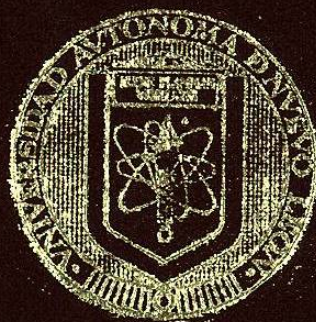


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES



ESTUDIO DE LA REDUCCION DE CLORANILO A
TETRACLOROHIDROQUINONA UTILIZANDO
HIERRO DE REDUCCION DIRECTA (HRD)

T E S I S

EN OPCION AL GRADO ACADEMICO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD EN INGENIERIA QUIMICA

PRESENTA:

MA. TERESA DE JESUS CASTILLO ESCOBEDO

MONTERREY, N. L.

NOVIEMBRE DE 1991

1

C 3

1991

F C Q

Z 5 5 2 1

ESTUDIO DE LA REDUCCION DE CLORANILLO A TOLUENO

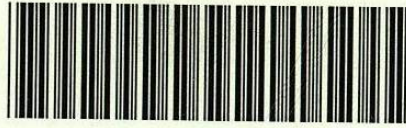
HERNANDEZ ANDRÉS REDUCCION DE CLORANILLO A TOLUENO

HERNANDEZ ANDRÉS REDUCCION DE CLORANILLO A TOLUENO

HERNANDEZ ANDRÉS REDUCCION DE CLORANILLO A TOLUENO

M.T.J.C.F.

TM



1020074664

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES



ESTUDIO DE LA REDUCCION DE CLORANILO A
TETRACLOROHIDROQUINONA UTILIZANDO
HIERRO DE REDUCCION DIRECTA (HRD)

T E S I S

EN OPCION AL GRADO ACADEMICO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD EN INGENIERIA QUIMICA

PRESENTA:

MA. TERESA DE JESUS CASTILLO ESCOBEDO

MONTERREY, N. L.

NOVIEMBRE DE 1991

TM
25521
FLQ
1991
C3



FONDO TESIS

165187

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

ESTUDIO DE LA REDUCCION DE CLORANILO A
TETRACLOROHIDROQUINONA UTILIZANDO HIERRO DE REDUCCION
DIRECTA (HRD)

TESIS

EN OPCION AL GRADO ACADEMICO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD EN INGENIERIA QUIMICA

PRESENTA

MA. TERESA DE JESUS CASTILLO ESCOBEDO

MONTERREY, N. L.

NOVIEMBRE DE 1991

Q.I. ANDRES CERDA ONOFRE
DIRECTOR DE LA FACULTAD
DE CIENCIAS QUIMICAS
P R E S E N T E.-

LA TESIS ELABORADA POR LA I.Q. MA. TERESA DE JESUS CASTILLO
ESCOBEDO INTITULADA:


"ESTUDIO DE LA REDUCCION DE CLORANILO A
TETRACLOROHIDROQUINONA UTILIZANDO HIERRO DE REDUCCION DIRECTA
(HRD)".

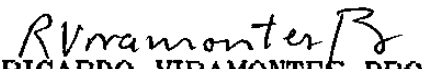
HA SIDO ACEPTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR AL GRADO
ACADEMICO DE: MAESTRO EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD: INGENIERIA QUIMICA

EN VIRTUD DE HABER CUMPLIDO INTEGRAMENTE CON EL REGLAMENTO DE
TESIS VIGENTE.

COMITE DICTAMINADOR DE LA TESIS


DR. GABRIEL GOJON ZORRILLA
Asesor


DR. RODOLFO SALINAS HERNANDEZ
Sinodal


M.G. RICARDO VIRAMONTES BROWN
Sinodal


ING. SEVERO FLORES LIRA
COORDINADOR DE LA MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA

"El conocimiento le llega a quien siempre está con los ojos abiertos y las manos siempre trabajando. Todo conocimiento es importante, actue valientemente, tenga fe y sea paciente"

J. Taylor

A MIS PADRES:

**Juan Castillo Herrera y
Rosa Escobedo de Castillo**

**Por todo el amor, apoyo y comprensión
que siempre me han brindado**

A MIS HERMANOS:

Rosa Ma., Flora, Javier, Lulú y Linda

**Por el cariño y apoyo que me
brindaron**

A MI QUERIDO SOBRINO

Alex

AGRADECIMIENTOS

Mi más profundo y sincero agradecimiento al Dr. Gabriel Gójon Zorrilla, por el apoyo y la paciencia que me brindó para la realización de esta tesis.

Agradezco a la empresa Hylsa, S. A. de C.V. por su apoyo financiero para la realización de este proyecto y al Ing. Ricardo Viramontes Brown por haber proporcionado los medios para realizar los análisis granulométricos y químicos de los diferentes tipos de hierro utilizados en este proyecto.

Asímismo le doy las más sinceras gracias a la M.C. Luz Ma. Gutiérrez de González por su valiosa ayuda y acertados consejos en la realización de esta tesis, principalmente en la parte analítica y estadística.

A todos mis compañeros del Laboratorio de Síntesis Orgánica por su apoyo y empuje, que me motivaron a culminar esa meta.

También agradezco a la Sra. Yolanda C. de Alvarado por haber mecanografiado esta tesis.

INDICE

	Pag.
INDICE DE TABLAS	i
INDICE DE FIGURAS	ii
ABREVIATURAS	iii
RESUMEN	1
OBJETIVOS	2
CAPITULO I INTRODUCCION Y ANTECEDENTES	3
CAPITULO II MATERIAL Y EQUIPO	6
CAPITULO III PARTE EXPERIMENTAL	17
3.1. Experimentos Preliminares	18
3.2. Identificación del Producto de Reacción	19
3.3. Técnicas de Análisis	19
3.3.1. Cuantificación del Tetraclorohidroquinona (TCHQ)	19
a) Método Yodométrico	19
b) Método Potenciométrico	22
c) Método Potenciométrico de Kodak	24
3.3.2. Cuantificación de Cloranilo	25
a) Método Volumétrico	25

CAPITULO IV	RESULTADOS Y DISCUSION	27
4.1.	Experimentos Preliminares	28
4.2.	Identificación del Producto de Reacción.	28
4.3.	Técnicas Analíticas Cuantitativas	32
4.3.1.	Cuantificación del Tetraclorohidroquinona (TCHQ)	32
	a) Método Yodométrico	32
	b) Método Potenciométrico	34
	c) Método Potenciométrico de Kodak	35
4.3.2.	Cuantificación de Cloranilo	35
	a) Método Volumétrico	35
4.3.3.	Análisis Estadístico de los Métodos de Cuantificación	37
CAPITULO V	OPTIMIZACION DE LA SINTESIS DE LA TETRACLOROHI DROQUINONA (TCHQ) UTILIZANDO EL METODO SIMPLEX SECUENCIAL (M.S.S.)	41
CAPITULO VI	ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE LOS DIFERENTES TIPOS DE HIERRO	51
6.1.	Parte experimental y resultados	52
6.1.1.	El % de hierro metálico de los diferentes tipos de hierro HRD.	53
6.1.2.	El tamaño de partícula del hierro HRD "molidos"	55
6.1.3.	Uso de hierro electrolítico Vs. HIERRO HRD.	57
6.1.4.	Discusión	59
CAPITULO VII	CONCLUSIONES	60
BIBLIOGRAFIA.		64

Indice de Tablas

Número		Pág.
1	Análisis químicos del hierro de alta pureza (HPI) malla 60, de Hylsa, S.A. de C.V. utilizado en la optimación de la TCHQ y estudio de la reactividad de los diferentes tipos de hierro.	8
2	Análisis químico del hierro de reducción directa (HRD) "molidos" de Hylsa, S.A. de C.V. utilizados en el estudio de la reactividad de los diferentes tipos de hierro.	9
3	Análisis Químico del hierro electrolítico marca "Mallinckrodt" utilizado en el estudio de la reactividad de los diferentes tipos de hierro.	10
4	Análisis granulométrico del hierro de alta pureza (HPI) malla 60, utilizado en la optimación de la TCHQ y estudio de la reactividad de los diferentes tipos de hierro.	11
5	Análisis granulométrico del hierro de reducción directa (HRD) "molidos" malla 60	12
6	Análisis granulométrico del hierro de reducción directa (HRD) "molidos" malla 120	13
7.	Análisis granulométrico del hierro de reducción directa (HRD) "molidos" malla 325	14

8	Análisis granulométrico del hierro electrolítico marca "Mallinckrodt" utilizado en el estudio de la reactividad de los diferentes tipos de hierro.	15
9	Resultados de los experimentos preliminares.	28
10	Punto de fusión mixto	29
11	Bandas de absorción (nm) para la tetracloro-hidroquinona (TCHQ)	32
12	Cuantificación de TCHQ método yodométrico	34
13	Cuantificación de TCHQ método potenciométrico	34
14.	Cuantificación de TCHQ método potenciométrico de Kodak	35
15.	Cuantificación del cloranilo (Aldrich)	36
16	Cuantificación de cloranilo obtenido en el Laboratorio de Síntesis Orgánica	36
17	Resumen de los tres métodos de cuantificación de TCHQ	37
18	Cálculo del parámetro estadístico "t" para cada método	38
19	Resultados de experimentos exploratorios	43
20	Simplex inicial para tres variables (X_1 , X_2 y X_3)	44
21	Selección de los niveles para los factores	44
22	Resultados del simplex de arranque	45

23	Resultados de los experimentos del segundo simplex	46
24	Resultados de los experimentos del tercer simplex	47
25	Segundo diseño de niveles de los factores	48
26	Resultados del segundo paquete de experimentos	48
27	Resultados de los experimentos 7, 8, 10 y 11	49
28	Resultados de % rendimiento de TCHQ empleando dos tipos de hierro	53
29	Resultados de % rendimiento de TCHQ utilizando hierro HRD malla 60, 120 y 325	55
30	Resultados de % rendimiento de TCHQ utilizando hierro HRD "molidos" malla 325 y hierro electro-lítico	57

Indice de Figuras

Número		Pag.
1	Espectros IR del estándar TCHQ de P & B y TCHQ del Exp. No. 6	30
2	Espectros IR del estándar TCHQ de P & B y TCHQ del Exp. No. 8	31
3	Espectros UV del estándar TCHQ de P & B y TCHQ del Exp. No. 6	33
4	% Rendimiento vs. tiempo. Tipos de hierro: HPI y HRD	54
5	% Rendimiento vs. tiempo. Hierro HRD "molidos" malla 60, 120 y 325.	56
6	% Rendimiento vs. tiempo. Hierro HRD "molidos" malla 325 y hierro electrolítico.	58

Abreviaturas

TCHQ	Tetraclorohidroquinona
TCQ	Tetracloro p-benzoquinona, cloranilo tetracloro, 1,4 benzoquinona
HRD	Hierro de reducción directa
HPI	"High purity Iron" Hierro de alta pureza
HMT	Hexametilentetramina
MSS	Método simplex secuencial

RESUMEN

La reducción de cloranilo ($C_6Cl_4O_2$) a tetraclorohidroquinona [$C_6Cl_4(OH)_2$], utilizando hierro de reducción directa (HRD) como agente reductor, en medio acuoso, se realizó a escala laboratorio. El producto de reacción se cuantificó mediante un método potenciométrico desarrollado en nuestro laboratorio, utilizando una solución de Ce(IV) 0.1 N, ya que este resultó ser el mejor comparado con el método yodométrico y el proporcionado por la compañía Eastman Kodak.

