VII.- DISCUSION:

7.1.). ANALISIS DE MUESTRAS POR CROMATOGRAFIA DE GASES

El método descrito en la sección 5.3 resultó ser de gran utilidad por su precisión, exactitud y versatilidad, ya que pudo aplicarse (con una ligera modificación cuando la muestra contenía un porcentaje apreciable de cloranilo) a muestras en las que estaban presentes uno o varios de los siguientes componentes: pentacloronitrobenceno, 2,3,5,6 - tetracloronitrobenceno, 2,3,4,5 - tetracloronitrobenceno, hexaclorobenceno y tetracloro - p - benzoquinona (cloranilo).

7.2.). CLORACION DE PENTACLORONITROBENCENO EN ACIDO SULFURICO, ACIDO FOSFORICO Y TETRACLORURO DE CARBONO.

En estos medios y a temperaturas de 73-110°C no se lleva a cabo la reacción de clorodesnitración, ya que -de acuerdo con los resultados reunidos en la Tabla No. 1- el sólido recuperado de las mezclas de reacción después de 3-4 horas contiene un porcentaje de HCB igual (dentro de los límites de error del método analítico) al originalmente presente como impureza en el PCNB (ver seccion 6.1)

Es importante tomar en cuenta la posibilidad de que el cloro y el yodo formen [69] monocloruro de yodo "in situ". Este compuesto se disuelve en solventes polares próticos dando soluciones de color amarillo [69], que fué justamente el color adquirido por la mezcla de reacción al pasar el cloro a través de ella en los experimentos 1-5 (tabla No. 1).

El carácter heterogéneo de estos sistemas es posiblemente responsable -al menos parcialmente- de la ausencia de reacción.

7.3). CLORACION DE PENTACLORONITROBENCENO EN ACIDO CLOROSULFONICO: SISTEMA PCNB - Cl_2 - $ClSO_3H$ - I_2.

7.3.1.). Experimentos preliminares controlando el flujo de cloro mediante una válvula de aguja.

Los resultados de estos experimentos aparecen en la Tabla No. 2. A las diferentes temperaturas de reacción empleadas (60-80 C) los 20 g. de PCNB se disuelven en los 150 mL de ácido

clorosulfónico, formando junto con el catalizador (I_2) una solución café-rojiza. Después de 1 hora de reaccion (el tiempo es menor a mayor temperatura) Se observa que la mezcla de reacción cambia paulatinamente hasta adquirir un color rojo-anaranjado (ladrillo) con separación de un sólido. Cuando se deja de agitar y se enfría la mezcla de reacción se obtiene una solución roja transparente y un precipitado color blanco, siendo éste el color del sólido recuperado.
De una consideración de los resultados reunidos en la tabla No. 15 se puede concluir que al aumentar la temperatura de reacción se incrementa la conversión de pentacloronitrobenceno a hexaclorobenceno, es decir, incrementa la velocidad de la reacion de clorodesnitración.
La reproducibilidad de los valores de porcentaje de rendimiento de HCB (RH) obtenidos en los experimentos 3,4 y 5 (tabla No. 15), en los que se cloró durante tre horas a 60 °C, no es buena. Sin embargo, los valores de RH apuntan hacia un rendimiento de HCB de aproximadamente 14 % en las condiciones arriba anotadas.

7.3.2.) Estudio del efecto de algunos factores sobre la reacción de clorodesnitracion.
Los factores estudiados son: Presencia de alguno de los 12 aditivos mostrados en la tabla No. 3, presencia de oxígeno, incremento en la velocidad de agitación, empleo de concentraciones más bajas de sustrato (PCNB) ó catalizador (I_2) y eliminación del cloro.

7.3.2.1.). Efecto de aditivos: Experimentos con control de flujo del cloro mediante válvula de aguja.
La mayoría de los aditivos mostrados en la tabla No. 3 fueron escogidos porque poseen características que les permiten acelerar o inhibir reacciones homolíticas, es decir, reacciones en que participan radicales libres. Así, el 2,2'-azobis - 2 - metilpropionitrilo es ampliamente utilizado como iniciador [70] de reacciones homolíticas y tanto el 2,6 - di - terbutil -4 - metilfenol como el 3,5 - di -terbutil - 4 - hidroxianisol han sido empleados para interrumpir reacciones en cadena [70] (aún en sistemas en que el solvente es ácido clorosulfónico[71]). Tambien el oxígeno es capaz de inhibir ciertas reacciones homolíticas [60,71,72].

