con 6 palas en ertalón, y 6 tapones 24/40 de ertalón, 5 con apertura central ajustada, para introducir el termómetro, el eje de agitación, dosificar reactivos y uno para sellar	159
73	Diseño y construcción de un sistema de baffles, para evitar vórtices y aumentar la turbulencia dentro del reactor	160
74	Vista del sistema de baffles dentro del reactor	160
75	Motor de agitación antes de la reparación mecánica y eléctrica	161

76	Motor de agitación después de la reparación mecánica y eléctrica	161
77	Reóstato antes de la calibración, pintado y reparación eléctrica	162
78	Reóstato después de la calibración, pintado y reparación eléctrica	162
79	Reactivos y reactor a utilizar en la hidrólisis ácida del Pirofosfato Sódico	163
80	Reactivos y espectrofotómetro, habilitado, para monitorear la hidrólisis ácida del Pirofosfato Sódico	163
81	Carcasa metálica del espectrofotómetro Rochester de Bausch and Lomb antes de pintarse	164
82	Carcasa metálica del espectrofotómetro Rochester de Bausch and Lomb después de pintarse	164
83	Espectrofotómetro Rochester de Bausch and Lomb antes de reparar, la perilla de control de la intensidad luminosa	165
84	Espectrofotómetro Rochester de Bausch and Lomb después de reparar, la perilla de control de la intensidad luminosa	165
85	Espectrofotómetro Rochester de Bausch and Lomb, con la nueva lámpara instalada para su posterior uso	166
86	Montaje del reactor sin accesorios	167
87	Montaje del reactor tipo tanque con agitación (CSTR) discontinuo, con accesorios de control	168
88	Reactor tipo tanque con agitación (CSTR) discontinuo, en fase de operación	169
89	Equipo para monitorear la cinética de hidrólisis ácido, junto a los balones que muestran la formación de Ortofosfato, aumentando la intensidad del color amarillo	170

90	Fotografía de un reactor discontinuo tipo CSTR (1.5 L), con equipo y accesorios nuevos	171
91	Porcentaje de disociación de las especies del ion Pirofosfato en función del pH a 20 °C	172
92	Porcentaje de disociación de las especies del ion Ortofosfato en función del pH a 20 °C	173

TABLAS

I	Valores de las constantes K_T y K_L para distintos tipos de rodetes y tanques	16
II	Valores de la constante de velocidad y de la energía de activación, a partir de las concentraciones iniciales de Pirofosfato Sódico y las temperaturas de reacción	77
III	Valores de potencia consumida a partir de las concentraciones iniciales de Pirofosfato Sódico y las temperaturas de reacción	77
IV	Porcentajes de transmitancia de una solución $2.018 \cdot 10^{-3}$ M de Pirofosfato Sódico a 22°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR	89
V	Porcentajes de transmitancia de una solución $4.035 \cdot 10^{-3}$ M de Pirofosfato Sódico a 22°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR	89
VI	Porcentajes de transmitancia de una solución $6.053 \cdot 10^{-3}$ M de Pirofosfato Sódico a 22°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR	90
VII	Porcentajes de transmitancia de una solución $2.018 \cdot 10^{-3}$ M de Pirofosfato Sódico a 40°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR	90
VIII	Porcentajes de transmitancia de una solución $4.035 \cdot 10^{-3}$ M de Pirofosfato Sódico a 40°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR	91
IX	Porcentajes de transmitancia de una solución $6.053 \cdot 10^{-3}$ M de Pirofosfato Sódico a 40°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR	91

X	Valores de resistencia y corriente del motor de agitación variando la holgura de altura dentro del reactor discontinuo tipo CSTR a 900 rpm	92
XI	Valores de porcentaje de transmitancia y concentración de Ortofosfato para trazar la curva de calibración	92
XII	Valores de absorbancia en función de la concentración de Ortofosfato para trazar la curva de calibración, y determinar el valor de la absortividad molar ϵ a 425 nm, para una celda de 1.297 cm de diámetro	93
XIII	Valores del tiempo, absorbancia, concentración de ion Ortofosfato, concentración y velocidad de consumo del ion Pirofosfato $2.018 \cdot 10^{-3}$ M a 22°C, 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR	95
XIV	Valores de la constante de velocidad y la linealización logarítmica para la concentración y velocidad de consumo, para una solución de Pirofosfato Sódico $2.018 \cdot 10^{-3}$ M a 22°C, 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR	97
XV	Valores de la velocidad de agitación y diámetro del agitador en el sistema ingles para una solución de Pirofosfato Sódico $2.018 \cdot 10^{-3}$ M a 22°C, 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR	97
XVI	Valores de la densidad y viscosidad en el sistema ingles para una solución de Pirofosfato Sódico $2.018 \cdot 10^{-3}$ M a 22°C, 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR	98

XVII	Valores del número de Reynolds, número de potencia y potencia para una solución de Pirofosfato Sódico $2.018 \cdot 10^{-3}$ M a 22°C, 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos en un reactor discontinuo tipo CSTR	99
XVIII	Valores del tiempo, absorbancia, concentración de ion Ortofosfato, concentración y velocidad de consumo del ion Pirofosfato $4.035 \cdot 10^{-3}$ M a 22°C, 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR	100
XIX	Valores de la constante de velocidad y la linealización logarítmica para la concentración y velocidad de consumo, para una solución de Pirofosfato Sódico $4.035 \cdot 10^{-3}$ M a 22°C, 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR	102
XX	Valores de la velocidad de agitación y diámetro del agitador en el sistema ingles para una solución de Pirofosfato Sódico $4.035 \cdot 10^{-3}$ M a 22°C, 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR	102
XXI	Valores de la densidad y viscosidad en el sistema ingles para una solución de Pirofosfato Sódico $4.035 \cdot 10^{-3}$ M a 22°C, 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR	103
XXII	Valores del número de Reynolds, número de potencia y potencia para una solución de Pirofosfato Sódico $4.035 \cdot 10^{-3}$ M a 22°C, 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos en un reactor discontinuo tipo CSTR	104

XXIII	Valores del tiempo, absorbancia, concentración de ion Ortofosfato, concentración y velocidad de consumo del ion Pirofosfato $6.053 \cdot 10^{-3}$ M a 22°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR	105
XXIV	Valores de la constante de velocidad y la linealización logarítmica para la concentración y velocidad de consumo, para una solución de Pirofosfato Sódico $6.053 \cdot 10^{-3}$ M a 22°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR	107
XXV	Valores de la velocidad de agitación y diámetro del agitador en el sistema ingles para una solución de Pirofosfato Sódico $6.053 \cdot 10^{-3}$ M a 22°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR	107
XXVI	Valores de la densidad y viscosidad en el sistema ingles para una solución de Pirofosfato Sódico $6.053 \cdot 10^{-3}$ M a 22°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR	108
XXVII	Valores del número de Reynolds, número de potencia y potencia para una solución de Pirofosfato Sódico $6.053 \cdot 10^{-3}$ M a 22°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos en un reactor discontinuo tipo CSTR	109
XXVIII	Valores del tiempo, absorbancia, concentración de ion Ortofosfato, concentración y velocidad de consumo del ion Pirofosfato $2.018 \cdot 10^{-3}$ M a 40°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR	110

XXIX	Valores de la constante de velocidad y la linealización logarítmica para la concentración y velocidad de consumo, para una solución de Pirofosfato Sódico $2.018 \cdot 10^{-3}$ M a 40°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR	112
XXX	Valores de la velocidad de agitación y diámetro del agitador en el sistema ingles para una solución de Pirofosfato Sódico $2.018 \cdot 10^{-3}$ M a 40°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR	112
XXXI	Valores de la densidad y viscosidad en el sistema ingles para una solución de Pirofosfato Sódico $2.018 \cdot 10^{-3}$ M a 40°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR	113
XXXII	Valores del número de Reynolds, número de potencia y potencia para una solución de Pirofosfato Sódico $2.018 \cdot 10^{-3}$ M a 40°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos en un reactor discontinuo tipo CSTR	114
XXXIII	Valores del tiempo, absorbancia, concentración de ion Ortofosfato, concentración y velocidad de consumo del ion Pirofosfato $4.035 \cdot 10^{-3}$ M a 40°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR	115
XXXIV	Valores de la constante de velocidad y la linealización logarítmica para la concentración y velocidad de consumo, para una solución de Pirofosfato Sódico $4.035 \cdot 10^{-3}$ M a 40°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR	117

XXXV	Valores de la velocidad de agitación y diámetro del agitador en el sistema ingles para una solución de Pirofosfato Sódico $4.035 \cdot 10^{-3}$ M a 40°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR	117
XXXVI	Valores de la densidad y viscosidad en el sistema ingles para una solución de Pirofosfato Sódico $4.035 \cdot 10^{-3}$ M a 40°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR	118
XXXVII	Valores del número de Reynolds, número de potencia y potencia para una solución de Pirofosfato Sódico $4.035 \cdot 10^{-3}$ M a 40°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos en un reactor discontinuo tipo CSTR	119
XXXVIII	Valores del tiempo, absorbancia, concentración de ion Ortofosfato, concentración y velocidad de consumo del ion Pirofosfato $6.053 \cdot 10^{-3}$ M a 40°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR	120
XXXIX	Valores de la constante de velocidad y la linealización logarítmica para la concentración y velocidad de consumo, para una solución de Pirofosfato Sódico $6.053 \cdot 10^{-3}$ M a 40°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR	122
XL	Valores de la velocidad de agitación y diámetro del agitador en el sistema ingles para una solución de Pirofosfato Sódico $6.053 \cdot 10^{-3}$ M a 40°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR	122

XL I	Valores de la densidad y viscosidad en el sistema ingles para una solución de Pirofosfato Sódico $6.053 \cdot 10^{-3}$ M a 40°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR	123
XL II	Valores del número de Reynolds, número de potencia y potencia para una solución de Pirofosfato Sódico $6.053 \cdot 10^{-3}$ M a 40°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos en un reactor discontinuo tipo CSTR	124
XL III	Valores de la constante de pseudovelocidad y de la energía de activación a partir de las concentraciones iniciales de Pirofosfato Sódico y las temperaturas de reacción	124
XL IV	Costos de reparación del reactor	143
XL V	Costo de reactivos	144
XL VI	Costo de equipo	145
XL VII	Costo de cristalería	146
XL VIII	Costo de accesorios	147
XL IX	Costo de energía eléctrica	147
L	Costo de otros	148
LI	Costos totales de la investigación	148
LII	Impactos ambientales que pueden ser generados por la investigación	149
LIII	Comparación de proporciones estándar teóricas y experimentales, en el diseño de un tanque agitado por una turbina de disco con palas	155
LIV	Impacto sobre la potencia al variar la holgura (H/D_t) dentro del reactor CSTR discontinuo	156
LV	Comparación económica que resultó de reparar un reactor de vidrio traído del ICAITI, a comprar un reactor nuevo bajo las mismas especificaciones	156

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descripción
% T	Porcentaje de transmitancia
A	Absorbancia
ϵ	Absortividad molar (L / mol*cm)
C	Concentración molar (mol / L)
b	Longitud del trayecto (cm)
ρ	Densidad de la solución (g/mL) o (lb _m / pie ³)
V	Volumen (mL) o (pie ³)
M	Peso (g) o (lb _m)
μ	Viscosidad (cP) o (lb _m / pie*s)
N _{Re}	Número de Reynolds
N _P	Número de Potencia
P	Potencia (pie* lb _f / s) o (W)
D _t	Diámetro del tanque (mm)
D _a	Diámetro del rodete (mm)
H	Profundidad del Líquido (mm)
J	Ancho de Baffles (mm)
E	Distancia del rodete al fondo del tanque (mm)
W	Altura de las palas del rodete (mm)
L	Ancho de palas del rodete (mm)
OF	Ortofosfato
PF	Pirofosfato
α	Orden de reacción
r _a	Velocidad de consumo del pirofosfato (M/s)
k'	Constante de pseudovelocidad (L/mol*s)
E _a	Energía de activación (J/mol)
T	Temperatura (°C) o (K)
t	Tiempo (min)

GLOSARIO

Absorbancia	Se define como $A = \log(P_0/P)$, donde P_0 es la potencia radiante de la luz que incide en una cara de la muestra, y P es la potencia radiante que emerge del otro lado.
Absortividad molar	Constante de proporcionalidad en la expresión de la ley de Beer $A = \epsilon bc$.
Agitación	Movimiento inducido de un material en una forma específica, con modelo circulatorio dentro de un contenedor.
Agitador	Dispositivo de metal o plástico en forma específica que ayuda al proceso de agitación.
Baffles	Dispositivos que dentro de un contenedor impiden la formación de remolinos a causa de la agitación.
Cinética química	Rama de la fisicoquímica que estudia el cambio químico de especies reactivas a través del tiempo.
Constante de velocidad	Constante de proporcionalidad de la ley de acción de masas la cual es función de la temperatura $-r_j = [k_j(T)][f^n(c_p, c_p, \dots)]$.

Densidad	Propiedad intensiva que se define como la relación entre las unidades masa y las unidades de volumen.
Ertalón	Material polimérico de color blanco y alta dureza, resistente al ataque de ácidos y solventes orgánicos.
Energía de activación	Energía mínima que deben poseer las moléculas de los reactivos para que ocurra una reacción química.
Espectrofotómetro	Dispositivo utilizado para medir la absorción de luz.
Hidrólisis	Es la reacción de un anión, catión o ambos con el agua.
Lámpara estroboscópica	Dispositivo que emite destellos de luz blanca que generan un fenómeno óptico de reflexión.
Molaridad	Expresión de concentración que se define como moles de soluto por litro de solución.
Número de potencia	Número adimensional el cual es directamente proporcional a la fuerza de rozamiento que actúa sobre unidad de área del rodete y la fuerza inercial.

Número de Reynolds	Número adimensional que nos indica el régimen de flujo que posee un fluido dentro una superficie denominada volumen de control.
Orden de reacción	Son las potencias a las que las concentraciones se elevan en la ley de velocidad cinética.
Picnómetro	Instrumento volumétrico utilizado para medir la densidad de líquidos.
Reactor	Equipo utilizado para ejecutar procesos en los que ocurren cambios físicos o químicos.
Transmitancia	Se define como la razón entre la cantidad luz que sale de una muestra y la luz que entra a la misma muestra.
Viscosidad	Propiedad de transporte la cual se define como la fuerza de fricción que existe entre capas adyacentes en un fluido.
Viscosímetro	Dispositivo utilizado para medir la viscosidad de un fluido.

RESUMEN

En el presente trabajo de graduación se realizó, la evaluación de la cinética de hidrólisis ácida del Pirofosfato Sódico a Ortofosfato, mediante el estudio de la evolución de la reacción en función de diferentes concentraciones molares de reactante y reactivo, y bajo diferentes temperaturas de reacción. El estudio de cinética química se realizará utilizando un reactor discontinuo tipo CSTR escala laboratorio, acondicionado para operar a diferentes temperaturas y velocidades de agitación.

Para monitorear dicha cinética, se utilizó una técnica analítica instrumental mediante el uso de espectrofotometría visible. Se construyó diversas correlaciones de respuesta a estándares de Ortofosfato acomplejado con vanadato-molibdato de amonio a 425 nm de longitud de onda, en vista de que se realizó la cinética a diferentes temperaturas y concentraciones molares de los reaccionantes, esto permitió interpretar la conversión obtenida por hidrólisis. El sistema operó en condiciones ácidas por adición de ácido clorhídrico, lo cual indujo la hidrólisis de la mezcla reactiva. El diseño experimental planteado contempló variaciones del reactante de $2.018 \cdot 10^{-3}$, $4.035 \cdot 10^{-3}$ y $6.053 \cdot 10^{-3}$ M. El valor de pH -0.04 considerado, permitió que la especie reactante y el producto se encuentren en los grados de disociación ($H_4P_2O_7:H_3PO_4$). El control de la evaluación en la conversión, se ejecutó mediante el “congelamiento” de la reacción, por medio de neutralización con exceso de álcali.

Para la evaluación de la cinética en función de diferentes temperaturas, se contempló variaciones de temperaturas para el reactante y el reactivo en un intervalo de 18 °C. Los valores de temperatura -24 y 40 °C- considerados, brindaron información de la constante cinética, la energía de activación, en ambas temperaturas.

Se determinó que la cinética respondió a un sistema de segundo orden para la temperatura de 22 °C, y como un sistema de primer orden para la temperatura de 40 °C.

Las constantes de pseudovelocidad a 22 °C, fueron de 2.636, 1.714 y 0.159 L/mol*s respectivamente, para las concentraciones de $2.018 \cdot 10^{-3}$, $4.035 \cdot 10^{-3}$ y $6.053 \cdot 10^{-3}$ M.

Las constantes de pseudovelocidad a 40 °C, fueron de 10.741, 6.803 y 3.288 L/mol*s respectivamente, para las concentraciones de $2.018 \cdot 10^{-3}$, $4.035 \cdot 10^{-3}$ y $6.053 \cdot 10^{-3}$ M.

Las energías de activación, fueron de 59972.77, 94645.21 y 129417.31 J/mol respectivamente, para las concentraciones de $2.018 \cdot 10^{-3}$, $4.035 \cdot 10^{-3}$ y $6.053 \cdot 10^{-3}$ M.

En este experimento se monitoreó, el pH, ya que este al aumentar desacelera la reacción de hidrólisis. Y la temperatura, ya que se evaluará, la energía de activación y la constante cinética de velocidad.

OBJETIVOS

General:

1. Evaluar la cinética química de la hidrólisis ácida del sistema ácido Pirofosfórico ($H_4P_2O_7$)-ácido Clorhídrico (HCl), monitoreado por espectrofotometría visible, en un reactor discontinuo habilitado tipo tanque con agitación (CSTR), a escala laboratorio. Para diferentes concentraciones y temperaturas, bajo un régimen de mezcla y agitación controlada.

Específicos:

1. Reconstruir y acondicionar la operación de un reactor tipo tanque con agitación (CSTR) discontinuo, a escala laboratorio, bajo diseño especificado.
2. Calibrar y acondicionar el espectrofotómetro (vis) Rochester de Bausch and Lomb, del Área de Química, para el monitoreo del porcentaje de transmitancia. En el estudio de la cinética química de la hidrólisis ácida referida.
3. Determinar el orden de reacción para la hidrólisis ácida del sistema ácido Pirofosfórico ($H_4P_2O_7$)-ácido Clorhídrico (HCl).
4. Determinar la energía de activación para la hidrólisis ácida del sistema ácido Pirofosfórico ($H_4P_2O_7$)-ácido Clorhídrico (HCl).
5. Determinar la constante cinética de pseudovelocity con respecto de la temperatura para el sistema ácido Pirofosfórico ($H_4P_2O_7$)-ácido Clorhídrico (HCl).
6. Determinar la potencia consumida por el agitador en la mezcla reactiva del sistema ácido Pirofosfórico ($H_4P_2O_7$)-ácido Clorhídrico (HCl).

INTRODUCCIÓN

En la escuela de Ingeniería Química de la Universidad de San Carlos de Guatemala, se realizan diversos trabajos de investigación y de graduación, que involucran procesos físicos y químicos de suma importancia en la industria Guatemalteca, pero en muchas de las ocasiones no se dispone de equipos o unidades de proceso específicas para realizar dichos trabajos.

Con lo cual en el presente trabajo de graduación se acondicionará un espectrofotómetro y un reactor discontinuo tipo CSTR escala laboratorio bajo condiciones especificadas, que operará a distintas temperaturas y velocidades de agitación. Donde se evaluará la cinética de hidrólisis ácida del pirofosfato sódico a distintas concentraciones, temperaturas y velocidades de agitación. El avance de la hidrólisis se monitoreará con técnica de espectrofotometría visible y los datos se analizarán por el método de mínimos cuadrados lineales. Por último se determinará la potencia consumida por el motor de agitación a distintos números de Reynolds.

Los datos cinéticos y termodinámicos de la hidrólisis ácida del pirofosfato sódico se integrarán en medios comunes de acceso de información como lo son bibliotecas y discos de almacenamiento informático.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Balance de moles

La cinética química y el diseño de reactores son fundamentales para la producción de casi todas las sustancias químicas industriales. La selección de un sistema de reacción que opere de la forma más segura y eficiente posible puede ser la clave del éxito o del fracaso económico de una planta química.

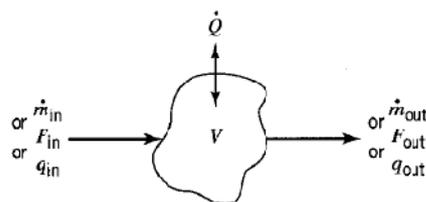
Antes de analizar las condiciones que afectan la velocidad de las reacciones químicas y el diseño de reactores, es necesario realizar un balance de moles, definir la velocidad de reacción $-r_j$ y luego tener una forma preliminar de una ecuación de diseño para un reactor tipo lotes con agitación continua.

Un balance de moles es un proceso de contabilidad de distintas especies químicas (compuestos o elementos), que poseen una identidad determinada, por el tipo, el número y la configuración de sus átomos.

Una especie puede perder su identidad química de tres maneras básicas. Una es por descomposición, por combinación y por isomerización.

1.1.1. Ecuación general de balance de moles

Figura 1 Balance en el volumen del sistema



Al realizar un balance de moles, especificando las fronteras del sistema (figura 1) y considerando la velocidad de generación espacialmente uniforme se tiene:

$$F_{j0} - F_j + \int^V r_j dV = \frac{dN_j}{dt} \quad (1)$$

Donde F_{j0} es la velocidad de flujo de j hacia el sistema (moles/tiempo), F_j es la velocidad de flujo de j desde el sistema (moles/tiempo), dN_j/dt es la velocidad de acumulación de j dentro del sistema (moles/tiempo) y $\int^V r_j dV$ es la velocidad de generación de j por reacción química dentro del sistema (moles/tiempo).

1.1.2. Leyes de velocidad y estequiometría

En una reacción homogénea sólo interviene una fase. En una reacción heterogénea interviene más de una fase, y la reacción se efectúa en la interfaz entre las fases, o muy cerca de ella. Una reacción irreversible avanza en una sola dirección y continúa en esa dirección hasta que se agotan los reactivos. Una reacción reversible, en cambio, puede avanzar en cualquiera de las dos direcciones, dependiendo de las concentraciones de los reactivos y productos en relación con las concentraciones de equilibrio correspondientes.

1.1.2.1. La velocidad de reacción y la constante de velocidad de reacción

En las reacciones químicas, se suele escoger el reactivo limitante como base de cálculo. La velocidad de reacción en los moles de j por unidad de tiempo por unidad de volumen ($\text{mol}/\text{dm}^3 \text{ s}$), $-r_j$, dependen de la temperatura y la composición, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$-r_j = [k_j(T)][fn(C_j, C_l, \dots)] \quad (2)$$

Esta ecuación se denomina ley de velocidad. La velocidad de reacción específica k_j , no es una verdadera constante; sólo es independiente de las concentraciones de las especies que intervienen en la reacción. Casi depende marcadamente de la temperatura.

Pero fue Arrhenius, quien primero sugirió que la dependencia de la velocidad de reacción específica, k_j , respecto a la temperatura se podía correlacionar con una ecuación del tipo:

$$k_j(T) = Ae^{-E/RT} \quad (3)$$

Donde E es la energía de activación cal/mol o J/mol, T es la temperatura absoluta en K, R es la constante de los gases ideales (8.314 J/mol K ó 1.987 cal/mol K) y A es una constante llamada el factor de frecuencia, o factor preexponencial, cuyas dimensionales son seg^{-1} .

1.1.2.2. El orden de reacción

La dependencia de la velocidad de reacción respecto a las concentraciones de las especies presentes, $f_n(C_j)$, se determina en todos los casos por observación experimental. Aunque la dependencia funcional podría postularse por la ecuación:

$$-r_A = k_A C_A^\alpha C_B^\beta \quad (4)$$

Los exponentes de las concentraciones de la ecuación 4 dan pie al concepto de orden de reacción. Por lo que la reacción es de orden α , respecto al reactivo A, y de orden β respecto al reactivo. El orden global de la reacción, n, es $n = \alpha + \beta$.

1.1.2.3. Leyes de velocidad elementales y molecularidad

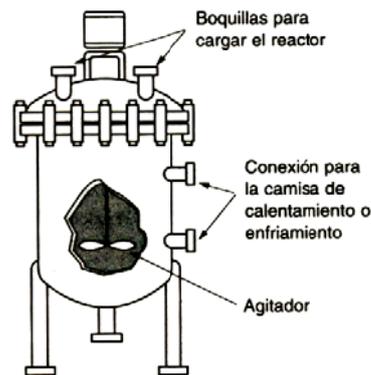
Una reacción tiene una ley de velocidad elemental si el orden de reacción de cada especie es idéntico al coeficiente estequiométrico de esa especie en la reacción tal como está escrita.

La molecularidad es el número de átomos, iones o moléculas que intervienen en el paso de la reacción que limita la velocidad. Los términos unimolecular, bimolecular y termolecular se refieren a reacciones en las que

intervienen, respectivamente, uno, dos o tres átomos (o moléculas) que interactúan o chocan en un paso dado de la reacción.

1.1.3. Reactores por lotes

Figura 2 Reactor homogéneo CSTR/ por lotes



Un reactor por lotes (figura 2) no tiene flujo de entrada de reactivos ni flujo de salida de productos mientras la reacción se está efectuando: $F_{j0} = F_j = 0$. El balance general de moles de la especie j es entonces:

—

Si la mezcla de reacción es perfectamente homogénea, de modo que no hay variación en la rapidez de reacción en todo el volumen del reactor, podemos sacar r_j de la integral y escribir el balance de moles en la forma:

—

Cuando un reactor está perfectamente mezclado, así que la concentración de la especie que reacciona es espacialmente uniforme. Y tiene volumen constante, podemos meter V en el diferencial y escribir el balance de moles en términos de la concentración de j :

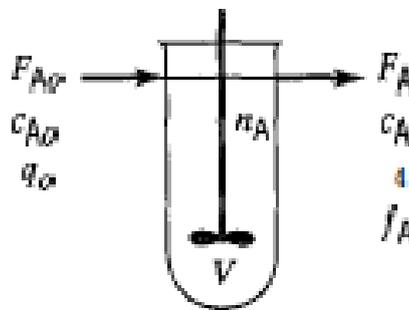
— — —

1.1.4. Reactores de flujo continuo

Un reactor de flujo continuo tiene flujo de entrada de reactivos y flujo de salida de productos mientras la reacción se está efectuando: $F_{j0} \neq F_j \neq 0$.

1.1.4.1. Reactores de tanque con agitación continua (CSTR)

Figura 3 Reactor continuo de tanque con agitación



Un tipo de reactor de uso muy común en procesos industriales es el reactor de tanque con agitación continua (CSTR) o reactor de retromezcla (figura 3). Este se opera en estado estacionario y de modo que esté muy bien mezclado.

Si aplicamos la ecuación general del balance de moles

$$F_{j0} - F_j + \int^V r_j dV = \frac{dN_j}{dt} \quad (8)$$

a un CSTR que se opera en estado estacionario (es decir, las condiciones no cambian con el tiempo),

$$\frac{dN_j}{dt} = 0 \quad (9)$$

en el que no hay variaciones espaciales en la velocidad de reacción,

$$\int^V r_j dV = r_j V \quad (10)$$

la ecuación adopta la forma conocida llamada ecuación de diseño para un CSTR:

$$V = \frac{F_{j0} - F_j}{-r_j} \quad (11)$$

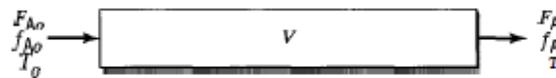
La velocidad de flujo molar F_j no es más que el producto de la concentración de la especie j y la velocidad de flujo volumétrica v .

$$F_j = C_j * v \quad (12)$$

$$\frac{\text{moles}}{\text{tiempo}} = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} * \frac{\text{volumen}}{\text{tiempo}}$$

1.1.4.2. Reactor tubular

Figura 4 Reactor tubular (PFR)



El reactor tubular consiste en un tubo cilíndrico (figura 4) y normalmente se opera en estado estacionario. Es decir, no hay una variación radial en la concentración, por eso se dice que el reactor es de flujo taponado (PFR, plug-flow reactor). La ecuación de diseño para un reactor de flujo taponado es:

$$\frac{dF_j}{dV} = r_j \quad (13)$$

1.2. Agitación y mezcla de líquidos

El éxito de muchas operaciones industriales depende de la eficaz agitación y mezcla de fluidos. Aunque con frecuencia tienden a confundirse, agitación y mezcla no son sinónimos. La agitación se refiere al movimiento inducido de un material en una forma específica. La mezcla es una distribución al azar de dos o más fases inicialmente separadas.

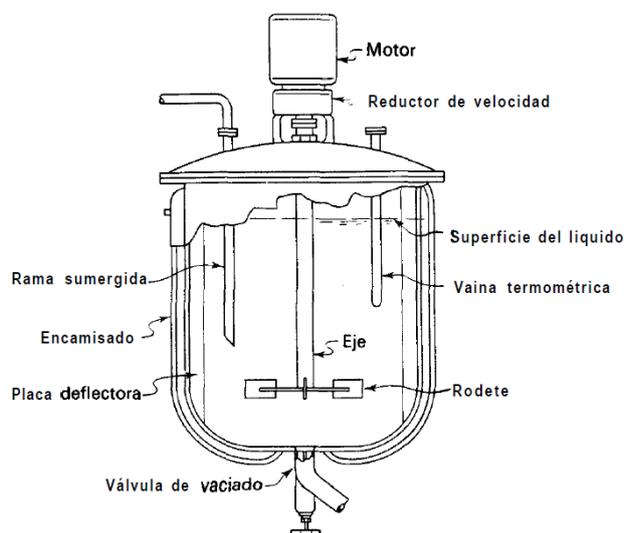
1.2.1. Agitación de líquidos

Los líquidos se agitan con diversos fines, dependiendo de los objetivos de la etapa del proceso. Dichos fines comprenden:

- Suspensión de partículas sólidas.
- Mezclado de líquidos miscibles.
- Dispersión de un gas en un líquido en forma de pequeñas burbujas.
- Dispersión de un segundo líquido, inmiscible con el primero, para formar una emulsión o suspensión de gotas diminutas.
- Promoción de la transformación de calor entre el líquido y un serpentín o encamisado.

Los líquidos se agitan con más frecuencia en tanques o recipientes, generalmente de forma cilíndrica, y provistos de un eje vertical. La parte superior del recipiente puede estar abierta al aire o cerrada. Las proporciones utilizan un diseño estandarizado como en la figura 5. El fondo del tanque es redondeado y no plano, con el fin de eliminar los rincones escarpados o regiones en las que no penetrarían las corrientes de fluido. La altura del líquido es aproximadamente igual al diámetro del tanque. El rodete va instalado sobre un eje suspendido, es decir, un eje soportado en la parte superior. El eje está accionado por un motor, a veces directamente conectado al eje, pero más frecuentemente acoplado al eje a través de una caja reductora de velocidad. Generalmente lleva accesorios incorporados como, serpentines, encamisados y vainas para termómetros u otros instrumentos de medida de la temperatura.

Figura 5 Tanque típico de proceso con agitación



1.2.2. Rodetes

Los agitadores de rodete se dividen en dos clases: los que generan corrientes paralelas al eje del rodete, y aquellos que generan corrientes en dirección tangencial o radial. Los primeros reciben el nombre de rodetes de flujo axial, y los segundos rodetes de flujo radial.

Los tres principales tipos de rodetes son hélices, palas y turbinas.

1.2.2.1. Hélices

Una hélice es un rodete con flujo axial y alta velocidad que se utiliza para líquidos de baja viscosidad. Las hélices pequeñas giran con la misma velocidad que el motor, entre 1150 y 1750 rpm; las grandes giran entre 400 y 800 rpm. Las corrientes de flujo que salen del rodete continúan a través del líquido en una dirección determinada hasta que chocan con el fondo o las paredes del tanque.

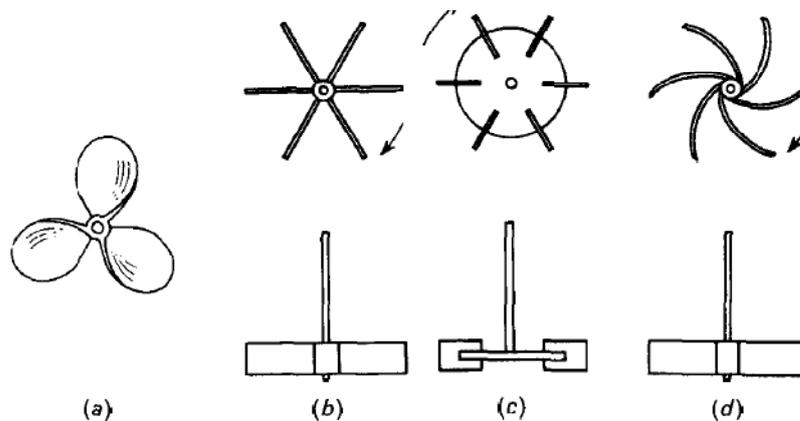
La relación entre la distancia longitudinal desplazada de líquido y el diámetro de la hélice se conoce como paso de hélice. Una hélice con un paso de 1,0 se dice que tiene paso cuadrado.

En la Figura 6a se representa una hélice típica. Las más frecuentes son las hélices marinas de tres palas con paso cuadrado.

1.2.2.2. Palas

Para los problemas más sencillos, un agitador eficaz consta de una pala plana que gira sobre un eje vertical (figura 6b). Son frecuentes los agitadores de dos y cuatro palas. A veces las palas están inclinadas, pero lo más frecuente es que sean verticales. Las palas impulsan el líquido radial y tangencialmente, sin que haya prácticamente movimiento vertical excepto que las placas están inclinadas. Las corrientes que generan se desplazan hacia fuera hasta la pared del tanque y después hacia arriba o hacia abajo. En tanques profundos se instalan varias palas, unas sobre otras, en un mismo eje. Los agitadores industriales de palas giran a velocidades comprendidas entre 20 y 150 rpm. La longitud total de un rodete de palas está típicamente comprendido entre el 50 y el 80 por 100 del diámetro interior del tanque. La anchura de la pala es de un sexto a un décimo de su longitud.

Figura 6 Rodetes de mezcla: (a) hélice marina de 3 palas; (b) turbina abierta de palas rectas; (c) turbina de disco con palas; (d) turbina abierta de palas curvas



1.2.2.3. Turbinas

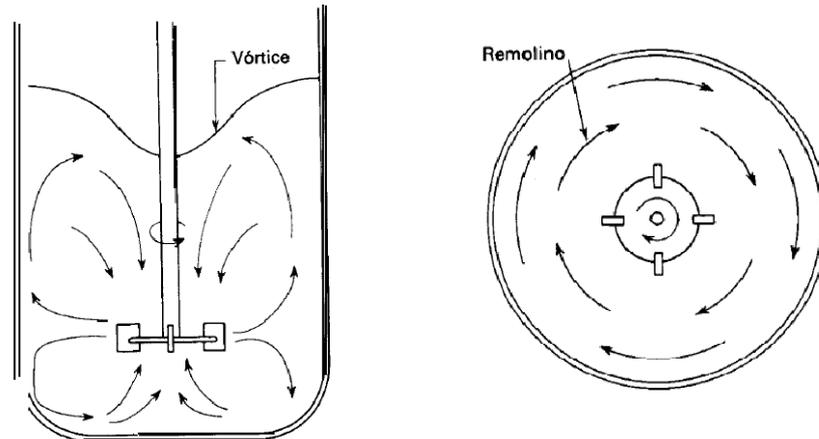
En la Figura 6b, c y d se representan algunos de los numerosos diseños de turbinas. Las placas pueden ser rectas o curvas, inclinadas o verticales. El rodete puede ser abierto, semicerrado o cerrado. El diámetro del rodete es menor que el de las palas, variando entre el 30 y el 50 por 100 del diámetro del tanque.