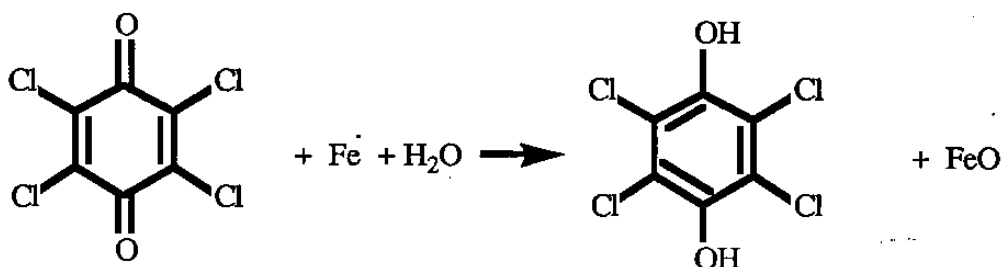
Se aplicó exitosamente el método simplex secuencial (MSS) a la optimización del rendimiento de TCHQ a escala laboratorio.

Además se realizó un estudio de la reactividad de los diferentes tipos de hierro. El hierro HRD es un material con un elevado porcentaje de hierro metálico (mayor de 78%) y una elevada "superficie específica" y resultó ser más reactivo que el hierro electrolítico.

OBJETIVOS

1. Sintetizar tetraclorohidroquinona (TCHQ) mediante la reducción de tetraclorop-benzoquinona o cloranilo (TCQ) utilizando como agente reductor Hierro de Reducción directa (HRD) que produce Hylsa, S.A. de C.V..

La reacción en estudio es:



2. Seleccionar técnicas de análisis para cuantificar tetraclorohidroquinona (TCHQ) y Cloranilo (TCQ)
3. Optimizar la reacción de síntesis de la Tetraclorohidroquinona (TCHQ)
4. Estudiar de la reactividad de los diferentes tipos de hierro.

CAPITULO I
INTRODUCCION Y ANTECEDENTES

INTRODUCCION Y ANTECEDENTES

En este trabajo se presenta por primera vez el estudio de la síntesis de la tetraclorohidroquinona (TCHQ) a partir de cloranilo utilizando hierro de reducción directa (HRD) proporcionado por Hylsa, S. A. de C.V. y obtenido en su planta ubicada en Monterrey, N. L.

El cloranilo utilizado como materia prima en este proyecto se obtuvo en el Laboratorio de Síntesis Orgánica de la Fac. de Ciencias Químicas de la U.A.N.L., en un proyecto de tesis realizado por el M.C. Ignacio Villanueva Fierro (1).

Se decidió utilizar el hierro de reducción directa HRD por su bajo costo y alta disponibilidad en lugar de hierro electrolítico y además comparar la reactividad de ambos.

Inicialmente se pretendía llevar a cabo la reducción de la p-benzoquinona utilizando hierro de reducción directa (HRD) en lugar de hierro electrolítico en medio acuoso para obtener hidroquinona (2, 3, 4, 5). Se fabrica a nivel industrial, por la oxidación de la anilina en ácido sulfúrico con dióxido de manganeso o dicromato sódico para producir p-benzoquinona (quinona), que después es reducida a hidroquinona con hierro en agua. Este método es el que se utiliza en los Estados Unidos para producir la mayor parte de la hidroquinona.

La reducción de la quinona suele efectuarse con hierro en polvo, aunque se han sugerido otros agentes reductores. La mezcla procedente de la oxidación de la anilina se somete a destilación con vapor de agua haciéndola pasar a contra corriente con el vapor por una columna rellena de coque. El vapor de agua con los vapores de quinona arrastrados se introducen en una corriente de agua que lleva polvo de hierro. Se obtienen mejores rendimientos de hidroquinona y un producto más puro cuando la suspensión de polvo de hierro se mantiene a (60-65)°C y a presión reducida. El rendimiento es de 80% sobre la cantidad teórica basada en la anilina.

Debido a que la p-benzoquinona no se adquirió por su elevado costo y se contaba con la tetracloro-p-benzoquinona producida en el Laboratorio de Síntesis Orgánica, se procedió a usar ésta en el estudio de la reacción de reducción.

El método antes mencionado sirvió como referencia para fijar las condiciones de reacción en los experimentos preliminares y los exploratorios para la obtención de la TCHQ, así como de la optimación.

Se hizo una revisión bibliográfica para seleccionar las técnicas volumétricas para cuantificar cloranilo y tetraclorohidroquinona (TCHQ) o compuestos similares, así como verificar exactitud y precisión de los métodos elegidos, apoyándonos con un análisis estadístico para la elección del método.

Además se llevó a cabo el estudio de la reactividad de los diferentes tipos de hierro a las condiciones óptimas de la reacción.

CAPITULO II
MATERIAL Y EQUIPO

MATERIAL Y EQUIPO

Material proveniente de:

- a) "Productos Químicos Monterrey"
Metanol (99.8%). Acido Sulfúrico (95-98%). Acetona (99.5%), Yodato de Potasio (grado reactivo), Yoduro de Potasio (grado reactivo), Tiosulfato de sodio penta-hidratado (grado reactivo), Almidón soluble (grado reactivo), Acido Clorhídrico conc. (36.5-38%), Hexametilentetramina (grado reactivo), Etanol (95%).
- b) Aldrich Chemical Co.

Cloranilo [Tetracloro 1,4-benzoquinona (99%)]
- c) Eastman Kodak Company

Tetraclorohidroquinona (99%), Sulfato Cérico Amoniacal Dihidratado.
- d) GFS Chemicals
Acido L-Ascórbico (grado reactivo)
- e) Mallinckrodt, Inc.

Hierro grado analítico (96%)
- f) P&B
Tetraclorohidroquinona (grado reactivo)
- g) HYLSA, S.A. de C.V.
Hierro esponja (HRD típico), malla 60, 120 y 325
Hierro esponja HPI de alta pureza; su composición química y granulométrica aparece en la Tabla No. 1 a la 8.

TABLA No. 1

ANALISIS QUIMICO DEL HIERRO DE ALTA PUREZA (HPI) MALLA 60,
DE HYLSA, S. A. DE C.V. UTILIZADO EN LA OPTIMACION DE TCHQ Y
ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE LOS DIFERENTES TIPOS DE HIERRO

% Fe Metálico	85.60
% Fe Total	96.50
% Metalización	88.70
% C	0.05
% S	0.05
% SiO ₂	0.00
% Al ₂ O ₃	0.04
% MgO	0.05
% CaO	0.30

$$\% \text{ Metalización} = \frac{\% \text{ Fe Metálico}}{\% \text{ Fe Total}} \times 100$$

TABLA No. 2

ANALISIS QUIMICOS DEL HIERRO DE REDUCCION DIRECTA (HRD)
 "MOLIDOS" DE HYLSA, S.A. DE C.V., UTILIZADOS EN EL ESTUDIO DE LA
 REACTIVIDAD DE LOS DIFERENTES TIPOS DE HIERRO.

HRD "MOLIDOS"	MALLA 60	MALLA 120	MALLA 325
% Fe METALICO	78.30	83.10	83.90
% Fe TOTAL	88.50	88.10	88.60
% METALIZACION	88.50	94.30	94.70
% C	1.85	2.13	2.37
% S	0.008	0.006	0.008
% SiO ₂	1.98	3.43	3.00
% Al ₂ O ₃	1.12	1.43	1.35
% MgO	0.96	0.82	0.86
% CaO	2.14	2.90	2.64

TABLA No. 3

ANALISIS QUIMICO DEL HIERRO ELECTROLITICO MARCA
MALLINCRODT UTILIZADO EN EL ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE
LOS DIFERENTES TIPOS DE HIERRO.

% Fe Metálico	94.70
% Fe Total	98.70
% Metalización	95.90
% C	0.05
% S	0.009
% SiO ₂	0.00
% Al ₂ O ₃	0.00
% MgO	0.01
% CaO	0.03

TABLA No. 4

ANALISIS GRANULOMETRICO DEL HIERRO DE ALTA PUREZA (HPI)
 MALLA 60, UTILIZADO EN LA OPTIMACION DE LA TCHQ Y ESTUDIO
 DE LA REACTIVIDAD DE LOS DIFERENTES TIPOS DE HIERRO.

MALLAS	PESO (g.)	% PESO
10	0.05	0.08
12	0.04	0.01
16	0.18	0.03
20	0.06	0.01
30	0.19	0.03
60	13.92	2.19
120	200.03	32.56
200	162.19	25.55
325	257.36	40.55
TOTAL	634.74	100.01

TABLA No. 5

ANALISIS GRANULOMETRICO DEL HIERRO DE REDUCCION DIRECTA
(HRD) "MOLIDOS" MALLA 60

MALLAS	PESO (g.)	% PESO
10	0.20	0.04
12	0.27	0.05
16	0.08	0.02
20	0.07	0.01
30	0.27	0.05
60	0.00	0.00
120	122.90	23.45
200	128.90	24.59
325	271.49	51.79
TOTAL	524.18	100.00

TABLA No. 6

ANALISIS GRANULOMETRICO DEL HIERRO DE REDUCCION DIRECTA
(HRD) "MOLIDOS" MALLA 120

MALLAS	PESO (g.)	% PESO
10	0.00	0.00
12	0.00	0.00
16	0.00	0.00
20	0.00	0.00
30	0.00	0.00
60	0.19	0.03
120	422.02	76.14
200	67.78	12.22
325	64.35	11.61
TOTAL	555.35	100.00

TABLA No. 7

ANALISIS GRANULOMETRICO DEL HIERRO DE REDUCCION DIRECTA
(HRD) "MOLIDOS" MALLA 325

MALLAS	PESO (g.)	% PESO
10	0.11	0.03
12	0.25	0.06
16	0.05	0.01
20	0.03	0.01
30	0.16	0.04
60	0.00	0.00
120	0.00	0.00
200	111.52	25.79
325	320.27	74.06
TOTAL	432.39	100.00

TABLA No. 8

ANALISIS GRANULOMETRICO DEL HIERRO ELECTROLITICO MARCA
MALLINCKRODT UTILIZADO EN EL ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE
LOS DIFERENTES TIPOS DE HIERRO

MALLAS	PESO (g.)	% PESO
10	23.60	9.32
12	2.00	0.79
16	2.30	0.91
20	0.60	0.24
30	0.40	0.16
60	0.00	0.00
120	2.80	1.10
200	5.70	2.25
325	215.90	85.23
TOTAL	253.30	100.00

EQUIPO

- Espectrofotómetro UV-VIS, marca Beckman, modelo DU-50
- Espectrofotómetro IR, marca Beckman modelo 24210
- Melt Temp, marca Laboratory Devices
- Agitador electromecánico, marca "Caframo", modelo RZR-50 115 vols, 60 Hz y 100 watt.
- Manta de calentamiento para un reactor de 500 mL.
- Bomba de vacío, marca "Duo Seal" modelo 1410
- Regulador de voltaje, marca "Staco" modelo E 1010 V, de resistencia variable, con indicador de voltaje de 0-140V, amperaje máximo de 9, con perilla reguladora de voltaje.
- Soporte tipo "H" de 90 cm de altura.
- Tacómetro, marca "Cole parmer", modelo 8204-00
- Potenciómetro, marca Corning, modelo 10
Electrodo de Platino.
Electrodo de referencia de calomel Saturado
- Elevador mecánico
- Bomba recirculadora de agua de 1/70 Hp, marca "Champion" modelo 40, 115 volts y 1.5 ampere.
- Reactor de vidrio, capacidad de 500 mL, de tres bocas esmeriladas de 24/40 cada una.
- Refrigerante tipo rosario, de 300 mm, de longitud, unión 24/40 marca "Pyrex"
- Termómetro, escala (-20-110°C), divisiones de un grado.
- Propela de teflón, forma de media luna, largo 6 cm, ancho 2.5 cm.
- Flecha de vidrio para agitador electromecánico de 40 cm de longitud y diámetro de 10 mm.
- Adaptador para agitador, unión 24/40 de teflón.
- Bureta, capacidad 50 mL, marca "Pyrex"
- Bureta, capacidad 10 mL, marca "Pyrex"

CAPITULO III
PARTE EXPERIMENTAL

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Experimentos Preliminares

Se llevaron a cabo 6 experimentos preliminares de acuerdo al procedimiento que se describe a continuación.

