V.- EQUIPO, MATERIALES Y METODOS

5.1).- EQUIPO

5.1.1). Un cromatógrafo de gases marca "Varian", modelo 3700 con detector de ionización de flama.

5.1.2). Un integrador, marca "Varian", modelo SP4270.

5.1.3). Una columna de acero inoxidable de 6 pies de longitud y 1/8 pulgada de diámetro, empacada con 10 % DC-200 sobre malla 80/100 de chromosorb G-AW, tratada con dimetilclorosilano.

5.1.4). Una jeringa "Hamilton" de 0.010 mL de capacidad y divisiones de hasta 0.001 mL.

5.1.5). Un espectrofotómetro infrarrojo "Beckman" modelo IR4210

5.1.6). Una microcomputadora "Apple IIe", modelo A2M0003.

5.1.7). Una impresora "EPSON", modelo RX-80.

5.1.8). Un cilindro para cloro de 50.0 L de capacidad

5.1.9). Un regulador de difragma "Matheson", modelo B15C-660 con un ensamble en "T" modelo 4775-660 para purgar.

5.1.10). Un rotámetro "Matheson", modelo 7650 T, equipado con un tubo modelo 602 y flotador de vidrio.

5.1.11). Un agitador "T-LINE", modelo 134-1, con velocidad de agitación controlable de 0-500 rpm o 0-7500 rpm.

5.1.12). Un matraz de 500 mL con 3 bocas esmeriladas de 24/40 S/T cada una.

5.1.13). Un matraz de 250 mL con 4 bocas esmeriladas de 24/40 S/T cada una.

5.1.14). Un ensamble para agitación ("Chesapeake Stirrer Kit" distribuído por Cole-Parmer, Inc), S/T 24/40.

Es necesario

5.2.).- MATERIALES

5.2.1). Provenientes de "Productos Químicos Monterrey": Acetona (99.5%), acido acético (99.7%), acido clorhídrico concentrado (36.5-38%), acido fosfórico (85%), acido nítrico (69-71%), acido sulfúrico (95-98%), benceno (grado reactivo), bicarbonato de sodio (grado reactivo), carbonato de sodio (grado reactivo), cloroformo (grado reactivo), cloruro de potasio (grado reactivo), cromato de potasio (grado reactivo), etanol (99%), hidróxido de sodio (grado reactivo), nitrato de

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA

plata (99%), sulfato férrico amónico hidratado (grado reactivo), tetracloruro de carbono (grado reactivo), tiocianato de potasio (grado reactivo), tiosulfato de sodio pentahidratado (grado reactivo), yoduro de potasio (grado reactivo) y yodo (grado reactivo).

5.2.2). Provenientes de Aldrich Chemical Co.:
Acido cloranílico (grado reactivo), acido clorosulfónico (99%), difenilmetano (99%), 3,5-diterbutil-4-hidroxianisol (97%), 2,6-di-terbutil-4-metilfenol (99%), hexaclorobenceno (99%), hexacloro-1,3-butadieno (98%), hexaclorociclopentadieno (98%), 2,3,5,6-tetracloronitrobenceno (99%), 1,2,4,5-tetrametilbenceno (98%), mesitileno (99%), 1,4-dioxano (99+%), pentaclorofenol (99%), hidroquinona (99%) y 2,3,4,5-tetracloronitrobenceno (99%).

5.2.3). Provenientes de Merck-México, S.A.:
Diclorometano (99.5 + %) y éter etílico (99.5%).

5.2.4). Provenientes de Pfaltz and Bauer, Inc.:
2,2'-azobis-2-metilpropionitrilo (98%) y tetraclorohidroquinona (p.f. 239°C)

5.2.5). Amablemente donado por Novaquim, S.A. (Tampico, Tamps.):
Nitrobenceno (99.9%)

5.2.6). Amablemente donados por Plantas Químicas, Grupo Cydsa, (Monterrey, N.L.):
Cloro (99.7 + %) y ácido sulfúrico fumante (oleum) conteniendo 20 % en peso de trióxido de azufre libre (equivalente a 104.5 % de ácido sulfúrico).

5.2.7). Amablemente donado por Quimobásicos, S.A. (Monterrey, N.L.):
Tricloruro de antimonio (grado técnico).

5.2.8). Amablemente donado por Química Orgánica de México, S.A. de C.V. (Mexicali, B.C.N.):
Pentacloronitrobenceno (grado técnico, conteniendo 96% pentacloronitrobenceno, 2.6% tetracloronitrobencenos, 0.5%

hexaclorobenceno y 0.4 % de humedad; punto de fusión experimental 141-144 °C).

5.2.9). Proveniente de G.F. Smith:
Carbonato de Calcio (grado estándar primario).

5.3.).- ANALISIS DE MEZCLAS DE PENTACLORONITROBENCENO, HEXACLOROBENCENO Y TETRACLORONITROBENCENOS.