Las turbinas son eficaces para un amplio intervalo de viscosidades. En líquidos de baja viscosidad las turbinas generan fuertes corrientes que persisten en todo el tanque, destruyendo bolsas de fluido estancado. Cerca del rodete hay una zona de corrientes rápidas, elevada turbulencia e intensa cizalladura. Las corrientes principales son radiales y tangenciales. Los componentes tangenciales inducen la formación de vórtices y remolinos, que deben ser destruidos por placas deflectoras o por un anillo difusor para que la agitación sea más eficaz.

1.2.3. Modelos de flujo en tanques agitados

El tipo de flujo que se produce en un tanque agitado, depende del tipo de rodete, de las características del fluido y del tamaño y proporciones del tanque, placas deflectoras y agitador. La velocidad del fluido en un punto del tanque tiene tres componentes. La primera componente de velocidad es radial y actúa en dirección perpendicular al eje del rodete. La segunda es longitudinal y actúa en dirección paralela al eje. La tercera es tangencial o rotacional, y actúa en dirección tangencial a la trayectoria circular descrita por el rodete. Las componentes radial y longitudinal son útiles para que se produzca la mezcla. Cuando el eje es vertical y está en el centro del tanque, la componente tangencial de la velocidad es perjudicial para la mezcla. El flujo tangencial sigue una trayectoria circular alrededor del eje y (Figura 7), crea un vórtice en la superficie del líquido que, debido a la circulación en flujo laminar, da lugar a una estratificación permanente en diferentes niveles de sustancias sin mezclar, sin que exista flujo longitudinal de un nivel a otro.

Figura 7 Formación de vórtice y tipo de flujo en un tanque agitado



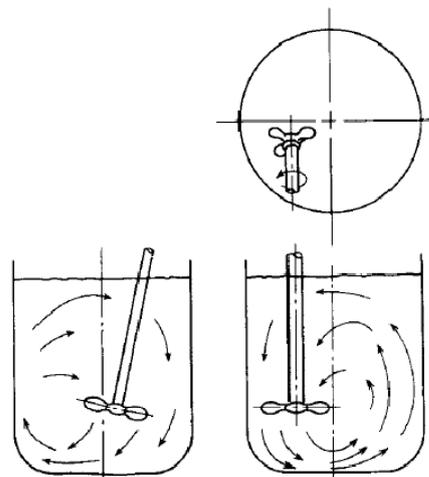
En el flujo circulatorio el líquido fluye según la dirección del movimiento de las palas del rodete y, por consiguiente, disminuye la velocidad que existe entre las palas y el líquido, con lo cual se limita la potencia que puede ser absorbida por el líquido. En un tanque sin placas deflectoras, el flujo circulatorio es inducido por todos los tipos de rodete, tanto si el flujo es axial como radial.

1.2.4. Prevención de flujo circulatorio

El flujo circulatorio y los remolinos pueden evitarse por uno de los tres métodos siguientes:

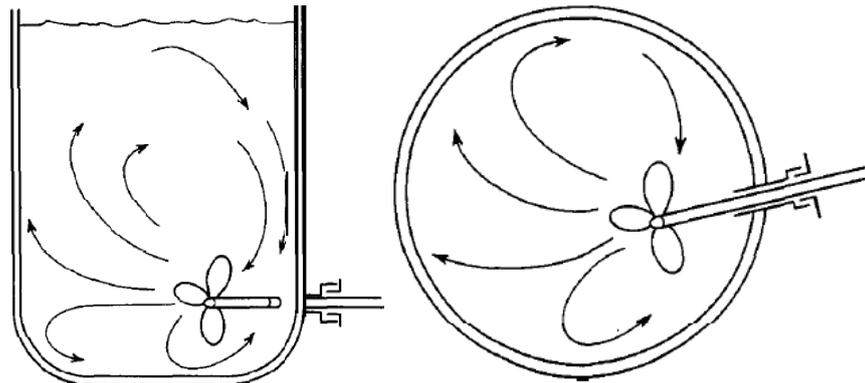
- En tanques de pequeño tamaño se dispone el rodete separado del centro del tanque, según indica la Figura 8.

Figura 8 Agitador no centrado



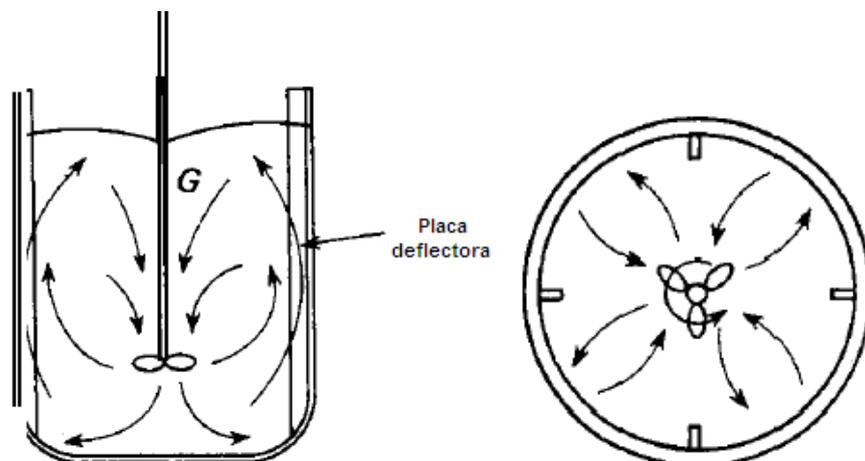
- En los tanques de mayor tamaño, el agitador puede montarse en la parte lateral del tanque, con el eje en un plano horizontal, pero formando un cierto ángulo con el radio, según se indica en la Figura 9.

Figura 9 Rodete con entrada lateral



- En los tanques de gran tamaño, con agitadores verticales, el método más conveniente de reducir los remolinos es instalar placas deflectoras, que impiden el flujo rotacional sin afectar al flujo radial y longitudinal. En la Figura 10 se representa un tanque con 4 placas deflectoras, y el tipo de flujo a que dan lugar.

Figura 10 Modelo de flujo en un tanque con placas deflectoras y un agitador de turbina instalado centralmente



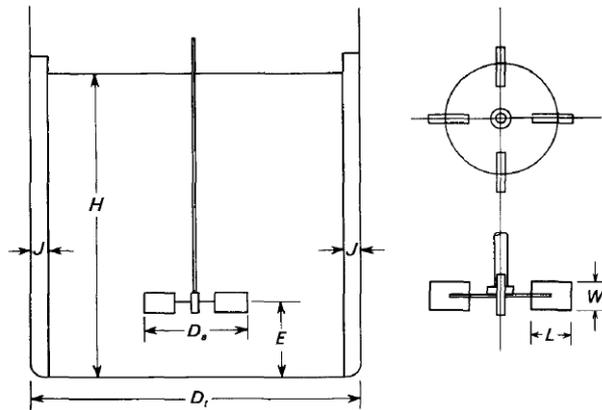
1.2.5. Diseño estándar de turbina

Como punto de partida en el diseño de agitación, generalmente se utiliza un agitador de turbina del tipo que se muestra en la Figura 11. Las proporciones típicas son:

Figura 11 Medidas estándar de un agitador de turbina

$$\frac{D_a}{D_t} = \frac{1}{3} \quad \frac{H}{D_t} = 1 \quad \frac{J}{D_t} = \frac{1}{12} \quad (14)$$

$$\frac{E}{D_a} = 1 \quad \frac{W}{D_a} = \frac{1}{5} \quad \frac{L}{D_a} = \frac{1}{4}$$



El número de placas deflectoras es generalmente de 4; el número de palas del agitador varía entre 4 y 16, pero generalmente es de 6 u 8.

1.2.6. Consumo de potencia en tanques agitados

Un importante factor en el diseño de un tanque agitado es la potencia que se requiere para mover el rodete. Cuando el flujo en el tanque es turbulento, la potencia necesaria puede estimarse a partir del producto del flujo q generado por el rodete y la energía cinética E_k por unidad de volumen de fluido como:

$$q = nD_a^3 N_Q \quad (15)$$

$$E_k = \frac{\rho(V_2')^2}{2g_c} \quad (16)$$

Si la relación V_2'/u_2 se representa por α , $V_2' = \alpha\pi nD_a$, y la potencia necesaria es:

$$P = nD_a^3 N_Q \frac{\rho(\alpha\pi nD_a)^2}{2g_c} \quad (17)$$

$$= \frac{\rho n^3 D_a^5}{g_c} \left(\frac{\alpha^2 \pi^2}{2} N_Q \right) \quad (18)$$

En forma adimensional

$$\frac{P g_c}{\rho n^3 D_a^5} = \frac{\alpha^2 \pi^2}{2} N_Q \quad (19)$$

El primer miembro de la ecuación recibe el nombre de número de potencia, N_p , definido por:

$$N_p = \frac{P g_c}{\rho n^3 D_a^5} \quad (20)$$

Para una turbina estándar de seis palas, $N_Q = 1.3$, y si α se toma como 49, $N_p = 5.2$.

1.2.6.1. Correlación de la potencia

Para estimar la potencia que se requiere para hacer girar un rodete dado con una velocidad determinada, es preciso disponer de correlaciones empíricas de la potencia (o del número de potencia) en función de otras variables del sistema (densidad, viscosidad, velocidad de giro y gravedad). Las distintas medidas lineales pueden convertirse todas en relaciones adimensionales, se llaman factores de forma.

Cuando se ignoran temporalmente los factores de forma y se supone que el líquido es newtoniano, la potencia P es una función de las restantes variables, o sea:

$$P = \psi(n, D_a, g_c, \mu, g, \rho) \quad (21)$$

Aplicando el método del análisis dimensional y teniendo en cuenta los factores de forma, se obtiene:

$$\frac{P g_c}{n^3 D_a^5 \rho} = \psi \left(\frac{n D_a^2 \rho}{\mu}, \frac{n D_a^2}{g}, S_1, S_2, \dots, S_n \right) \quad (22)$$

El primer grupo adimensional de la Ecuación, $Pg_c/n^3D_a^5\rho$, es el número de potencia N_p . El segundo, $nD_a^2\rho/\mu$, es el número de Reynolds N_{Re} ; el tercero, nD_a^2/g , es el número de Froude N_{Fr} . La ecuación 22 puede, por tanto, escribirse:

$$N_p = \psi(N_{Re}, N_{Fr}, S_1, S_2, \dots, S_n) \quad (23)$$

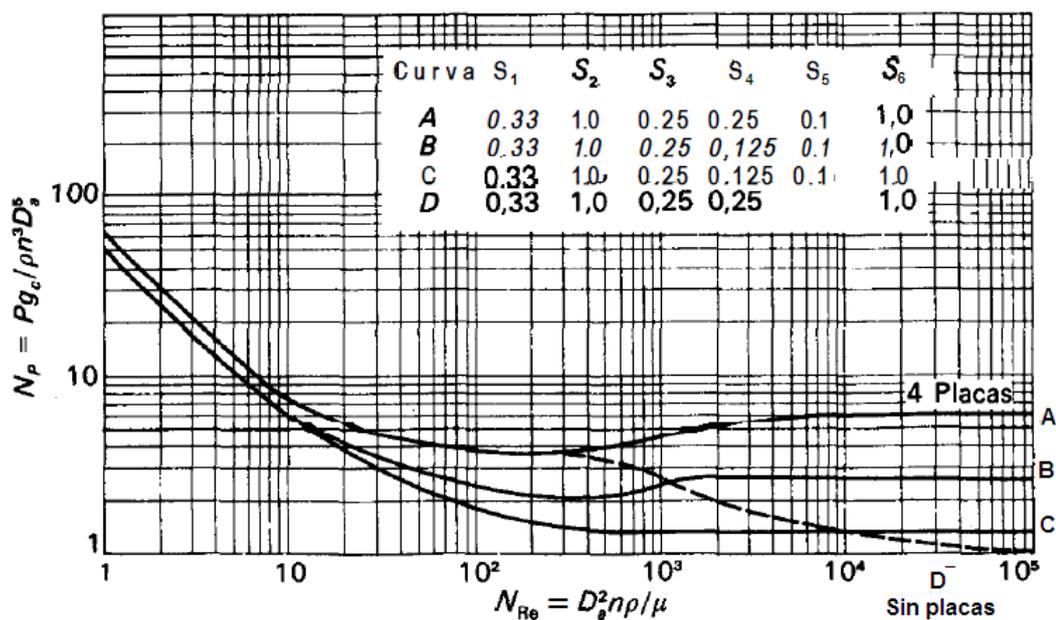
Los distintos factores de forma de la Ecuación dependen del tipo y disposición del equipo. Las medidas necesarias para un tanque típico agitado con una turbina se muestran en la figura; los correspondientes factores de forma para este mezclador son:

$$S_1 = D_a/D_t, S_2 = E/D_a, S_3 = L/D_a, S_4 = W/D_a, S_5 = J/D_t \text{ y } S_6 = H/D_t.$$

Además, tienen que estar especificados el número de placas deflectoras y el número de palas del rodete. Si se utiliza una hélice, son importantes el paso y el número de palas.

En la Figura 12 se representan curvas típicas con N_p VS. N_{Re} para tanques con placas deflectoras, equipados con turbinas de seis placas planas localizadas centralmente.

Figura 12 Número de potencia N_p frente a N_{Re} para turbinas de 6 palas



1.2.6.2. Cálculo del consumo de potencia

La potencia comunicada al líquido se calcula combinando la ecuación 23 y la definición de N_p para dar:

$$P = \frac{N_p n^3 D_a^5 \rho}{g_c} \quad (24)$$

Para bajos números de Reynolds las líneas de N_p VS N_{Re} coinciden para un tanque con y sin placas deflectoras, y la pendiente de la línea en coordenadas logarítmicas es - 1. En este intervalo el flujo es laminar, la densidad no influye y la ecuación se transforma en:

$$P = \frac{K_L n^2 D_a^3 \mu}{g_c} \quad (25)$$

La ecuación 25 puede utilizarse para valores de N_{Re} menores que 10. En tanques con placas deflectoras, para números de Reynolds superiores a 10000, el número de potencia es independiente del número de Reynolds, y la viscosidad ya no influye. En este intervalo el flujo es totalmente turbulento y la ecuación se transforma en:

$$P = \frac{K_T n^3 D_a^5 \rho}{g_c} \quad (26)$$

Tabla I Valores de las constantes K_T y K_L para distintos tipos de rodetes y tanques

Tabla I Valores de las constantes K_L y K_T en las Ecuaciones 25 y 26 para tanques con cuatro placas deflectoras en la pared del tanque, cuya anchura es igual a la décima parte del diámetro del tanque

Tipo de rodete	K_L	K_T
Hélice, paso cuadrado, tres palas	41,0	0,32
Paso de 2, tres palas	43,5	1,00
Turbina, seis palas planas	71,0	6,30
Seis palas curvas	70,0	4,80
Turbina de ventilador, seis palas	70,0	1,65
Palas planas, dos palas	36,5	1,70
Turbina cerrada, seis palas curvas	97,2	1,08
Con estator, sin deflectores	172,5	1,12

1.3. Espectrofotometría

El término espectrofotometría se refiere al uso de la luz para medir las concentraciones de sustancias químicas.

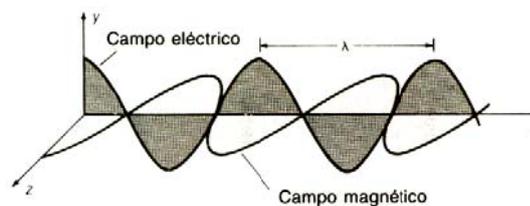
1.3.1. Propiedades de la luz

Es conveniente describir la luz en términos tanto de partículas como de ondas. Las ondas de luz están constituidas por campos eléctrico y magnético oscilantes, perpendiculares entre sí. En la figura 13, el campo eléctrico se sitúa en el plano xy, y el campo magnético en el plano xz. La longitud de onda, λ , es la distancia entre cresta y cresta de una onda. La frecuencia, ν , es el número de oscilaciones completas de la onda cada segundo.

La relación entre la frecuencia y la longitud de onda es:

donde c es la velocidad de la luz ($2.99792458 \cdot 10^8$ m/s en el vacío). En cualquier medio distinto del vacío, la velocidad de la luz es igual a c/n , donde n es el índice de refracción del medio de que se trate. Puesto que n es siempre ≥ 1 , la luz se propaga más lentamente en un medio material que en el vacío. Cuando la luz pasa de un medio a otro cuyo índice de refracción es mayor, su frecuencia no varía pero su longitud de onda disminuye.

Figura 13 Radiación electromagnética con longitud de onda λ , polarizada en un plano y que se propaga a lo largo del eje x



Desde el punto de vista energético, es más conveniente considerar a la luz constituida por partículas llamadas fotones. Cada fotón tiene una energía E, la cual está dada por:

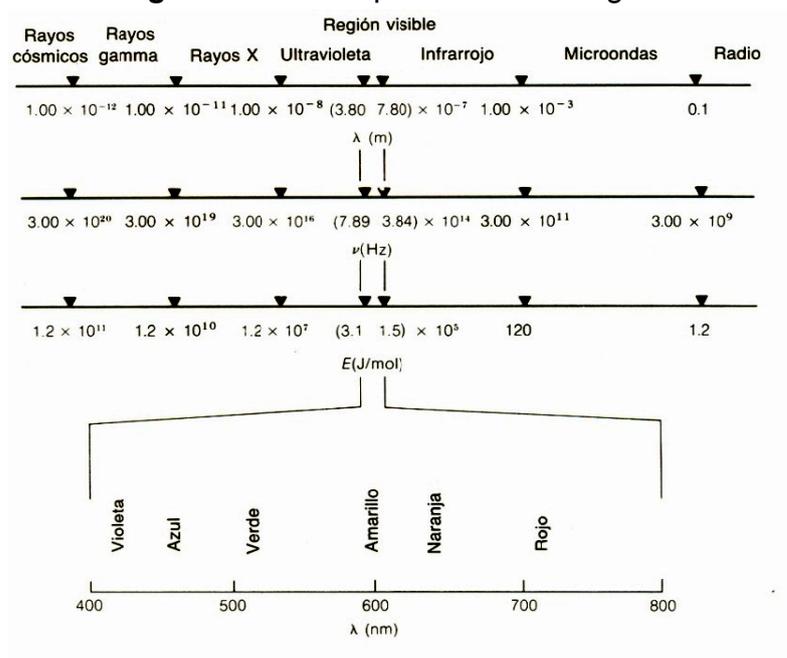
donde h es la constante de Planck ($6.6260755 \times 10^{-34}$ J*s). Un mol de fotones constituye un Einstein.

Si se combinan las ecuaciones es posible escribir:

—

donde ν es igual a $1/\lambda$ y se denomina número de onda. Se observa que la energía es inversamente proporcional a la longitud de onda y directamente proporcional al número de onda. Las regiones más importantes de espectro electromagnético se presentan en la figura 14. Sus nombres resultan de la evolución histórica de las ciencias físicas.

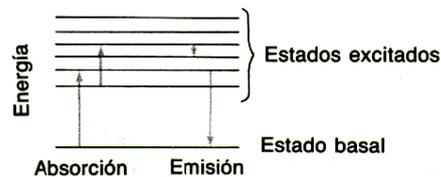
Figura 14 El espectro electromagnético



1.3.2. Aspectos cuantitativos de la absorción de luz

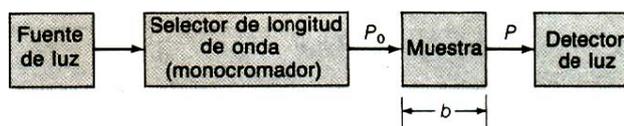
Cuando una molécula absorbe un fotón, la energía de la molécula se incrementa, y se dice que pasa a un estado excitado. Por otro lado si una molécula emite un fotón su energía disminuye, y se dice que pasa a un estado basal o fundamental como se muestra en la figura 15.

Figura 15 La absorción de luz incrementa la energía de una molécula. La emisión de luz reduce su energía



Cuando una muestra absorbe luz, la potencia radiante del haz de luz disminuye. La potencia radiante, P , se evalúa como energía por segundo por unidad de área del haz de luz. En la figura 16 se ilustra un experimento rudimentario de espectrofotometría. La luz se hace pasar por un monocromador para aislar una sola longitud de onda. Esta última, de potencia radiante P_0 , incide sobre una muestra de espesor b . La potencia radiante del haz emergente es P ; la muestra puede absorber una fracción de la luz, de manera que $P \leq P_0$.

Figura 16 Esquema que ilustra el principio de la medición espectrofotométrica



La transmitancia, T, se define como la fracción de luz incidente que sale de la muestra.

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (30)$$

Por lo tanto, T varía de cero a uno. La transmitancia porcentual es simplemente $100 \cdot T$ y varía de 0 a 100%. Una magnitud física más útil es la absorbancia, que se define como:

$$A = \log\left(\frac{P_0}{P}\right) = -\log T \quad (31)$$

Cuando no se absorbe luz, $P = P_0$ y entonces $A = 0$. La absorbancia también se llama a veces densidad óptica, que se abrevia DO y en ocasiones se representa por E.

1.3.2.1. Ley de Bouguer (de Lambert)

La relación que existe entre la absorción de radiación y la longitud de la trayectoria a través del medio absorbente, se llama ley de Bouguer, aunque a veces se le atribuye a Lambert. Esta dice que la disminución de la energía radiante por unidad de espesor del medio absorbente es proporcional a la energía radiante. Y se escribe de forma matemática como: El signo negativo indica que la energía disminuye con la absorción.

$$-\frac{dP}{db} = k_1 P \quad (32)$$

Despejando la ecuación, y resolviendo la integral entre los límites P_0 y P y 0 y b, se tiene que:

$$A = \ln \frac{P_0}{P} = k_1 b \quad \text{ó} \quad A = \log \frac{P_0}{P} = k_2 b \quad (33)$$

Por lo que la energía de la radiación transmitida disminuye en forma exponencial al aumentar en forma aritmética el espesor del medio absorbente.

1.3.2.2. Ley de Beer

La relación que existe entre la absorción de radiación y la concentración del medio absorbente, se llama ley de Beer. Esta dice que la disminución de la energía radiante por unidad de concentración del medio absorbente es proporcional a la energía radiante. Y se escribe de forma matemática como:

$$-\frac{dP}{dc} = k_3 P \quad (34)$$

El signo negativo indica que la energía disminuye con la absorción.

Despejando la ecuación, y resolviendo la integral entre los límites P_0 y P y 0 y b , se tiene que:

$$A = \ln \frac{P_0}{P} = k_3 c \quad \text{ó} \quad A = \log \frac{P_0}{P} = k_4 c \quad (35)$$

Por lo que la energía de la radiación transmitida disminuye en forma exponencial al aumentar en forma aritmética la concentración del medio absorbente.

1.3.2.3. Ley combinada de Bouguer-Beer

Las leyes de Bouguer y de Beer se pueden combinar fácilmente para obtener una expresión conveniente. Al estudiar el efecto del cambio de concentración en la absorción, podemos notar que la longitud de la trayectoria a través de la solución se mantendrá constante, pero que los resultados dependerán de la magnitud de este valor constante. En otras palabras $k_4 = f(b)$; en forma similar, en la ley de Bouguer, $k_2 = f(c)$. Substituyendo estas relaciones fundamentales en ambas leyes obtenemos:

$$\log \frac{P_0}{P} = f(c)b \quad y \quad \log \frac{P_0}{P} = f(b)c \quad (36)$$

Las dos leyes deben aplicarse en forma simultánea en cualquier punto, así que:

$$f(c)b = f(b)c \quad (37)$$

o, separando las variables

$$\frac{f(c)}{c} = \frac{f(b)}{b} \quad (38)$$

Ahora, la única condición para que las dos funciones o variables independientes puedan ser iguales es que las dos sean iguales a una constante:

$$\frac{f(c)}{c} = \frac{f(b)}{b} = \varepsilon \quad (39)$$

o bien,

$$f(c) = \varepsilon c \quad y \quad f(b) = \varepsilon b \quad (40)$$

Al substituir en la expresión de Bouguer o en la de Beer obtenemos el mismo resultado:

$$A = \log \frac{P_0}{P} = f(c)b = \varepsilon cb \quad (41)$$

$$A = \log \frac{P_0}{P} = f(b)c = \varepsilon bc \quad (42)$$

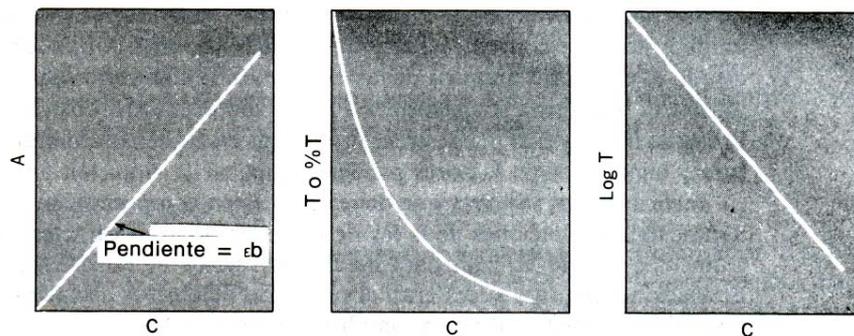
1.3.2.4. Nomenclatura y unidades

En las ecuaciones 41 y 42, la potencia, P, se expresa en ergios/seg*cm², la absorbancia, A, es adimensional. La concentración de la muestra, c, suele expresarse en moles por litro (M). La longitud del trayecto óptico, b, se expresa

comúnmente en centímetros (cm). La cantidad ϵ se llama absorptividad molar o coeficiente de extinción y sus unidades son $M^{-1} \cdot cm^{-1}$. La absorptividad molar es la propiedad característica de las sustancias que indica cuánta luz se absorbe a una longitud de onda dada.

Por la ley de Beer se sabe que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración, es claro que la transmitancia no lo es; para obtener una gráfica lineal en transmitancia debemos graficar $\log T$ contra c , como se muestra en la figura 17.

Figura 17 Apariencia de las gráficas de la ley de Beer



En muchas ocasiones se prefieren las gráficas de absorbancia, pero los detectores son instrumentos que generan una señal lineal en transmitancia. Es por eso que si un instrumento se va a leer en unidades de absorbancia, debe existir una escala logarítmica en la pantalla del aparato.

1.3.2.5. Desviaciones de la ley de Bouguer-Beer

Estas desviaciones de la linealidad se pueden dar por 2 causas generales:

1.3.2.5.1. Desviaciones aparentes

De acuerdo con la ley de Bouguer-Beer, una gráfica de absorbancia contra concentración molar será una línea recta de pendiente igual a ϵb . Sin embargo,

con frecuencia las mediciones de los sistemas químicos reales dan gráficas de la ley de Beer que no son lineales en todo el rango de concentración que nos interesa (≤ 0.01 M).

Estas curvaturas de la ley de Beer sugieren que ϵ no es una constante independiente de la concentración en sistemas concentrados; ya que esta influenciada por la naturaleza de la especie absorbente en solución y por la longitud de onda de la radiación. Se les denominan desviaciones aparentes ya que reflejan dificultades experimentales más que alguna suficiencia de la ley de Beer por si misma. Para reducir dichas curvaturas se sugiere:

- Realizar mediciones en la longitud de onda isosbética.
- Ajustar el pH con ácido o base para evitar disociación.
- Conocer el equilibrio químico de las especies absorbentes.
- Adicionar electrólitos para controlar la fuerza iónica.

1.3.2.5.2. Errores instrumentales

Incluso en los sistemas que tienen un buen comportamiento químico pueden ocurrir desviaciones de la ley de Beer debido a las características de los instrumentos que se utilizan para medir los valores de absorbancia, entre las que se mencionan:

- Fatiga de los detectores.
- Falta de linealidad de los amplificadores y de los instrumentos de lectura.
- Inestabilidad de las fuentes de energía radiante.
- Falta de monocromaticidad.

Es un hecho práctico que los mejores espectrofotómetros modernos son capaces de tener un buen desempeño, pero por falta de linealidad, las causas antes mencionadas deben ser tomadas en cuenta para reducir errores.

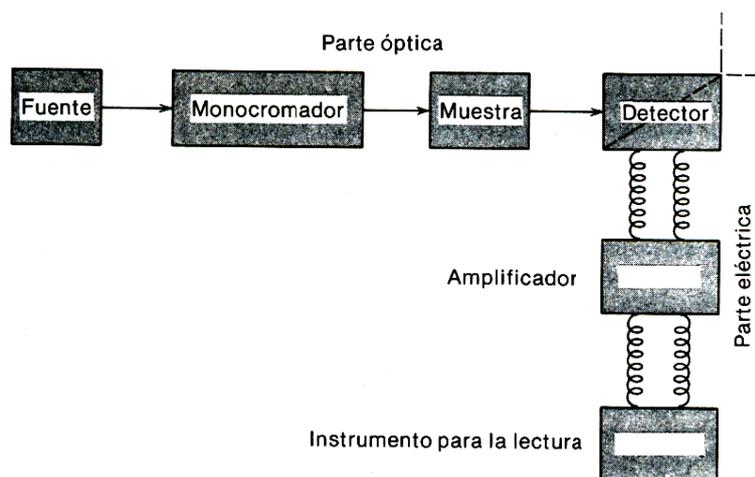
1.3.3. El espectrofotómetro

Un espectrofotómetro es un instrumento para medir la transmitancia o la absorbancia de una muestra en función de una longitud de onda determinada; también se pueden realizar las mediciones de una serie de muestras en una sola longitud de onda. Estos instrumentos se pueden clasificar en manuales o de registro, de simple o de doble haz y de infrarrojo o de ultravioleta.

1.3.3.1. Espectrofotómetro de un solo haz

El espectrofotómetro de un solo haz, por lo general, se opera en forma manual, pero también es posible registrar un espectro con el de un solo haz. Se le denomina de haz simple ya que la luz sigue un camino único a través de una sola muestra. Los componentes esenciales de un espectrofotómetro, los cuales se presentan en forma esquemática en la figura 18, son los siguientes:

Figura 18 Diagrama de bloques que muestra los componentes de un espectrofotómetro de un solo haz

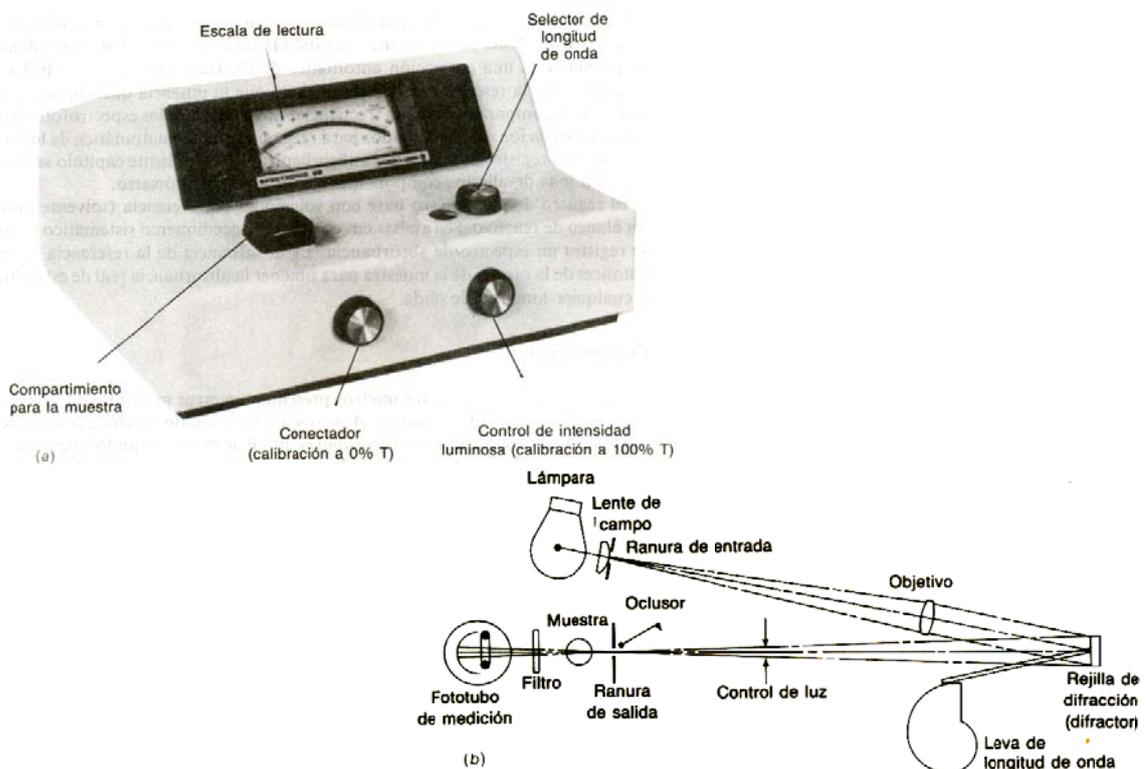


La luz de una fuente continua pasa a través de un monocromador, que selecciona una banda estrecha de longitudes de onda del haz incidente. Esta

luz monocromática atraviesa una muestra de espesor b , y se mide la potencia radiante de la luz que sale.

La forma más común de medir la absorbancia de luz visible es mediante el espectrofotómetro Spectronic 20 de Bausch and Lomb, que se muestra en la figura 19. En este instrumento, la fuente de luz es una sencilla lámpara de tungsteno cuya emisión cubre el espectro visible completo, extendiéndose algo en las regiones del ultravioleta y el infrarrojo. La luz es dispersada en las diferentes longitudes de onda que la componen mediante una rejilla, y sólo una banda estrecha de longitudes de onda pasa a través de la muestra. El detector es un fototubo que crea una corriente eléctrica proporcional a la potencia radiante de la luz que incide en el tubo. La señal de salida se transmite a un medidor que permite efectuar lecturas de transmitancia y absorbancia.

Figura 19 (a) Espectrofotómetro Spectronic 20 de Bausch and Lomb.
(b) Esquema del sistema óptico



La muestra se introduce en una celda o cuveta. La potencia radiante incidente, P_0 , no se mide de manera directa. Más bien, la potencia radiante de la luz que atraviesa una celda con solvente puro se define como P_0 . Se extrae esta celda y se sustituye por una idéntica que contiene la muestra. La potencia radiante de la luz que incide en el detector se toma como P , lo cual permite determinar T o A . Aparte este proceso no es muy práctico, debido a que deben colocarse dos muestras diferentes en el haz de manera alternada. Ello causa inexactitud, porque tanto la intensidad de la fuente como la respuesta del detector fluctúan en el transcurso del tiempo.

La celda de referencia, que contiene el solvente puro, sirve para compensar los efectos de reflexión, dispersión o absorción de la luz de la celda con el solvente. La potencia radiante de la luz que incide en el detector no sería la misma si la cuveta de referencia se retirara del haz.

1.3.3.1.1. Operación del espectrofotómetro de un solo haz

Primero describiremos la forma en que funciona un espectrofotómetro de un solo haz operado manualmente y luego examinaremos en forma breve las posibles variaciones del procedimiento ordinario.