El aparato consiste en un matraz bola de 500 mL de tres bocas 24/40; en la boca central se adapta la flecha de vidrio provista de una propela de Teflón de forma media luna que está conectada al agitador electromecánico; en las otras dos bocas se adaptaron un refrigerante y un termómetro. El incremento de temperatura se realiza utilizando una manta de calentamiento.

En el matraz se colocan: Hierro esponja HRD, agua y cloranilo. Se fija la velocidad de agitación a 200 RPM y se eleva la temperatura al intervalo de 60-70°C y se mantiene 2 horas bajo estas condiciones, considerándolo como tiempo de reacción. Concluido este tiempo se enfría la mezcla de reacción y se agrega acetona para disolver la Tetraclorohidroquinona (TCHQ), insoluble en agua (6) y separarla de los lodos producidos por el Hierro mediante filtración. El filtrado fue concentrado y se recristalizó el producto, como lo recomienda D.D. Perrin y colaboradores (7) con Acido Acético. El producto se secó a 40°C.

3.2. Identificación del producto de reacción.

Para la identificación del producto (TCHQ), se utilizaron el punto de fusión y métodos espectroscópicos.

PUNTO DE FUSION

En su determinación, se utilizó el aparato Melt-Temp marca Laboratory Devices con capilar cerrado y abierto, con un termómetro de escala (0-400)°C.

METODOS ESPECTROSCOPICOS

- Infrarrojo (IR)

Los espectros de infrarrojo se determinaron en un espectrofotómetro marca Perkin-Elmer, modelo 202, preparando las muestras en pastillas de bromuro de potasio.

- Ultravioleta (UV)

La determinación de los espectros de absorción ultravioleta se realizó en un espectrofotómetro marca Beckman modelo DU-50 trabajando en la región (200-400) nm (8), (9); utilizando como solvente etanol (95%).

3.3. Técnicas de análisis

3.3.1. Cuantificación de TCHQ

a) Método Yodométrico

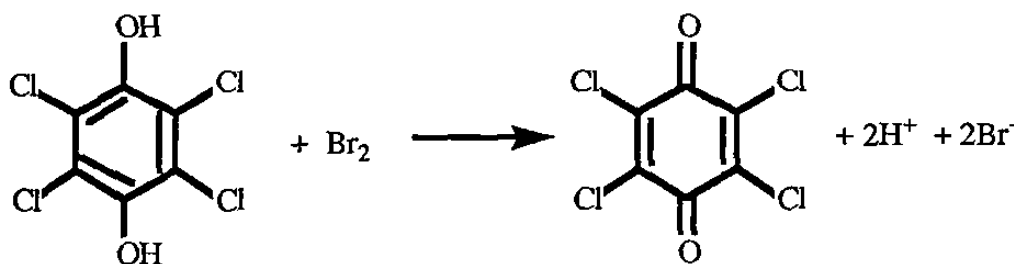
Como primera etapa se genera Br_2 a partir de una solución de Bromato/Bromuro, este Br_2 generado se utilizará como agente oxidante, se determina haciéndolo reaccionar con exceso de yoduro; el yodo liberado se valora en medio ácido, con una solución patrón de tiosulfato de sodio como agente reductor. (10, 11, 12, 13, 14).

Descripción del Método

Del extracto obtenido de la reacción en estudio, se toma una alícuota de 50 mL y se coloca en un matraz yodométrico, se adiciona 50 mL de una solución de Bromato/Bromuro 0.1N se añaden 5 mL de HCl conc., y se tapa el matraz inmediatamente; se agita durante un minuto para mezclar los reactivos y se deja reposar por 30 min. con agitación ocasional del matraz y colocándolo en un baño de agua fría para evitar la volatilización del Bromo o Yodo. Se colocan 10 mL de la solución de Yoduro de Potasio al 20% en la copa alrededor del tapón del matraz yodométrico, para que entre la solución de yoduro en el interior sin pérdida de Bromo. Se agita bien el matraz por 30 seg. y se deja reposar por 10 min.; se levanta el tapón y se lava el cuello del matraz y el tapón con agua destilada, se titula el Yodo libre, el cual es equivalente al exceso de Bromo que hay en el matraz, con tiosulfato de sodio 0.1N y se adiciona almidón al 1% cerca del punto final.

Se efectúa un análisis en blanco, usando 50 mL de reactivo Bromato/Bromuro.

Las reacciones correspondientes a dicho análisis son:



Expresiones matemáticas utilizadas en los cálculos del método Yodométrico

$$\# \text{ meq's de Bromo añadido} = (V_{\text{blanco}} \times N) \quad S_2O_3^{=}$$

$$\# \text{ Meq's de Bromo residual} = (V_{\text{muestra}} \times N) \quad S_2O_3^{=}$$

$$\# \text{ meq's de TCHQ} = (V_{\text{blanco}} - V_{\text{muestra}}) \quad S_2O_3 = \quad \times \quad N \quad S_2O_3^{=}$$

$$\frac{\text{g}}{\text{P meq}} = (V_{\text{blanco}} - V_{\text{muestra}}) \quad S_2O_3 = \quad \times \quad N \quad S_2O_3 =$$

TCHQ

$$\text{g TCHQ} = (V_{\text{blanco}} - V_{\text{muestra}}) \quad S_2O_3 = \quad \times \quad N \quad S_2O_3 = \quad \times \quad \text{Pmeq} \quad \text{TCHQ}$$

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{\text{g TCHQ}}{\text{g totales de muestra}} \times 100$$

% Pureza

b) Método Potenciométrico

Hanif y Brinkman (15, 16) presentan la oxidación de TCHQ para dar la quinona correspondiente usando Cobalto (III), mediante una titulación potenciométrica; se modificó la técnica de análisis, utilizando Sulfato Cérico ya que en la Serie Electromotriz el potencial normal del Cerio (IV) en solución de sulfatos es de 1.44 V y la de Cobalto (III) 1.4 V. Brinkmann y colaboradores (16), mencionan que la titulación Cerimétrica es superior en muchos aspectos a la Yodométrica.

Descripción del Método

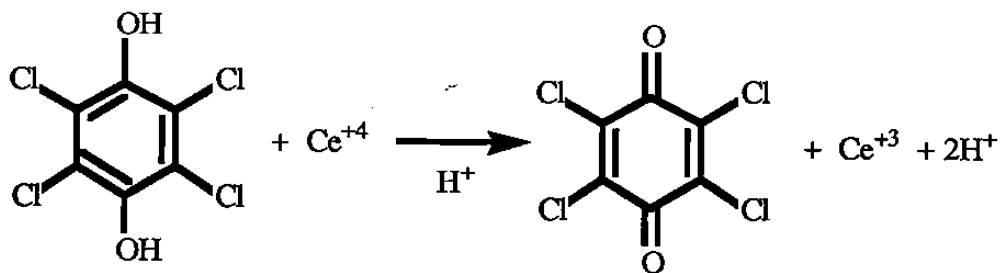
- Reactivos:
- Solución estandar de TCHQ (99%)
(1.235 g.TCHQ/50 mL de solución metanólica)
 - Solución de Sulfato Cérico Amoniacal
Dihidratado 0.1 N (63 g/1 L solución (13, 14)
 - Solución de Acido Sulfúrico (5 N)
 - Metanol

Estandarización de la solución de Cério IV (13, 14).

Se utilizó como estándar primario el sulfato ferroso amoniacal hexahidratado $[\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. En un vaso de precipitado de 250 mL se coloca una muestra del estándar primario de aproximadamente 1 g. pesado con exactitud, se añade 10 mL de ácido clorhídrico 11 N, seguidos de 100 mL de agua destilada. Se efectúa la valoración potenciométrica con la solución de Cério (IV). El punto de equivalencia se determina con la segunda derivada.

En un vaso de precipitado de 250 mL se colocan 5 mL de la solución estandar de TCHQ, se añade 60 mL de solución de H_2SO_4 (5N) y 70 mL de Metanol y se efectúa la titulación potenciométrica; la determinación del punto de equivalencia se efectuó por el cálculo de la segunda derivada (13, 14). La aparición de un precipitado color amarillo demuestra que la TCHQ ha sido oxidada.