Todos los experimentos reportados en la tabla No. 4 fueron llevados a cabo en condiciones estandarizadas, empleándose las mismas que para los experimentos 3,4 y 5 de la tabla No. 2. Aunque el control de flujo de cloro no es muy adecuado, se espera obtener un valor cercano a 14 porciento de hexaclorobenceno si el aditivo no tiene ningún efecto sobre la velocidad de la reaccion de clorodesnitración (ver apartado 7.3.1.).

Los resultados consignados en la tabla No. 4 sugieren efectos de inhibición para los aditivos Nos. 5 y 6 (los fenoles bloqueados) y de aceleración en el caso del aditivo No. 7 (difenilmetano).

Por otra parte, los aditivos Nos. 9 (hidroquinona) y 10 (tetraclorohidroquinona) son convertidos en tetracloro-p-benzoquinona (cloranilo); es decir, en el sistema estudiado la hidroquinona sufre reacciones de sustitución y oxidación que la convierten en cloranilo. La cantidad de cloranilo recuperada cuando se adicionó hidroquinona corresponde a la conversion cuantitativa de 0.71 g. de ésta.

7.3.2.2.). Efecto de aditivos selectos: Experimentos con control de flujo de cloro mediante rotámetro y regulador de presión.

En la sección anterior se presentaron datos de experimentos (tabla No. 4) en los que se emplearon algunos aditivos que se pensaba podrían catalizar positiva o negativamente la formacion de hexaclorobenceno. En esos experimentos el flujo de cloro se controló con el número de burbujas formadas en la unidad colectora del exceso de cloro; como fué necesario abrir o cerrar la válvula de aguja para mantener el flujo aproximadamente constante la reproducibilidad de los resultados fué baja.

De entre los aditivos empleados se seleccionaron tres para hacerlos reaccionar con un flujo de cloro de 0.37 g/min, controlado por un regulador para materiales corrosivos y un rotámetro.

Los aditivos escogidos fueron aquéllos en que se había obtenido una conversión a hexaclorobenceno mínima y máxima: 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (aditivo 5) y difenilmetano (aditivo 7), reepectivamente; además se seleccionó al hexacloro-1,3-butadieno (aditivo 4) como control ("testigo") porque con él se obtuvo un producto con un contenido de

hexaclorobenceno intermedio.

La Tabla No.5 contiene los resultados de los experimentos que se efectuaron con un buen control del flujo de cloro (0.37 g/min).

Considerando los tres experimentos llevados a cabo sin aditivo, se espera que, si un aditivo no afecta la velocidad de la reaccion de clorodesnitración, se obtendrá aproximadamente 12.4 % de HCB en el sólido recuperado al término de la reacción llevada a cabo en las condiciones estandarizadas y con alta reproducibilidad en el control de flujo del cloro.

Se concluye que el aditivo No. 4 (hexaclor-1,3-butadieno) no tiene efecto, que el No. 5 (2,6-di-terbutil-4-metilfenol) tiene un ligero efecto inhibidor y que el aditivo No. 7 (difenilmentano) posee un efecto acelerante. Sin embargo, este ultimo efecto es sólo aparente, pues demostramos que, en las condiciones de reaccion empleadas, el difenilmetano se convierte en hexaclorobenceno; éste se identificó cromatográficamente por el metodo de coincidencia [56-58] en dos columnas de diferente polaridad (carbowax 20 m y DC-200) y además aislándolo, purificándolo por recristalización en benceno-etanol y obteniendo su punto de fusión mixto con una muestra auténtica de HCB.

Esta reaccion está reportada en la obra de Suschitzky[23], donde la cloración y clorólisis del difenilmetano se efectúan en ausencia de solvente con cloro y yodo a 150 °C para producir hexaclorobenceno, tetracloruro de carbono y acido clorhídrico; mientras que en la presente investigación, utilizando como solvente al acido clorosulfónico la temperatura de reacción empleada fué de solamente 60 °C, comprobándose que el sistema cloro-yodo-ácido clorosulfónico es un poderoso agente clorante [77].

Cuando se usó aire como aditivo (experimento 25) se produjo un abatimiento apreciable en el porcentaje de HCB del sólido recuperado, pero es arriesgado afirmar que tal abatimiento se debe al efecto inhibidor del oxígeno, pues el aire puede haber arrastrado catalizador (probablemente [69] como ICl) y -como se muestra en las secciones 7.3.2.3 y 7.3.4.2- la velocidad de clorodesnitración puede ser fuertemente afectada por la concentración de catalizador.