1.3.3.1.1.1. Operación ordinaria

Existe un obturador opaco, controlado por el operador, que puede colocarse enfrente del fototubo de modo que el tubo esté en la oscuridad. Con este obturador en posición fluye una pequeña corriente (corriente oscura) en el circuito del fototubo, debido a la emisión térmica de electrones mediante el cátodo o probablemente por una pequeña fuga en el tubo. El operador cancela la corriente oscura por medio de un botón del instrumento y coloca la escala del aparato para medir absorbancia infinita (cero transmitancia). En seguida, se coloca la longitud de onda en el valor deseado y la celda que contiene una solución de referencia se pone en su compartimiento; después se quita el

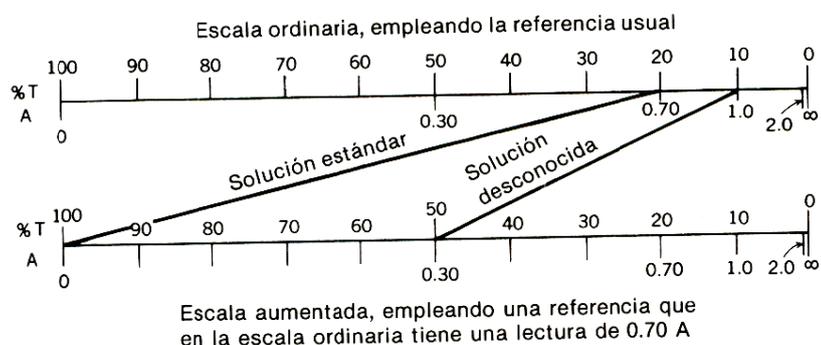
obturador para que el detector quede expuesto. Ahora la escala del instrumento se ajusta para leer cero absorbancia (100% transmitancia) por medio del control del haz que sale del monocromador ajustando la energía radiante que llega al detector y/o cambiando en forma electrónica la ganancia del amplificador. Cuando ya se ajustó la escala de esta manera, la solución que contiene la muestra se coloca en su posición y se lee la absorbancia o la transmitancia.

La escala se debe reajustar, justo como se describió antes, cada vez que se cambie la longitud de onda para compensar la variación que tiene la salida de la fuente de energía con la longitud de onda, así como la dependencia que tiene la respuesta del detector con la longitud de onda y también cualquier absorción que pudiera tener la solución de referencia en la nueva longitud de onda. Es una buena práctica verificar la corriente oscura y la solución de referencia porque puede existir una derivación en el circuito y en la salida de la fuente. Por lo general se emplean dos celdas, una para la solución de referencia y la otra para la muestra que se va a medir; es obvio que estas celdas deben ser semejantes con respecto a la longitud que atraviesa el haz y a sus cualidades ópticas.

1.3.3.1.1.2. Mediciones diferenciales

En espectrofotometría lo más común es que la solución de referencia sea el solvente puro o una solución blanco de algún tipo que no contenga a la sustancia que se va a determinar. Utilizando esta referencia y el ajuste de la corriente oscura, el operador ajusta la escala como se describió antes y como se muestra el parte superior de la figura 20. Junto con la escala también se muestran los valores de transmitancia y absorbancia de dos soluciones; una es desconocida y es la que se va a medir y la otra es una solución estándar que contiene una cantidad conocida de la sustancia que se va a determinar.

Figura 20 Expansión de la escala en espectrofotometría diferencial



Como el instrumento no sabe nada acerca de la clase de solución que se encuentra en el haz, sólo es capaz de producir una lectura de cero absorbancia (100% T) cuando llega cierta energía radiante al detector y la amplificación del circuito electrónico es adecuada. De este modo se puede ajustar el instrumento para que lea cero absorbancia con una solución que absorbe más, en vez de colocar en el haz la referencia acostumbrada; esto se logra abriendo las rendijas del monocromador y/o incrementando la ganancia del amplificador. Supongamos que colocamos la solución estándar que se muestra en la figura en el haz y que ajustamos la lectura de absorbancia a cero. En la escala de debajo de la figura intentamos mostrar que con esto hemos logrado una expansión de la escala. Lo que era una pequeña porción en la escala de arriba se convirtió en una fracción más grande de la escala de abajo.

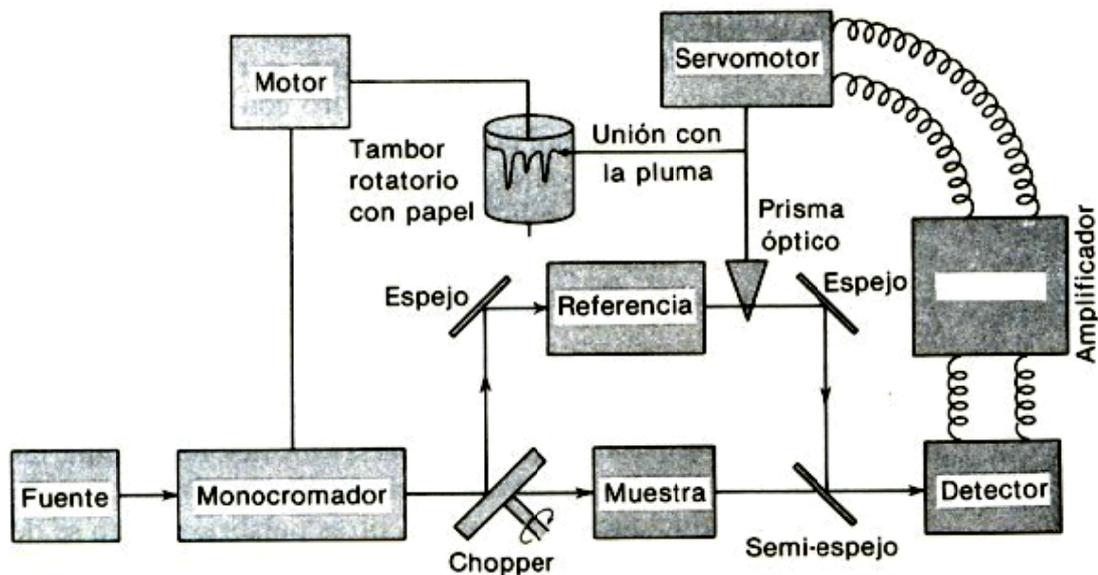
La aproximación diferencial no sólo disminuye los errores, sino que también permite extender la espectrofotometría al análisis de soluciones que absorberían demasiado en las mediciones ordinarias.

1.3.3.2. Espectrofotómetro de doble haz

En un espectrofotómetro de doble haz (Figura 21), la luz pasa alternadamente por las celdas de muestra y de referencia. Esto se realiza mediante un motor que hace girar un espejo dentro y fuera de la trayectoria de

la luz. Cuando el espejo obturador intermitente no desvía el haz, la luz pasa a través de la muestra, y el detector mide la potencia radiante P . Cuando dicho espejo desvía el haz a través de la celda de referencia, el detector mide P_0 . De esta forma la luz es desviada varias veces por segundo, y el circuito compara automáticamente P_0 y P para obtener la absorbancia. Este ciclo proporciona una corrección automática de fluctuaciones en la intensidad de la fuente o en la respuesta del detector, dato que la potencia que sale de las dos muestras se compara con mucha frecuencia. Por lo que se puede realizar el barrido automático de longitud de onda y el registro continuo de la absorbancia.

Figura 21 Diagrama esquemático de un espectrofotómetro de doble haz



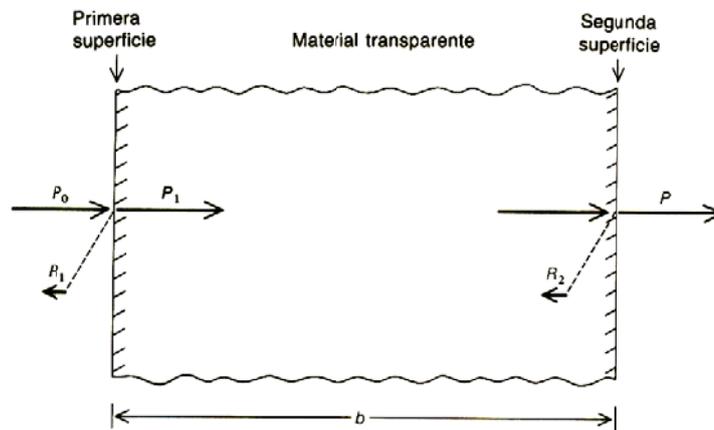
1.4. Aspectos instrumentales de la espectrofotometría

En el capítulo anterior se estudió la forma en que se utilizan en el análisis químico la absorción y la emisión de luz. Ahora se examina con más detalle el funcionamiento del espectrofotómetro.

1.4.1. Absorción, reflexión, refracción y emisión de luz

Según la figura 22, y siguiendo el trayecto de la luz que incide en una muestra, esta puede ser:

Figura 22 Decaimiento de la potencia inicial por fenómenos ópticos



- Transmitida

—

- Absorbida

—

donde α es el coeficiente de absorción de la muestra, cuyas unidades son cm^{-1} . P_2 y P_1 según la figura, representa la luz dentro de la muestra en $\text{ergio/s} \cdot \text{cm}^2$. Y b es el trayecto óptico de la muestra en cm .

- Reflejada
- Dispersada

Cuando la luz no solo es absorbida, sino también es dispersada, a la pérdida de potencia radiante se le debe agregar un nuevo término:

$$\frac{P_2}{P_1} = e^{-(\alpha_a + \alpha_s)b} \quad (45)$$

donde α_a es el coeficiente de absorción de la muestra, α_s es la pérdida de luz transmitida por dispersión de la muestra, cuyas unidades son cm^{-1} . P_2 y P_1 según la figura, representa la luz dentro de la muestra en $\text{ergio/s} \cdot \text{cm}^2$. Y b es el trayecto óptico de la muestra en cm .

Por otro lado la absortancia se define como la fracción de radiación incidente absorbida por la muestra. En ausencia de dispersión, la absortancia está dada por:

$$\text{Absortancia} = a = \frac{P_1 + P_2}{P_0} \quad (46)$$

Y la suma de la transmitancia, absortancia y reflectancia (R , la fracción de P_0 que se refleja) debe ser igual a la unidad:

$$T + a + R = 1 \quad (47)$$

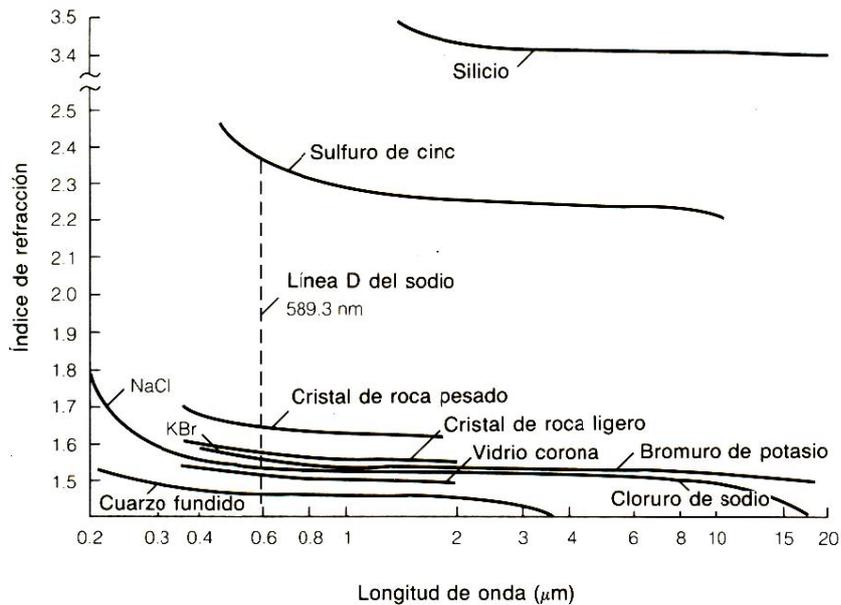
1.4.1.1. Reflexión y refracción

El índice de refracción en un medio es la razón entre la velocidad de la luz c en el vacío y la velocidad de la luz v en dicho medio.

$$n = \frac{c}{v} \quad (48)$$

Este generalmente es función de la longitud de onda (figura 23), de la temperatura. Y se mide a 20°C respecto a la línea D del sodio.

Figura 23 Dependencia del índice de refracción respecto a la longitud de onda. La escala de longitud de onda es logarítmica

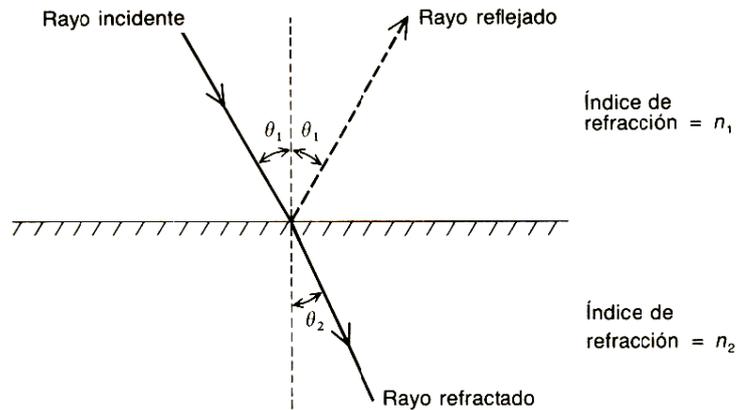


La reflexión es un fenómeno óptico, que ocurre cuando las ondas de luz, son desviadas sin cambiar de medio. Si un medio refleja la luz en un mismo ángulo de incidencia (figura 24) la reflexión es de tipo especular ($\theta_1 = \theta_2$), pero si el ángulo del rayo reflejado es distinto del de incidencia la reflexión es de tipo difusa ($\theta_1 \neq \theta_2$).

La refracción es un fenómeno óptico, que ocurre cuando las ondas de luz, son desviadas y aparte cambian de medio. La magnitud de dicha desviación es descrita por la ley de Snell que dice:

donde n_1 y n_2 son los índices de refracción de cada medio, y $\theta_1 = \theta_2$ son los ángulos que se definen en la figura.

Figura 24 Ilustración de los fenómenos ópticos de reflexión y refracción



1.4.1.2. Emisión de luz

Cuando un objeto se calienta, emite radiación, y se dice que radia. Aun a temperatura ambiente, todos los objetos emiten radiación infrarroja. La potencia radiada por unidad de área desde la superficie de un objeto (ej. una lámpara de tungsteno) se llama exitancia, M , y para un cuerpo negro esta dada por:

donde:

$$M = \frac{2\pi^5 k^4 T^4}{15 h^3 c^2}$$

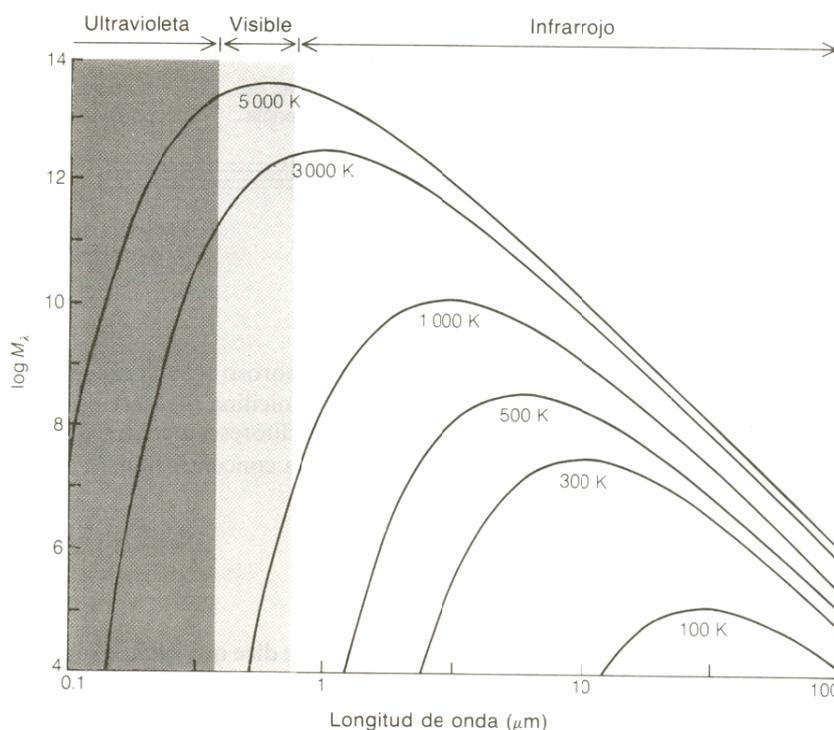
En este caso T es la temperatura en K, h es la constante de Planck, k es la constante de Boltzmann y c es la velocidad de la luz.

Debido a que el espectro de emisión cambia con la temperatura (figura 25). A temperaturas mayores la exitancia máxima se desplaza hacia longitudes de onda más cortas (altas energías). La dependencia de la exitancia respecto a la longitud de onda está dada por la distribución de Planck:

$$M_{\lambda} = \frac{2\pi^5}{15} \frac{k^4}{c^2} \frac{T^4}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}$$

donde λ es la longitud de onda en m, T es la temperatura en K, h es la constante de Planck, k es la constante de Boltzmann y c es la velocidad de la luz. Las unidades de M_{λ} son W/m^2 , las cuales pueden considerarse watts por metro cuadrado de superficie por metro de longitud de onda.

Figura 25 Distribución espectral de la emisión de un cuerpo negro



En la figura 25, el área bajo cada curva entre dos longitudes de onda es igual a la energía (W/m^2) emitida entre esas dos longitudes de onda.

A baja temperatura, la emisión máxima en la figura ocurre a longitudes de onda de infrarrojo. A temperaturas de varios miles de grados, la emisión es máxima a longitudes de onda visibles.

La emisividad de un objeto se define como la potencia radiante emitida por el objeto entre la potencia radiante que emite un cuerpo negro a la misma temperatura:

$$Emisividad = \frac{\text{potencia radiante emitida por el objeto}}{\text{potencia radiante emitida por el cuerpo negro}} \quad (53)$$

La emisividad es una fracción comprendida entre cero y uno.

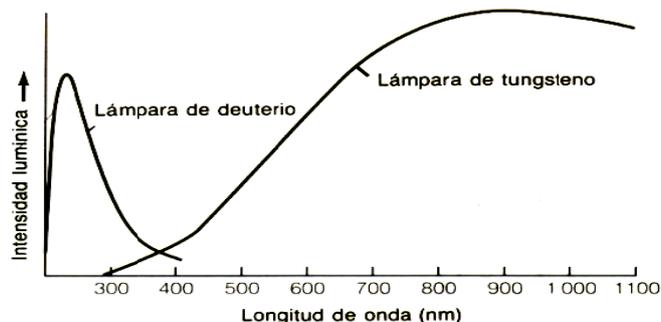
1.4.2. Componentes de un espectrofotómetro

Enseguida se describen con cierto detalle los distintos componentes de los espectrofotómetros.

1.4.2.1. Fuentes

Una lámpara de filamento de tungsteno es una magnífica fuente de radiación en el intervalo visible y parte de las regiones de ultravioleta y de infrarrojo. Este filamento funciona a 3000 K y produce radiación útil en el intervalo de 320 a 2500 nm (figura 26). En espectroscopía de ultravioleta normalmente se utiliza una lámpara de arco de deuterio en la cual una descarga eléctrica hace que el D2 se disocie y emita radiación ultravioleta en el intervalo aproximado de 200 a 400 nm (figura 26).

Figura 26 Intensidad de un filamento de tungsteno a 3200 K y de una lámpara de arco de deuterio

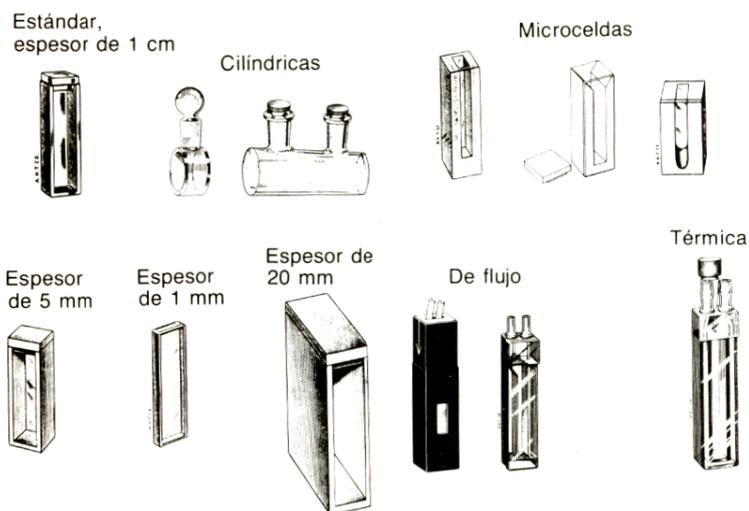


La radiación infrarroja suele obtenerse con una barra de carburo de silicio llamada globar, la cual se calienta a unos 1500 K mediante el paso de una corriente eléctrica.

1.4.2.2. Celdas para muestra líquida

Existen celdas o cubetas de todos los tamaños y formas apropiados para diversos experimentos (figura 27). Las celdas más comunes para medir espectros visibles y de ultravioleta están hechas de cuarzo, tienen 1.000 cm de espesor y se venden por pares (para muestra y para referencia). Las celdas de vidrio son apropiadas para mediciones con radiación visible, pero no convienen para la espectroscopía de ultravioleta, ya que absorben esta radiación. Las celdas para mediciones de infrarrojo en líquidos suelen construirse con cloruro de sodio (NaCl), bromuro de potasio (KBr) y cloruro de plata (AgCl). Por último la región de 400 a 500 cm^{-1} , las celdas de polietileno son las adecuadas.

Figura 27 Celdas comunes para espectrofotometría ultravioleta y visible



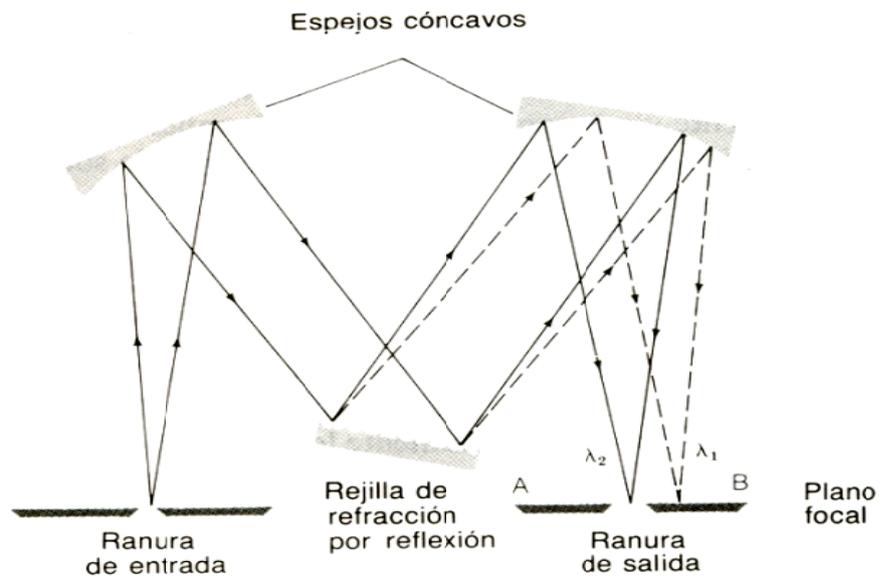
1.4.2.3. Monocromadores

Se dice que la luz de una sola longitud de onda es monocromática. Rejillas de difracción y prismas son los recursos más comunes para dispersar la luz en las longitudes de onda que la componen.

1.4.2.3.1. Rejillas de difracción

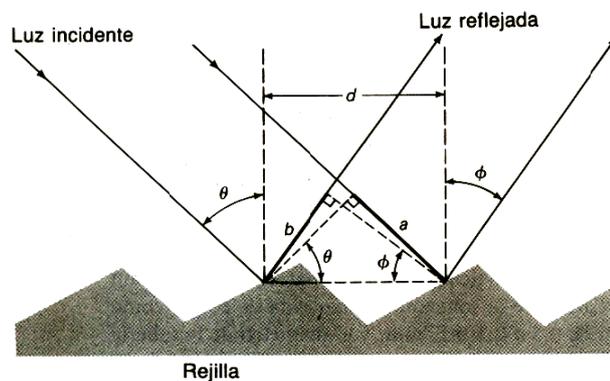
En la figura 28 se presenta el esquema de un monocromador de rejilla típico. La radiación policromática que pasa por la ranura de entrada se colima con un haz de rayos paralelos mediante un espejo cóncavo. Estos rayos inciden sobre una rejilla o gratícula, donde las diferentes longitudes de onda son difractadas en diferentes ángulos. La luz llega a un segundo espejo cóncavo, el cual enfoca cada longitud de onda en diferentes puntos sobre el plano focal. La orientación de la rejilla sólo dirige una banda estrecha de longitudes de onda hacia la ranura de salida del monocromador. Haciendo girar la rejilla se permite el paso de diferentes longitudes de onda a través de la ranura de salida.

Figura 28 Diagrama de un monocromador de rejilla con el montaje Czerney-Turner



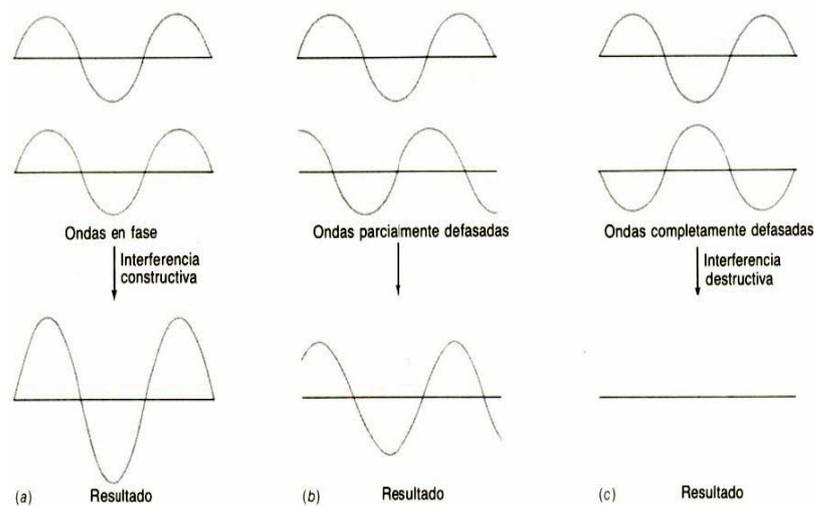
El principio de la rejilla de difracción se ilustra en la figura 29. La rejilla está surcada por una serie de estrías paralelas muy próximas entre sí. La rejilla se recubre con aluminio para hacerla reflectora. Sobre el aluminio se pone una película muy delgada de sílice, SiO_2 , para evitar el deslustre de la superficie metálica por la oxidación, lo cual reduciría su reflectividad.

Figura 29 Diagrama que ilustra el principio de una rejilla de difracción por reflexión



Cuando la luz es reflejada por la rejilla, cada estría se comporta como una fuente de radiación. Si los rayos de luz adyacentes están en fase, se refuerzan unos a otros. Cuando no están en fase, se cancelan parcial o totalmente (figura 30).

Figura 30 Interferencia de ondas adyacentes que están desfasadas (a) 0° , (b) 90° y (c) 180°



Considérense los dos rayos de la figura 29. Ocurrirá interferencia totalmente constructiva sólo cuando la diferencia en la longitud de los dos trayectos sea exactamente igual a la longitud de onda de la luz. La diferencia en la longitud de la trayectoria es igual a la distancia $a - b$. Ocurre interferencia constructiva si:

donde $n = 1, 2, 3, 4, \dots$. La interferencia máxima para la cual $n = 1$ se llama difracción de primer orden. Cuando $n = 2$, se tiene una difracción de segundo orden y así sucesivamente.

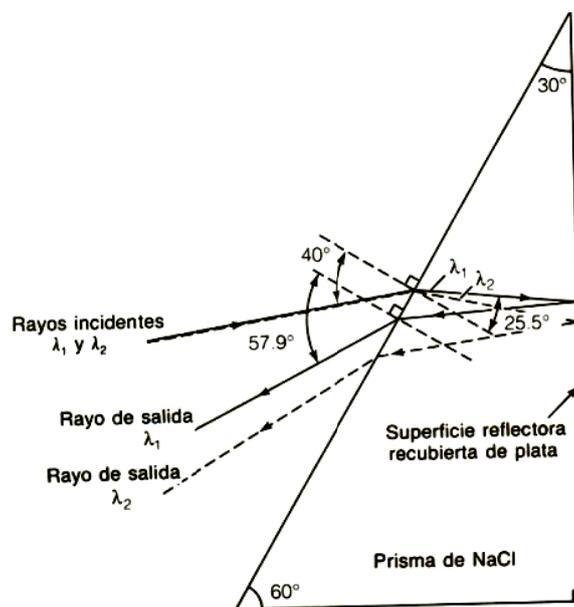
Con base en la geometría de la figura 29, puede verse que y . Por lo tanto, la condición para la interferencia constructiva es:

Por lo que para cada ángulo θ hay una serie de ángulos ϕ a los que una longitud de onda dada producirá una interferencia constructiva máxima.

1.4.2.3.2. Prismas

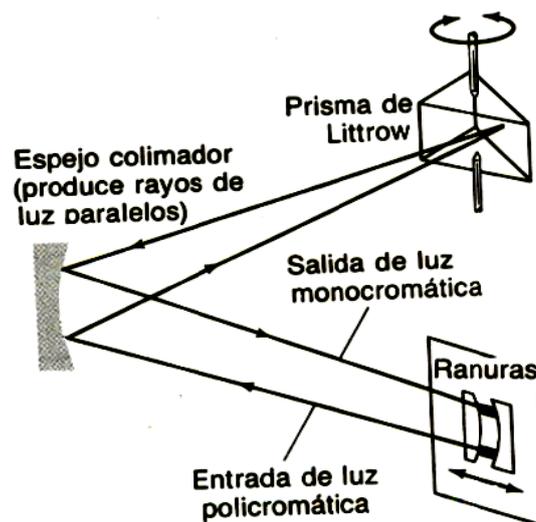
En la figura 31 se presenta un prisma de Littrow de cloruro de sodio, el cual tiene plateada la superficie interna superior. Este tipo de prisma ahorra espacio en el espectrofotómetro, porque el rayo incidente y el reflejado están ambos en el mismo lado del prisma. El cloruro de sodio es útil para trabajar con radiación infrarroja, que es absorbida por otros materiales comunes de prismas, como el vidrio. También es transparente para la radiación desde 0.2 hasta 15 μm . Por desgracia el cloruro de sodio (NaCl) es soluble en agua, y se le debe proteger de la humedad atmosférica para que conserve su calidad óptica.

Figura 31 Prisma de Littrow con superficie posterior plateada



En la figura 32 se presenta un monocromador basado en un prisma de Littrow. La radiación policromática de una lámpara incandescente pasa al monocromador a través de una ranura de entrada. Después de la reflexión en el prisma, de la ranura de salida emerge una banda estrecha de longitudes de onda. Dicha banda se elige haciendo girar el prisma. Para encontrar los ángulos en los que se desvía la luz se utiliza la ley de Snell. Y si la ranura de salida se ajusta para separar rayos que difieran en ángulos pequeños, es posible resolver entre varias longitudes de onda.

Figura 32 Diseño de un monocromador basado en el prisma de Littrow



1.4.2.3.3. Resolución y dispersión en primas y rejillas

La capacidad de un prisma de separar luz de diferentes longitudes de onda se debe a que el índice de refracción del material del prisma varía con la longitud de onda. Por lo que a mayor diferencia en el índice de refracción para dos longitudes de onda, mayor diferencia en el ángulo entre los rayos emergentes.

La tasa de cambio del índice de refracción con la longitud de onda, $dn/d\lambda$, se denomina dispersión del material del prisma.

La resolución de un prisma aumenta con:

- El tamaño del prisma.
- El aumento de la dispersión ($dn/d\lambda$).

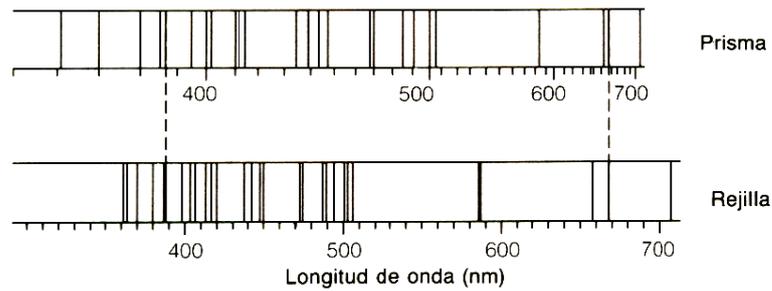
La resolución de una rejilla de difracción aumenta con:

- El número de líneas de rejilla iluminadas por la ranura de entrada.
- El orden de difracción (mayor valor de n en la ecuación).

En cualquier tipo de monocromador, el ancho de la ranura de salida determina el intervalo de longitudes de onda que pasará hacia la muestra. Cuanto más angosta sea la ranura, tanto menor será el ancho de banda que emerge del monocromador. Se requiere una ranura angosta para resolver picos muy próximos entre sí. Sin embargo, a menor ancho de la ranura menos luz pasa por la muestra, y menor es la señal medida por el detector. De esta manera, se gana resolución a expensas de un incremento en el ruido.

En la figura 33 se muestra una importante diferencial entre la dispersión producida por prismas y por rejillas. Un monocromador de rejilla correctamente diseñado proporciona una variación lineal de la longitud de onda con la distancia (a la izquierda o a la derecha) a lo largo del plano focal de la ranura de salida. Por el contrario un monocromador de prisma produce una dispersión no lineal, dado que la variación del índice de refracción con la longitud de onda es no lineal. De este modo, un espectro producido por un prisma tiene escala de longitudes de onda no lineal, mientras que el espectro que se obtiene con un instrumento de rejilla es lineal en dicha escala.

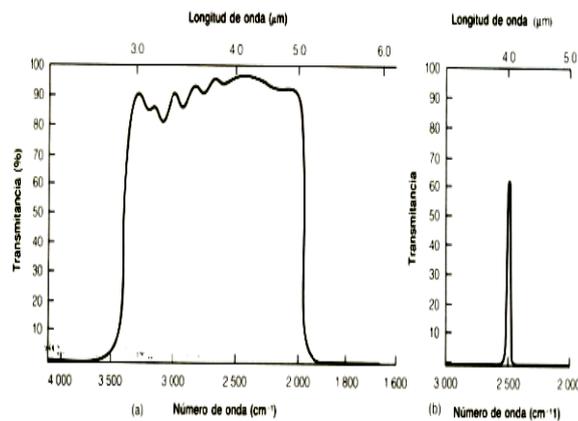
Figura 33 Comparación de espectros de producidos por prismas y rejillas. La longitud es lineal en la rejilla en el prisma no



1.4.2.4. Filtros

Los filtros son materiales (vidrio, plástico) que eliminan o permiten el paso de longitudes de onda que no son de interés primordial, dentro de un ancho de banda determinado (figura 34). Dichas longitudes de onda se forman por interferencia constructiva o destructiva, entre los distintos órdenes de difracción (n) que pasan por la ranura de salida.

Figura 34 Espectros de filtros de infrarrojo. (a) Filtro de intervalo amplio. (b) Filtro de intervalo estrecho

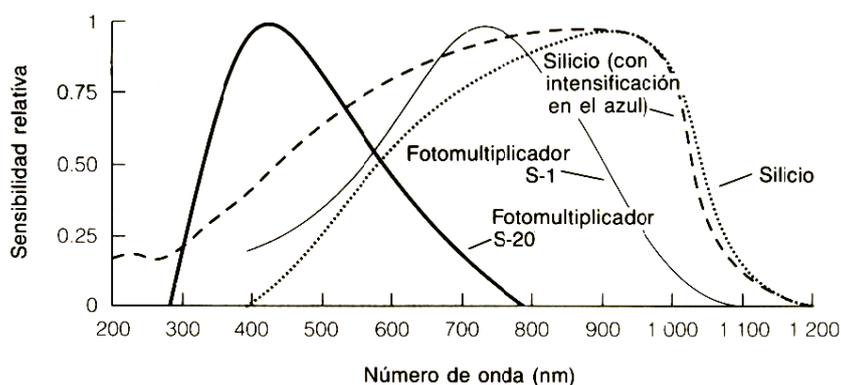


La forma más sencilla de filtro es simplemente un vidrio coloreado, en el cual la especie colorante absorbe o permite el paso de una amplia porción de espectros.