La reacción que ocurre es:



Expresiones Matemáticas implicadas en los cálculos son:

$$\left[\begin{array}{c} \# \text{ Meq} \\ \text{TCHQ} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \# \text{ Meq} \\ \text{Ce}^{+4} \end{array} \right]$$

$$\left[\begin{array}{c} \text{g} \\ \text{PMeq} \\ \text{TCHQ} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{V x N} \\ \text{Ce}^{+4} \end{array} \right]$$

$$\text{g. TCHQ} = \left[\begin{array}{c} \text{V x N} \\ \text{Ce}^{+4} \end{array} \right] \times \text{PMeq TCHQ}$$

$$\begin{array}{l} \% \text{ Recuperación} = \frac{\text{gTCHQ}}{\text{g Totales de muestra}} \times 100 \\ \text{o } \% \text{ Pureza} \end{array}$$

c) Método Potenciométrico de Kodak

La compañía Kodak (17) proporcionó la técnica para cuantificar TCHQ y las diferencias que existen entre la técnica desarrollada en el Laboratorio de Síntesis Orgánica y la de Kodak son:

Reactivos:

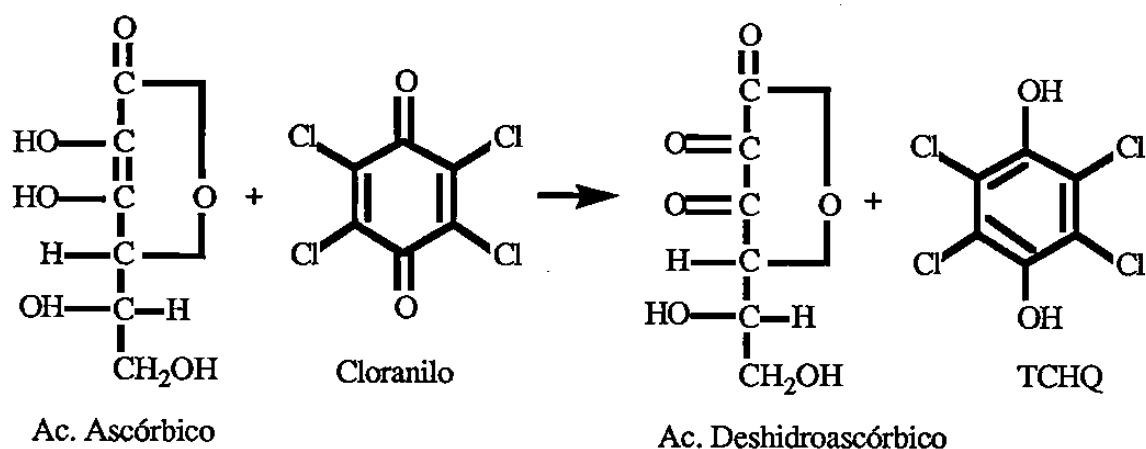
	Kodak	Síntesis Orgánica
H ₂ SO ₄	0.1 N	5 N
Solvente	Acetona	Metanol

3.3.2. Cuantificación de Cloranilo

a) Método Volumétrico

Naresh (18) y Verma (19), cuantifican el ácido ascórbico mediante una valoración con Cloranilo en presencia de Hexametilentetramina (HMT), que acelera la velocidad de reacción; el medio es acetona-agua.

La reacción correspondiente a este análisis es:



En nuestro caso, se desea cuantificar el % de Pureza del Cloranilo, por lo que se procedió a realizar el proceso contrario; el punto final es determinado visualmente por la desaparición del color amarillo oro.

Descripción del Método

- Reactivos:
- Solución de HMT 0.2 M
- Solución de Ac. Ascórbico 0.1 N, estándar primario,
- preparado el mismo día de su determinación. Se pesó 2.2 g de Ac. ascórbico en 250 mL de solución acuosa
- Cloranilo de Aldrich, 99% de pureza.

Preparación de la solución stock de Cloranilo. Disolver 0.6150 g. de Cloranilo en 200 mL de Acetona en un matraz de aforación de 250 mL y diluir a la marca con Etanol; esta solución se preparó colocando la Acetona y el Etanol en un baño de agua a temperatura ambiente para evitar cambios en el volumen de la solución.

Se tomó una alícuota de 25 mL de la solución stock de Cloranilo y se colocó en un vaso de precipitado de 400 mL, se añadió 5 mL de la solución de HMT 0.2 M apareciendo un color amarillo oro intenso.

Enseguida se valora con la solución de Ac. Ascórbico 0.1 N, hasta la desaparición del color amarillo oro.

- Expresiones matemáticas implicadas en los cálculos:

$$\begin{aligned} \left[\begin{array}{c} \# \text{ Meq} \\ \text{CLORANILO} \end{array} \right] &= \left[\begin{array}{c} \# \text{ Meq} \\ \text{AC. ASCORBICO} \end{array} \right] \\ \left[\begin{array}{c} \text{g} \\ \text{PMeq} \\ \text{CLORANILO} \end{array} \right] &= \left[\begin{array}{c} \text{V x N} \\ \text{AC. ASCORBICO} \end{array} \right] \\ \text{g. CLORANILO} &= \left[\begin{array}{c} \text{V x N} \\ \text{AC. ASCORBICO} \end{array} \right] \times \left[\begin{array}{c} \text{PMeq} \\ \text{AC. ASCORBICO} \end{array} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Recuperación} &= \frac{\text{g CLORANILO}}{\text{g MUESTRA}} \times 100 \\ \% \text{ Pureza} & \end{aligned}$$

CAPITULO IV
RESULTADOS Y DISCUSION

RESULTADOS Y DISCUSION

4.1. Experimentos Preliminares

Se realizaron 6 experimentos preliminares, las condiciones de reacción aparecen en la Tabla No. 9

TABLA No. 9
RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS PRELIMINARES

No. de Experimento	Relación Molar (Fe/Clo-ranilo)	Volumen H ₂ O (mL)	Temp. (°C)	Agitación (RPM)	t reacción (hr.)
1	1	80	70	200	1:00
2	1	50	65	150	1:00
3	2	60	70	150	1:40
4	2	60	65	150	1:15
5	2	60	70	150	2:15
6	2	120	63	200	2:10

En los productos obtenidos de estas reacciones se llevaron a cabo las pruebas de identificación.

4.2. Identificación del producto de reacción.

4.2.1. Punto de fusión

En tubo capilar abierto

El punto de fusión de TCHQ teórico (20, 21) = 232°C

El punto de fusión de TCHQ experimental = (230-232)°C

Punto de fusión mixto.

En la determinación del punto de fusión mixto, en tubo capilar sellado la TCHQ de P & B y el producto de reacción se recrystalizaron con ácido acético glacial. Los resultados se presentan en la Tabla 10.

TABLA No. 10
PUNTO DE FUSION MIXTO

	TCHQ* de P&B	TCHQ* producto de reacción	Mezcla de los anteriores
Temperatura inicial (°C)	229	230	230
Temperatura final (°C)	230	232	232

4.2.2. Métodos Espectroscópicos

a) Infrarrojo (IR).

Se obtuvo un espectro de TCHQ de P&B el cual coincide con el reportado (22) (23). y nos sirvió como patrón de referencia.

Se obtuvieron los espectros provenientes de los experimentos preliminares No. 6 y 8 que se muestran en las figuras 1 y 2.

Comparando los tres espectros infrarrojo se observa que son idénticos, por lo que se dice que el producto de reacción es TCHQ.

b) Ultravioleta (UV)

Se preparó un estándar de TCHQ (P&B) utilizando como solvente alcohol etílico (95%) y los resultados se presentan en la Tabla No. 11