7.3.2.3.). Efectos de concentración y experimentos de control.
Los resultados obtenidos en estos experimentos, asi como las variaciones introducidas en el procedimiento estándar aparecen en la tabla No. 6.
En estos experimentos (exceptuando el 29) se mantuvo un flujo de cloro constante utilizando regulador y rotámetro (0.37 g/min). También aqui esperaríamos obtener aproximadamente 12.4 % de HCB en el sólido recuperado si el cambio introducido no afecta la velocidad de la reaccion de clorodesnitración, como efectivamente se observa en el experimento 26. En cambio, la disminución de la concentracion de catalizador (yodo) por un factor de 4 en el experimento 27 provoca un abatimiento en la velocidad de la clorodesnitración por un factor de 3.
En ausencia de catalizador (experimento 28) la reaccion transcurrió muy lentamente; asi lo indica el valor de 1.7 % en el porcentaje de HCB en el sólido recuperado.
Cuando no se hizo llegar cloro al contenido del matraz (experimento 29) no se observó la reacción, ya que el producto presenta un contenido de HCB que coincide (dentro de los límites de error) con el del sustrato (PCNB recristalizado, seccion 6.1). Finalmente, en el experimento No.30, al reducir drásticamente la concentracion de PCNB (factor de 20) manteniendo constantes los demas parámetros, se presentó un aumento moderado en el porcentaje de HCB en el sólido recuperado (factor de 1.5).

7.3.3.) Estudio cinético de la reacción de clorodesnitración: Sistema PCNB-Cl_2 - $ClSO_3H$ - I_2.

7.3.3.1.). Tratamiento matemático de los datos experimentales.
Los datos de concentración de pentacloronitrobenceno C_P, concentración de hexaclorobenceno C_H y tiempo t, de cada uno de los experimentos de la tabla No. 7 se ajustaron con el metodo de mínimos cuadrados, ensayando para cada conjunto de "m" pares de datos polinomios de primer, segundo y/o tercer grado.
La funcion polinomial que tuvo una desviación estándar residual (DSR) menor en el ajuste de los datos de tiempo (hr) versus concentración (mol/L) de cada uno de los experimentos de la tabla No. 7 fue una función de primer grado, es decir, la ecuación de una línea recta de tipo $Y = b_0 + b_1X$, exceptuando el experimento 34 en el cual la DSR fue

ligeramente menor para un polinomio de segundo grado.

En las tablas Nos. 11 y 12 se resumen las funciones ajustadas de concentración de pentacloronitrobenceno contra tiempo de cloración (C_P vs t) y de concentración de hexaclorobenceno contra tiempo de reacción (C_H vs t), respectivamente.

Como la función polinomial que mejor se ajusta a los datos experimentales (exceptuando la corrida No. 34) es la de una línea recta, se puede calcular la desviación estándar de la ordenada en el origen $DS(b_0)$, y la desviación estándar de la pendiente $DS(b_1)$.

Las tablas Nos.13 y 14 contienen los datos de la función ajustada por mínimos cuadrados (de las tablas Nos. 11 y 12 respectivamente) con indicación de la confiabilidad de los valores de la ordenada al origen y la pendiente. Para el experimento 34 solamente se consideró la función lineal debido a que las ecuaciones para calcular la confiabilidad son para uso exclusivo de una línea recta y no de una función de segundo grado.

Una observación importante que se puede verificar comparando los datos de las tablas No. 13 y 14 es que la pendiente de la recta de C_P versus t de cada uno de los experimentos es de igual magnitud pero de signo contrario a la pendiente de la recta de C_H versus t del correspondiente experimento. El valor de la desviación estándar en la ordenada al origen y/o en la pendiente de cada una de las rectas C_P vs t es igual a la desviación de la recta de C_H vs t.

De acuerdo a lo antes dicho, el tratamiento de los datos puede basarse únicamente sobre los valores de C_P vs t ó los valores de C_H vs t.

Aunque la desviación estándar residual DSR de la tabla No. 11 es máxima para el experimento 35, cuando se calculan las desviaciones estándar de la ordenada al origen y la pendiente el experimento con mayor desviación en la pendiente es el No. 34; este cambio se debe a que en el experimento 35 se tienen datos hasta la sexta hora de cloración, ya que la desviación estándar en la ordenada al origen o en la pendiente se acentúa si no se considera el total de los pares de datos de C_P vs t y solamente se toman en cuenta los pares de datos hasta la tercera hora de cloración.

TABLA No. 11

EXP	FUNCION POLINOMIAL AJUSTADA:	DSR
31	$C_P = 0.33618 - 0.00475\ (t)$	0.00038
32	$C_P = 0.33675 - 0.01277\ (t)$	0.00082
33	$C_P = 0.33626 - 0.01181\ (t)$	0.00056
34	$C_P = 0.33738 - 0.01352\ (t)$	0.00159
	ó $C_P = 0.3365 - 0.0108\ (t) - 0.0009\ (t)^2$	0.00132
35	$C_P = 0.33523 - 0.01070\ (t)$	0.00185

Tabla No. 11.- Datos sobre funciones ajustadas por mínimos cuadrados para C_P vs t.