1.4.2.5. Detectores

La propiedad general de los detectores espectrofotométricos es su capacidad de producir una señal eléctrica cuando son bombardeados por fotones. Como se observa en la figura 35, la respuesta de la mayoría de estos detectores depende de la longitud de onda de los fotones incidentes.

Figura 35 Respuesta de algunos detectores. A mayor sensibilidad, mayor salida del detector para una potencia incidente dada de fotones



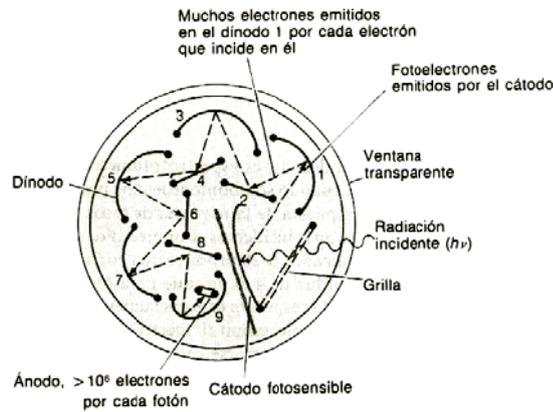
1.4.2.5.1. Tubo fotomultiplicador

Un fototubo emite electrones desde una superficie fotosensible cargada negativamente cuando se le bombardea con radiación visible o ultravioleta. Los electrones fluyen por el vacío hacia un colector con carga positiva cuya corriente es proporcional a la intensidad de la radiación.

En un tubo fotomultiplicador, los electrones emitidos por una superficie fotosensible inciden en una segunda superficie, llamada dinodo, la cual es positiva con respecto al emisor fotosensible. Esta carga positiva acelera los electrones que chocan con mayor energía cinética, y libera más electrones en este primer dinodo. Después un segundo dinodo con más carga positiva (que el primer dinodo), acelera y produce más electrones para el tercer dinodo con

mayor carga positiva que el segundo dinodo. Y así sucesivamente hasta que se completan 9 ciclos (figura 36), para producir una señal eléctrica medible, a partir de intensidades de luz extremadamente bajas.

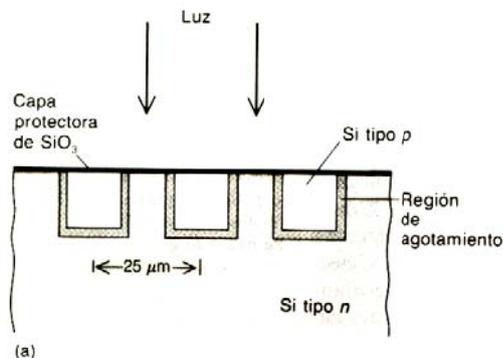
Figura 36 Diagrama de un tubo fotomultiplicador con 9 dinodos



1.4.2.5.2. Sistema de fotodiodos

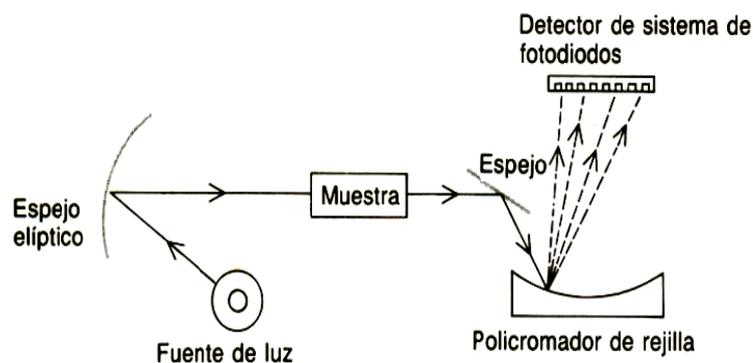
En el sistema de fotodiodos o red de fotodiodos (figura 37), un sustrato de silicio tipo p se alinea con barras de silicio tipo n, para crear una serie de diodos de unión p-n. Si se aplica polarización inversa a esta unión, se liberan electrones y huecos, hacia la región de agotamiento que se comporta como un capacitor acumulando carga.

Figura 37 Vista de un corte transversal de un sistema de fotodiodos



Cuando incide luz en el semiconductor, se crean electrones y huecos, que emigran a regiones de carga opuesta y descargan el capacitor. Dicha descarga dependerá de la cantidad de luz que incida y del tiempo de exposición del sistema a la luz entre lecturas. Al final del ciclo el estado del capacitor se determina midiendo la corriente necesaria para cargarlo nuevamente. La característica de un espectrofotómetro con sistema de diodos (figura 38) es que registra el espectro completo en una fracción de segundos, y que la luz que atraviesa la muestra es blanca, luego se difracta por un policromador de rejilla y se dirige a cada uno de los diodos. Su resolución dependerá de que tan cerca estén los diodos entre si y que tanta dispersión produzca el policromador.

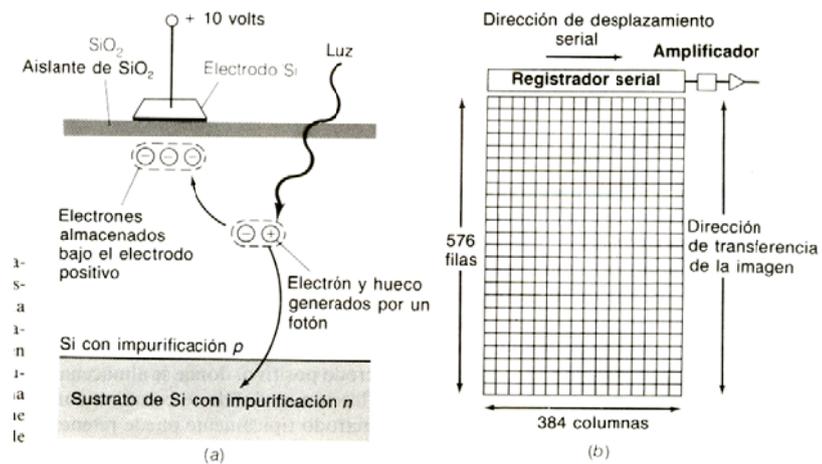
Figura 38 Espectrofotómetro a base de un sistema de fotodiodos



1.4.2.5.3. Dispositivo acoplado a la carga

Este es un sistema de silicio extremadamente sensible que almacena bidimensionalmente carga fotogenerada. Consta de silicio con impurificación p sobre sustrato de silicio con impurificación n, recubrimiento aislante de dióxido de silicio SiO_2 y electrodos de silicio (figura 39).

Figura 39 Esquema de un dispositivo acoplado a la carga. (a) Corte transversal. (b) Vista en planta

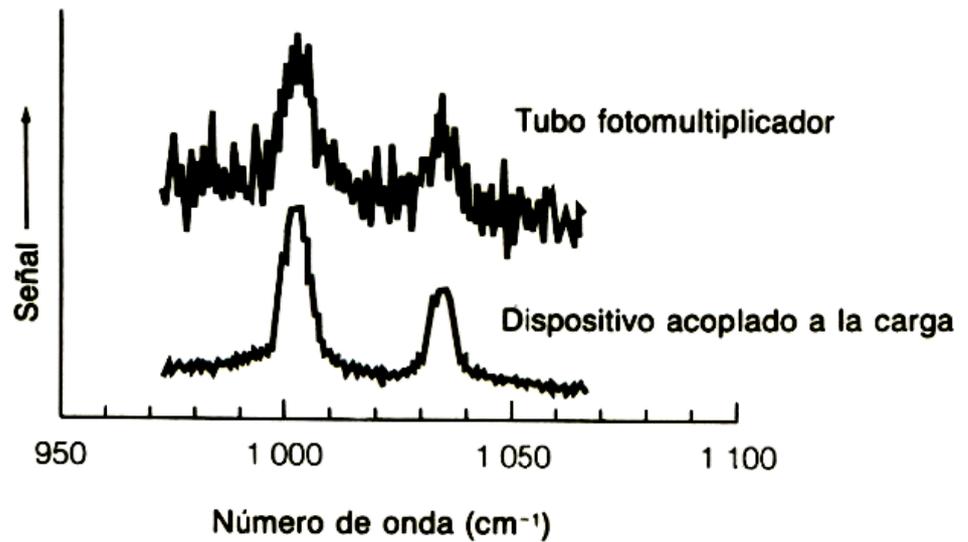


La luz es absorbida por la impurificación p, genera electrones que se introducen en la banda de conducción, y luego fluyen bajo el electrodo positivo de silicio, donde se almacenan. Los huecos se introducen en la banda de valencia, y luego fluyen al sustrato con impurificación n donde se combinan con un electrón. Estos electrones bajo cada electrodo, se acumulan, y luego se derraman hacia el registrador serial, desplazándose cada pixel a la parte superior derecha y cada fila ascendiendo hasta que todo es leído.

La señal mínima detectada es de 0.2 fotones por segundo por pixel para un tiempo de integración de 100 segundos. Su sensibilidad se debe a la alta eficiencia cuántica, al bajo ruido eléctrico de fondo y el bajo ruido asociado con la lectura.

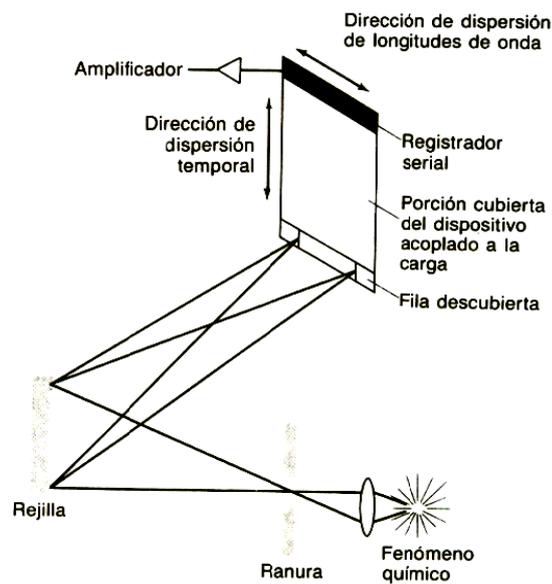
La figura 40 ilustra la comparación entre la sensibilidad de un espectro a las mismas condiciones, usando un tubo fotomultiplicador y un dispositivo acoplado a la carga.

Figura 40 Comparación de sensibilidad de un tubo fotomultiplicador y un dispositivo acoplado a la carga



Y la figura 41 ilustra una forma en que un dispositivo acoplado a la carga se utiliza para registrar un fenómeno químico que cambia con rapidez.

Figura 41 Empleo de un dispositivo acoplado a la carga para espectroscopía de resolución en el tiempo



1.4.3. Errores en espectrofotometría

Los errores en las mediciones espectrofotométrica pueden deberse a multitud de causas, algunas de las cuales ya se han anticipado durante la explicación de la instrumentación. Muchas se pueden evitar como la limpieza de las celdas, la reproducibilidad de la posición de la muestra, la ausencia de burbujas en el trayecto óptico, la calibración de la longitud de onda, la falta de conocimiento del equilibrio químico de especies y la inestabilidad de la muestra en el tiempo.

Para seleccionar la longitud de onda y el ancho de banda en el análisis cuantitativo, se deben tomar las siguientes precauciones:

- La absorbancia no debe ser demasiado grande ni demasiado pequeña.
- La absorbancia debe medirse en un pico o en una meseta, donde $dA/d\lambda$ es pequeña.
- El ancho de banda del monocromador debe ser lo más grande posible, pero pequeño comparado con la banda que va a medirse.

Como no es razonable que una solución absorba toda la radiación, ni tampoco que absorba nada. Se puede esperar que el error en una determinación espectrofotométrica sea mínimo en algún valor medio de la absorbancia que este lejos de los extremos de la escala. De la ley de Beer se puede obtener una expresión que muestre en dónde ocurre este error.

Recordando que:

$$A = \log \frac{P_0}{P} = \frac{1}{2.3} \ln \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (56)$$

El error relativo en la concentración va a ser $dc/c = dA/A$. Queremos obtener una expresión para dc/c y después encontrar en dónde tiene su mínimo. Al diferenciar la ley de Beer, $A = (1/2.3) \ln(P_0/P)$, obtenemos:

$$A = \frac{1}{2.3} d \ln \frac{P_0}{P} = \frac{(-P_0/P^2)dP}{2.3 (P_0/P)} \quad (57)$$

Dividiendo el numerador y el denominador entre P_0/P da:

$$dA = -\frac{(1/P)dP}{2.3} = -\frac{dP}{2.3P} \quad (58)$$

Dividiendo los dos lados de la ecuación entre A obtenemos

$$\frac{dA}{A} = -\frac{dP}{2.3PA} \quad (59)$$

De la ley de Beer se sabe que $P = P_0 * 10^{-A}$; substituyendo en la ecuación anterior tenemos que

$$\frac{dA}{A} = -\frac{dP}{2.3AP_0 * 10^{-A}} = \frac{dc}{c} \quad (60)$$

Es conveniente normalizar la ecuación estableciendo $P_0 = 1$, que corresponde a la operación real de ajustar el instrumento a 100% T o cero absorbancia colocando en el haz una solución de referencia. Esto nos da

$$\frac{dc}{c} = -\frac{dP}{2.3A * 10^{-A}} \quad (61)$$

El mínimo de dc/c sucede cuando el término $A * 10^{-A}$ está en un máximo. Para encontrar este máximo diferenciamos y hacemos la derivada igual a cero:

$$\frac{d(A * 10^{-A})}{dA} = 10^{-A} - 2.3A * 10^{-A} = 0 \quad (62)$$

o bien,

$$10^{-A}(1 - 2.3A) = 0 \quad (63)$$

Si 10^{-A} es cero, A es infinita y el error es infinito. Igualando los otros términos a cero resulta

$$1 - 2.3A = 0 \quad (64)$$

$$2.3A = 1 \quad (65)$$

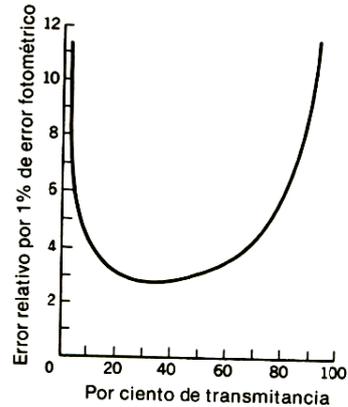
$$A = \frac{1}{2.3} = 0.43 \quad (66)$$

Un valor de absorbancia de 0.43 corresponde a una transmitancia de 36.8%. El término dP , se puede tomar como una aproximación ΔP , el error en P. Con frecuencia a esto se le llama error fotométrico y representa la inexactitud al leer la escala del instrumento. Esta inexactitud es constante en muchos espectrofotómetros. Para encontrar el error relativo de la concentración en función del error fotométrico en la concentración óptima, sustituimos 0.43 por A en la ecuación anterior para dc/c :

$$\frac{dc}{c} = -\frac{dP}{2.3 * 0.43 * 10^{-0.43}} = -2.72 dP \quad (67)$$

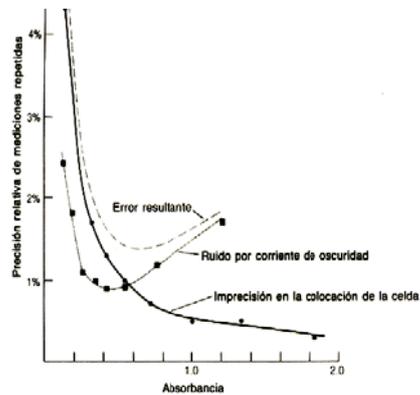
En la figura 42 está graficado el error relativo en la concentración que resulta de un error fotométrico de 1%.

Figura 42 Curva con el 1% de error fotométrico



Para los datos graficados en la figura 43, la fuente más grande de imprecisión fue, para valores de $A < 0.6$, la no reproducibilidad de la posición de la celda en el portamuestras, y para altas absorbancias $A > 0.6$, el ruido instrumental es el de mayor importancia.

Figura 43 Errores fotométricos por corriente oscura e imprecisión en la colocación de la celda



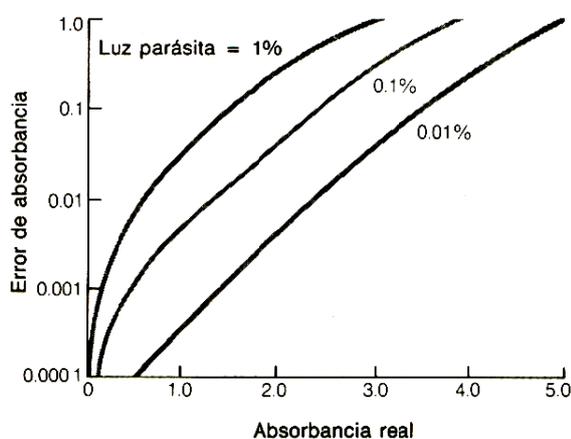
Otro error instrumental se debe a la luz parásita, que se define como luz cuya longitud de onda es diferente de la que se espera como salida del monocromador. Esta puede provenir:

- De la fuente del espectrofotómetro, ya que la luz se dispersa en los diferentes componentes ópticos y en las paredes del monocromador.

- Del compartimiento de la muestra por no estar bien cerrado.
- Aberturas en la cámara de la muestra por accesorios; como tubos o alambres que dejan pasar luz externa.

La figura 44 muestra el error que se introduce en el análisis cuantitativo debido a la luz parásita.

Figura 44 Error en la absorbancia debido a la luz parásita



1.5. Cinética del pirofosfato

Los fosfatos existen en varias formas en la naturaleza. Las categorías de este son ortofosfato, fosfatos condensados, fosfatos orgánicos, fósforo elemental y fosfito.

Todas estas formas pueden encontrarse como soluciones verdaderas o como partículas. Debido a que la hidrólisis ácida del pirofosfato sódico produce ortofosfato, el método específico de análisis es el de ácido vanadomolibdofosfórico que se basa en la reacción de molibdato de amonio, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, con ortofosfato en solución ácida para formar ácido molibdofosfórico (ecuación 68).

En presencia de vanadio se produce un color amarillo, cuya intensidad es proporcional a la concentración de fosfato (ecuación 69).



Los polifosfatos son fosfatos que contienen más de un grupo fosfato enlazado por la unión fosfato condensada (P-O-P).

Figura 45 Molécula de ácido pirofosfórico $H_4P_2O_7$

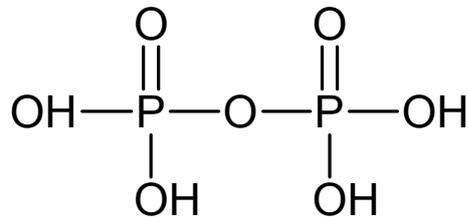
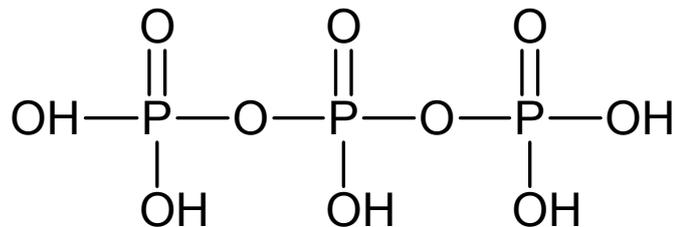


Figura 46 Molécula de ácido trifosfórico $H_5P_3O_{10}$



Estos compuestos son de uso común como constituyentes en detergentes sintéticos y en tratamientos de agua como agentes de umbral para evitar la precipitación de carbonato de calcio $\text{CaCO}_{3(s)}$ en soluciones sobresaturadas. En agua tienden a hidrolizarse a ortofosfato PO_4^{-3} , hecho que interesa porque el ortofosfato puede ser un nutriente limitante para los organismos fotosintéticos en ciertas aguas receptoras. Para el estudio de la hidrólisis de polifosfatos se seleccionó el pirofosfato, $\text{H}_n\text{P}_2\text{O}_7^{n-4}$.

La reacción que se considerada es:



Donde n , es el número de protones enlazados a $P_2 O_7^{4-}$, y m , el número de protones en $P O_4^{3-}$ dependen del pH del sistema. La ley de velocidad de esta reacción es de orden α para el pirofosfato, de orden β para el agua y orden global de $n = \alpha + \beta$, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$r_{PP} = \frac{d[PP]}{dt} = -k[PP]^\alpha [H_2 O]^\beta \quad (71)$$

Sin embargo en solución acuosa diluida, puede analizarse con el método del exceso definiendo una constante de pseudoprimer orden, ya que la concentración de agua esta en exceso durante la reacción de hidrólisis, y se mantiene sin cambio. Por lo tanto, la ley de velocidad puede determinarse en forma aproximada como:

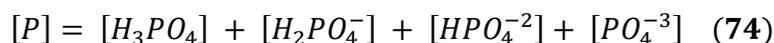
$$r_{PP} = \frac{d[PP]}{dt} = -k'[PP]^\alpha \quad (72)$$

Donde r_{pp} es el número de moles de pirofosfato que reaccionan por unidad de tiempo por unidad de volumen ($\text{mol}/\text{dm}^3 \text{ s}$), k' es una constante de velocidad de pseudoprimer orden, t es el tiempo de reacción y $[PP]$ representa la concentración total de pirofosfato, sin tomar en cuenta el grado de protonación.

Como el procedimiento analítico que se utiliza en este experimento mide sólo el ortofosfato, es conveniente escribir la ley de velocidad en términos de la concentración inicial de pirofosfato, $[PP]_0$, y la concentración de ortofosfato, $[P]$, producido por la reacción, donde

$$[PP] = [H_4 P_2 O_7] + [H_3 P_2 O_7^-] + [H_2 P_2 O_7^{2-}] + [H P_2 O_7^{3-}] + [P_2 O_7^{4-}] \quad (73)$$

Y



Por tanto,

$$[PP] = [PP]_0 - \frac{1}{2}[P] \quad (75)$$

Sustituyendo la ecuación en la ecuación.

$$-\frac{d([PP]_0 - \frac{1}{2}[P])}{dt} = k'([PP]_0 - \frac{1}{2}[P])^\alpha \quad (76)$$

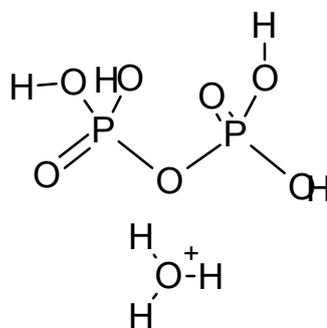
Y aplicando logaritmos en ambos miembros de la ecuación se tiene:

$$\log\left(-\frac{d([PP]_0 - \frac{1}{2}[P])}{dt}\right) = \log k' + \alpha \log([PP]_0 - \frac{1}{2}[P]) \quad (77)$$

Así pues, una gráfica de $\log\left(-\frac{d([PP]_0 - \frac{1}{2}[P])}{dt}\right)$ respecto a $\log([PP]_0 - \frac{1}{2}[P])$ producirá una línea recta con pendiente α e intersección de $\log k'$.

La velocidad de reacción depende en gran forma del pH, y la reacción es mucho más rápida a pH bajo. En apariencia el ion hidronio, H_3O^+ , reacciona con el polifosfato para hacer más fácil la ruptura del enlace P-O-P.

Figura 47 Ion hidronio rompiendo el enlace P-O-P del ácido pirofosfórico



La velocidad de reacción varía también con la temperatura. La ecuación de Arrhenius describe el efecto de la temperatura sobre la constante de velocidad k' .

$$\ln k' = \frac{-E_a}{RT} + \ln A \quad (78)$$

Donde E_a es la energía de activación cal/mol, T es la temperatura absoluta en K, R es la constante de los gases ideales y A es una constante llamada el factor de frecuencia, o factor preexponencial, cuyas dimensionales son seg^{-1} . Una gráfica de $\ln k'$ respecto a $1/T$ produce una línea con pendiente $-E_a/RT$. Se ha encontrado que E_a varía con el pH y la composición iónica de la solución.

1.5.1. Análisis de datos para reactores discontinuos

Usamos reactores por lotes primordialmente para determinar los parámetros de ley de velocidad de reacciones homogéneas. Esta determinación, por lo regular, se efectúa midiendo la concentración en función del tiempo y utilizando después los métodos de análisis de datos diferencial, integral o de mínimos cuadrados para determinar el orden de reacción, α , y la velocidad de reacción específica, k .

1.5.1.1. Linealización de la ley de velocidad

Si una ley de velocidad depende de la concentración de más de una especie y no es posible usar el método de exceso, podemos optar por usar un método de mínimos cuadrados linealizado. Este método de análisis de datos también es útil para determinar los valores óptimos de los parámetros de la ley de velocidad a partir de una serie de mediciones cuando intervienen varios parámetros.

Un balance de moles en un reactor por lotes de volumen constante para el pirofosfato sódico da:

$$-\frac{d([PP]_0 - 1/2 [P])}{dt} = -r_{PP} = k'([PP]_0 - 1/2 [P])^\alpha \quad (79)$$

Si sacamos el logaritmo de ambos miembros nos queda:

$$\log\left(-\frac{d([PP]_0 - 1/2 [P])}{dt}\right) = \log k' + \alpha \log([PP]_0 - 1/2 [P]) \quad (80)$$

Sea $Y = \log\left(-\frac{d([PP]_0 - 1/2 [P])}{dt}\right)$, $a = \log k'$, $b = \alpha$ y $X = \log([PP]_0 - 1/2 [P])$.

Entonces:

$$Y = a + bX \quad (81)$$

Las ecuaciones de mínimos cuadrados a resolver para obtener los valores óptimos de a y b son, para N pruebas,

$$\sum_{i=1}^N Y_i = Na + b \sum_{i=1}^N X_i \quad (82)$$

$$\sum_{i=1}^N Y_i X_i = a \sum_{i=1}^N X_i + b \sum_{i=1}^N X_i^2 \quad (83)$$

Donde i = número de prueba.

2. METODOLOGÍA

2.1. Recursos y materiales

2.1.1. Localización

La parte experimental de la investigación se llevará a cabo en la Universidad de San Carlos de Guatemala, en el Laboratorio de Química de la Escuela de Ingeniería Química.

2.1.2. Recursos Humanos

Investigador: Sergio Fernando Hernández Ávila.

Asesor: Ing. Qco. Cesar Alfonso García Guerra.

2.1.3. Recursos materiales

2.1.3.1. Reactivos

- Hidróxido de potasio.
- Vanadato de amonio.
- Molibdato de amonio.
- Fosfato diácido de potasio grado reactivo 99.9 %.
- Ácido sulfúrico concentrado (98% v/v).
- Dicromato de potasio.
- Ácido clorhídrico concentrado (37% v/v).
- Pirofosfato sódico.
- Bicarbonato de sodio
- Agua destilada

2.1.3.2 Equipo y cristalería

- Reactor CSTR discontinuo: Hecho de vidrio Pyrex
Provisto de serpentín o encamisado para transferir calor
- Espectrofotómetro Rochester de Bausch and Lomb: Voltaje: 120 voltios
8.0 Amperios
Ciclo: 60 Hz
Potencia: 100 Watts
- Balanza analítica: Marca: OHAUS
Modelo: Adventurer, AR1530
Máxima capacidad: 150 g
Mínimo valor de medición: 0.001 g
- Plancha de calentamiento: Marca: SYBRON/Thermolyne
Modelo: Nuova II, SP18425
Voltaje: 120 voltios.
Corriente: 7.5 Amperios
Potencia: 80 Watts
- Potenciómetro: Marca: CHMAC/Thermolyne
Modelo: Speci, XT125
Voltaje: 9 voltios.
Corriente: 0.15 Amperios
Potencia: 1.35 Watts

- Celdas para espectrofotómetro (1 cm)
- Picnómetro de 10 mL

2.1.3.3 Material de escritorio

- Papelería y útiles de oficina
- Computadora
- Impresora
- Software: Microsoft Word, Microsoft Excel, Microsoft Visio.
- CD's
- USB
- Fotocopias
- Lápiz y lapicero
- Masking tape

2.2. Metodología experimental

2.2.1. Acondicionamiento del espectrofotómetro y del reactor tipo tanque con agitación (CSTR) discontinuo, escala laboratorio:

- a) Adaptar una pieza de vidrio con llave de paso para facilitar la toma de muestras.
- b) Diseñar y construir una estructura metálica de acero inoxidable para sostener el reactor.
- c) Diseñar y construir un sistema de sujeción de acero inoxidable, para apertura y cierre hermético entre el cuerpo y la tapadera del reactor.
- d) Adaptar un empaque de teflón para el cierre hermético del cuerpo y la tapadera del reactor.

- e) Construir 6 tapones 24/40 de ertalón con apertura central ajustada, para introducir el termómetro, el eje de agitación y poder dosificar reactivo.
- f) Diseñar y construir un sistema de baffles de ertalón bajo condiciones especificadas.
- g) Diseñar y construir una turbina de disco con 6 palas de ertalón bajo condiciones especificadas.
- h) Diseñar y construir una perilla de ertalón para el espectrofotómetro.
- i) Reparación eléctrica y adaptación mecánica de un eje de agitación.
- j) Reparación eléctrica, pintado y ajuste del reóstato.
- k) Colocar la nueva lámpara de tungsteno, la perilla y pintar el espectrofotómetro para habilitarlo.

2.2.2 Preparación de las curvas patrón:

- a) *Reactivo de vanadato-molibdato:* **Solución A:** Disolver 25 g de molibdato de amonio en 400 mL de agua destilada. **Solución B:** Disolver 1.25 g de metavanadato de amonio en 300 mL de agua destilada por calentamiento a ebullición. Enfriar a temperatura ambiente y bajo una campana agregar cuidadosamente 330 mL de ácido clorhídrico concentrado. Enfriar y verter la solución A en la solución B y diluir a 1L.
- b) *Solución estándar de fosfatos:* Disolver 213 mg de fosfato diácido de potasio anhidro y se diluir a 1 L.
- c) Preparar 6 diluciones en balones aforados de 50 mL a partir de la solución estándar de fosfatos. Las primeras tres a $1.6 \cdot 10^{-5}$ M, $2.03 \cdot 10^{-4}$ M y $3.9 \cdot 10^{-4}$ M respectivamente para un intervalo de

temperaturas entre 0 y 25 °C. Las siguientes tres a $3.23 \cdot 10^{-5}$, $5.76 \cdot 10^{-4}$ y $1.12 \cdot 10^{-3}$ respectivamente para un intervalo de temperaturas entre 35 y 100 °C. A todas las diluciones y a un balón adicional corrido como “blanco” agregar 10 mL del reactivo vanadato-molibdato, luego diluir a 50 mL

- d) Medir la absorbancia después de 10 min con el espectrofotómetro. Seleccionando una longitud de onda de 425 nm a 25 °C y ajustar el espectrofotómetro a cero utilizando el blanco.
- a) Trazar la gráfica de absorbancia respecto a concentración de fosfato.

2.2.3 Relación entre la velocidad de reacción y la concentración de pirofosfato a temperatura ambiente:

- a) Aforar el reactor midiendo, el volumen necesario, para alcanzar 10.5 cm de altura.
- b) Preparar una solución $2.018 \cdot 10^{-3}$ M de pirofosfato de sodio y diluir con agua destilada hasta un volumen de 440 mL.
- c) Colocar esta solución en una ampolla de decantación.
- d) Preparar una solución agregando cuidadosamente 176 mL ácido clorhídrico a 250 mL de agua destilada. Dejar enfriar la solución a temperatura ambiente y aforar a 440 mL. Registrar el pH de la solución dentro del reactor.
- e) Colocar esta solución en una ampolla de decantación.
- f) Montar el reactor como en la figura 70; ajustar la velocidad del agitador con el reóstato a 900 rpm.
- g) Agregar la solución de pirofosfato de sodio y la solución de ácido clorhídrico al reactor, abriendo ambas llaves de las ampollas de

decantación al mismo tiempo. Y empezar a tomar el tiempo de reacción.

- h)** Después de 5 min retirar 10 mL del reactor y agregar hidróxido de sodio 1M, hasta ajustar el pH en un intervalo de 4 a 10 y tomar el tiempo final.
- i)** La solución del paso 4 transferirla a un balón aforado de 50 mL, agregar 10 mL del reactivo vanadato-molibdato, después de 10 min tomar la absorbancia y ajustar a cero utilizando el blanco.
- j)** Repetir los pasos **h)** e **i)** a un tiempo de 15, 30, 45, 60, 90, 105, 120 y 150 min.
- k)** Corregir la concentración de fosfato a la del beacker de reacción, ya que se realizó una dilución 1:5 en el paso **i)**.
- l)** Calcular la concentración inicial de pirofosfato de sodio con la información del inciso **b)**.
- m)** Repetir los incisos del **b)** al **l)** utilizando soluciones $4.035 \cdot 10^{-3}$ M y $6.053 \cdot 10^{-3}$ M de pirofosfato sódico.

2.2.4 Velocidad de reacción a otras temperaturas:

- a)** Seguir el procedimiento descrito en la sección **2.2.3.** cuidando que la temperatura del pirofosfato sódico, la del ácido y el agua de calentamiento que fluye dentro del encamisado del reactor, sean iguales.
- b)** Determinar la concentración de fosfato a los 5, 15, 30, 45, 60, 90, 105, 120 y 150 min en la muestra a 22 °C. A los 5, 10, 15, 25, 35, 45, 55, 65, 75 y 90 min en la muestra a 40 °C, utilizando la longitud de onda descrita en la elaboración de curvas patrón (**sección 2.2.2.**) a la temperatura especificada.

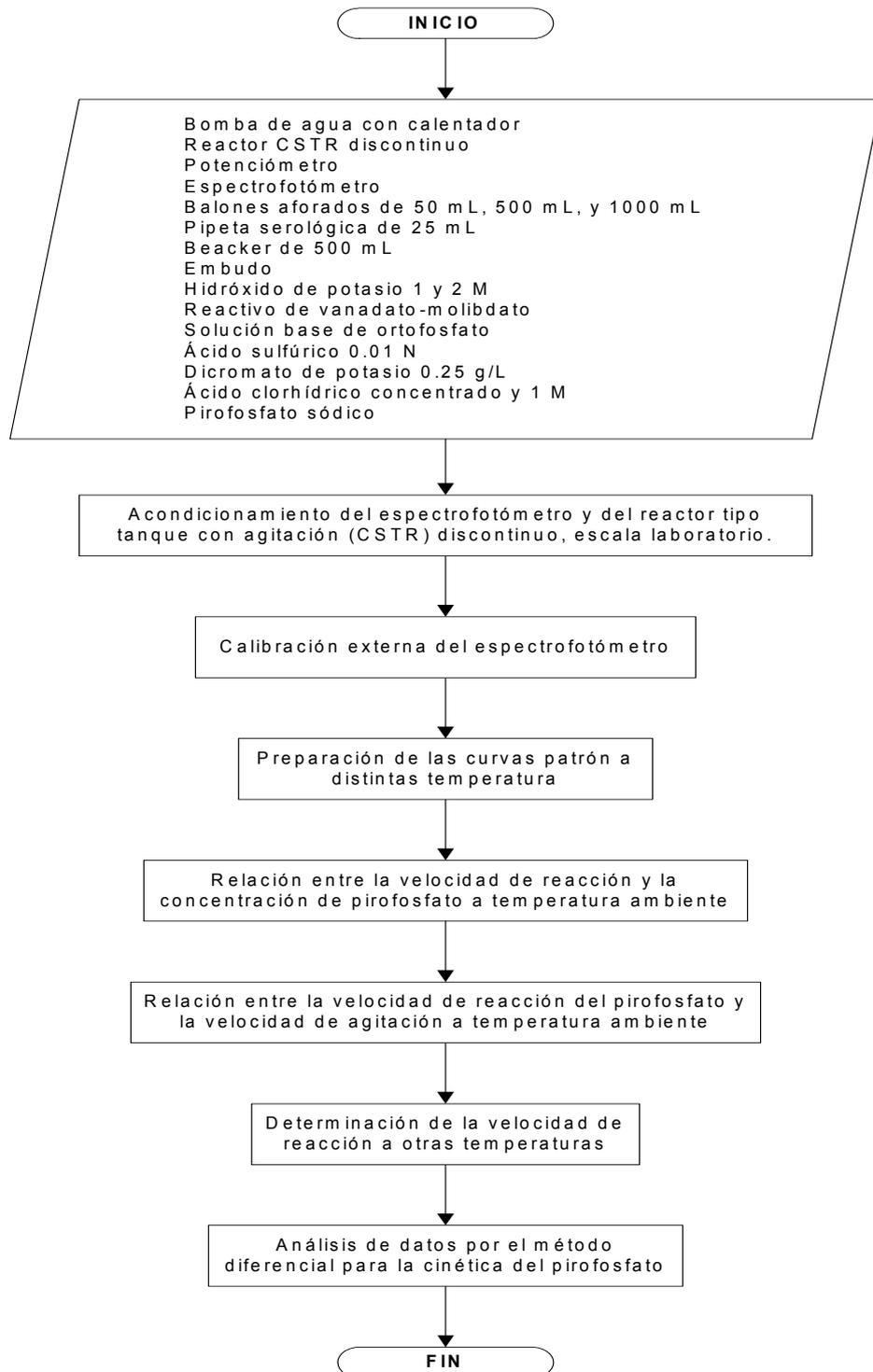
2.2.5 Correlación de la cinética del Pirofosfato de Sodio:

- a) Ajustar un polinomio del consumo del pirofosfato sódico con respecto al tiempo, a distintas concentraciones y temperaturas.
- b) Derivar dicho polinomio para obtener la velocidad de consumo del Pirofosfato Sódico.
- c) Utilizar el método diferencial, para determinar la constante cinética de pseudovelocidad y el orden de reacción de todas las corridas.
- c) Utilizar la ecuación de Arrhenius para determinar la energía de activación de todas las corridas.