Figura No. 1
ESPECTROS IR DEL ESTANDAR TCHQ DE P&B
Y TCHQ DEL EXP. No. 6

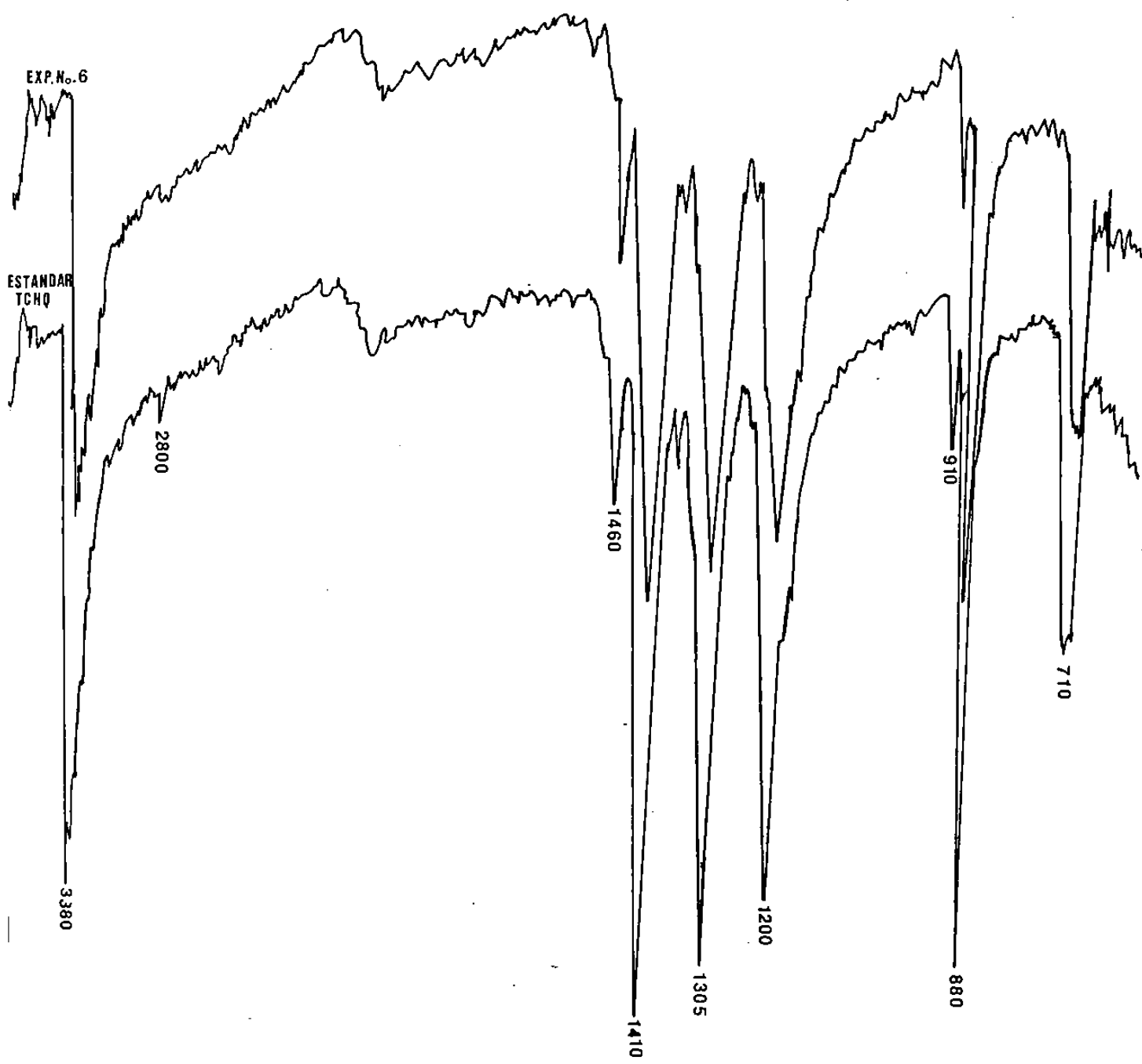


Figura No. 2

ESPECTROS IR DEL ESTANDAR TCHQ DE P&B
Y TCHQ DEL EXP. No. 8

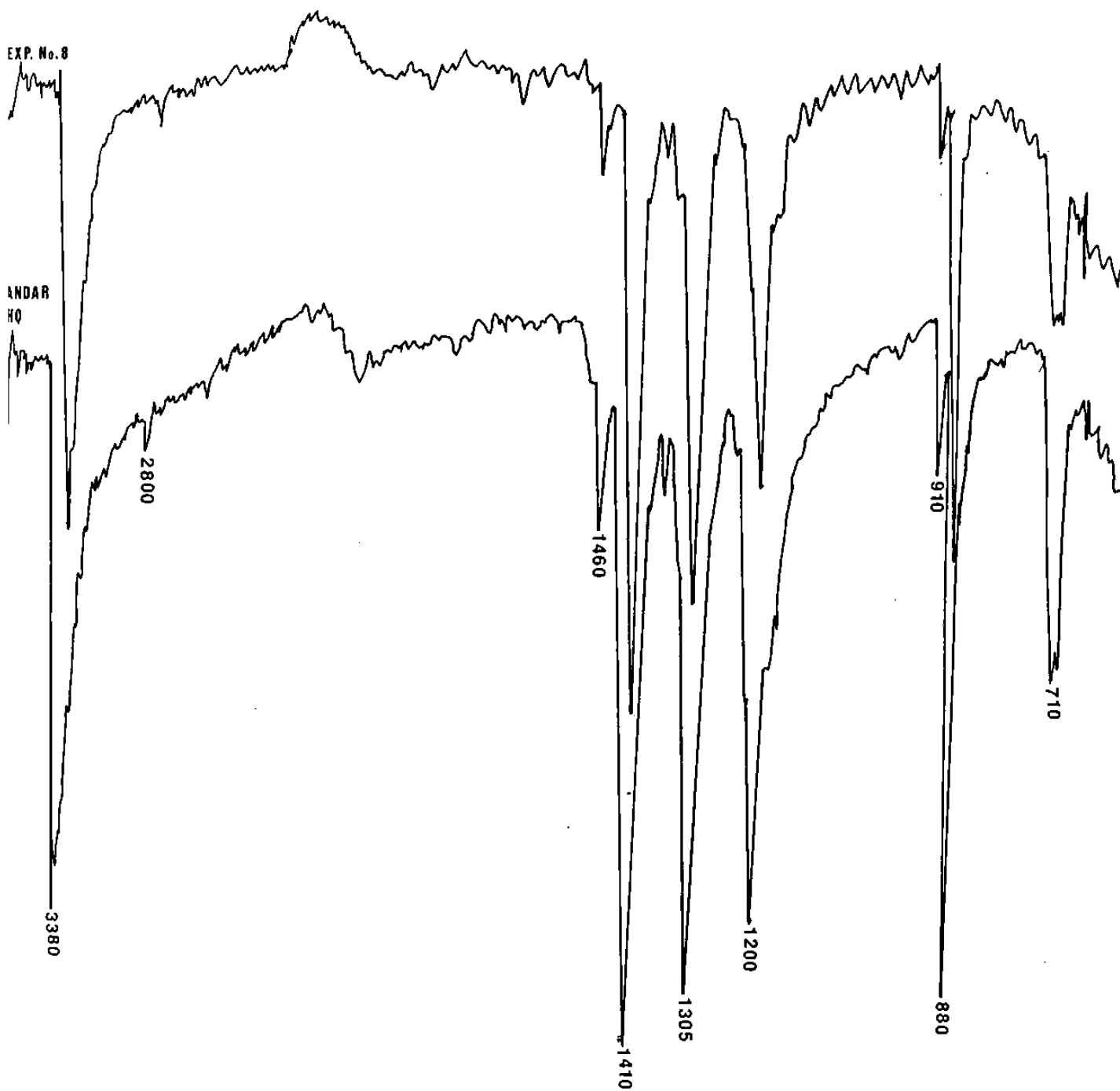


TABLA No. 11
BANDAS DE ABSORCION (nm) PARA LA TETRACLOROHIDROQUINONA
(TCHQ)

Longitud de onda (nm) teórica (8) (9)	206	307
Longitud de onda (nm) experimental	205	308

En la figura No. 3 se muestra el espectro UV para TCHQ estándar y el espectro UV del extracto proveniente del experimento No. 6.; se observó que los dos espectros coinciden en las bandas de absorción por lo que se confirma que el producto de reacción es TCHQ.

4.3. Técnicas Analíticas Cuantitativas.

4.3.1. Cuantificación de tetraclorohidroquinona (TCHQ)

a) Método Yodométrico

Se preparó una solución estándar de TCHQ (6.175 g. TCHQ)/250 mL de solución metanólica = 0.1 M), los resultados se muestran en la Tabla No. 12.

Figura No. 3
ESPECTROS UV DEL ESTANDAR TCHQ DE P&B
Y TCHQ DEL EXP. No. 6

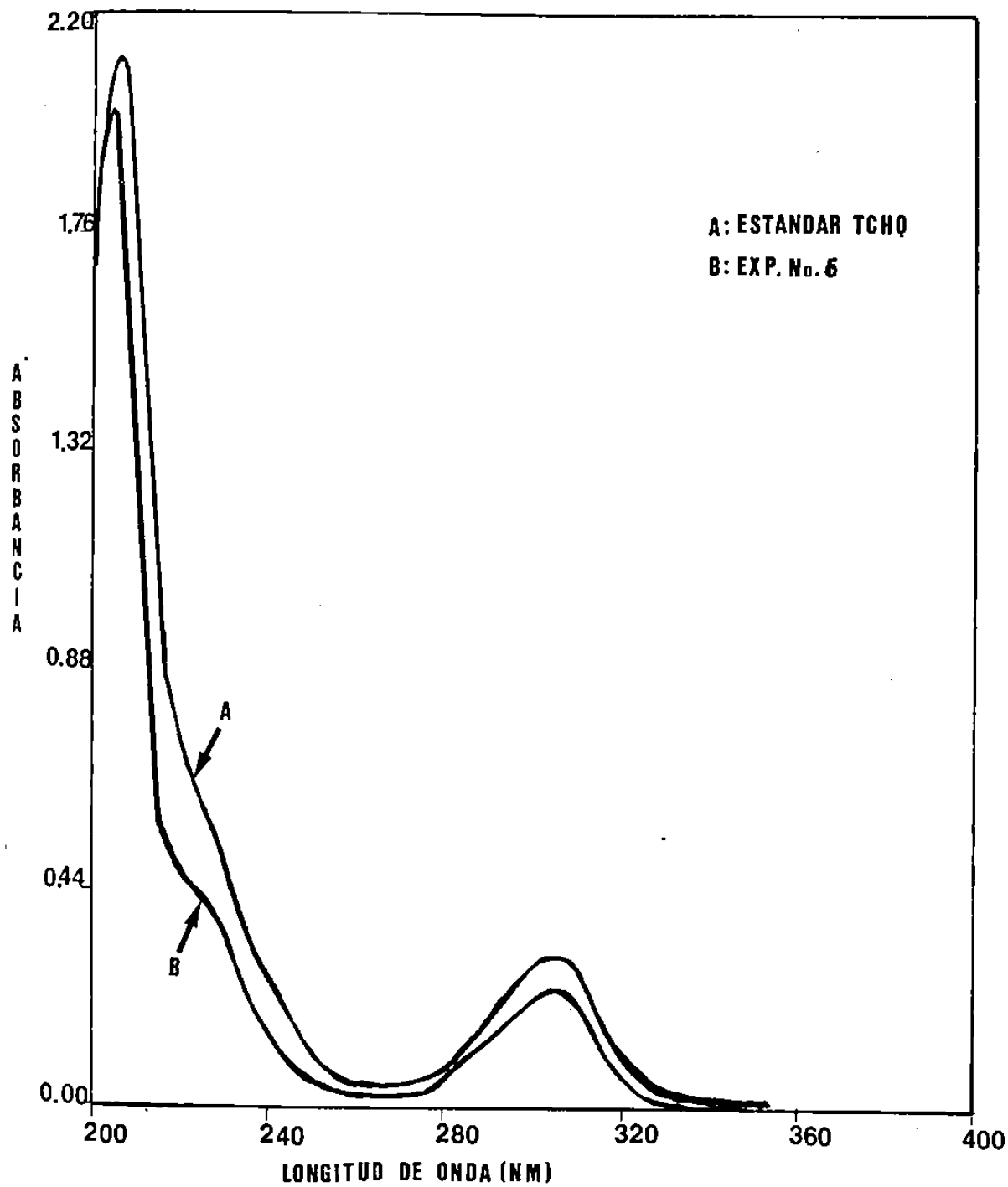


TABLA No. 12
CUANTIFICACION DE TCHQ. METODO YODOMETRICO

No. Muestra	gTCHQ usados	gTCHQ Encontrados Experimentalmente	% Recuperación	% Error
1	0.2445	0.2384	97.49	2.51
2	0.2445	0.2384	97.49	2.51
3	0.2445	0.2358	96.47	3.53
4	0.2445	0.2360	96.48	3.52
5	0.2445	0.2378	<u>97.26</u>	2.74
		Promedio	=	97.038
		Desviación estándar(s)	=	0.5224
		Coficiente de variación	=	0.5384 %

b) Método Potenciométrico

Se preparó una solución metanólica de TCHQ 0.01 M. Los resultados se muestran en la Tabla No. 13

TABLA No. 13
CUANTIFICACION DE TCHQ METODO POTENCIOMETRICO

No. Muestra	gTCHQ usados	gTCHQ Encontrados Experimentalmente	% Recuperación	% Error
1	0.123	0.1234	100.33	-0.33
2	0.123	0.1242	100.98	-0.98
3	0.123	0.1237	100.56	-0.56
4	0.123	0.1226	99.68	-0.32
5	0.123	0.1237	<u>100.56</u>	-0.56
		Promedio	=	100.422
		Desviación estándar(s)	=	0.4765
		Coficiente de variación	=	0.4745 %

c) Método Potenciométrico de Kodak

Se tomaron 3 muestras de aproximadamente 0.1 g de TCHQ pesados con exactitud. Los resultados se presentan en la Tabla No. 14.

TABLA No. 14.
CUANTIFICACION DE TCHQ METODO POTENCIOMETRICO DE KODAK

No. Muestra	gTCHQ usados	gTCHQ Encontrados Experimentalmente	% Recuperación	% Error
1	0.0991	0.09746	98.36	1.64
2	0.0989	0.09758	98.61	1.39
3	0.0985	0.09818	<u>99.67</u>	0.33
			Promedio =	98.87
			Desviación estándar(s) =	0.6992
			Coefficiente de variación =	0.7072 %

4.3.2. Cuantificación de Cloranilo

a) Método Volumétrico

Los resultados se muestran en la Tabla No. 15, para el estándar de Cloranilo (Aldrich)

TABLA No. 15
CUANTIFICACION DE CLORANILO (ALDRICH)

No. Muestra	gTCHQ usados	gTCHQ Encontrados Experimentalmente	% Recuperación	% Error
1	0.06088	0.0612	100.53	-0.53
2	0.06088	0.0612	100.53	-0.53
3	0.06088	0.0607	99.70	+0.30
4	0.06088	0.0612	100.53	-0.53
5	0.06088	0.0612	<u>100.53</u>	-0.53
Promedio =			100.36	
Desviación estándar(s) =			0.3711	
Coeficiente de variación =			0.396 %	

Los resultados de la cuantificación de Cloranilo obtenido en el Laboratorio de Síntesis Orgánica y el utilizado como materia prima para producir TCHQ se presentan en la Tabla No. 16.