Hanks[54] recomienda el uso de la cromatografía de gases para la determinación de pentacloronitrobenceno por su funcionalidad y precisión. El procedimiento seguido (sección 6.1) en el análisis de 13 muestras de pentacloronitrobenceno del lote que se recristalizó dos veces en etanol y en el de las mezclas provenientes de reacciones de clorodesnitración (secciones 6.2 y 6.3) es similar al recomendado por Hanks [54] y se describe a continuación.

5.3.1). Descripción del método:
- Principio.- La muestra se disuelve en diclorometano para analizarse en el cromatógrafo de gases empleando una columna empacada de acero inoxidable, con 10 % DC-200 como fase líquida, utilizando el detector de ionización de flama.
- Preparación de la muestra.- Se disuelven 0.5 g de la muestra que va a analizarse en 10 mL de diclorometano (DCM). Debe agitarse para obtener una solución homogénea.
- Condiciones de operación.- Temperatura de inyección 250 °C; temperatura de la columna 180 °C; temperatura del detector 300 °C; flujo del gas acarreador 24 mL/min de nitrógeno; flujo de hidrógeno de 30 mL/min y 300 mL/min de aire en el detector; sensibilidad de 1 x 10^{-11} y atenuación de 4. La velocidad del cromatograma es de 1 cm/min. La columna tiene 6 pies de longitud y 1/8 de pulgada de diámetro interno, está empacada con 10 % DC-200 sobre malla 80/100 de chromosorb G-AW, tratada con dimetilclorosilano.
- Medición de la muestra.- Se miden 1.8 microlitros de la muestra disuelta en diclorometano en una jeringa Hamilton de 10 microlitros.
- Introducción de la muestra.- La cantidad medida de muestra se introduce en el gas portador utilizando la técnica de

inyección de "barrilito".

5.3.2).- Análisis cualitativo:
Se inyectaron estándares de 2,3,4,5-tetracloronitrobenceno, 2,3,5,6-tetracloronitrobenceno y hexaclorobenceno para identificar sus tiempos de retención; para asegurar que los picos de las impurezas del sólido correspondían a los tetracloronitrobencenos y hexaclorobenceno se utilizó el metodo de coincidencia [55-58]. Posteriormente se identificó otro de los picos del cromatograma como la tetracloro-p-benzoquinona (cloranilo).

5.3.3). Análisis cuantitativo:
Para la medición del area de cada pico en el cromatograma se utiliza el integrador "Varian 4270". El integrador automáticamente tabula el tiempo de retención, área y porcentaje de área que corresponde a cada señal en el cromatogram; en los cálculos se puede eliminar, por medio del integrador, la señal del pico del solvente (diclorometano).
La bibliografía [55-58] recomienta utilizar el Método de Normalización" para encontrar el porcentaje en peso (% p/p) correspondiente a las áreas de cada pico del cromatograma, en el análisis cuantitativo de una muestra por cromatografía de gases. Para esto se requiere conocer los factores de respuesta relativos de cada componente, que se calculan por:

$$R_f(i) = \frac{A_i \cdot W_r}{W_i \cdot A_r} \qquad (1)$$

Donde: $R_f(i)$ = Factor de respuesta relativo del componente i.
W_r y W_i = Son la masa del componente de referencia r y del componente i presentes en la mezcla de calibración.
A_r y A_i = Son las áreas de los componentes r e i, respectivamente.

La concentración de cada componente por:

$$C_i = \frac{A_i / R_f(i)}{\Sigma(A_i / R_f(i)} (100) \qquad (2)$$

Donde: C_i = Concentración del componente i en % p/p.
A_i = Area del pico correspondiente a componente i.

El numerador de la ecuación 2 representa el área del pico coreegida por el factor de respuesta relativo y el denominador es la suma de todas las áreas corregidas para cada pico del cromatograma, excluyéndose el área del solvente.

5.4). ANALISIS DE MEZCLAS DE PCNB, HCB Y TETRACLORO-P-BENZOQUINONA (CLORANILO).

El análisis de las muestras recuperadas después de efectuar la cloración de pentacloronitrobenceno, pentaclorofenol o hexaclorobenceno en oleum (secciones 6.4-6.7) se hizo por cromatografía de gases, siguiendo el procedimiento descrito en la sección 5.3, con una modificación en la preparación de la muestra: en lugar de utilizar 0.5 g de muestra disuelta en 10 mL de diclorometano (DCM) se disolvieron 0.02 g de muestra en los 10 mL de DCM debido a que el cloranilo es poco soluble en él. Para lograr una mayor homogeneidad del sólido seco recuperado después de la reacción se muele y se mezcla perfectamente. Con objeto de que la muestra analizada fuera más representativa se analizaron dos muestras idferentes de cada lote y el promedio de los porcentajes de área de las senales de los picos del cromatograma obtenido de cada muestra se indicó en el análisis de la muestra correspondiente (tablas 9 y 10).

5.5).- PROCESOS DE CLORACION.

En esta sección describimos el aparato y el procedimiento utilizados para llevar a cabo las reacciones de cloración. Conviene aclarar que, en nuestro caso, la expresión "proceso de cloración" o "reacción de cloración" designa una reacción en la que se hace pasar cloro elemental gaseoso a través del

tiempo de verbos