2.2.6 Determinación de la potencia consumida por el agitador:

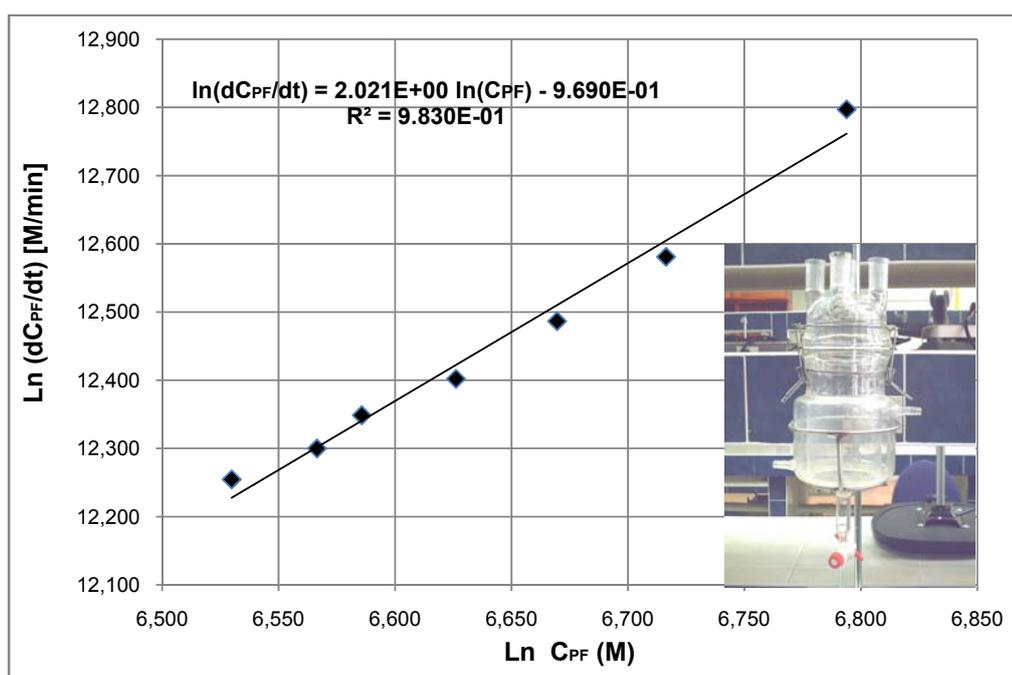
- a) Determinar la densidad y la viscosidad de la mezcla reactiva del reactor en todas las corridas, a los distintos tiempos de prueba.
- b) Determinar el número de revoluciones del agitador utilizando la lámpara estroboscópica, para todas las corridas.
- c) Calcular el número de Reynolds en cada una de las corridas.
- d) Medir la resistencia del motor de agitación en cada una de las corridas realizadas, utilizando un multímetro.
- e) Determinar el número de potencia con la **figura 12** del marco teórico.
- f) Calcular la potencia consumida por el motor de agitación en cada una de las corridas.

Figura 48 Diagrama de bloques para cinética de hidrólisis de pirofosfato sódico



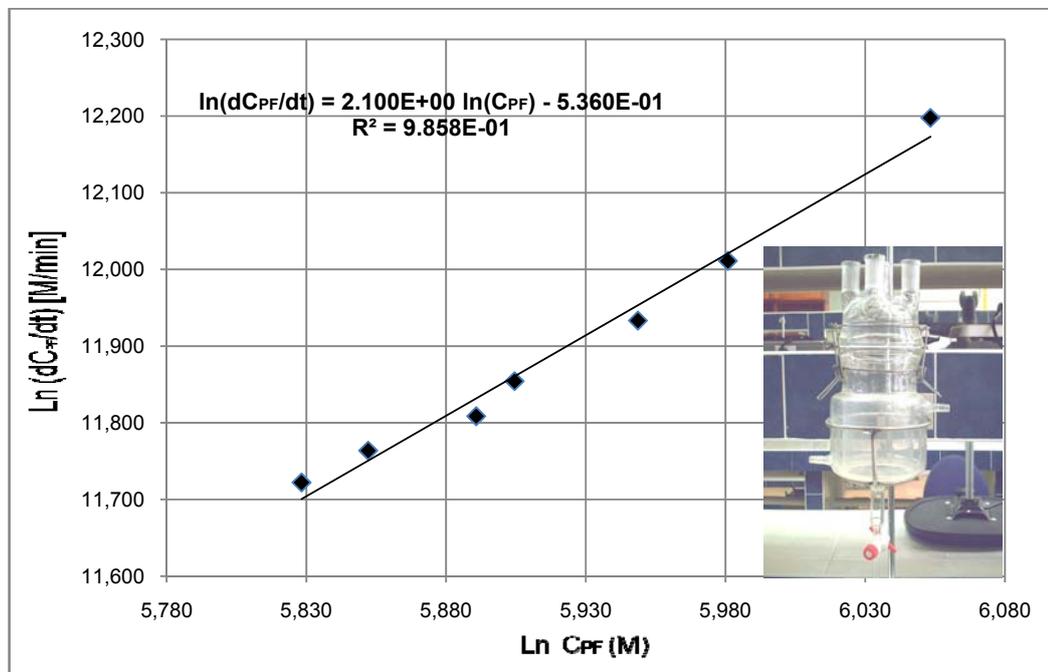
3. RESULTADOS

Figura 49 Correlación lineal del efecto en la conversión, del ácido Pirofosfórico a ácido Ortofosfórico, en función de la concentración del reactivo Pirofosfato Sódico $2.018 \cdot 10^{-3}$ M. Evaluada en un reactor discontinuo tipo CSTR a 22 °C, 900 rpm y pH -0.04



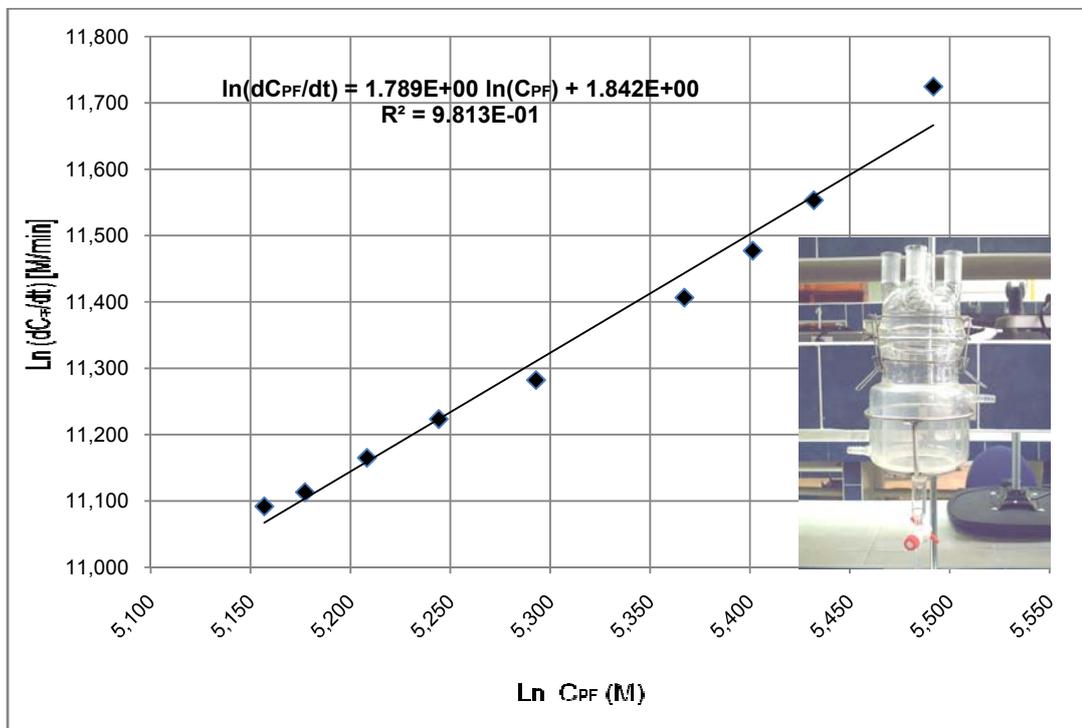
Fuente: Datos calculados.

Figura 50 Correlación lineal del efecto en la conversión, del ácido Pirofosfórico a ácido Ortofosfórico, en función de la concentración del reactivo Pirofosfato Sódico $4.035 \cdot 10^{-3}$ M. Evaluada en un reactor discontinuo tipo CSTR a 22 °C, 900 rpm y pH -0.04



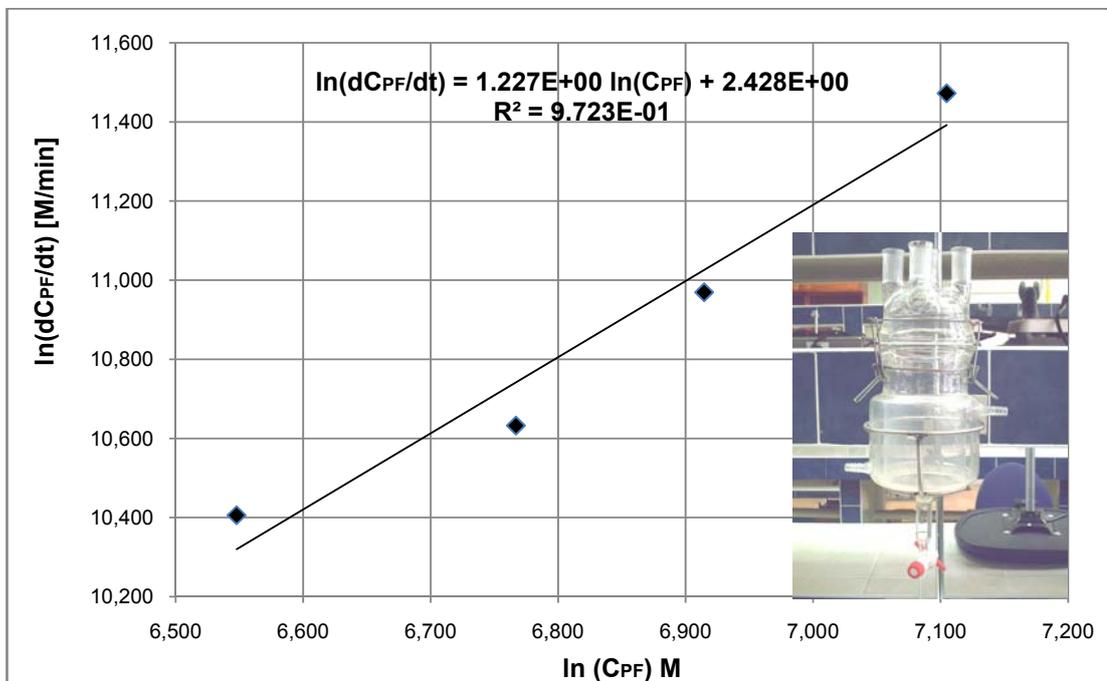
Fuente: Datos calculados.

Figura 51 Correlación lineal del efecto en la conversión, del ácido Pirofosfórico a ácido Ortofosfórico, en función de la concentración del reactivo Pirofosfato Sódico $6.053 \cdot 10^{-3}$ M. Evaluada en un reactor discontinuo tipo CSTR a 22 °C, 900 rpm y pH -0.04



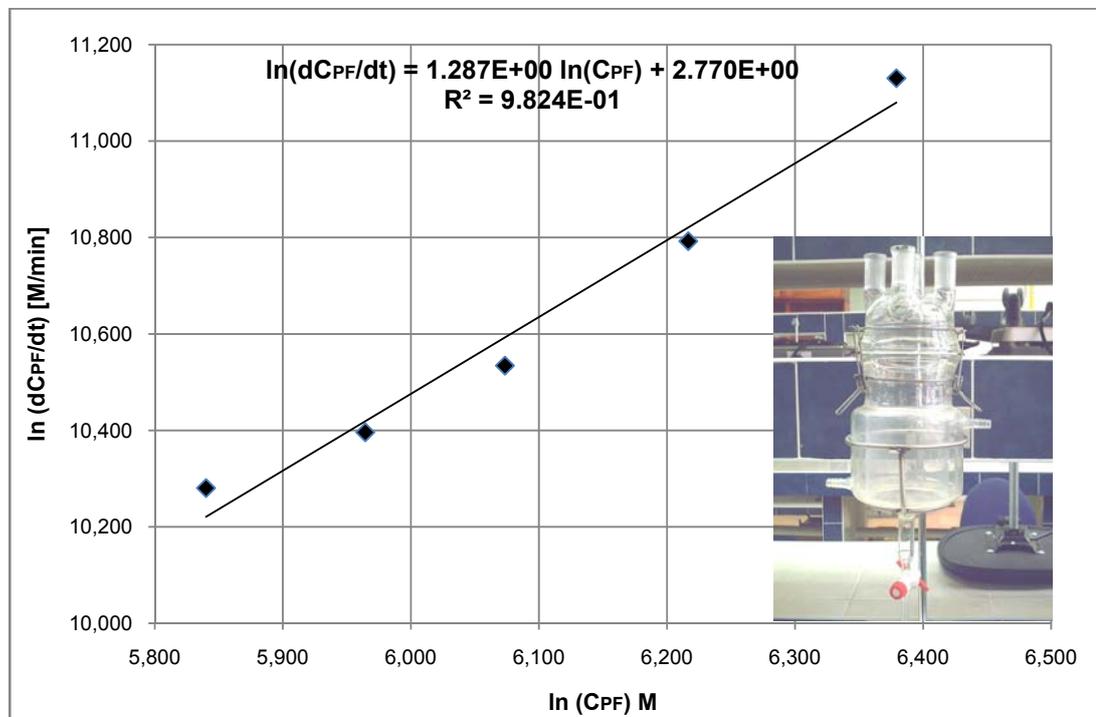
Fuente: Datos calculados.

Figura 52 Correlación lineal del efecto en la conversión, del ácido Pirofosfórico a ácido Ortofosfórico, en función de la concentración del reactivo Pirofosfato Sódico $2.018 \cdot 10^{-3}$ M. Evaluada en un reactor discontinuo tipo CSTR a 40 °C, 900 rpm y pH -0.04



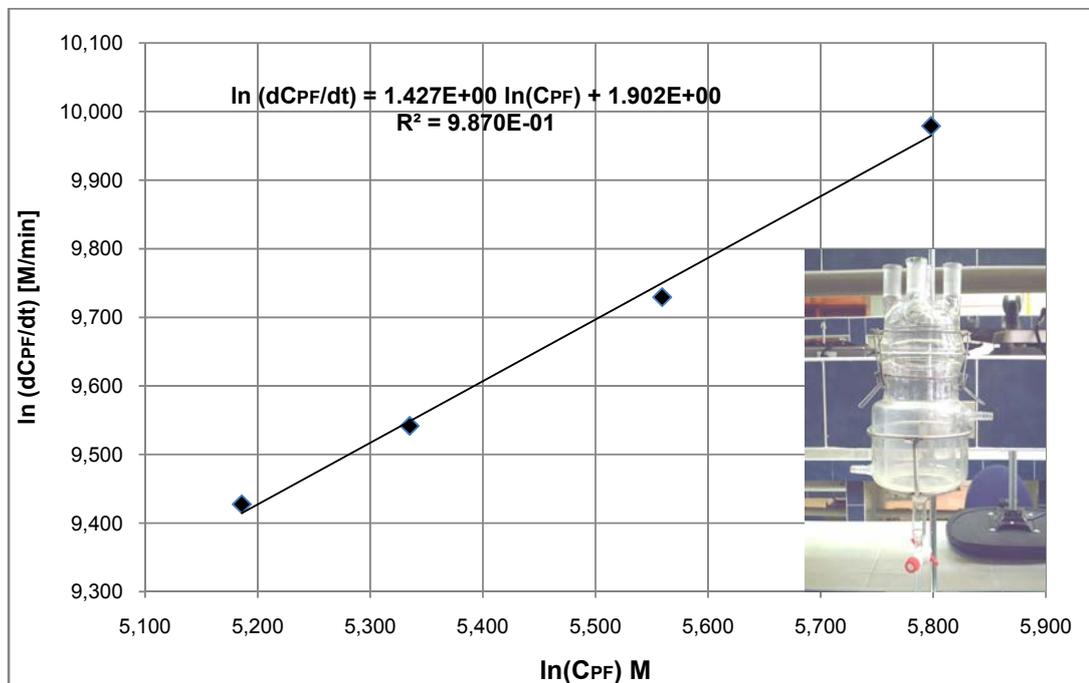
Fuente: Datos calculados.

Figura 53 Correlación lineal del efecto en la conversión, del ácido Pirofosfórico a ácido Ortofosfórico, en función de la concentración del reactivo Pirofosfato Sódico $4.035 \cdot 10^{-3}$ M. Evaluada en un reactor discontinuo tipo CSTR a 40 °C, 900 rpm y pH -0.04



Fuente: Datos calculados.

Figura 54 Correlación lineal del efecto en la conversión, del ácido Pirofosfórico a ácido Ortofosfórico, en función de la concentración del reactivo Pirofosfato Sódico $6.053 \cdot 10^{-3}$ M. Evaluada en un reactor discontinuo tipo CSTR a 40 °C, 900 rpm y pH -0.04



Fuente: Datos calculados.

Tabla II Valores de la constante de velocidad y de la energía de activación, a partir de las concentraciones iniciales de Pirofosfato Sódico y las temperaturas de reacción

Concentración de Pirofosfato Sódico (M)	Temperatura (°C)	Constante de pseudovelocidad (L/mol) ^{$\alpha+\beta-1$} /s	Energía de activación (J/mol)
2.018E-03	22	2.636	59520.553
	40	10.628	
4.035E-03	22	1.714	94645.218
	40	6.997	
6.053E-03	22	0.159	134573.972
	40	3.719	

Fuente: Datos calculados.

Tabla III Valores de potencia consumida a partir de las concentraciones iniciales de Pirofosfato Sódico y las temperaturas de reacción

Concentración de Pirofosfato Sódico (M)	Temperatura (°C)	Potencia (W)
2.018E-03	22	0.868
	40	0.865
4.035E-03	22	0.868
	40	0.865
6.053E-03	22	0.868
	40	0.865

Fuente: Datos calculados.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el presente trabajo de investigación se realizó la cinética de hidrólisis ácida del Pirofosfato Sódico, para lo cual se habilitó un reactor tipo CSTR discontinuo y un espectrofotómetro Rochester de Bausch and Lomb. Al final de la investigación se determinó que el reactor opera de manera óptima, no presenta fugas, transfiere adecuadamente el calor, ofrece visibilidad a la reología de los fluidos reaccionantes dentro del mismo y que el reemplazo de piezas de vidrio, por piezas plásticas (ertalón), ofreció buen resultado (Conclusión 1).

En relación al espectrofotómetro utilizado, se observó buen funcionamiento del sistema óptico y de la perilla de regulación de intensidad luminosa. Lo cual se vio reflejado en la linealidad de la curva de calibración (Conclusión 2).

Para el caso de las figuras cuarenta y nueve a la cincuenta y cuatro, se observó que la cinética de hidrólisis ácida del Pirofosfato Sódico, respondió a un sistema unimolecular de segundo orden a la temperatura de 22 °C y a un sistema unimolecular de primer orden a la temperatura de 40 °C (Conclusión 3). Ya que solo la molécula de Pirofosfato Sódico intervino en el paso de la reacción que limitó la velocidad (**Referencia 4**). Por otro lado, el agua no intervino en dicho paso, ya que se encontraba en una concentración excesiva, la cual varió en el transcurso del tiempo.

Además, en dichas figuras, se observó la variación de la constante cinética de pseudovelocidad (k'), la cual disminuyó 34.98 % y 93.97 % respectivamente, al duplicar y triplicar la concentración inicial de Pirofosfato Sódico ($2.018 \cdot 10^{-3}$ M) en el sistema de reacción a 22 °C (Conclusión 4). Esto se debió al aumentó en la probabilidad de colisiones entre moléculas reaccionantes de ácido Pirofosfórico y de agua. Y como predice el principio de Le Chatelier, el sistema se ajustó de tal manera (disminuyendo la constante de pseudovelocidad),

que redujo parcialmente dicho aumento en función de la concentración de ion Pirofosfato (**Referencia 1**).

Al aumentar la temperatura a 40 °C, disminuyó la constante cinética de pseudovelocidad (k'), en 34.16 % y 65.00 % respectivamente, al duplicar y triplicar la concentración inicial de Pirofosfato Sódico ($2.018 \cdot 10^{-3}$ M) en el sistema de reacción (Conclusión 4). Esto se debió al aumento en la probabilidad de colisiones entre moléculas reaccionantes de ácido Pirofosfórico y de agua. Y como predice el principio de Le Chatelier, el sistema se ajustó de tal manera (disminuyendo la constante de pseudovelocidad), que redujo parcialmente dicho aumento en función de la concentración de ion Pirofosfato (**Referencia 1**).

Al mismo tiempo, la constante de pseudovelocidad (k'), aumentó 303.19 %, 308.23 % y 2238.99 % respectivamente, en función de sus concentraciones molares iniciales ($2.018 \cdot 10^{-3}$, $4.035 \cdot 10^{-3}$ y $6.053 \cdot 10^{-3}$ M) a la temperatura de 22 °C (Conclusión 5). Esto se debió al aumento en la probabilidad de colisiones entre moléculas de ácido Pirofosfórico y de agua. Y como predice el principio de Le Chatelier, el sistema se ajustó de tal manera (aumentando la constante de pseudovelocidad), que redujo parcialmente dicho aumento en función de la temperatura del sistema (**Referencia 1**).

Para la energía de activación (E_a), esta aumentó 59.01 % y 126.10 % respectivamente, al duplicar y triplicar la concentración inicial de Pirofosfato Sódico ($2.018 \cdot 10^{-3}$ M) en el sistema de reacción (Conclusión 6). Esto se debió a que a mayor cantidad de moléculas de ácido Pirofosfórico, estas necesitaron más energía para superar la barrera de energía potencial (energía de activación) y así activar la reacción para la formación de ácido Ortofosfórico. Y como predice el principio de Le Chatelier, el sistema se ajustó de tal manera (aumentando la energía de activación), que redujo parcialmente dicho aumento en función de la concentración de ion Pirofosfato (**Referencia 1**).

La potencia al eje, disminuyó 0.003 veces con el aumento de la temperatura. Ya que la disminución es insignificante en la densidad y la viscosidad para el cálculo de la potencia y del número de Reynolds. El número de Potencia no se vio afectado, ya que a números de Reynolds mayores o iguales a 10000, dicho valor se mantiene constante. Solo la holgura del ancho de las palas ($W/D_a = 1/5$) varió el número de Potencia, pero como se investigó, para una turbina de seis palas el número de Potencia N_P , es directamente proporcional a S_4 (**Referencia 6**).

En el caso de la metodología, para la determinación de conversión hidrolítica. La variación del volumen durante el monitoreo fue corregida, debido a la expansión térmica que sufrió la solución.

El procedimiento analítico de medición de absorbancia, con respecto al cambio de concentración del ion Ortofosfato, mostró una linealidad adecuada en el rango de medición requerido. Cuya ecuación calculada en función de la longitud de onda utilizada (425 nm) fue de: $A = 5.590 \cdot 10^2 [\text{PO}_4^{-3}] + 3.349 \cdot 10^{-3}$ (**$R^2 = 0.9994$**). Ya que el espectrofotómetro Rochester de Bausch and Lomb, se cargó por 30 minutos y los fototubos del sistema óptico y eléctrico, no sufrieron agotamientos.

Al monitorear el porcentaje de transmitancia (%T), con respecto a la conversión del ácido Pirofosfórico a ion Ortofosfato, se observó la limpieza de las celdas, ya que la suciedad absorbe luz de la región visible. La reproducibilidad de la posición del estándar y la muestra, la ausencia de burbujas en el trayecto óptico y la obtención de datos en el intervalo de [3,89] %T. Con lo que se redujo errores relativos de espectrofotometría a valores menores o iguales al 5 % (**Figura 42**).

Debido a la influencia del pH en la hidrólisis ácida del Pirofosfato, se observó que la disminución en la concentración del ion hidronio (H_3O^+) era crítica, y la fuerza hidrolítica relativamente baja. Por lo que el pH tenía que estar bajo (-0.04), lo que equivale a una concentración de 1.1 molar. De manera que la hidrólisis estudiada, por las restricciones de la catálisis ácida que impone la reacción ($\text{pH} = -0.04$), y en base a los $\text{pK}'\text{s}$ respectivos del Pirofosfato ($\text{pK}_1 = 0.8$) y del Ortofosfato ($\text{pK}_1 = 2.148$). La especie libre del reactante y del producto, fueron las químicamente activas, por lo que este estudio se basa en la reacción de hidrólisis del ácido Pirofosfórico convertido en ácido Ortofosfórico **(Figuras 91 y 92)**.

Finalmente la funcionalidad de las partes mecánicas reconstruidas, del sistema de agitación, permitió obtener datos uniformes y estables durante las corridas en la investigación.

CONCLUSIONES

1. La reparación y el acondicionamiento del reactor tipo tanque con agitación (CSTR) discontinuo del Área de Química se logró de manera exitosa.
2. La reparación, ajuste y calibrado del espectrofotómetro Rochester de Bausch and Lomb del Área de Química se logró de manera exitosa.
3. La cinética de la hidrólisis ácida del ácido Pirofosfato responde a un sistema unimolecular de segundo orden para 22 °C.
4. La cinética de la hidrólisis ácida del ácido Pirofosfato responde a un sistema unimolecular de primer orden para 40 °C.
5. El comportamiento de la constante cinética de pseudovelocidad, varía en forma decreciente, en función del aumento en la concentración de ácido Pirofosfórico.
6. El comportamiento de la constante cinética de pseudovelocidad, varía en forma creciente, en función del aumento en la temperatura.
7. El comportamiento de la energía de activación, varía en forma creciente, en función del aumento en la concentración de ácido Pirofosfórico.
8. El comportamiento de la potencia al eje, es constante, en función del aumento de la concentración y la temperatura del ácido Pirofosfórico.

RECOMENDACIONES

1. Realizar un estudio de la cinética de hidrólisis ácida, del ácido Pirofosfórico a distintas velocidades de agitación.
2. Realizar un estudio de la cinética de hidrólisis ácida del ion Pirofosfato, a valores de pH mayores, mediante el incremento en la temperatura.
3. Realizar un estudio de la reología del reactor CSTR, utilizando variaciones operacionales de los componentes del mismo (excentricidad del eje del impulsor, variación del número de deflectores y volumen de reacción total).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Chang, Raymond. **Química**. Sexta edición. Editorial McGraw Hill. México 1999, pág: 508 - 533, 579, 622.
2. Felder, Richard. **Principios Básicos de los Procesos Químicos**. Segunda edición. Editorial El Manual Moderno S.A. México, 1981, pág: 16 – 18.
3. Fogler, H. Scott. **Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas** Tercera edición. Editorial Prentice Hall. México, 2001, pág: 223 - 235.
4. Harris, Daniel C. **Análisis Químico Cuantitativo**. Tercera edición. Editorial Iberoamericana. México, 1992, pág: 495 - 566.
5. McCabe, Warren L. **Operaciones unitarias en ingeniería química**. Cuarta edición. Editorial McGraw Hill. España, 1991, pág: 242 – 264.
6. Perry, Robert. **Manual del Ingeniero Químico, Tomo I**. Séptima edición. Editorial McGraw Hill. México, 1993, pág: 1-4 al 1-18, 3-251 al 3-252.
7. Underwood, A. L. Day, R. A. **Química analítica cuantitativa**. Quinta edición. Editorial Prentice Hall. México, 1989, pág: 459 – 493.

APÉNDICE 1

DATOS ORIGINALES

Tabla IV Porcentajes de transmitancia de una solución $2.018 \cdot 10^{-3}$ M de Pirofosfato Sódico a 22°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR

Horas	Minutos	Segundos	Transmitancia (%)	b (cm)	m ₂ (g)	Viscosidad (cP)
1	31	15	75	1.297	38.753	1.11
1	40	45	73		38.746	1.12
1	50	30	72		38.752	1.12
2	0	40	70		38.753	1.12
2	15	40	68		38.746	1.11
2	30	59	66		38.754	1.12
3	1	5	63		38.753	1.11

Fuente: Espectrofotómetro Rochester de Bausch and Lomb. Laboratorio de química, Escuela de Ingeniería Química, USAC.

Tabla V Porcentajes de transmitancia de una solución $4.035 \cdot 10^{-3}$ M de Pirofosfato Sódico a 22°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR

Horas	Minutos	Segundos	Transmitancia (%)	b (cm)	m ₂ (g)	Viscosidad (cP)
1	30	55	57	1.297	38.754	1.11
1	40	33	55		38.753	1.12
1	50	30	52		38.753	1.12
2	0	11	51		38.752	1.12
2	15	55	48		38.756	1.11
2	30	15	46		38.755	1.12
3	0	24	42		38.755	1.11

Fuente: Espectrofotómetro Rochester de Bausch and Lomb. Laboratorio de química, Escuela de Ingeniería Química, USAC.

Tabla VI Porcentajes de transmitancia de una solución $6.053 \cdot 10^{-3}$ M de Pirofosfato Sódico a 22°C, 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR

Horas	Minutos	Segundos	Transmitancia (%)	b (cm)	m ₂ (g)	Viscosidad (cP)
0	9	50	86	1.297	38.756	1.11
0	16	16	81		38.75	1.12
0	31	15	74		38.754	1.12
0	47	13	67		38.754	1.12
1	2	24	59		38.755	1.11
1	31	41	49		38.757	1.12
1	46	49	45		38.756	1.11
2	1	54	42		38.756	1.12
2	32	0	37		38.756	1.12

Fuente: Espectrofotómetro Rochester de Bausch and Lomb. Laboratorio de química, Escuela de Ingeniería Química, USAC.

Tabla VII Porcentajes de transmitancia de una solución $2.018 \cdot 10^{-3}$ M de Pirofosfato Sódico a 40°C, 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR

Horas	Minutos	Segundos	Transmitancia (%)	b (cm)	m ₂ (g)	Viscosidad (cP)
0	37	3	74	1.297	38.715	1.00
0	46	5	64		38.715	1.01
0	56	14	59		38.716	1.00
1	6	15	54		38.720	1.00
1	24	39	49		38.720	1.01

Fuente: Espectrofotómetro Rochester de Bausch and Lomb. Laboratorio de química, Escuela de Ingeniería Química, USAC.

Tabla VIII Porcentajes de transmitancia de una solución $4.035 \cdot 10^{-3}$ M de Pirofosfato Sódico a 40°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR

Horas	Minutos	Segundos	Transmitancia (%)	b (cm)	m_2 (g)	Viscosidad (cP)
0	12	12	56	1.297	38.718	1.00
0	21	25	47		38.720	1.01
0	31	7	41		38.718	1.00
0	46	0	35		38.719	1.00
1	0	30	30		38.718	1.01
1	31	21	25		38.720	1.01

Fuente: Espectrofotómetro Rochester de Bausch and Lomb. Laboratorio de química, Escuela de Ingeniería Química, USAC.

Tabla IX Porcentajes de transmitancia de una solución $6.053 \cdot 10^{-3}$ M de Pirofosfato Sódico a 40°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR

Horas	Minutos	Segundos	Transmitancia (%)	b (cm)	m_2 (g)	Viscosidad (cP)
0	6	2	79	1.297	38.718	1.00
0	16	20	53		38.720	1.01
0	30	54	32		38.718	1.00
0	46	29	21		38.719	1.00
1	1	20	18		38.718	1.01

Fuente: Espectrofotómetro Rochester de Bausch and Lomb. Laboratorio de química, Escuela de Ingeniería Química, USAC.

Tabla X Valores de resistencia y corriente del motor de agitación variando la holgura de altura dentro del reactor discontinuo tipo CSTR a 900 rpm

Altura del líquido -H- (mm)	Corriente (A)	Resistencia (Ω)
105	0.5	15
99	0.5	15
93	0.5	15
86	0.5	15
78	0.5	15
71	0.5	15
65	0.5	15

Fuente: Amperímetro. Laboratorio de química, Escuela de Ingeniería Química, USAC.

Tabla XI Valores de porcentaje de transmitancia y concentración de Ortofosfato para trazar la curva de calibración

Volumen inicial de Ortofosfato (mL)	Concentración inicial de Ortofosfato (M)	Volumen final de Ortofosfato (mL)	Transmitancia (%)	b (cm)
5	1.565E-03	50	82	1.297
10	1.565E-03	50	66	
15	1.565E-03	50	54	
20	1.565E-03	50	44	
25	1.565E-03	50	36	
30	1.565E-03	50	30	

Fuente: Espectrofotómetro Rochester de Bausch and Lomb. Laboratorio de química, Escuela de Ingeniería Química, USAC.