TABLA No. 16
CUANTIFICACION DE CLORANILO OTENIDO EN EL LABORATORIO DE
SINTESIS ORGANICA

No. de Muestra	g Cloranilo usados	g Cloranilo experimentales	% Recuperación
1	0.0615	0.0599	97.40
2	0.0615	0.0599	97.40
3	0.0615	0.0599	97.40
4	0.0615	0.0599	97.40
5	0.0615	0.0602	<u>97.90</u>
Promedio			97.50

4.3.3. Análisis Estadístico de los Métodos de Cuantificación

a) Métodos de cuantificación de TCHQ

En la Tabla No. 17, se presenta un resumen de los datos obtenidos por los tres métodos de cuantificación del TCHQ

TABLA No. 17
RESUMEN DE LOS TRES METODOS DE CUANTIFICACION DE TCHQ

# Método	Métodos	% Recupe- peración Promedio	# Muestras	D.S.	C.V. %
1	Yodomé trico	97.038	5	0.5224	0.538
2	Potencio- métrico	100.42	5	0.4765	0.475
3	Kodak	98.88	3	0.6992	0.707

El TCHQ utilizado para la evaluación del método es de la marca Kodak y reporta 99% de pureza, este porcentaje fué considerado en el cálculo de los gramos de TCHQ usados para obtener el % de recuperación en cada método por lo que consideramos al 100% de recuperación como el valor teórico ($\mu = 100\%$).

Se realizaron pruebas de hipótesis para determinar cual método es más exacto, planteando la hipótesis nula H_0 . (24).

H_0 : El promedio del % de Recuperación es igual a la Recuperación Teórica (100%) y, $\bar{X}_i = \mu$
 $i = \#$ método de análisis.

Contra la Hipótesis alterna

H_a : El promedio del % de Recuperación es diferente a la Recuperación Teórica (100%), $\bar{X}_i \neq \mu$

Debido a que el número de datos es pequeño se recomienda usar el parámetro estadístico de prueba "t" donde "t" se calculará cada i método con la ecuación:

$$t_i = \frac{\bar{X}_i - \mu}{S_i / \sqrt{N_i}}$$

- donde
- \bar{X}_i = promedio de los datos en el método i
 - μ = Valor de la recuperación teórica
 - S_i = Desviación estándar de los datos en el método i
 - N_i = Número de pruebas del método i

cada t_i calculada se comparará con el valor crítico $|t|_{(\alpha)} \geq 2.776$ obtenido de una distribución t-student con una probabilidad de error de 0.05% ($\alpha = 0.05$). Rechazamos la hipótesis nula H_0 en favor de la hipótesis alterna H_a si el valor de t_i absoluto calculado es mayor o igual a 2.776. En la Tabla No. 18 se presentan los cálculos de los parámetros estadísticos "t" para cada método.

TABLA No. 18
CALCULO DEL PARAMETRO ESTADISTICO "t" PARA CADA METODO

Método	t	Resultado
Yodométrico	12.678	Rechazamos H_0
Potenciométrico	1.9709	No se rechaza H_0
Kodak	2.7743	Rechazamos H_0

De estos resultados podemos decir que el método potenciométrico es el único que nos da evidencia de que "EL PROMEDIO DEL % DE RECUPERACION ES IGUAL A LA RECUPERACION TEORICA O SEA 100%".

b) Método para cuantificar el Cloranilo

El cloranilo utilizado para la evaluación del método es de la marca Aldrich Chem. Co. y reporta 99% de pureza, este porcentaje fue considerado en el cálculo de los gramos de TCQ usados para obtener el % de recuperación, por lo que consideramos al 100% de recuperación como el valor teórico.

Se utilizó una prueba de hipótesis para determinar si el método elegido para cuantificar cloranilo es exacto, y se planteó la hipótesis nula; H_0

H_0 : El promedio del % de Recuperación es igual a la Recuperación Teórica (100%) $\bar{X} = \mu$

Contra la hipótesis alterna

H_a : El promedio del % de Recuperación es diferente a la recuperación Teórica (100%) $\bar{X} \neq \mu$

Debido a que el número de datos es pequeño se recomienda usar el parámetro estadístico de prueba "t" donde "t" se calculará para cada i método con la ecuación

$$t_i = \frac{\bar{X}_i - \mu}{S_i / \sqrt{N_i}}$$

donde \bar{X}_i = promedio de los datos en el método i
 μ = Valor de la recuperación teórica
 S_i = Desviación estándar de los datos en el método i
 N_i = Número de pruebas del método i

Cada t_i calculada se comparará con el valor crítico $|t|_{(\alpha)} \geq 2.776$ obtenido de una distribución t-student con una probabilidad de error de 0.05% ($\alpha = 0.05$). Rechazamos la hipótesis nula H_0 en favor de la hipótesis alterna H_a si el valor de t_i absoluto calculado es mayor o igual a 2.776.

El cálculo del parámetro estadístico "t" resultó:

$$t = 2.193$$

El cual no es mayor al valor crítico $|t| = 2.776$

Por lo que no se puede rechazar H_0 .

El método volumétrico para cuantificar cloranilo nos da evidencia de que "EL PROMEDIO DEL % DE RECUPERACION ES IGUAL A LA RECUPERACION TEORICA 100%"

CAPITULO V

OPTIMIZACION DE LA SINTESIS DE LA TETRACLOROHIDROQUINONA (TCHQ) UTILIZANDO EL METODO SIMPLEX SECUENCIAL (M.S.S.)

OPTIMIZACION DE LA SINTESIS DE LA TETRACLOROHIDROQUINONA (TCHQ), UTILIZANDO EL METODO SIMPLEX SECUENCIAL (MSS)

Para llevar a cabo la optimación de la síntesis de la Tetraclorohidroquinona (TCHQ) se utilizó el método simplex secuencial, desarrollado por W. Spendley y colaboradores (25).

Se eligió el método simplex secuencial conocido también como optimación autodirigida (SDO) ya que en éste se consideran las interacciones de las variables controlables (factores), lo cuál permite llegar económicamente (eficientemente) a la región óptima con un número de experimentos que depende del número de variables que se someten a estudio. La estrategia de retroalimentación empírica y efectiva en que se basa el MSS nos permite determinar el óptimo experimental a través de cálculos sumamente sencillos y siguiendo el conjunto de reglas que constituyen el MSS.

Un Simplex es una figura geométrica que tiene el número de vértices igual al número de variables que van a ser estudiadas +1, lo que significa que para un sistema experimental que involucre "n" variables, se definirá un conjunto de "n + 1" experimentos individuales para diseñar el "simplex de arranque".

En algunos casos resulta adecuado escoger los "n +1" experimentos iniciales con base en un diseño factorial fraccionado.

En la presente investigación se realizó una serie de experimentos exploratorios para determinar las variables que afectan el rendimiento.

En la Tabla No. 19 se muestran las condiciones en las que se llevaron a cabo los experimentos exploratorios.

Estos se diseñaron en base a lo que se encontró en la literatura para la reducción de p-benzoquinona a hidroquinona (2, 3, 4), usando hierro electrolítico como agente reductor. Los autores de los artículos antes mencionados trabajaron en un intervalo de temperatura de (60-85)°C y se decidió usar una temperatura promedio de 70°C en los experimentos exploratorios. La relación estequiométrica de Fe/p-benzoquinona es 1:1 igual que la de Fe/cloranilo.

Shearon y colaboradores (3) utilizan un exceso de Fierro para el proceso continuo. Para nuestra investigación se trabajó con una relación molar de 2:1 para asegurar la conversión completa del cloranilo a hidroquinona; el volumen de agua de 120 mL y el tiempo de reacción entre 2.00 - 3.00 hr.

TABLA No. 19

RESULTADOS DE EXPERIMENTOS EXPLORATORIOS

No. Experimento	Rel. Molar Fe/Cloranilo	Vol. H ₂ O (mL)	Temp (°C)	Velocidad de agitación (RPM)	t reacción (hr)	% Rend.
1	2	120	69	200	2.16	63.5
2	2	120	70	200	3.00	44.0
3	2	120	72	200	2.5	62.5

De esta tabla se determinó que las variables a estudiar serían: a) relación molar Fe/cloranilo, b) velocidad de agitación, c) tiempo de reacción.

Para "arrancar" un simplex de tres factores, Hendrix (26) sugiere el patrón de experimentos que se muestra en la tabla No. 20; los terminos "bajo" y "alto" se refieren a los dos niveles que se asignan a cada uno de los factores.

TABLA No. 20
SIMPLEX INICIAL PARA TRES VARIABLES (X₁, X₂ y X₃)

Clave de Experimento	X ₁	X ₂	X ₃
A	bajo	bajo	alto
B	alto	bajo	bajo
C	bajo	alto	bajo
D	alto	alto	alto

En la Tabla No. 21 se muestra la selección de niveles para los factores en estudio y en la tabla No. 22 se muestra el diseño del "simplex de arranque" y los resultados, es decir los valores de la variable respuesta en nuestro caso % rendimiento. Nuestro objetivo será, desde luego maximizar el % de rendimiento.

TABLA No. 21
SELECCION DE LOS NIVELES PARA LOS FACTORES

FACTORES	NIVELES	
	bajo	alto
1.- Relación Molar Fe/cloranilo	2	4
2.- Tiempo de reacción (min)	30	60
3.- Agitación (RPM)	300	1,300

Se mantienen constantes:

- Volumen de agua = 200 mL
- Temperatura de reacción = (98.5± 0.5)°C

Se decidió utilizar esta temperatura ya que en los experimentos exploratorios a una temperatura de 70°C y con una relación estequiométrica de 2:1 aún se observaron partículas de cloranilo sin reaccionar.

TABLA No. 22
RESULTADOS DEL SIMPLEX DE ARRANQUE

No. Experimento	Rel. Molar Fe/Cloranilo	t reacción (min)	Velocidad de agitación (RPM)	% Rend.
1	2	30	1,300	71
*2	4	30	300	60
3	2	60	300	67
4	4	60	1,300	94

En la Tabla No. 22, se observa que el experimento de menor rendimiento (el peor) es el No. 2 y se diseña un nuevo experimento, como lo menciona Gójon (27) $V_{\text{nuevo}} = 2 \bar{V}_{\text{mejores}} - V_{\text{peor}}$. Es decir, el valor que tomará cada factor V en el siguiente experimento (V nuevo) se calcula sustrayendo el valor que tiene ese factor en la prueba que dió el peor resultado del doble del promedio de los valores que posee dicho factor en las mejores pruebas.

En seguida se lleva a cabo el nuevo experimento (prueba) y se obtiene el valor de la variable respuesta (rendimiento) correspondiente; la nueva prueba y las "n" mejores anteriormente realizadas constituyen un nuevo simplex.

Se descarta, pues, la peor prueba y se reemplaza por la "nueva" prueba para construir un nuevo simplex en el mismo espacio (o hiperespacio) de "n" dimensiones. Desde el punto de vista geométrico esto equivale a descartar el punto (vértice) correspondiente a la peor

prueba y reemplazarlo por su imagen en un espejo imaginario situado en la cara (o la "hipercara") del simplex definido por los puntos restantes.

Una vez construido el segundo simplex, se repite el procedimiento seguido en su generación: se indentifica la peor respuesta experimental, se descarta el punto (vértice) correspondiente y se diseña la siguiente prueba aplicando la ecuación anterior. Así se generan un simplex tras otro y por eliminación sistemática del punto "peor" en cada etapa, se logra el acercamiento a la región de respuesta óptima.