TABLA No. 12

EXP	FUNCION POLINOMIAL AJUSTADA:	DSR
31	$C_H = 0.00231 + 0.00475\ (t)$	0.00038
32	$C_H = 0.00175 + 0.01277\ (t)$	0.00082
33	$C_H = 0.00223 + 0.01181\ (t)$	0.00056
34	$D_H = 0.00111 + 0.01352\ (t)$	0.00159
	ó $C_H = 0.002 + 0.0108\ (t) + 0.00091\ (t)^2$	0.00132
35	$C_H = 0.00327 + 0.01070\ (t)$	0.00185

Tabla No. 12.- Datos sobre funciones ajustadas por mínimos cuadrados para C_H vs t.

TABLA No. 13

EXP	FUNCION AJUSTADA CON INDICACION DE CONFIABILIDAD
31	$C_P = [0.33618 \pm 0.00031] - [0.00475 \pm 0.00017]\ (t)$
32	$C_P = [0.33675 \pm 0.00045] - [0.01277 \pm 0.00028]\ (t)$
33	$C_P = [0.33626 \pm 0.00038] - [0.01181 \pm 0.00021]\ (t)$
34	$C_P = [0.33738 \pm 0.00133] - [0.01352 \pm 0.00071]\ (t)$
35	$C_P = [0.33523 \pm 0.00112] - [0.01070 \pm 0.00035]\ (t)$

Tabla No. 13.- Funciones ajustadas por mínimos cuadrados e indicación de la confiabilidad de los valores de la ordenada al origen y de pendiente, para C_P versus t.

TABLA No. 14

EXP	FUNCION AJUSTADA CON INDICACION DE CONFIABILIDAD
31	$C_H = [0.00231 \pm 0.00031] + [0.00475 \pm 0.00017]\ (t)$
32	$C_H = [0.00175 \pm 0.00045] + [0.01277 \pm 0.00028]\ (t)$
33	$C_H = [0.00223 \pm 0.00038] + [0.01181 \pm 0.00021]\ (t)$
34	$C_H = [0.00111 \pm 0.00133] + [0.01352 \pm 0.00071]\ (t)$
35	$C_H = [0.00327 \pm 0.00112] + [0.00112 \pm 0.00035]\ (t)$

Tabla No. 14.- Funciones ajustadas por mínimos cuadrados e indicación de la confiabilidad de los valores de la ordenada al origen y la pendiente, para C_H versus t.

En la tabla No. 15 se reacomodaron los datos de C_P vs t, tomados de la tabla No. 7, para calcular la desviación estándar D, la media M y desviación estándar relativa DR respecto a la media para los resultados de las muestras analizadas cada media hora hasta la tercer hora de cloración. Se excptúan: el experimento 31 porque se efectuó a 50 °C, mientras que los demás se hicieron a 60 C y el experimento 34 por haber tenido una desviación máxima en la pendiente de la recta.

Los datos de la tabla No. 15 (C_P versus t), excepto los resultados obtenidos a la tercera hora de cloración (ya que éstos tienen una desviación estándar relativa considerablemente mayor que la de las demás muestras), se ajustaron por el método de mínimos cuadrados resultando la siguiente función:

$$C_P = 0.33634 - 0.01207\ (t) \qquad (6)$$

con desviación estándar residual DSR = 0.00057, desviación estándar de la ordenada al origen DS (b_o) = 0.00042 y desviación estándar de la pendiente DS (b_1) = 0.00027.

En conclusión, la función que mejor expresa la relación entre C_P y t durante las primeras 2.5 horas de reacción es la ecuación (7), en la cual se indica la confiabilidad de los valores de la pendiente y ordenada al origen.

$$C_P = [0.33634 \pm 0.00042] - [0.01207 \pm 0.00027]\ (t) \qquad (7)$$

7.3.3.2.). Determinación del orden de la reacción de clorodesnitración.

Para muchas reacciones[73,76] la expresión de velocidad puede escribirse como producto de un factor dependiente de la temperatura por otro dependiente de la composición:

$$r_i = f_1\ (\text{temperatura})\ .f_2\ (\text{composición}) \qquad (8)$$

o, a temperatura constante, como:

$$r_i = k.f_2\ (\text{composición}) \qquad (9)$$

donde: r_i es la velocidad de cambio en la concentración del componente i.