APÉNDICE 2

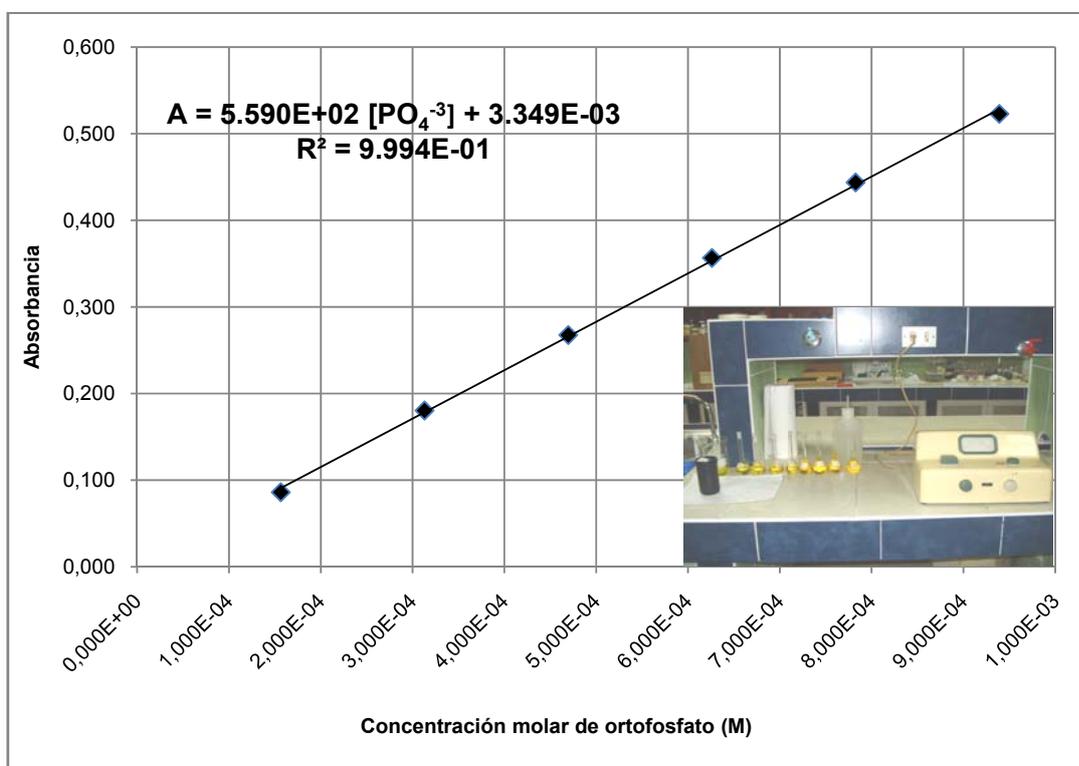
DATOS CALCULADOS

Tabla XII Valores de absorbancia en función de la concentración de Ortofosfato para trazar la curva de calibración, y determinar el valor de la absortividad molar ϵ a 425 nm, para una celda de 1.297 cm de diámetro

Volumen inicial de Ortofosfato (mL)	Concentración inicial de Ortofosfato (M)	Volumen final de Ortofosfato (mL)	Concentración final de Ortofosfato (M)	Transmitancia (%)	Absorbancia	Absortividad molar (ϵ [L/mol*cm])
5	1.565E-03	50	1.565E-04	82	0.086	430.985
10	1.565E-03	50	3.130E-04	66	0.180	430.985
15	1.565E-03	50	4.695E-04	54	0.268	430.985
20	1.565E-03	50	6.261E-04	44	0.357	430.985
25	1.565E-03	50	7.826E-04	36	0.444	430.985
30	1.565E-03	50	9.391E-04	30	0.523	430.985

Fuente: Datos originales.

Figura 55 Correlación lineal de la absorbancia en función de la concentración de ion Ortofosfato con pendiente ($m = \epsilon \cdot b$). Evaluada a 425 nm de longitud de onda y trayecto óptico de 1.297 cm



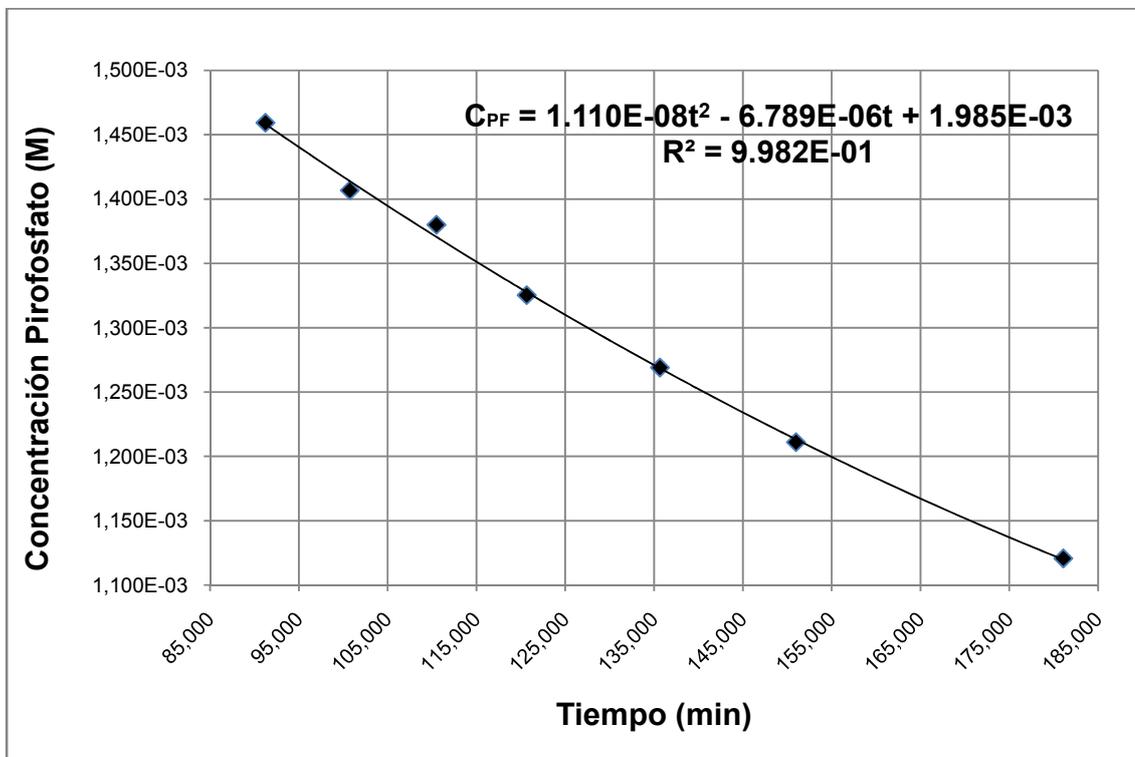
Fuente: Datos calculados tabla XI.

Tabla XIII Valores del tiempo, absorbancia, concentración de ion Ortofosfato, concentración y velocidad de consumo del ion Pirofosfato $2.018 \cdot 10^{-3}$ M a 22°C, 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR

t (min)	Transmitancia (%)	Absorbancia	Concentración de Ortofosfato en el balón (M)	Concentración de Ortofosfato en el reactor (M)	Concentración de Pirofosfato en el reactor (M)	Velocidad de consumo del Pirofosfato (mol/L*min)
91.250	75	0.125	2.235E-04	1.118E-03	1.459E-03	-4.763E-06
100.750	73	0.137	2.445E-04	1.223E-03	1.407E-03	-4.552E-06
110.500	72	0.143	2.552E-04	1.276E-03	1.380E-03	-4.336E-06
120.667	70	0.155	2.771E-04	1.386E-03	1.325E-03	-4.110E-06
135.667	68	0.167	2.996E-04	1.498E-03	1.269E-03	-3.777E-06
150.983	66	0.180	3.228E-04	1.614E-03	1.211E-03	-3.437E-06
181.083	63	0.201	3.590E-04	1.795E-03	1.121E-03	-2.769E-06

Fuente: Datos originales

Figura 56 Curva de correlación para la concentración del ion Pirofosfato en función del tiempo de reacción, para una solución $2.018 \cdot 10^{-3}$ M de Pirofosfato Sódico, evaluada en un reactor discontinuo tipo CSTR, a 22°C, 900 rpm y pH -0.04



Fuente: Datos calculados tabla XII.

Tabla XIV Valores de la constante de velocidad y la linealización logarítmica para la concentración y velocidad de consumo, para una solución de Pirofosfato Sódico $2.018 \cdot 10^{-3}$ M a 22°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR

t (min)	Ln (C_{PF}) M	Ln (r_{PF}) mol/L*min	Constante de pseudovelocidad k' (L/mol*s)
91.250	6.530	12.255	2.566
100.750	6.566	12.300	2.641
110.500	6.586	12.349	2.615
120.667	6.626	12.402	2.690
135.667	6.670	12.487	2.699
150.983	6.716	12.581	2.699
181.083	6.794	12.797	2.543
		Promedio	2.636

Fuente: Datos originales.

Tabla XV Valores de la velocidad de agitación y diámetro del agitador en el sistema ingles para una solución de Pirofosfato Sódico $2.018 \cdot 10^{-3}$ M a 22°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR

t (min)	Velocidad del Agitador (rpm)	Velocidad del Agitador (rps)	Diámetro del Agitador (m)	Diámetro del Agitador (pie)
91.250	900	15	0.035	0.115
100.750	900	15	0.035	0.115
110.500	900	15	0.035	0.115
120.667	900	15	0.035	0.115
135.667	900	15	0.035	0.115
150.983	900	15	0.035	0.115
181.083	900	15	0.035	0.115

Fuente: Datos originales.

Tabla XVI Valores de la densidad y viscosidad en el sistema ingles para una solución de Pirofosfato Sódico $2.018 \cdot 10^{-3}$ M a 22°C, 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR

t (min)	Peso Picnómetro + Solución (g)	Peso picnómetro (g)	Peso Solución (g)	Volumen Picnómetro (mL)	Densidad de la solución (g/mL)	Densidad de la Solución (lb _m /pie ³)	Viscosidad (cP)	Viscosidad (lb _m /pie*s)
91.250	38.753	28.248	10.505	10.302	1.020	63.652	1.11	7.459E-04
100.750	38.746	28.248	10.498	10.302	1.019	63.610	1.12	7.526E-04
110.500	38.752	28.248	10.504	10.302	1.020	63.646	1.12	7.526E-04
120.667	38.753	28.248	10.505	10.302	1.020	63.652	1.12	7.526E-04
135.667	38.746	28.248	10.498	10.302	1.019	63.610	1.11	7.459E-04
150.983	38.754	28.248	10.506	10.302	1.020	63.658	1.12	7.526E-04
181.083	38.753	28.248	10.505	10.302	1.020	63.652	1.11	7.459E-04

Fuente: Datos originales.

Tabla XVII Valores del número de Reynolds, número de potencia y potencia para una solución de Pirofosfato Sódico $2.018 \cdot 10^{-3}$ M a 22°C, 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos en un reactor discontinuo tipo CSTR

t (min)	Velocidad del Agitador (rps)	Diámetro del Agitador (pie)	Densidad de la Solución (lbm/pie ³)	Viscosidad (lbm/pie*s)	Número de Reynolds	Número de Potencia	Potencia (pie*lb/r/s)	Potencia (W)
91.250	15	0.115	63.652	7.459E-04	1.688E+04	4.8	0.640	0.868
100.750	15	0.115	63.610	7.526E-04	1.672E+04	4.8	0.640	0.867
110.500	15	0.115	63.646	7.526E-04	1.673E+04	4.8	0.640	0.868
120.667	15	0.115	63.652	7.526E-04	1.673E+04	4.8	0.640	0.868
135.667	15	0.115	63.610	7.459E-04	1.687E+04	4.8	0.640	0.867
150.983	15	0.115	63.658	7.526E-04	1.673E+04	4.8	0.640	0.868
181.083	15	0.115	63.652	7.459E-04	1.688E+04	4.8	0.640	0.868

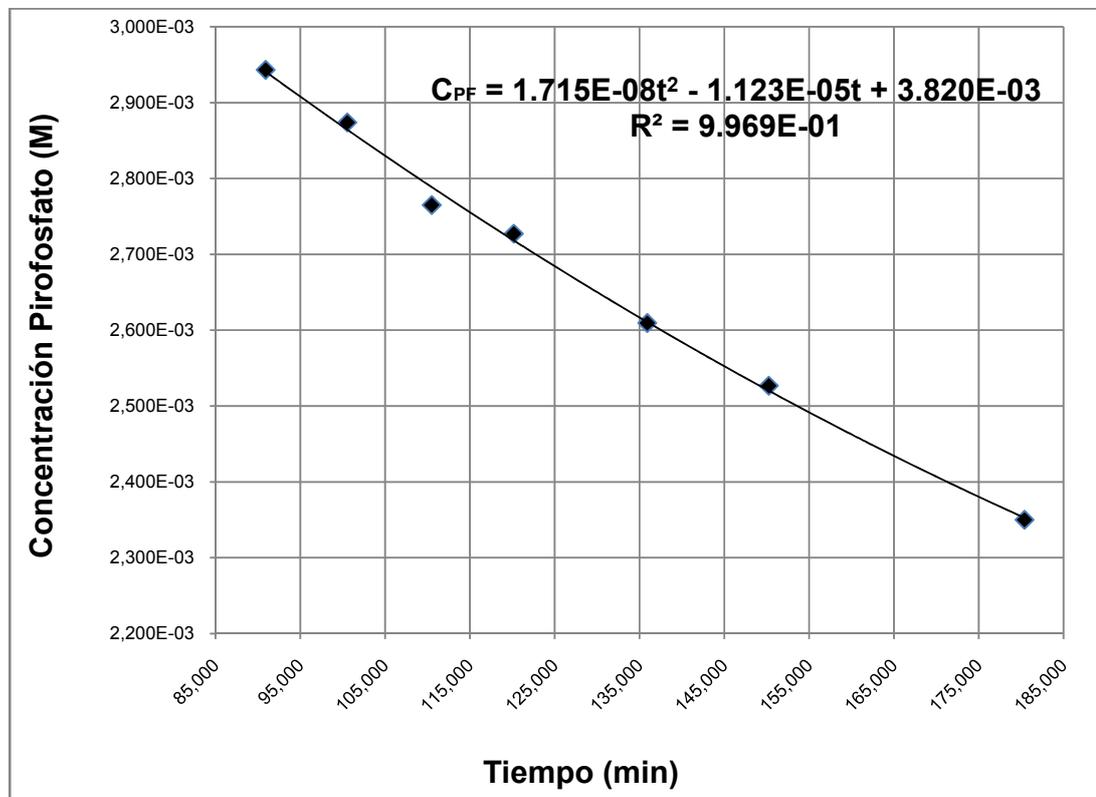
Fuente: Datos originales

Tabla XVIII Valores del tiempo, absorbancia, concentración de ion Ortofosfato, concentración y velocidad de consumo del ion Pirofosfato $4.035 \cdot 10^{-3}$ M a 22°C, 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR

t (min)	Transmitancia (%)	Absorbancia	Concentración de Ortofosfato en el balón (M)	Concentración de Ortofosfato en el reactor (M)	Concentración de Pirofosfato en el reactor (M)	Velocidad de consumo del Pirofosfato (mol/L*min)
90.917	57	0.244	4.367E-04	2.184E-03	2.943E-03	-8.112E-06
100.550	55	0.260	4.645E-04	2.322E-03	2.874E-03	-7.781E-06
110.500	52	0.284	5.081E-04	2.540E-03	2.765E-03	-7.440E-06
120.183	51	0.292	5.231E-04	2.616E-03	2.727E-03	-7.108E-06
135.917	48	0.319	5.702E-04	2.851E-03	2.609E-03	-6.568E-06
150.250	46	0.337	6.033E-04	3.017E-03	2.527E-03	-6.076E-06
180.400	42	0.377	6.740E-04	3.370E-03	2.350E-03	-5.042E-06

Fuente: Datos originales

Figura 57 Curva de correlación para la concentración del ion Pirofosfato en función del tiempo de reacción, para una solución $4.035 \cdot 10^{-3}$ M de Pirofosfato Sódico, evaluada en un reactor discontinuo tipo CSTR, a 22°C , 900 rpm y pH -0.04



Fuente: Datos calculados tabla XVII.

Tabla XIX Valores de la constante de velocidad y la linealización logarítmica para la concentración y velocidad de consumo, para una solución de Pirofosfato Sódico $4.035 \cdot 10^{-3}$ M a 22°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR

t (min)	Ln (C_{PF}) M	Ln (r_{PF}) mol/L*min	Constante de pseudovelocidad k' (L/mol*s)
90.917	5.828	11.722	1.677
100.550	5.852	11.764	1.692
110.500	5.891	11.809	1.754
120.183	5.905	11.854	1.725
135.917	5.949	11.933	1.749
150.250	5.981	12.011	1.731
180.400	6.053	12.198	1.673
			1.714

Fuente: Datos originales.

Tabla XX Valores de la velocidad de agitación y diámetro del agitador en el sistema ingles para una solución de Pirofosfato Sódico $4.035 \cdot 10^{-3}$ M a 22°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR

t (min)	Velocidad del Agitador (rpm)	Velocidad del Agitador (rps)	Diámetro del Agitador (m)	Diámetro del Agitador (pie)
90.917	900	15	0.035	0.115
100.550	900	15	0.035	0.115
110.500	900	15	0.035	0.115
120.183	900	15	0.035	0.115
135.917	900	15	0.035	0.115
150.250	900	15	0.035	0.115
180.400	900	15	0.035	0.115

Fuente: Datos originales.

Tabla XXI Valores de la densidad y viscosidad en el sistema ingles para una solución de Pirofosfato Sódico $4.035 \cdot 10^{-3}$ M a 22°C, 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR

t (min)	Peso Picnómetro + Solución (g)	Peso picnómetro (g)	Peso Solución (g)	Volumen Picnómetro (mL)	Densidad de la solución (g/mL)	Densidad de la Solución (lb _m /pie ³)	Viscosidad (cP)	Viscosidad (lb _m /pie*s)
90.917	38.754	28.248	10.506	10.302	1.020	63.658	1.11	7.459E-04
100.550	38.753	28.248	10.505	10.302	1.020	63.652	1.12	7.526E-04
110.500	38.753	28.248	10.505	10.302	1.020	63.652	1.12	7.526E-04
120.183	38.752	28.248	10.504	10.302	1.020	63.646	1.12	7.526E-04
135.917	38.756	28.248	10.508	10.302	1.020	63.670	1.11	7.459E-04
150.250	38.755	28.248	10.507	10.302	1.020	63.664	1.12	7.526E-04
180.400	38.755	28.248	10.507	10.302	1.020	63.664	1.11	7.459E-04

Fuente: Datos originales.

Tabla XXII Valores del número de Reynolds, número de potencia y potencia para una solución de Pirofosfato Sódico $4.035 \cdot 10^{-3}$ M a 22°C, 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos en un reactor discontinuo tipo CSTR

t (min)	Velocidad del Agitador (rps)	Diámetro del Agitador (pie)	Densidad de la Solución (lb _m /pie ³)	Viscosidad (lb _m /pie*s)	Número de Reynolds	Número de Potencia	Potencia (pie*lb _r /s)	Potencia (W)
90.917	15	0.115	63.658	7.459E-04	1.688E+04	4.8	0.640	0.868
100.550	15	0.115	63.652	7.526E-04	1.673E+04	4.8	0.640	0.868
110.500	15	0.115	63.652	7.526E-04	1.673E+04	4.8	0.640	0.868
120.183	15	0.115	63.646	7.526E-04	1.673E+04	4.8	0.640	0.868
135.917	15	0.115	63.670	7.459E-04	1.688E+04	4.8	0.640	0.868
150.250	15	0.115	63.664	7.526E-04	1.673E+04	4.8	0.640	0.868
180.400	15	0.115	63.664	7.459E-04	1.688E+04	4.8	0.640	0.868

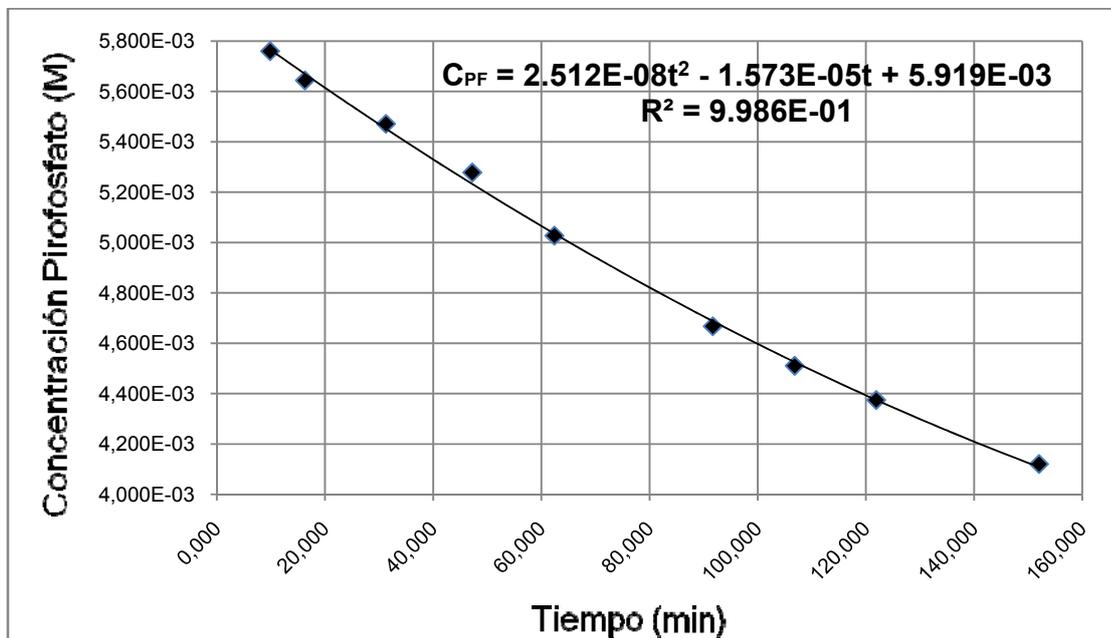
Fuente: Datos originales.

Tabla XXIII Valores del tiempo, absorbancia, concentración de ion Ortofosfato, concentración y velocidad de consumo del ion Pirofosfato $6.053 \cdot 10^{-3}$ M a 22°C, 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR

t (min)	Transmitancia (%)	Absorbancia	Concentración de Ortofosfato en el balón (M)	Concentración de Ortofosfato en el reactor (M)	Concentración de Pirofosfato en el reactor (M)	Velocidad de consumo del Pirofosfato (mol/L*min)
9.833	86	0.066	1.173E-04	5.863E-04	5.760E-03	-1.524E-05
16.267	81	0.092	1.637E-04	8.186E-04	5.644E-03	-1.491E-05
31.250	74	0.131	2.327E-04	1.163E-03	5.471E-03	-1.416E-05
47.217	67	0.174	3.099E-04	1.550E-03	5.278E-03	-1.336E-05
62.400	59	0.229	4.103E-04	2.051E-03	5.027E-03	-1.260E-05
91.683	49	0.310	5.542E-04	2.771E-03	4.667E-03	-1.112E-05
106.817	45	0.347	6.171E-04	3.085E-03	4.510E-03	-1.036E-05
121.900	42	0.377	6.714E-04	3.357E-03	4.375E-03	-9.606E-06
152.000	37	0.432	7.731E-04	3.865E-03	4.120E-03	-8.094E-06

Fuente: Datos originales

Figura 58 Curva de correlación para la concentración del ion Pirofosfato en función del tiempo de reacción, para una solución $6.053 \cdot 10^{-3}$ M de Pirofosfato Sódico, evaluada en un reactor discontinuo tipo CSTR, a 22°C, 900 rpm y pH -0.04



Fuente: Datos calculados tabla XXII.

Tabla XXIV Valores de la constante de velocidad y la linealización logarítmica para la concentración y velocidad de consumo, para una solución de Pirofosfato Sódico $6.053 \cdot 10^{-3}$ M a 22°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR

t (min)	Ln (C_{PF}) M	Ln (r_{PF}) mol/L*min	Constante de pseudovelocity k' (L/mol*s)
9.833	5.157	11.092	0.155
16.267	5.177	11.113	0.157
31.250	5.208	11.165	0.158
47.217	5.244	11.223	0.159
62.400	5.293	11.282	0.163
91.683	5.367	11.406	0.165
106.817	5.401	11.477	0.163
121.900	5.432	11.553	0.160
152.000	5.492	11.724	0.150
			0.159

Fuente: Datos originales.

Tabla XXV Valores de la velocidad de agitación y diámetro del agitador en el sistema ingles para una solución de Pirofosfato Sódico $6.053 \cdot 10^{-3}$ M a 22°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR

t (min)	Velocidad del Agitador (rpm)	Velocidad del Agitador (rps)	Diámetro del Agitador (m)	Diámetro del Agitador (pie)
9.833	900	15	0.035	0.115
16.267	900	15	0.035	0.115
31.250	900	15	0.035	0.115
47.217	900	15	0.035	0.115
62.400	900	15	0.035	0.115
91.683	900	15	0.035	0.115
106.817	900	15	0.035	0.115

Fuente: Datos originales.

Tabla XXVI Valores de la densidad y viscosidad en el sistema ingles para una solución de Pirofosfato Sódico $6.053 \cdot 10^{-3}$ M a 22°C, 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR

t (min)	Peso Picnómetro + Solución (g)	Peso picnómetro (g)	Peso Solución (g)	Volumen Picnómetro (mL)	Densidad de la solución (g/mL)	Densidad de la Solución (lb _m /pie ³)	Viscosidad (cP)	Viscosidad (lb _m /pie*s)
9.833	38.756	28.248	10.508	10.302	1.020	63.670	1.11	7.459E-04
16.267	38.750	28.248	10.502	10.302	1.019	63.634	1.12	7.526E-04
31.250	38.754	28.248	10.506	10.302	1.020	63.658	1.12	7.526E-04
47.217	38.754	28.248	10.506	10.302	1.020	63.658	1.12	7.526E-04
62.400	38.755	28.248	10.507	10.302	1.020	63.664	1.11	7.459E-04
91.683	38.757	28.248	10.509	10.302	1.020	63.676	1.12	7.526E-04
106.817	38.756	28.248	10.508	10.302	1.020	63.670	1.11	7.459E-04
121.900	38.756	28.248	10.508	10.302	1.020	63.670	1.12	7.526E-04
152.000	38.756	28.248	10.508	10.302	1.020	63.670	1.12	7.526E-04

Fuente: Datos originales.

Tabla XXVII Valores del número de Reynolds, número de potencia y potencia para una solución de Pirofosfato Sódico $6.053 \cdot 10^{-3}$ M a 22°C, 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos en un reactor discontinuo tipo CSTR

t (min)	Velocidad del Agitador (rps)	Diámetro del Agitador (pie)	Densidad de la Solución (lb _m /pie ³)	Viscosidad (lb _m /pie*s)	Número de Reynolds	Número de Potencia	Potencia (pie*lb _f /s)	Potencia (W)
9.833	15	0.115	63.670	7.459E-04	1.688E+04	4.8	0.640	0.868
16.267	15	0.115	63.634	7.526E-04	1.672E+04	4.8	0.640	0.868
31.250	15	0.115	63.658	7.526E-04	1.673E+04	4.8	0.640	0.868
47.217	15	0.115	63.658	7.526E-04	1.673E+04	4.8	0.640	0.868
62.400	15	0.115	63.664	7.459E-04	1.688E+04	4.8	0.640	0.868
91.683	15	0.115	63.676	7.526E-04	1.673E+04	4.8	0.640	0.868
106.817	15	0.115	63.670	7.459E-04	1.688E+04	4.8	0.640	0.868
121.900	15	0.115	63.670	7.526E-04	1.673E+04	4.8	0.640	0.868
152.000	15	0.115	63.670	7.526E-04	1.673E+04	4.8	0.640	0.868

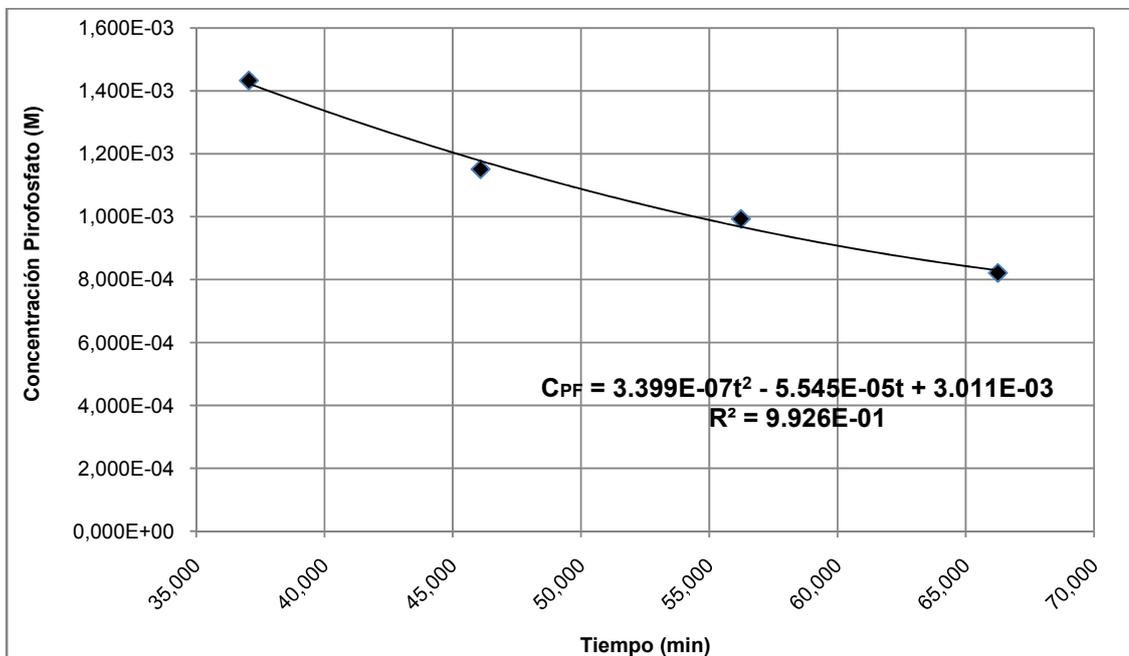
Fuente: Datos originales.

Tabla XXVIII Valores del tiempo, absorbancia, concentración de ion Ortofosfato, concentración y velocidad de consumo del ion Pirofosfato $2.018 \cdot 10^{-3}$ M a 40°C, 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR

t (min)	Transmitancia (%)	Absorbancia	Concentración de Ortofosfato en el balón (M)	Concentración de Ortofosfato en el reactor (M)	Concentración de Pirofosfato en el reactor (M)	Velocidad de consumo del Pirofosfato (mol/L*min)
37.050	74	0.131	2.339E-04	1.170E-03	1.433E-03	-2.732E-05
46.083	64	0.194	3.467E-04	1.734E-03	1.151E-03	-2.317E-05
56.233	59	0.229	4.099E-04	2.050E-03	9.932E-04	-1.850E-05
66.250	54	0.268	4.787E-04	2.394E-03	8.212E-04	-1.390E-05

Fuente: Datos originales

Figura 59 Curva de correlación para la concentración del ion Pirofosfato en función del tiempo de reacción, para una solución $2.018 \cdot 10^{-3}$ M de Pirofosfato Sódico, evaluada en un reactor discontinuo tipo CSTR, a 40°C , 900 rpm y pH -0.04



Fuente: Datos calculados tabla XXVII.

Tabla XXIX Valores de la constante de velocidad y la linealización logarítmica para la concentración y velocidad de consumo, para una solución de Pirofosfato Sódico $2.018 \cdot 10^{-3}$ M a 40°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR

t (min)	Ln (C_{PF}) M	Ln (r_{PF}) mol/L*min	Constante de pseudovelocidad k' (L/mol*s)
37.050	6.548	10.508	8.749
46.083	6.767	10.673	11.339
56.233	6.915	10.898	12.051
66.250	7.105	11.184	13.080
			10.628

Fuente: Datos originales.

Tabla XXX Valores de la velocidad de agitación y diámetro del agitador en el sistema ingles para una solución de Pirofosfato Sódico $2.018 \cdot 10^{-3}$ M a 40°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR

t (min)	Velocidad del Agitador (rpm)	Velocidad del Agitador (rps)	Diámetro del Agitador (m)	Diámetro del Agitador (pie)
37.050	900	15	0.035	0.115
46.083	900	15	0.035	0.115
56.233	900	15	0.035	0.115
66.250	900	15	0.035	0.115

Fuente: Datos originales.

Tabla XXXI Valores de la densidad y viscosidad en el sistema ingles para una solución de Pirofosfato Sódico $2.018 \cdot 10^{-3}$ M a 40°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR

t (min)	Peso picnómetro + solución (g)	Peso picnómetro (g)	Peso solución (g)	Volumen del picnómetro (mL)	Densidad de la solución (g/mL)	Densidad de la solución (lb_m/pie^3)	Viscosidad (cP)	Viscosidad ($\text{lb}_m/\text{pie}^*\text{s}$)
37.050	38.715	28.248	10.467	10.302	1.016	63.422	1.00	6.720E-04
46.083	38.715	28.248	10.467	10.302	1.016	63.422	1.01	6.787E-04
56.233	38.716	28.248	10.468	10.302	1.016	63.428	1.00	6.720E-04
66.250	38.720	28.248	10.472	10.302	1.017	63.452	1.00	6.720E-04

Fuente: Datos originales.

Tabla XXXII Valores del número de Reynolds, número de potencia y potencia para una solución de Pirofosfato Sódico $2.018 \cdot 10^{-3}$ M a 40°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos en un reactor discontinuo tipo CSTR

t (min)	Velocidad del agitador (rps)	Diámetro del agitador (pie)	Densidad de la solución (lb_m/pie^3)	Viscosidad ($\text{lb}_m/\text{pie} \cdot \text{s}$)	Número de Reynolds	Número de potencia	Potencia ($\text{pie} \cdot \text{lb}_r/\text{s}$)	Potencia (W)
37.050	15	0.115	63.422	6.720E-04	1.867E+04	4.8	0.638	0.865
46.083	15	0.115	63.422	6.787E-04	1.848E+04	4.8	0.638	0.865
56.233	15	0.115	63.428	6.720E-04	1.867E+04	4.8	0.638	0.865
66.250	15	0.115	63.452	6.720E-04	1.868E+04	4.8	0.638	0.865

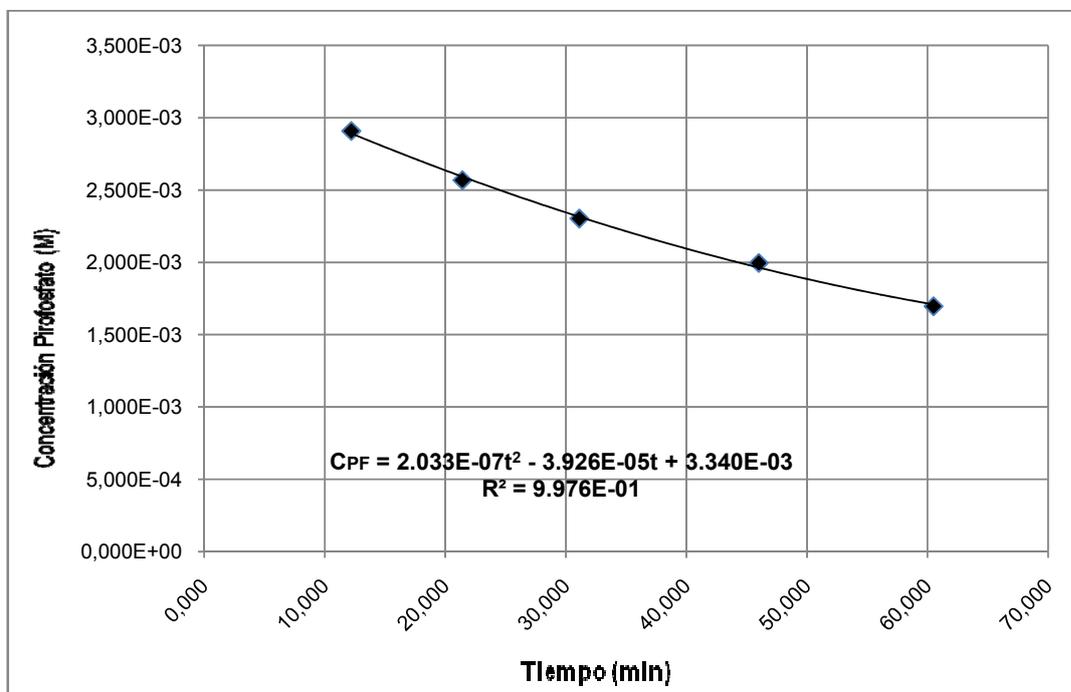
Fuente: Datos originales.