Enseguida se muestran los valores de las condiciones del nuevo experimento No. 5 y su resultado en la tabla No. 23

TABLA No. 23

RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS DEL SEGUNDO SIMPLEX

No. Experimento	Rel. Molar Fe/Cloranilo	t reacción (min)	Velocidad de agitación (RPM)	% Rend.
1	2	30	1,300	71
*3	2	60	300	67
4	4	60	1,300	94
5	1.33	70	1,600	93

De la tabla anterior se identifica el experimento peor, siendo el No. 3, reemplazandolo por un nuevo experimento, los resultados se presentan en la Tabla No. 24.

TABLA No. 24

RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS DEL TERCER SIMPLEX

No. Experimento	Rel. Molar Fe/Cloranilo	t reacción (min)	Velocidad de agitación (RPM)	% Rend.
1	2	30	1,300	71
4	4	60	1,300	94
5	1.33	70	1,600	93
*6	2.88	47	2,500	70

El nivel del factor "velocidad de agitación" rediseñado para la prueba No. 6 fué de 2,500 RPM la cual no se puede alcanzar con el sistema de agitación con el que se trabajó en el laboratorio por lo que este experimento se llevó a cabo a una velocidad de agitación de 2000 RPM.

El resultado del experimento No. 6 resultó ser el peor, probablemente debido a la limitación impuesta por el equipo de laboratorio y con base a los resultados de los experimentos 4 y 5 se seleccionaron los niveles de los factores para diseñar un segundo grupo de experimentos (Tabla No. 25)

TABLA No. 25

SEGUNDO DISEÑO DE NIVELES DE LOS FACTORES

FACTORES	NIVEL	
	bajo	alto
1.- Rel. Molar Fe/Cloranilo	1	3
2.- Tiempo de reacción (min)	45	70
3.- Velocidad de Agitación (RPM)	800	1,000

Se mantuvieron constantes:

- Volumen de agua = 200 mL
- Temperatura de reacción = $(98.5 \pm 0.5)^\circ\text{C}$

como se hizo con el diseño anterior se trabajó con el patrón de experimentos de la Tabla No. 20 para 3 factores y 2 niveles los cuales se muestran junto con los resultados de % rendimiento en la Tabla No. 26.

TABLA No. 26

RESULTADOS DEL SEGUNDO PAQUETE DE EXPERIMENTOS

No. Experimento	Rel. Molar Fe/Cloranilo	t reacción (min)	Velocidad de agitación (RPM)	% Rend.
7	1	45	1000	70
8	3	45	800	88.0
9	1	70	800	57*
10	3	70	1000	92

Se identifica el peor experimento que es el No. 9 y se calculan las condiciones del nuevo experimento No. 11. El resultado se muestra en la Tabla No. 27

TABLA No. 27

RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS 7, 8, 10 y 11

No. Experimento	Rel. Molar Fe/Cloranilo	t reacción (min)	Velocidad de agitación (RPM)	% Rend.
7	1	45	1000	70*
8	3	45	800	88
10	3	70	1000	92
11	3.7	37	1067	91

De la Tabla anterior se identifica el experimento peor y se calculan las condiciones del experimento No. 12, el cual no se realizó por considerar que la relación molar del nuevo experimento (5.46) es un valor mucho más alto que los propuestos inicialmente para este factor en los simplex anteriores, y esto elevará los costos del proceso.

Analizando los resultados del simplex podemos observar que las combinaciones de factores de los experimentos No. 4 y No. 5 son las que presentan los mayores rendimientos. Para entonces se terminaba de evaluar el método analítico para cuantificar TCHQ con solución de Ce(IV), que como se puede ver en la parte analítica (3.3) es un método mas preciso y exacto que el yodométrico. Los extractos de los experimentos No. 4 y No. 5 se reanalizaron por este método del Cerio (IV) y se encontró que el No. 4 con un 96.55 % de rendimiento es mejor que el No. 5 muestra un 93.65% de rendimiento.

Por ello se concluye que el mejor experimento es el No. 4 y las condiciones óptimas para la obtención de TCHQ son:

- Relación molar Fe/cloranilo = 4
- Tiempo de reacción (min.) = 60
- Velocidad de Agitación (RPM) = 1300
- Temperatura de reacción (°C) = $(98.5 \pm 0.5)^\circ\text{C}$
- Vol. de Agua = 200 mL

CAPITULO VI

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE LOS DIFERENTES TIPOS DE HIERRO

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE LOS DIFERENTES TIPOS DE HIERRO

6.1. Parte Experimental y Resultados

Todos los experimentos se realizaron en un matraz bola de 500 mL provisto de agitación electromecánica tal como se describe en la sección (3.1.); este tipo de matraz se considera como un reactor discontinuo.

Para cada una de las pruebas se usaron las condiciones óptimas encontradas mediante el método simplex secuencial (MSS), estas son:

- Relación Molar Fe/Cloranilo = 4
- Temperatura de reacción = $(98.5 \pm 0.5)^{\circ}\text{C}$
- Volumen de Agua = 200 mL
- Velocidad de Agitación = 1300 RPM

Como se mencionó en la Sección II, Hylsa, S. A. de C.V., proporcionó dos tipos de hierro esponja con diferentes porcentajes de hierro metálico y diferente tamaño de partícula. Se estudió el efecto de que las siguientes características del agente reductor sobre la velocidad de reacción.

- a) El % de hierro metálico de los diferentes tipos de hierro HRD
- b) El tamaño de partícula del hierro HRD "molidos".
- c) La naturaleza del mismo (uso de hierro electrolítico vs. HRD)

6.1.1. El % del Hierro Metálico de los Diferentes Tipos de Hierro HRD.

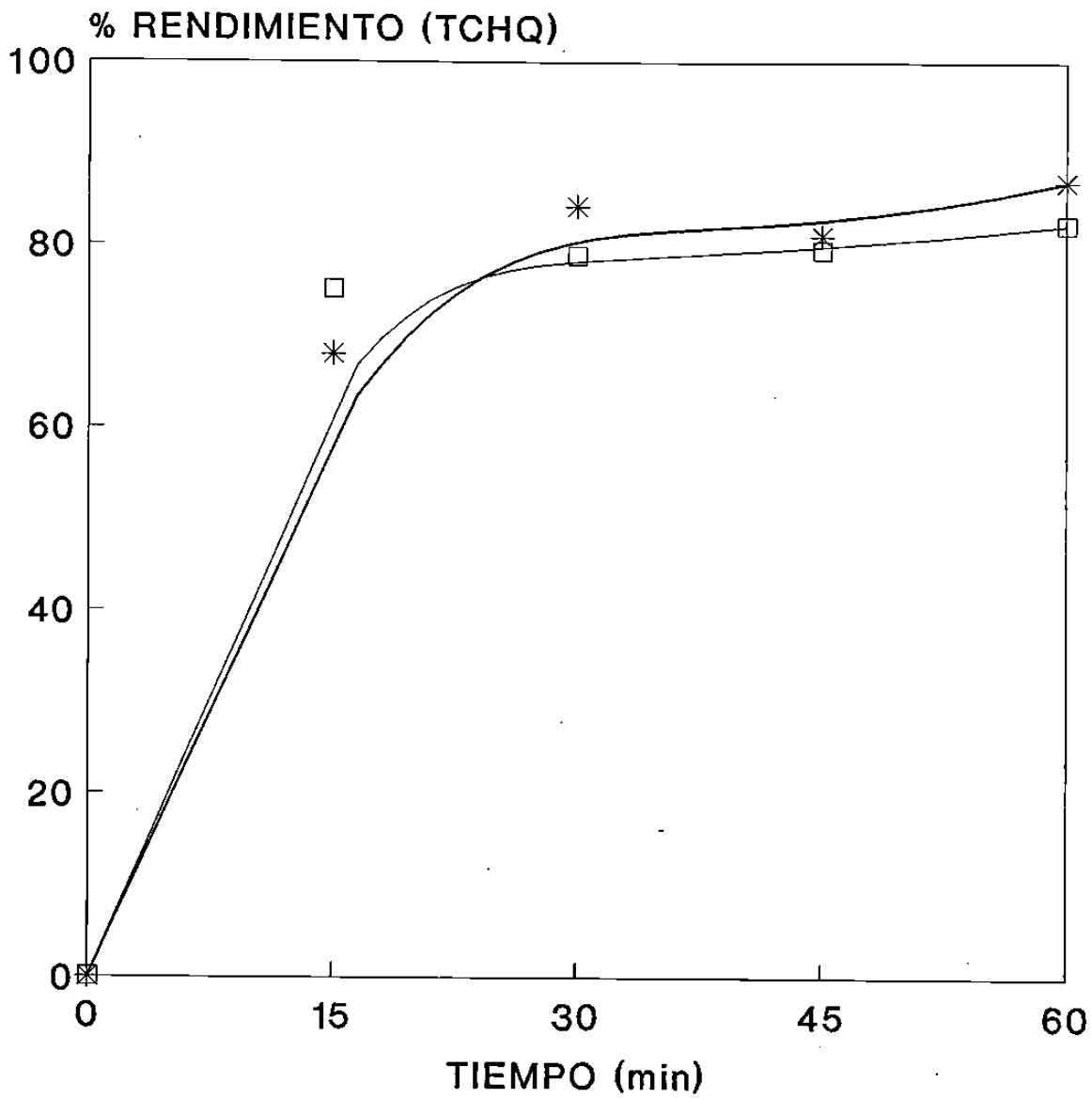
Se utilizaron dos tipos de hierro HRD molidos con un porcentaje de hierro metálico de 86.6 y 78.30 respectivamente. El análisis granulométrico y químico se muestran en la sección II.

Los resultados se muestran en la Tabla No. 28 y se encuentran graficados en la Fig. No. 4

TABLA No. 28
RESULTADOS DE % DE RENDIMIENTO DE TCHQ
EMPLEANDO DOS TIPOS DE HIERRO

t reacción (min)	% Rendimiento de TCHQ	
	HPI	HRD "Molidos"
15	68.00	75.00
30	84.20	78.70
45	81.00	79.40
60	87.00	82.20

% RENDIMIENTO VS. TIEMPO TIPOS DE HIERRO: HPI Y HRD



—*— HIERRO HPI —□— HIERRO HRD

Figura No. 4

6.1.2. El tamaño de partícula de hierro.

Se comparó el efecto del tamaño de partícula del Hierro HRD "molidos" malla 60, 120 y 325 sobre el % de rendimiento de TCHQ. El contenido del hierro metálico para cada una de las mallas son: malla 60, 78.30%; malla 120 83.10% y malla 325, 83.90%.