Tabla XXXIII Valores del tiempo, absorbancia, concentración de ion Ortofosfato, concentración y velocidad de consumo del ion Pirofosfato $4.035 \cdot 10^{-3}$ M a 40°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR

t (min)	Transmitancia (%)	Absorbancia	Concentración de Ortofosfato en el balón (M)	Concentración de Ortofosfato en el reactor (M)	Concentración de Pirofosfato en el reactor (M)	Velocidad de consumo del Pirofosfato (mol/L*min)
12.200	56	0.252	4.505E-04	2.252E-03	2.909E-03	-3.271E-05
21.417	47	0.328	5.866E-04	2.933E-03	2.568E-03	-2.962E-05
31.117	41	0.387	6.927E-04	3.464E-03	2.303E-03	-2.636E-05
46.000	35	0.456	8.156E-04	4.078E-03	1.996E-03	-2.136E-05
60.500	30	0.523	9.354E-04	4.677E-03	1.696E-03	-1.649E-05

Fuente: Datos originales

Figura 60 Curva de correlación para la concentración del ion Pirofosfato en función del tiempo de reacción, para una solución $4.035 \cdot 10^{-3}$ M de Pirofosfato Sódico, evaluada en un reactor discontinuo tipo CSTR, a 40°C , 900 rpm y pH -0.04



Fuente: Datos calculados tabla XXXII

Tabla XXXIV Valores de la constante de velocidad y la linealización logarítmica para la concentración y velocidad de consumo, para una solución de Pirofosfato Sódico $4.035 \cdot 10^{-3}$ M a 40°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR

t (min)	Ln (C_{PF}) M	Ln (r_{PF}) mol/L*min	Constante de pseudovelocidad k' (L/mol*s)
12.200	5.840	10.328	5.553
21.417	5.964	10.427	6.498
31.117	6.073	10.544	7.241
46.000	6.217	10.754	7.885
60.500	6.379	11.013	8.511
			6.997

Fuente: Datos originales.

Tabla XXXV Valores de la velocidad de agitación y diámetro del agitador en el sistema ingles para una solución de Pirofosfato Sódico $4.035 \cdot 10^{-3}$ M a 40°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR

t (min)	Velocidad del Agitador (rpm)	Velocidad del Agitador (rps)	Diámetro del Agitador (m)	Diámetro del Agitador (pie)
12.200	900	15	0.035	0.115
21.417	900	15	0.035	0.115
31.117	900	15	0.035	0.115
46.000	900	15	0.035	0.115
60.500	900	15	0.035	0.115

Fuente: Datos originales.

Tabla XXXVI Valores de la densidad y viscosidad en el sistema ingles para una solución de Pirofosfato Sódico $4.035 \cdot 10^{-3}$ M a 40°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR

t (min)	Peso picnómetro + solución (g)	Peso picnómetro (g)	Peso solución (g)	Volumen del picnómetro (mL)	Densidad de la solución (g/mL)	Densidad de la solución (lb_m/pie^3)	Viscosidad (cP)	Viscosidad ($\text{lb}_m/\text{pie} \cdot \text{s}$)
12.200	38.718	28.248	10.470	10.302	1.0163	63.4399	1.00	6.720E-04
21.417	38.720	28.248	10.472	10.302	1.0165	63.4520	1.01	6.787E-04
31.117	38.718	28.248	10.470	10.302	1.0163	63.4399	1.00	6.720E-04
46.000	38.719	28.248	10.471	10.302	1.0164	63.4460	1.00	6.720E-04
60.500	38.718	28.248	10.470	10.302	1.0163	63.4399	1.01	6.787E-04

Fuente: Datos originales.

Tabla XXXVII Valores del número de Reynolds, número de potencia y potencia para una solución de Pirofosfato Sódico $4.035 \cdot 10^{-3}$ M a 40°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos en un reactor discontinuo tipo CSTR

t (min)	Velocidad del agitador (rps)	Diámetro del agitador (pie)	Densidad de la solución (lb_m/pie^3)	Viscosidad ($\text{lb}_m/\text{pie}^*\text{s}$)	Número de Reynolds	Número de potencia	Potencia ($\text{pie}*\text{lb}_i/\text{s}$)	Potencia (W)
12.200	15	0.115	63.4399	6.720E-04	1.867E+04	4.8	0.638	0.865
21.417	15	0.115	63.4520	6.787E-04	1.849E+04	4.8	0.638	0.865
31.117	15	0.115	63.4399	6.720E-04	1.867E+04	4.8	0.638	0.865
46.000	15	0.115	63.4460	6.720E-04	1.867E+04	4.8	0.638	0.865
60.500	15	0.115	63.4399	6.787E-04	1.849E+04	4.8	0.638	0.865

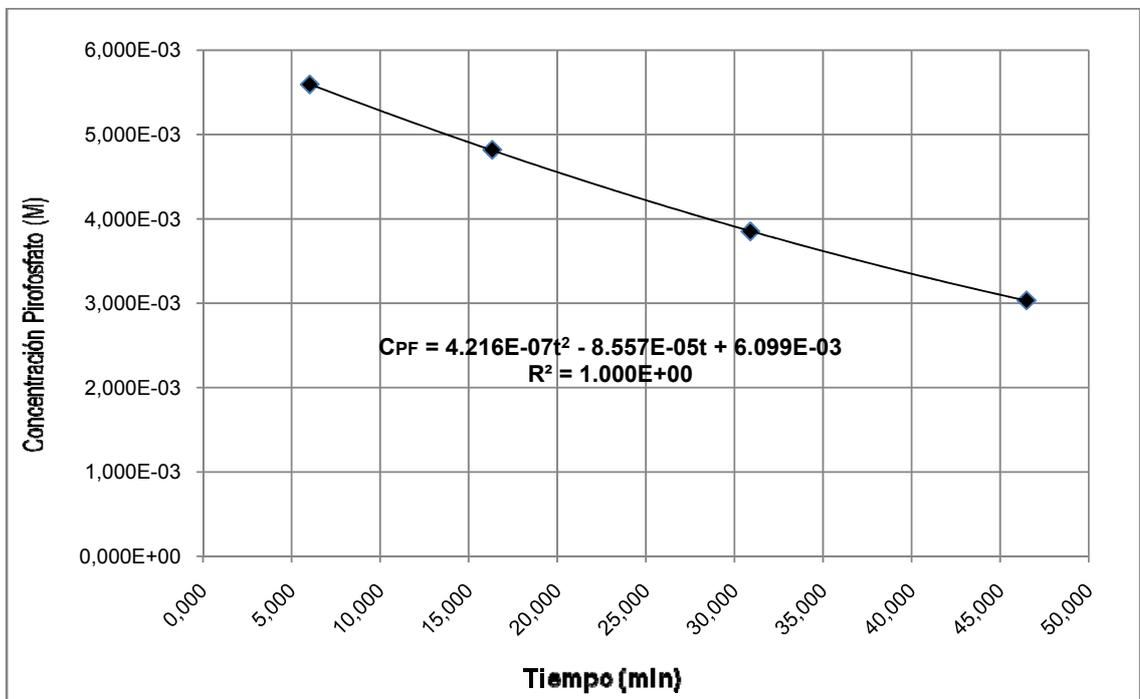
Fuente: Datos originales.

Tabla XXXVIII Valores del tiempo, absorbancia, concentración de ion Ortofosfato, concentración y velocidad de consumo del ion Pirofosfato $6.053 \cdot 10^{-3}$ M a 40°C, 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR

t (min)	Transmitancia (%)	Absorbancia	Concentración de Ortofosfato en el balón (M)	Concentración de Ortofosfato en el reactor (M)	Concentración de Pirofosfato en el reactor (M)	Velocidad de consumo del Pirofosfato (mol/L*min)
6.033	79	0.102	1.833E-04	9.164E-04	5.595E-03	-8.819E-05
16.333	53	0.276	4.933E-04	2.466E-03	4.820E-03	-7.508E-05
30.900	32	0.495	8.805E-04	4.403E-03	3.852E-03	-5.655E-05
46.483	21	0.678	1.208E-03	6.039E-03	3.033E-03	-3.672E-05

Fuente: Datos originales

Figura 61 Curva de correlación para la concentración del ion Pirofosfato en función del tiempo de reacción, para una solución $6.053 \cdot 10^{-3}$ M de Pirofosfato Sódico, evaluada en un reactor discontinuo tipo CSTR, a 40°C , 900 rpm y pH -0.04



Fuente: Datos calculados tabla XXXVII.

Tabla XXXIX Valores de la constante de velocidad y la linealización logarítmica para la concentración y velocidad de consumo, para una solución de Pirofosfato Sódico $6.053 \cdot 10^{-3}$ M a 40°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR

t (min)	Ln (C_{PF}) M	Ln (r_{PF}) mol/L*min	Constante de pseudovelocidad k' (L/mol*s)
6.033	5.186	9.336	2.847
16.333	5.335	9.497	3.267
30.900	5.559	9.780	3.854
46.483	5.798	10.212	4.037
			3.719

Fuente: Datos originales.

Tabla XL Valores de la velocidad de agitación y diámetro del agitador en el sistema ingles para una solución de Pirofosfato Sódico $6.053 \cdot 10^{-3}$ M a 40°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR

t (min)	Velocidad del Agitador (rpm)	Velocidad del Agitador (rps)	Diámetro del Agitador (m)	Diámetro del Agitador (pie)
6.033	900	15	0.035	0.115
16.333	900	15	0.035	0.115
30.900	900	15	0.035	0.115
46.483	900	15	0.035	0.115

Fuente: Datos originales.

Tabla XLI Valores de la densidad y viscosidad en el sistema ingles para una solución de Pirofosfato Sódico $6.053 \cdot 10^{-3}$ M a 40°C, 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos, en un reactor discontinuo tipo CSTR

t (min)	Peso picnómetro + solución (g)	Peso picnómetro (g)	Peso solución (g)	Volumen del picnómetro (mL)	Densidad de la solución (g/mL)	Densidad de la solución (lb _m /pie ³)	Viscosidad (cP)	Viscosidad (lb _m /pie*s)
6.033	38.718	28.248	10.470	10.302	1.016	63.440	1.00	6.720E-04
16.333	38.720	28.248	10.472	10.302	1.017	63.452	1.01	6.787E-04
30.900	38.718	28.248	10.470	10.302	1.016	63.440	1.00	6.720E-04
46.483	38.719	28.248	10.471	10.302	1.016	63.446	1.00	6.720E-04

Fuente: Datos originales.

Tabla XLII Valores del número de Reynolds, número de potencia y potencia para una solución de Pirofosfato Sódico $6.053 \cdot 10^{-3}$ M a 40°C , 900 rpm y pH -0.04, evaluada a distintos tiempos en un reactor discontinuo tipo CSTR

t (min)	Velocidad del agitador (rps)	Diámetro del agitador (pie)	Densidad de la solución (lb_m/pie^3)	Viscosidad ($\text{lb}_m/\text{pie} \cdot \text{s}$)	Número de Reynolds	Número de potencia	Potencia ($\text{pie} \cdot \text{lb}_f/\text{s}$)	Potencia (W)
6.033	15	0.115	63.440	6.720E-04	1.867E+04	4.8	0.638	0.865
16.333	15	0.115	63.452	6.787E-04	1.849E+04	4.8	0.638	0.865
30.900	15	0.115	63.440	6.720E-04	1.867E+04	4.8	0.638	0.865
46.483	15	0.115	63.446	6.720E-04	1.867E+04	4.8	0.638	0.865

Fuente: Datos originales.

Tabla XLIII Valores de la constante de pseudovelocidad y de la energía de activación a partir de las concentraciones iniciales de Pirofosfato Sódico y las temperaturas de reacción

Concentración de Pirofosfato Sódico (M)	Temperatura K	Energía de activación (J/mol)
2.018E-03	295.15	59972.779
	313.15	
4.035E-03	295.15	94645.218
	313.15	
6.053E-03	295.15	129417.312
	313.15	

Fuente: Datos calculados.

APÉNDICE 3

MUESTRA DE CÁLCULO

1. Cálculo del tiempo en minutos:

$$t(\text{min}) = \frac{3600 \cdot h + 60 \cdot m + s}{3600} \quad (84)$$

Donde:

t (min): tiempo en minutos

h: horas

m: minutos

s: segundos

- 1.1 Cálculo del tiempo en minutos para una solución de Pirofosfato Sódico $2.018 \cdot 10^{-3}$ M a 22 °C, 900 rpm y pH = -0.05:

h = 2 horas. **Fuente: Datos originales.**

m = 15 minutos. **Fuente: Datos originales.**

s = 40 segundos. **Fuente: Datos originales.**

$$t(\text{min}) = \frac{3600 \cdot 2 + 60 \cdot 15 + 40}{3600} = 135.667 \text{ min}$$

Los resultados para las siguientes corridas a distintas concentraciones y temperaturas, se presentan en la sección de datos calculados.

2. Cálculo de la absorbancia para las soluciones:

$$A = -\log\left(\frac{\%T}{100}\right) \quad (85)$$

Donde:

A: absorbancia.

%T: porcentaje de transmitancia.

- 2.1. Cálculo de la absorbancia para una solución de Pirofosfato Sódico $2.018 \cdot 10^{-3}$ M a 22 °C, 900 rpm y pH = -0.05:

%T: 68 **Fuente: Datos originales.**

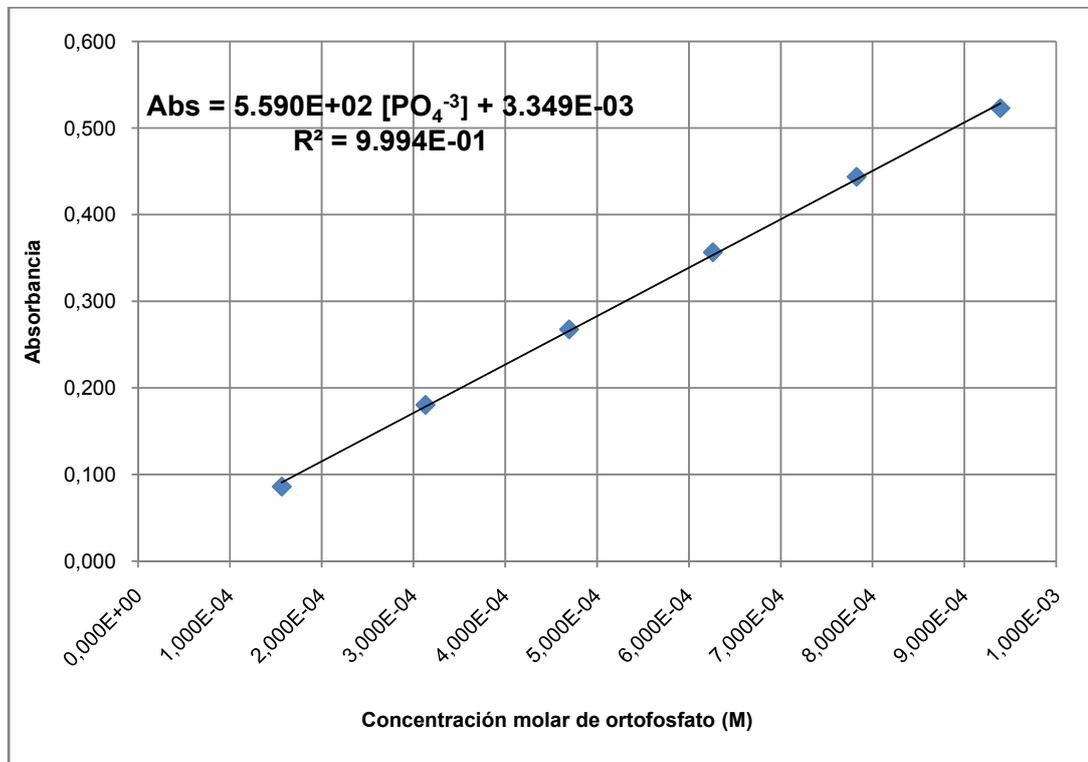
$$A = -\log\left(\frac{68}{100}\right) = 0.167$$

Los resultados para las siguientes corridas a distintas concentraciones y temperaturas, se presentan en la sección de datos calculados.

3. Elaboración de la curva de calibración:

Esta se elaboró, con los puntos (x,y) Absorbancia vs Concentración molar de Ortofosfato (M). De la **tabla de datos originales**, con lo cual se obtuvo la siguiente gráfica:

Figura 62 Correlación lineal de la absorbancia en función de la concentración de ion Ortofosfato con pendiente ($m = \epsilon \cdot b$). Evaluada a 425 nm de longitud de onda y trayecto óptico de 1.297 cm



Fuente: Datos calculados tabla XI.

4. Cálculo de la absorptividad molar (ϵ) a 425 nm utilizando la curva de calibración:

$$\epsilon = \frac{m}{b} \quad (86)$$

Donde:

ϵ : absorptividad molar (L/mol*cm).

m: pendiente de la curva de calibración (L/mol).

b: longitud del trayecto óptico (cm).

m: 559.000 L/mol **Fuente: Muestra de cálculo 3.**

b: 1.297 cm **Fuente: Datos originales.**

$$\epsilon = \frac{559.000}{1.297} = 430.985 \frac{\text{L}}{\text{mol*cm}}$$

Esta absorptividad molar se utilizó para las demás corridas a distintas concentraciones y temperaturas.

5. Cálculo de la concentración de Ortofosfato en el balón aforado:

$$C_{\text{OF}}^{\text{balón}} = \frac{A}{\epsilon * b} \quad (87)$$

Donde:

$C_{\text{OF}}^{\text{balón}}$: concentración molar de ortofosfato en el balón aforado (M).

A: absorbancia.

ϵ : absorptividad molar a 425 nm (L/mol*cm).

b: longitud del trayecto óptico (cm).

- 5.1** Cálculo de la concentración molar de Ortofosfato en el balón aforado a partir de Pirofosfato Sódico $2.018 \cdot 10^{-3}$ M a 22 °C, 900 rpm y pH = -0.05:

A: 0.167 **Fuente: Muestra de cálculo 2.1.**

ϵ : 430.985 L/mol*cm **Fuente: Muestra de cálculo 4.**

b: 1.297 cm **Fuente: Datos originales.**

$$C_{\text{OF}}^{\text{balón}} = \frac{0.167}{430.985 \cdot 1.297} = 2.996 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Los resultados para las siguientes corridas a distintas concentraciones y temperaturas, se presentan en la sección de datos calculados.

- 6.** Cálculo de la concentración de Ortofosfato en el reactor de vidrio:

$$C_{\text{OF}}^{\text{reactor}} = 5 \cdot C_{\text{OF}}^{\text{balón}} \quad (88)$$

Donde:

$C_{\text{OF}}^{\text{reactor}}$: concentración molar de Ortofosfato en el reactor de vidrio (M).

$C_{\text{OF}}^{\text{balón}}$: concentración molar de Ortofosfato en el balón aforado (M).

- 6.1** Cálculo de la concentración molar de Ortofosfato en el reactor de vidrio a partir de Pirofosfato Sódico $2.018 \cdot 10^{-3}$ M a 22 °C, 900 rpm y pH = -0.05:

$C_{\text{OF}}^{\text{balón}}$: $2.996 \cdot 10^{-4}$ M **Fuente: Muestra de cálculo 5.1.**

$$C_{\text{OF}}^{\text{reactor}} = 5 \cdot 2.996 \cdot 10^{-4} = 1.498 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Los resultados para las siguientes corridas a distintas concentraciones y temperaturas, se presentan en la sección de datos calculados.

7. Cálculo de la concentración molar de Pirofosfato en el reactor de vidrio:

$$C_f^{PF} = C_0^{PF} - \frac{C_{OF}^{reactor}}{2} \quad (89)$$

Donde:

C_f^{PF} : concentración molar final de Pirofosfato Sódico (M).

C_0^{PF} : concentración molar inicial de Pirofosfato Sódico (M).

$C_{OF}^{reactor}$: concentración molar de Ortofosfato en el reactor de vidrio (M).

7.1 Cálculo de la concentración molar en el reactor de vidrio a partir de Pirofosfato Sódico $2.018 \cdot 10^{-3}$ M a 22 °C, 900 rpm y pH = -0.05:

C_0^{PF} : $2.018 \cdot 10^{-3}$ M **Fuente: Datos originales.**

$C_{OF}^{reactor}$: $1.498 \cdot 10^{-3}$ M **Fuente: Muestra de cálculo 6.1.**

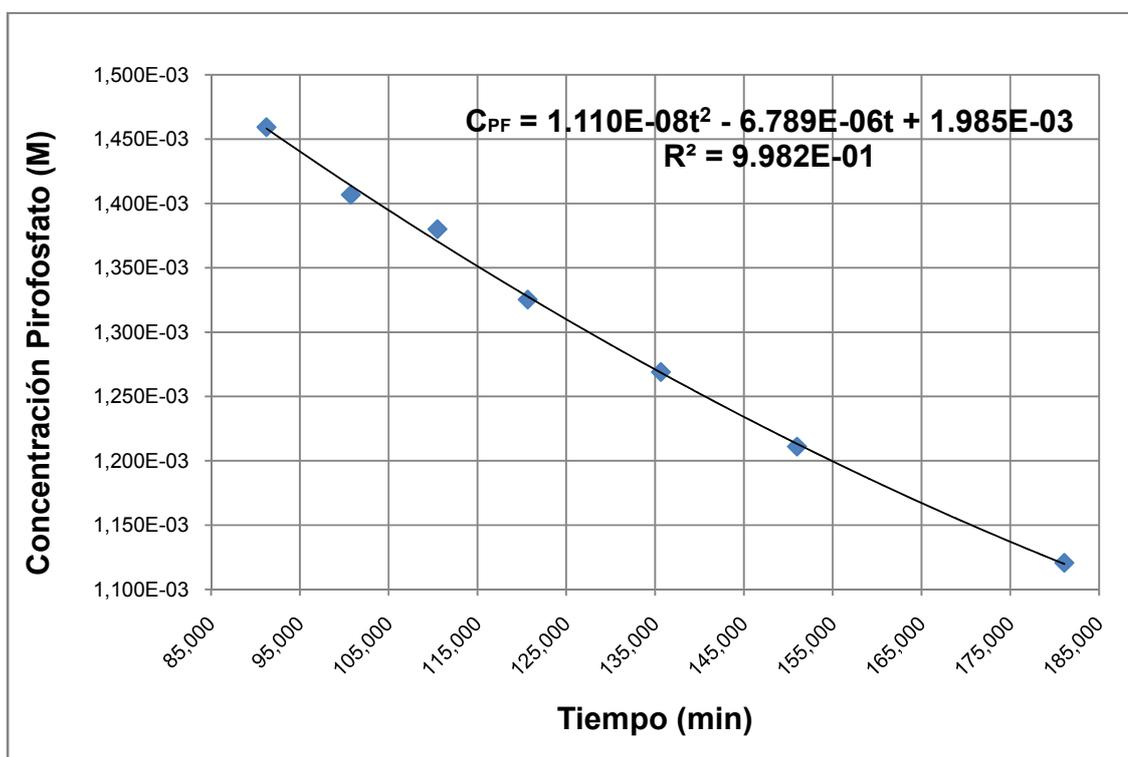
$$C_f^{PF} = 2.018 \cdot 10^{-3} - \frac{1.498 \cdot 10^{-3}}{2} = 1.269 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Los resultados para las siguientes corridas a distintas concentraciones y temperaturas, se presentan en la sección de datos calculados.

8. Cálculo de la velocidad de reacción en el reactor de vidrio a partir de Pirofosfato Sódico $2.018 \cdot 10^{-3}$ M a 22 °C, 900 rpm y pH = -0.05:

Esta se elaboró, con los puntos (x,y) Concentración Pirofosfato (M) vrs tiempo (min). De la **tabla de datos calculados** y siguiendo los pasos de la **muestra de cálculo 1-7**, con lo cual se obtuvo la siguiente gráfica:

Figura 63 Curva de correlación para la concentración del ion Pirofosfato en función del tiempo de reacción, para una solución $2.018 \cdot 10^{-3}$ M de Pirofosfato Sódico, evaluada en un reactor discontinuo tipo CSTR, a 22°C, 900 rpm y pH -0.04



Fuente: Datos calculados tabla XII.

Se agregó una línea de tendencia y se obtuvo un polinomio de la forma:

$$C_f^{PF}(t) = a_0 + a_1t + a_2t^2 + \dots + a_nt^n \quad (90)$$

El cual se derivó, dándonos otro polinomio de la siguiente forma:

$$\frac{dC_f^{PF}}{dt}(t) = a_1 + 2a_2t + \dots + na_nt^{n-1} \quad (91)$$

Donde:

$C_f^{PF}(t)$: concentración molar final de Pirofosfato Sódico (M) en función del tiempo.

$\frac{dC_f^{PF}}{dt}(t)$: velocidad de reacción del Pirofosfato Sódico (mol/L*min) en función del tiempo.

t: tiempo (min).

a_n : constantes del polinomio.

Ejemplo 8.1.

$$C_f^{PF}(t) = 1.110 \cdot 10^{-8} \cdot t^2 - 6.789 \cdot 10^{-6} \cdot t + 1.985 \cdot 10^{-3}$$

Fuente: Muestra de cálculo 8.

$$\frac{dC_f^{PF}}{dt}(t) = 2 \cdot 1.110 \cdot 10^{-8} \cdot t - 6.789 \cdot 10^{-6} \quad \text{Fuente: Datos calculados.}$$

t: 135.667 min **Fuente: Muestra de cálculo 1.1**

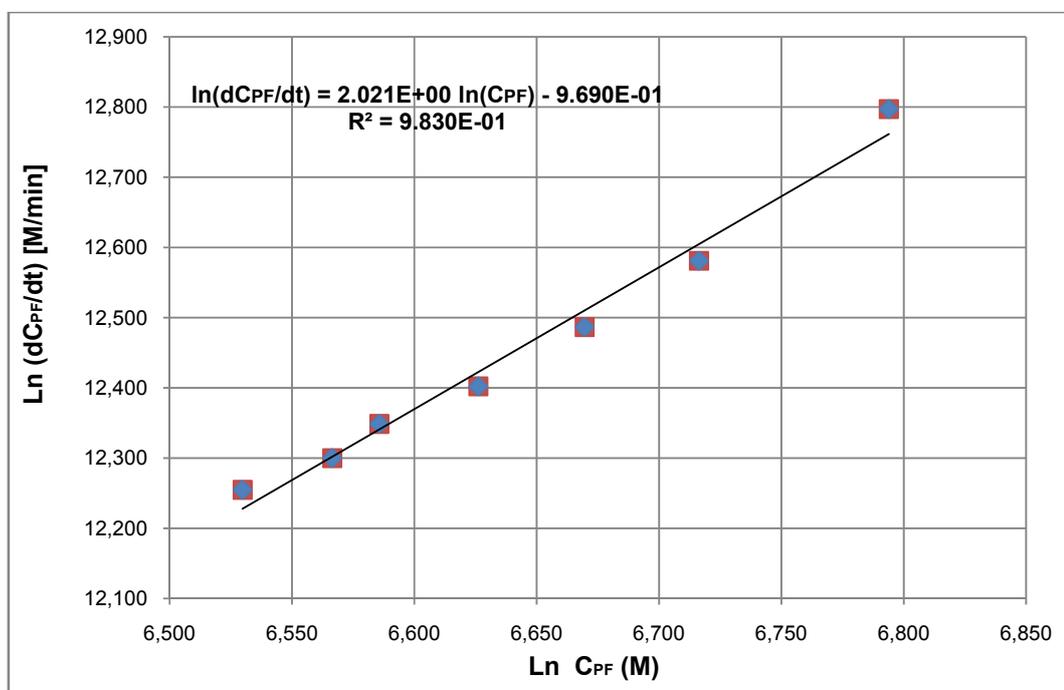
$$\frac{dC_f^{PF}}{dt}(t) = 2 \cdot 1.110 \cdot 10^{-8} \cdot 135.667 - 6.789 \cdot 10^{-6} = -3.777 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{min}}$$

Los resultados para las siguientes corridas a distintos tiempos, concentraciones y temperaturas, se presentan en la sección de datos calculados.

9. Cálculo del orden de reacción y la constante de pseudovelocidad en el reactor de vidrio a partir de Pirofosfato Sódico $2.018 \cdot 10^{-3}$ M a 22 °C, 900 rpm y pH = -0.05:

Esta se elaboró, con los puntos (x,y), $-\ln(-dC_{PF}/dt)$ (M/min) vrs $-\ln(C_{PF})$ (M). De la **tabla de datos calculados** y siguiendo los pasos de la **muestra de cálculo 1-7**, con lo cual se obtuvo la siguiente gráfica:

Figura 64 Correlación lineal del efecto en la conversión, del ácido Pirofosfórico a ácido Ortofosfórico, en función de la concentración del reactivo Pirofosfato Sódico $2.018 \cdot 10^{-3}$ M. Evaluada en un reactor discontinuo tipo CSTR a 22 °C, 900 rpm y pH -0.04



Fuente: Datos calculados. Apéndice

Se agregó una línea de tendencia y se obtuvo un polinomio de la forma:

$$-\ln\left(-\frac{dC_f^{PF}}{dt}\right) = -\ln k' + \alpha(-\ln C_f^{PF}) \quad (92)$$

$$y = b + m x$$

Donde:

$\frac{dC_f^{PF}}{dt}$: velocidad de reacción del Pirofosfato Sódico (mol/L*min).

k' : constante cinética de pseudovelocidad.

α : orden de reacción.

C_f^{PF} : concentración molar final de Pirofosfato Sódico (M).

Ejemplo 9.1.

$$-\ln\left(-\frac{dC_f^{PF}}{dt}\right) = -9.690 \cdot 10^{-1} + 2.021(-\ln C_f^{PF}) \quad \text{Fuente: Muestra de cálculo 9.}$$

α = orden de reacción = 2.021

$$-\ln k' = -9.690 \cdot 10^{-1} \quad k' = e^{0.969} = 2.636 \text{ L/mol*s}$$

Los resultados para las siguientes corridas a distintos tiempos, concentraciones y temperaturas, se presentan en la sección de datos calculados.

10. Cálculo de la energía de activación a partir de Pirofosfato Sódico $2.018 \cdot 10^{-3}$ M a 22 y 40 °C, 900 rpm y pH = -0.05:

$$E_a = \frac{-\ln\left(\frac{k'_2}{k'_1}\right) * R}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \quad (93)$$

Donde:

E_a : energía de activación (J/mol).

k'_1 : constante de pseudovelocidad (L/mol*s) a la temperatura T_1 .

k'_2 : constante de pseudovelocidad (L/mol*s) a la temperatura T_2 .

T_1 y T_2 : temperatura absoluta en K.

R: constante de los gases ideales 8.314 (J/mol*K).

Ejemplo 10.1.

k'_1 : 2.636 (L/mol*s) **Fuente: Datos calculados.**

k'_2 : 10.741 (L/mol*s) **Fuente: Datos calculados.**

T_1 : 22°C + 273.15 = 295.15 K **Fuente: Datos calculados.**

T_2 : 40°C + 273.15 = 313.15 K **Fuente: Datos calculados.**

$$E_a = \frac{-\ln\left(\frac{10.625}{2.636}\right) * 8.314}{\left(\frac{1}{313.15} - \frac{1}{295.15}\right)} = 59520.553 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Los resultados para las siguientes corridas a distintos tiempos, concentraciones y temperaturas, se presentan en la sección de datos calculados.

11. Cálculo de la velocidad del agitador en revoluciones por segundo (rps):

$$V_{\text{rps}} = \frac{V_{\text{rpm}}}{60} \quad (94)$$

Donde:

V_{rps} : velocidad del agitador en revoluciones por segundo.

V_{rpm} : velocidad del agitador en revoluciones por minuto.

Ejemplo 11.1:

V_{rpm} : 900 rpm **Fuente: Datos originales.**

$$V_{\text{rps}} = \frac{900}{60} = 15 \text{ rps}$$

Los resultados para las siguientes corridas a distintos tiempos, concentraciones y temperaturas, se presentan en la sección de datos calculados.

12. Cálculo del diámetro del agitador en pies:

$$D_a^{\text{pie}} = \frac{D_a^{\text{m}}}{3.048 \cdot 10^{-1}} \quad (95)$$

Donde:

D_a^{pie} : diámetro del agitador en pies.

D_a^{m} : diámetro del agitador en metros.

Ejemplo 12.1:

D_a^m : 0.035 m **Fuente: Datos originales.**

$$D_a^{pie} = \frac{0.035}{3.048 * 10^{-1}} = 0.115 \text{ pies}$$

Los resultados para las siguientes corridas a distintos tiempos, concentraciones y temperaturas, se presentan en la sección de datos calculados.

13. Cálculo de la densidad en lb_m/pie^3 del Pirofosfato Sódico $2.018 * 10^{-3}$ M a 22 °C, 900 rpm y pH = -0.05:

$$\rho \left(\frac{lb_m}{pie^3} \right) = \frac{m_2 - m_1}{V_{pic} * 1.602 * 10^{-2}} \quad (96)$$

Donde:

$\rho \left(\frac{lb_m}{pie^3} \right)$: densidad de la solución en lb_m/pie^3 .

m_2 : peso del picnómetro + peso de la solución (g).

m_1 : peso del picnómetro (g).

V_{pic} : volumen del picnómetro (mL).

Ejemplo 13.1:

m_2 : 38.746 g **Fuente: Datos originales.**

m_1 : 28.248 g **Fuente: Datos originales.**

V_{pic} : 10.302 mL **Fuente: Datos originales.**

$$\rho \left(\frac{lb_m}{pie^3} \right) = \frac{38.746 - 28.248}{10.302 * 1.602 * 10^{-2}} = 63.610 \frac{lb_m}{pie^3}$$

Los resultados para las siguientes corridas a distintos tiempos, concentraciones y temperaturas, se presentan en la sección de datos calculados.

14. Cálculo de la viscosidad en $\text{lb}_m/\text{pie}^*\text{s}$ del Pirofosfato Sódico $2.018*10^{-3}$ M a 22 °C, 900 rpm y pH = -0.05:

$$\mu\left(\frac{\text{lb}_m}{\text{pie}^*\text{s}}\right)=0.000672*\mu(\text{cP}) \quad (97)$$

Donde:

$\mu\left(\frac{\text{lb}_m}{\text{pie}^*\text{s}}\right)$: viscosidad en $\text{lb}_m/\text{pie}^*\text{s}$.

$\mu(\text{cP})$: viscosidad en centipoises.

Ejemplo 14.1:

$\mu(\text{cP})$: 1.11 cP **Fuente: Datos originales.**

$$\mu\left(\frac{\text{lb}_m}{\text{pie}^*\text{s}}\right)=0.000672*1.11=7.459*10^{-4} \frac{\text{lb}_m}{\text{pie}^*\text{s}}$$

Los resultados para las siguientes corridas a distintos tiempos, concentraciones y temperaturas, se presentan en la sección de datos calculados.

15. Cálculo del número de Reynolds para el Pirofosfato Sódico $2.018*10^{-3}$ M a 22 °C, 900 rpm y pH = -0.05:

$$N_{\text{Re}}=\frac{n*D_a^2*\rho}{\mu} \quad (98)$$

Donde:

N_{Re} : número de Reynolds.

n : velocidad del agitador en rps.

D_a : diámetro del agitador en pies.

ρ : densidad de la solución en lb_m/pe^3 .

μ : viscosidad de la solución en $lb_m/pe*s$.

Ejemplo 15.1:

n : 15 rps **Fuente: Datos calculados.**

D_a : 0.115 pies **Fuente: Datos calculados.**

ρ : 63.610 lb_m/pe^3 **Fuente: Datos calculados..**

μ : $7.459*10^{-4}$ $lb_m/pe*s$ **Fuente: Datos calculados.**

$$N_{Re} = \frac{15*0.115^2*63.610}{7.459*10^{-4}} = 1.687*10^4$$

Los resultados para las siguientes corridas a distintos tiempos, concentraciones y temperaturas, se presentan en la sección de datos calculados.

16. Cálculo del número de Potencia para el Pirofosfato Sódico $2.018*10^{-3}$ M a 22 °C, 900 rpm y $pH = -0.05$:

Para calcular el número de Potencia se utilizó la **figura 12 del marco teórico** con una relación $W/D_a = 1/4$, para un número de Reynolds de 16870. Como la relación es directamente proporcional al ancho de las palas **ref. 6**. El número de Potencia para una relación $W/D_a = 1/5$, viene dado por la siguiente ecuación:

$$N_P^{0.2} = \frac{0.2*N_P^{0.25}}{0.25} \quad (99)$$

Donde:

$N_P^{0.2}$: número de Potencia para una relación ($W/D_a = 1/5$).

$N_P^{0.25}$: número de Potencia para una relación ($W/D_a = 1/4$).

Ejemplo 16.1:

$N_P^{0.25}$: 6 Fuente: figura 12.

$$N_P^{0.2} = \frac{0.2 \cdot 6}{0.25} = 4.8$$

Los resultados para las siguientes corridas a distintos tiempos, concentraciones y temperaturas, se presentan en la sección de datos calculados.

17. Cálculo de la Potencia en Watts para el Pirofosfato Sódico $2.018 \cdot 10^{-3}$ M a 22 °C, 900 rpm y pH = -0.05:

$$P(W) = \frac{1.356 \cdot N_P \cdot n^3 \cdot D_a^5 \cdot \rho}{g_c} \quad (100)$$

Donde:

P(W): potencia en Watts.

N_P : número de Potencia.

n: velocidad del agitador en rps.

D_a : diámetro del agitador en pies.

ρ : densidad de la solución en lb_m/pie^3 .

g_c : $32.17 \frac{lb_m \cdot pie/s^2}{lb_f}$.

Ejemplo 17.1:

N_p : 4.8 **Fuente: Muestra de cálculo 15.**

n : 15 rps **Fuente: Datos calculados.**

D_a : 0.115 pies **Fuente: Datos calculados..**

ρ : 63.610 lb_m/pie³ **Fuente: Datos calculados..**

$$P(W) = \frac{1.356 * 4.8 * 15^3 * 0.115^5 * 63.610}{32.17} = 0.867 \text{ W}$$

Los resultados para las siguientes corridas a distintos tiempos, concentraciones y temperaturas, se presentan en la sección de datos calculados.

18. Cálculo de la Potencia en Watts para el impacto de la altura:

$$P(W) = I^2 R \quad (101)$$

Donde:

$P(W)$: potencia en Watts.

I : corriente en amperios (A).

R : resistencia ohmios (Ω).

Ejemplo 18.1.

I : 0.5 A **Fuente: Datos originales.**

R : 15 Ω . **Fuente: Datos originales.**

$$P(W) = 0.5^2 * 15 = 3.75 \text{ W}$$

Lo que nos da una eficiencia en el uso de la potencia eléctrica a la turbina de 23.12 %.

Los resultados para las siguientes corridas a distintas alturas, se presentan en la sección de datos calculados.

APÉNDICE 4

PRESUPUESTO

Tabla XLIV Costos de reparación del reactor

1. Reparación	Descripción	Fuente	Fecha	Costo unitario (Q)	Cantidad	Costo total (Q)
Adaptación de llave	De vidrio Pyrex	Vidriería "Estilo"	01/04/2009	400.00	1	400.00
Tapón	De ertalón	Taller "Alvarado"	04/04/2009	67.00	6	402.00
Soporte del reactor	De acero inoxidable	Taller "Alvarado"	04/04/2009	400.00	1	400.00
Cubo sujetador	De acero inoxidable	Taller "Alvarado"	04/04/2009	53.00	3	159.00
Corte	Carcasa de baquelita	Taller "Alvarado"	04/04/2009	60.00	1	60.00
Alargado de eje	De acero inoxidable	Taller "Alvarado"	04/04/2009	100.00	1	100.00
Sujetador	De acero inoxidable	Taller "Alvarado"	04/04/2009	95.00	1	95.00
Turbina de disco	De 6 palas rectas en ertalón	Taller "Alvarado"	04/04/2009	200.00	1	200.00
Bafle deflector	De poliuretano	Taller "Alvarado"	04/04/2009	37.50	4	150.00
Aro para bafle	De acero inoxidable	Taller "Alvarado"	04/04/2009	40.00	2	80.00
Regulador	De ertalón	Taller "Alvarado"	04/04/2009	50.00	1	50.00
Tornillos	De acero inoxidable	Tornillos Basauri	10/04/2009	2.50	6	15.00
Teflón	En cinta	Polímeros Valenzuela	10/04/2009	7.50	1	7.50
Teflón	En esparrago	Polímeros Valenzuela	10/04/2009	37.50	1	37.50
Lámpara	P/Espectrofotómetro	BIOMÉDICA	15/05/2009	400.00	1	400.00
					Total	2556.00

Tabla XLV Costo de reactivos

2. Reactivos	Unidad	Fuente	Fecha	Costo unitario (Q)	Cantidad	Costo total (Q)
Pirofosfato Sódico 10 aguas	100 g	Química Técnica	01/09/2009	850.00	1	850.00
Ácido Clorhídrico al 37%	1 L	Química Técnica	01/09/2009	155.60	3	466.80
Hidróxido de Sodio	1Kg	Química Técnica	01/09/2009	283.00	1	283.00
Fosfato diácido de Potasio	100g	Química Técnica	01/09/2009	800.00	1	800.00
Metavanadato de Amonio	100g	Química Técnica	01/09/2009	1580.50	1	1580.50
Molibdato de Amonio	100g	Química Técnica	01/09/2009	876.40	1	876.40
					Total	4856.70

Tabla XLVI Costo de equipo

3. Equipo	Descripción	Fuente	Fecha	Costo inicial (Q)	Depreciación (Q)	Costo/ 2 meses (Q)
Balanza analítica	marca OHAUS modelo AR1530	KRON	20/09/2009	18393.00	3678.00	613.10
Reóstato semiconductor	marca SHARK modelo CS45788	Electrónica Panamericana	25/09/2009	8500.60	110.15	283.35
Motor agitador	DELPHY/ Therm UP80500 5000 rpm	Electrónica Panamericana	25/09/2009	7500.60	178.15	250.02
Potenciómetro	marca WINTP modelo SP10015	IPESA	18/09/2009	18700.00	656.00	623.33
Plancha de calentamiento con agitación	SYBRON/Thermolyne, SP18425	IPESA	18/09/2009	3280.00	656.00	109.33
Recirculador	marca SHARK modelo CS5788	IPESA	18/09/2009	10500.00	220.15	350.00
Viscosímetro	marca ASTP modelo SW10	IPESA	18/09/2009	15345.00	320.15	511.50
Espectrofotómetro	Spectronic 20 de Bausch and Lomb	IPESA	18/09/2009	22400.00	536.00	746.67
Campana de extracción	LABOTEC	INSBAL	18/09/2009	36952.00	7390.40	1231.73
					Total	4719.04

Tabla XLVII Costo de cristalería

4. Cristalería	Descripción	Fuente	Fecha	Costo unitario (Q)	Cantidad	Costo total (Q)
Pipeta serológica	10 mL	PROINCA	04/09/2009	18.20	1	18.20
Varilla de agitación	vidrio de 8*35mm	PROINCA	04/09/2009	10.50	2	21.00
Bureta	25 mL	PROINCA	04/09/2009	323.75	1	323.75
Beacker	25 mL Pyrex	PROINCA	04/09/2009	42.20	2	84.40
Beacker	50 mL Pyrex	PROINCA	04/09/2009	45.20	10	452.00
Beacker	250 mL Pyrex	PROINCA	04/09/2009	50.20	2	100.40
Beacker	1000 mL Pyrex	PROINCA	04/09/2009	70.20	2	140.40
Celda de espectrofotómetro	10 mL	BIOMEDICA	04/09/2009	25.00	4	100.00
Ampolla de decantación	500 mL	PROINCA	04/09/2009	875.88	2	1751.76
Probeta	10 mL	PROINCA	04/09/2009	38.35	1	38.35
Probeta	100 mL	PROINCA	04/09/2009	53.50	1	53.50
Balón aforado	50 mL	PROINCA	04/09/2009	62.30	10	623.00
Picnómetro	10 mL	PROINCA	04/09/2009	650.39	1	650.39
Termómetro	Rango de 0-200 °C	PROINCA	04/09/2009	102.48	3	307.44
Total						4664.59

Tabla XLVIII Costo de accesorios

5. Accesorios	Descripción	Fuente	Fecha	Costo unitario (Q)	Cantidad	Costo total (Q)
Pisetas de polietileno	125 mL	PROINCA	04/09/2009	25.20	1	25.20
Soporte universal	acero inoxidable	PROINCA	04/09/2009	180.36	1	180.36
Aros de hierro	hierro negro	PROINCA	04/09/2009	220.40	2	440.80
Lata de pintura	Aerosol/Negro	CEMACO	28/05/2009	35.00	1	35.00
Lata de pintura	Aerosol/Dorado	CEMACO	28/05/2009	35.00	1	35.00
Total						716.36

Tabla XLIX Costo de energía eléctrica

5. Energía eléctrica	Potencia (W)	Cantidad Horas	kW-h Totales	Costo kW-h (Q)	Costo total (Q)
Balanza analítica	6	50	0.30	1.67	0.50
Plancha de calentamiento	900	20	18.00	1.67	30.06
Reóstato	80	40	3.20	1.67	5.34
Espectrofotómetro	80	40	3.2	1.67	5.34
Agitador	3.5	40	0.14	1.67	0.23
Recirculador	900	15	13.50	1.67	22.55
Campana de extracción	900	6	5.40	1.67	9.02
Total					73.04

Tabla L Costo de otros

6. Otros	Fuente	Fecha	Costo unitario (Q)	Cantidad	Costo total (Q)
Guantes de látex	PROINCA	06/06/2009	48.72	2	97.44
Papel parafilm	PROINCA	06/06/2009	180.45	1	180.45
Fotocopias	USAC	10/10/2009	0.15	400	60.00
CD's	Office Depot	10/10/2009	3.50	2	7.00
Tijeras	Office Depot	06/06/2009	18.00	1	18.00
Masking tape	Office Depot	06/06/2009	8.50	1	8.50
Lapiceros	Office Depot	07/06/2009	2.75	3	8.25
Agua destilada	Salvavidas	08/06/2009	25.00	1	25.00
Papel mayordomo	Paiz	06/06/2009	10.50	6	63.00
				Total	370.20

Tabla LI Costos totales de la investigación

No.	Resumen	Costo (Q)
1	Reparación	2556.00
2	Reactivos	4856.70
3	Equipo	4719.04
4	Cristalería	4664.59
5	Accesorios	716.36
6	Energía eléctrica	73.04
7	Otros	370.20
Total		17955.93

APÉNDICE 5

Tabla LII Impactos ambientales que pueden ser generados por la investigación

No.	Aspecto ambiental	Impacto ambiental	Tipo de impacto ambiental (de acuerdo con la descripción del cuadro anterior)	Actividades de la investigación donde aplica el impacto ambiental	Manejo Ambiental Indicar qué se hará para evitar el impacto al ambiente
1	Aire	Gases	Gases	<ul style="list-style-type: none"> • Preparación de soluciones de ácido clorhídrico • Vapores producidos. 	Para mitigar el impacto al aire por los gases generados se utiliza una campana de extracción de gases y un condensador en el reactor.
		Ruido	<ol style="list-style-type: none"> 1. Muy suave 2. Suave 3. Intermedio 4. Fuerte 5. Muy fuerte 	Agitación de las soluciones (3)	Lubricación de las partes mecánicas con aceite 3 en 1, para evitar la formación de óxido.
		Vibraciones	<ol style="list-style-type: none"> 1. Muy suave 2. Suave 3. Intermedio 4. Fuerte 5. Muy fuerte 	Agitación de las soluciones (4)	Se fabricó un tapón largo de ertalón para evitar el cabeceo del motor de agitación.
		Olores	<ol style="list-style-type: none"> 1. No perceptible 2. Muy débilmente perceptible 3. Débilmente perceptible 4. Distinguible 5. Fuerte 6. Muy fuerte 7. Extremadamente fuerte 	<ul style="list-style-type: none"> • Preparación de soluciones de ácido clorhídrico (3) 	Realizar las soluciones dentro de la campana de extracción de gases.

2	Agua	Abastecimiento de agua	<ol style="list-style-type: none"> 1. Lavado de cristalería 2. Limpieza 3. Enfriamiento 4. Calentamiento 	<ul style="list-style-type: none"> • Preparación de soluciones (1,2) • Medición de densidad y viscosidad (1,2) • Acondicionamiento del reactor. 	El agua se utilizará racionalmente, exclusivamente para cubrir las necesidades de la investigación y no afectará a personas ni al ambiente.
		Aguas residuales ordinarias (aguas residuales generadas por las actividades domésticas)	No aplica, porque las aguas residuales están conectadas al drenaje principal.	No aplica, pues no se genera ningún impacto ambiental a dichas aguas.	No aplica, ya que no se manipulan dichas aguas.
		Aguas residuales especiales (aguas residuales generadas por servicios públicos municipales. Actividades de servicios industriales, agrícolas, pecuarios y hospitalarios.	Si aplica, pues se generarán aguas residuales provocadas por el manejo de desechos de laboratorio.	<ul style="list-style-type: none"> • Durante todo el proceso de investigación. 	Se realizará el manejo de desechos adecuado como, neutralización y precipitación selectiva, para que el impacto no sea significativo.
		Mezcla de las aguas residuales anteriores	No aplica, pues no se generarán mezclas de las aguas antes mencionadas.	No aplica, pues no se generará ningún impacto ambiental.	No aplica, pues no se generará ningún impacto ambiental.
		Agua de lluvia	No aplica, pues no se manipulan aguas de origen pluvial.	No aplica, pues no se generará ningún impacto ambiental a dichas aguas.	No aplica, pues no se generará ningún impacto ambiental.
		3	Suelo	Desechos sólidos (basura común)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Papel mayordomo 2. Papel parafilm

3	Suelo	Desechos peligrosos (líquidos)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Corrosivos 2. Reactivos 3. Explosivos 4. Tóxicos 5. Inflamables 6. Bioinfecciosos 	<ul style="list-style-type: none"> • Manipulación de ácido clorhídrico (1,2,4) • Manipulación de metavanadato de amonio (4) • Manipulación de molibdato de amonio (4) 	Se realizará el manejo de desechos adecuado como, neutralización y precipitación selectiva, para que el impacto no sea significativo.
		Modificación del relieve o la topografía del área.	No aplica, pues no se alterará la topografía del terreno.	No aplica, pues no se generará ningún impacto ambiental.	No aplica, pues no se generará ningún impacto ambiental.
4	Biodiversidad	Flora (árboles o plantas)	No aplica, pues no se alterará la flora.	No aplica, pues no se generará ningún impacto ambiental.	No aplica, pues no se generará ningún impacto ambiental.
		Fauna (animales)	No aplica, pues no se pondrá en peligro la vida de los animales que habitan alrededor del área.	No aplica, pues no se generará ningún impacto ambiental.	No aplica, pues no se generará ningún impacto ambiental.
		Ecosistemas	No aplica, pues no se destruirá el hábitat de ninguna especie.	No aplica, pues no se generará ningún impacto ambiental.	No aplica, pues no se generará ningún impacto ambiental.
5	Visual	Modificación del paisaje	No aplica, pues no se destruirá ningún entorno a la investigación.	No aplica, pues no se generará ningún impacto ambiental.	No aplica, pues no se generará ningún impacto ambiental.
6	Social	Cambios o modificaciones sociales	<ol style="list-style-type: none"> 1. Cultural 2. Político 3. Económico 	Al final de la investigación la habilitación de equipos, ayudará a futuros tesisistas, que deseen realizar su trabajo de graduación en el área de Química de la Escuela de Ingeniería Química.	Se dispondrá de un reactor CSTR discontinuo y un espectrofotómetro para el área de Química de la Escuela de Ingeniería Química.

Figura 65 Diagrama de causa y efecto para la para la realización del proyecto de trabajo de graduación. Cinética de la hidrólisis ácida del Pirofosfato Sódico

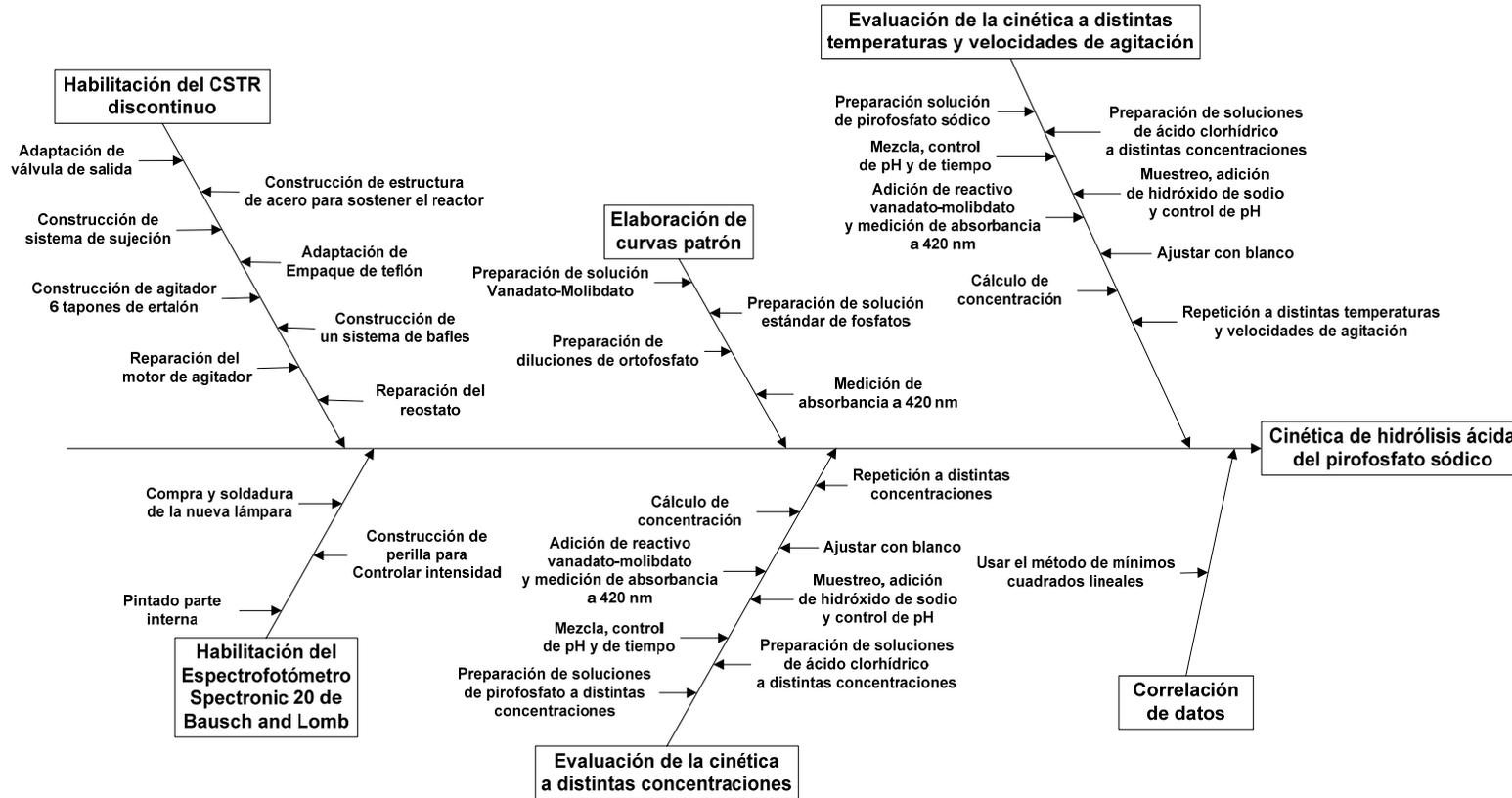
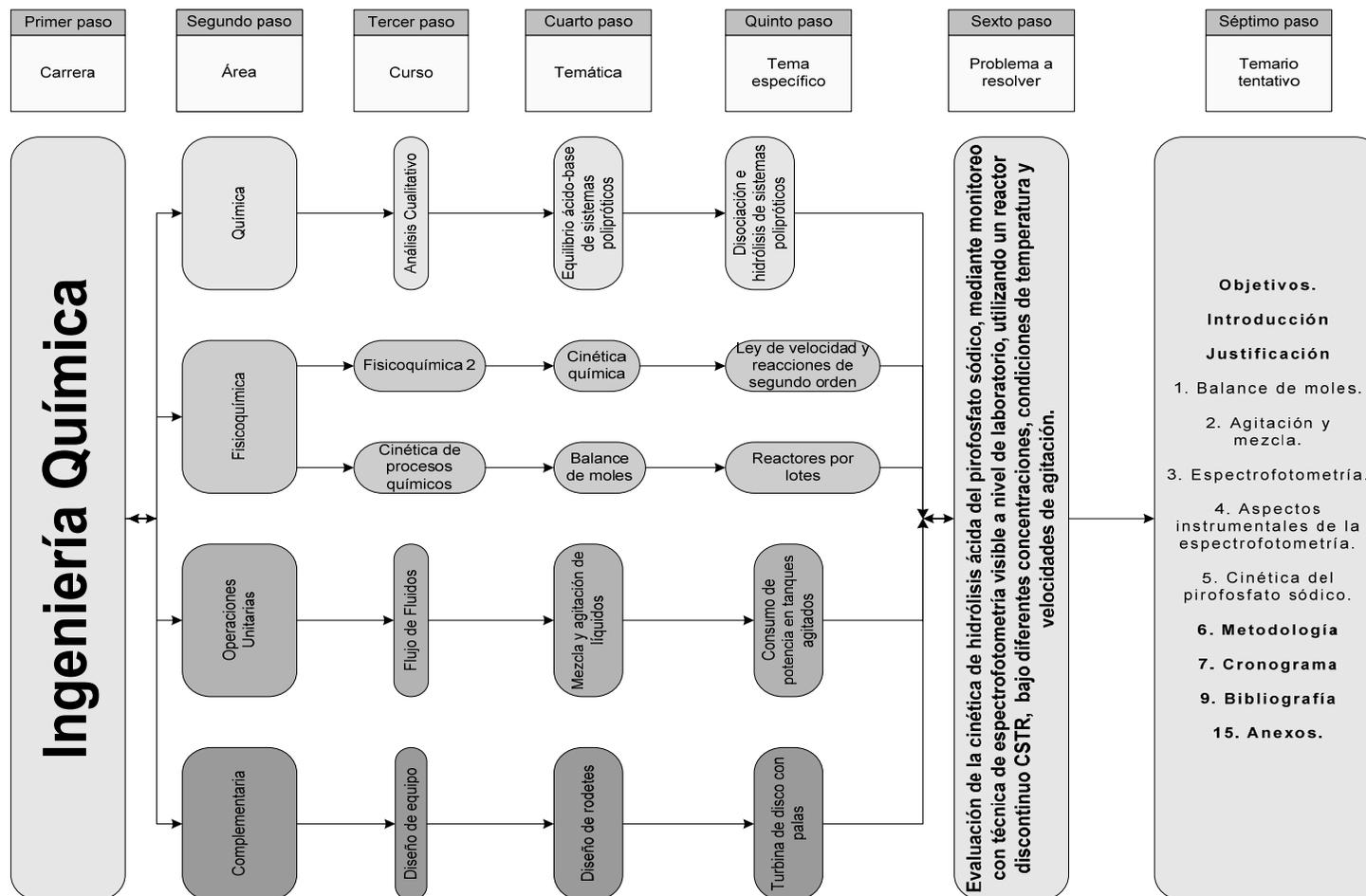


Figura 66 Requisitos académicos para la realización del proyecto de trabajo de graduación. Cinética de la hidrólisis ácida del Pirofosfato Sódico



APÉNDICE 6

Tabla LIII Comparación de proporciones estándar teóricas y experimentales, en el diseño de un tanque agitado por una turbina de disco con palas

Parámetro	Símbolo	Valor (mm)	Relación estándar teórica del reactor	Relación experimental del reactor
Diámetro del tanque	D_t	105	$\frac{D_a}{D_t} = \frac{1}{3}$	$\frac{D_a}{D_t} = \frac{35}{105} = \frac{1}{3}$
Diámetro del rodete	D_a	35		
Profundidad del líquido	H	105	$\frac{H}{D_t} = 1$	$\frac{H}{D_t} = \frac{105}{105} = 1$
Ancho de los baffles	J	8.75	$\frac{J}{D_t} = \frac{1}{12}$	$\frac{J}{D_t} = \frac{8.75}{105} = \frac{1}{12}$
Distancia del rodete al fondo del tanque	E	35	$\frac{E}{D_a} = 1$	$\frac{E}{D_a} = \frac{35}{35} = 1$
Altura de las palas del rodete	W	7	$\frac{W}{D_a} = \frac{1}{5}$	$\frac{W}{D_a} = \frac{7}{35} = \frac{1}{5}$
Ancho de las palas del rodete	L	8.75	$\frac{L}{D_a} = \frac{1}{4}$	$\frac{L}{D_a} = \frac{8.75}{35} = \frac{1}{4}$

Tabla LIV Impacto sobre la potencia al variar la holgura (H/D_t) dentro del reactor CSTR discontinuo

Altura del líquido -H- (mm)	Diámetro del reactor - D_t - (mm)	Relación -H/ D_t -	Corriente (A)	Resistencia (Ω)	Potencia (W)
105	105	1	0.5	15	3.75
99	105	0.943	0.5	15	3.75
93	105	0.886	0.5	15	3.75
86	105	0.819	0.5	15	3.75
78	105	0.743	0.5	15	3.75
71	105	0.676	0.5	15	3.75
65	105	0.619	0.5	15	3.75

Fuente: Datos originales

Tabla LV Comparación económica que resultó de reparar un reactor de vidrio traído del ICAITI, a comprar un reactor nuevo bajo las mismas especificaciones

Condición del reactor	Precio (Q)
Reparado	1856.00
Nuevo	88374.18

Fuente: IPESA. Figura 90

APÉNDICE 7

Figura 67 Reactor habilitado en sus condiciones iniciales



Figura 68 Adaptación de una pieza de vidrio con llave de teflón para toma de muestras



Figura 69 Diseño y construcción de una estructura metálica de acero inoxidable para sostener el reactor



Figura 70 Diseño y construcción de un sistema de sujeción de acero inoxidable, para apertura y cierre hermético entre el cuerpo y la tapadera del reactor



Figura 71 Adaptación de un empaque de teflón para el cierre hermético cuerpo y la tapadera del reactor



Figura 72 Construcción de una turbina de disco con 6 palas en ertalón, y 6 tapones 24/40 de ertalón, 5 con apertura central ajustada, para introducir el termómetro, el eje de agitación, dosificar reactivos y uno para sellar



Figura 73 Diseño y construcción de un sistema de baffles, para evitar vórtices y aumentar la turbulencia dentro del reactor



Figura 74 Vista del sistema de baffles dentro del reactor



Figura 75 Motor de agitación antes de la reparación mecánica y eléctrica



Figura 76 Motor de agitación después de la reparación mecánica y eléctrica



Figura 77 Reóstato antes de la calibración, pintado y reparación eléctrica



Figura 78 Reóstato después de la calibración, pintado y reparación eléctrica



Figura 79 Reactivos y reactor a utilizar en la hidrólisis ácida del Pirofosfato Sódico



Figura 80 Reactivos y espectrofotómetro, habilitado, para monitorear la hidrólisis ácida del Pirofosfato Sódico



Figura 81 Carcasa metálica del espectrofotómetro Rochester de Bausch and Lomb antes de pintarse



Figura 82 Carcasa metálica del espectrofotómetro Rochester de Bausch and Lomb después de pintarse



Figura 83 Espectrofotómetro Rochester de Bausch and Lomb antes de reparar, la perilla de control de la intensidad luminosa



Figura 84 Espectrofotómetro Rochester de Bausch and Lomb después de reparar, la perilla de control de la intensidad luminosa



Figura 85 Espectrofotómetro Rochester de Bausch and Lomb, con la nueva lámpara instalada para su posterior uso



Figura 86 Montaje del reactor sin accesorios

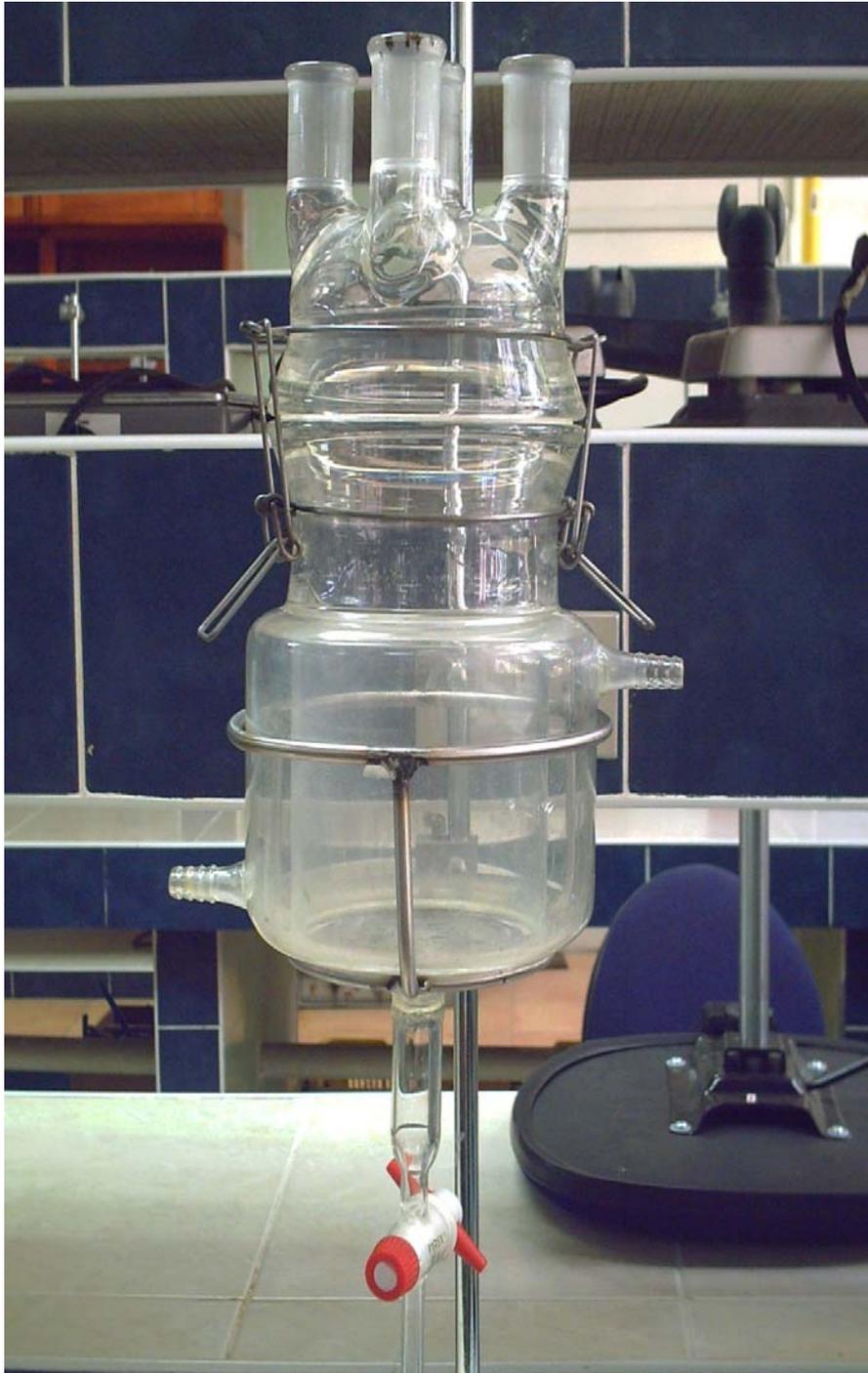


Figura 87 Montaje del reactor tipo tanque con agitación (CSTR) discontinuo, con accesorios de control



Figura 88 Reactor tipo tanque con agitación (CSTR) discontinuo, en fase de operación



Figura 89 Equipo para monitorear la cinética de hidrólisis ácido, junto a los balones que muestran la formación de Ortofosfato, aumentando la intensidad del color amarillo



Figura 90 Fotografía de un reactor discontinuo tipo CSTR (1.5 L), con equipo y accesorios nuevos



Figura 91 Porcentaje de disociación de las especies del ion Pirofosfato en función del pH a 20 °C

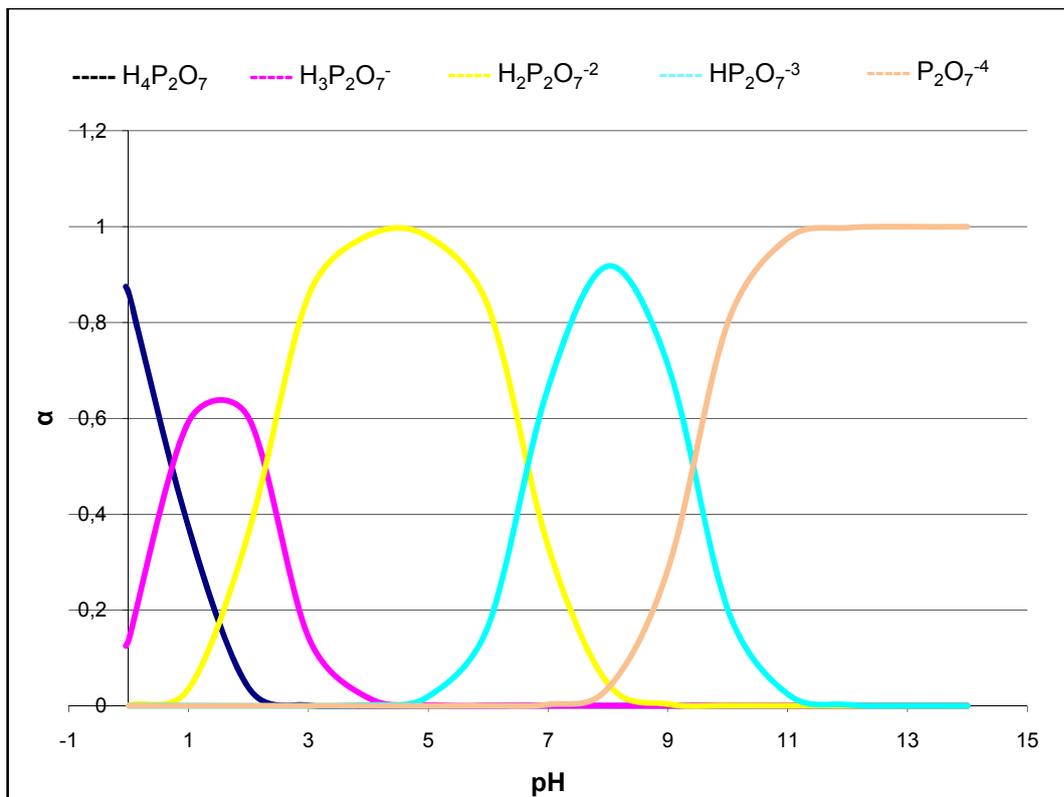


Figura 92 Porcentaje de disociación de las especies del ion Ortofosfato en función del pH a 20 °C