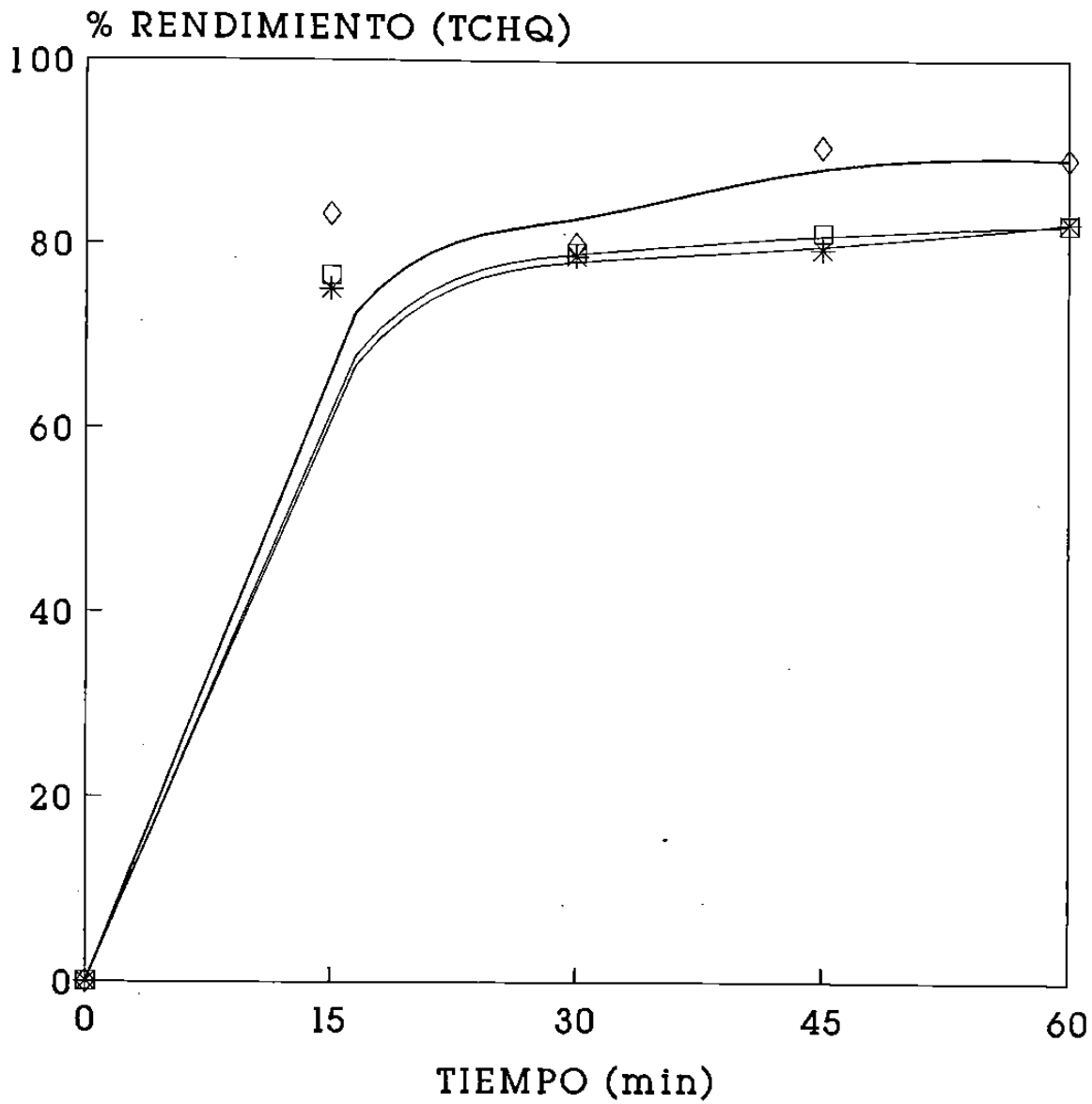
Los análisis granulométrico y químico se encuentran en la Sección II.

Los resultados se muestran en la Tabla No. 29 y están graficados en la Fig. No. 5

TABLA No. 29
RESULTADOS DE % RENDIMIENTO DE TCHQ
UTILIZANDO HIERRO HRD "MOLIDOS" MALLA 60, 120 Y 325

Tiempo (min)	% Rendimiento TCHQ		
	60	120	325
15	75.00	76.50	83.20
30	78.70	79.00	80.00
45	79.40	81.20	90.60
60	82.20	82.00	89.20

% RENDIMIENTO VS. TIEMPO
HIERRO HRD "MOLIDOS" MALLA 60, 120 Y 325



* MALLA 60 □ MALLA 120 ◇ MALLA 325

Figura No. 5

6.1.3. Uso del hierro electrolítico vs. hierro HRD.

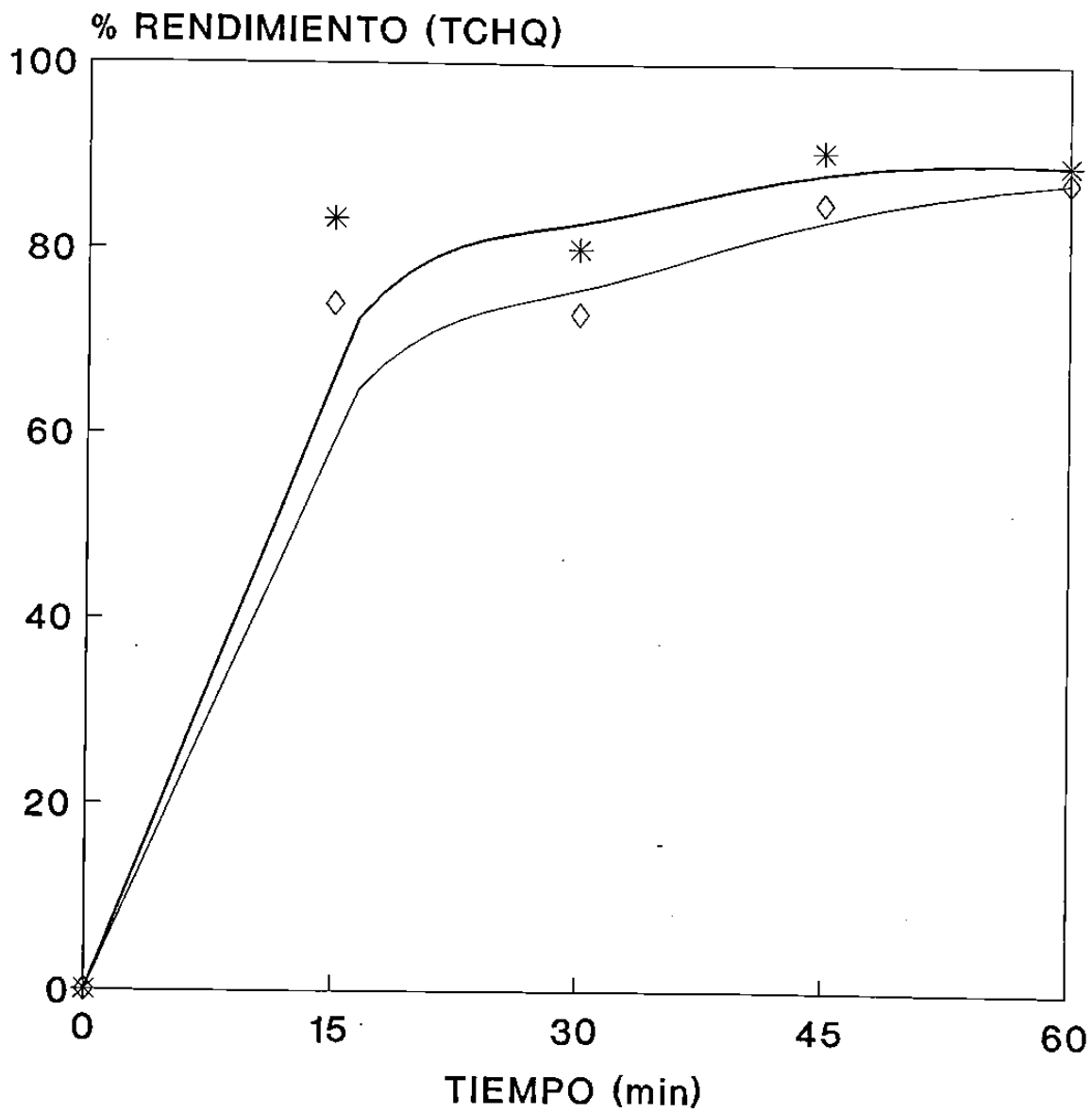
Se comparó el efecto que tienen el hierro HRD "molidos" malla 325 y el hierro electrolítico con el mismo tamaño de partícula pero diferente porcentaje de hierro metálico: 83.90 y 94.70 respectivamente. Los análisis granulométrico y químico del hierro electrolítico se encuentran en la sección II.

Los resultados se muestran en la Tabla No. 30 y están graficados en la Fig. No. 6.

TABLA No. 30
RESULTADOS DEL % DE RENDIMIENTO DE TCHQ UTILIZANDO HIERRO HRD "MOLIDOS" MALLA 325 Y HIERRO ELECTROLITICO

Tiempo (min)	% Rendimiento Hierro	
	HRD "Molidos" Malla 325	Hierro Electrolítico
15	83.20	74.00
30	80.00	73.00
45	90.60	85.00
60	89.20	87.40

% RENDIMIENTO VS. TIEMPO HRD MALLA 325 Y HIERRO ELECTROLITICO



* HRD MALLA 325 ◇ Fe ELECTROLITICO

Figura No.6

6.1.4. Discusión.

En cuánto a la reactividad de los diferentes tipos de hierro, se encontró que al comparar el hierro HPI vs. el hierro HRD "molidos", ambos de malla 60, el que dió mejores rendimientos fué el hierro HPI, lo cual es razonable, pues éste presenta un mayor % de hierro metálico y además posee una área superficial específica alrededor de 2 a 3 veces mayor que la del hierro HRD (28).

Por otra parte el hierro HRD "molidos" malla 325 presentó mayor reactividad que los hierros HRD "molidos" malla 60 y 120; de nuevo, puede atribuirse la mayor velocidad de reacción con el hierro HRD "molidos" malla 325 a su mayor área superficial específica comparada con los de malla 60 y 120.

Además se comparó la reactividad del hierro electrolítico con el hierro HRD "molidos" malla 325 ya que ambos tienen el mismo tamaño de partícula sección (II), y observamos que tiene una mayor velocidad de reacción el hierro HRD "molidos" malla 325, aún y cuando podríamos esperar que el hierro electrolítico proporcionara mejores resultados ya que éste tiene un mayor porcentaje de hierro metálico (94.70). Esto se atribuye a que el hierro HRD "molidos" tiene una área superficial específica 5.21 veces mayor que el hierro electrolítico (29).

Podría postularse que la reactividad de cada tipo de hierro está regulado por un sólo parámetro, el área superficial específica del hierro metálico; la cual puede calcularse multiplicando el área superficial total por la fracción (en peso) del hierro metálico.

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Del conjunto de resultados obtenidos durante el estudio de la reacción de síntesis de la tetraclorohidroquinona (TCHQ) se concluye:

- El producto de reacción obtenido de la reducción del cloranilo con hierro de reducción directa (HRD) en medio acuoso se identificó como TCHQ mediante el punto de fusión y espectroscopía ultravioleta e infrarroja.

- De los resultados obtenidos, al evaluar las técnicas analíticas utilizadas, para cuantificar la TCHQ, concluimos que el método potenciométrico desarrollado en el Laboratorio de Síntesis de la Fac. de Ciencias Químicas de la U.A.N.L., es el mejor, ya que tiene un valor de desviación estandar (DS) de 0.4765 y un coeficiente de variación (C.V.) de 0.475 %.

Las ventajas del método potenciométrico con respecto al yodométrico y al de kodak son:

a) El tiempo de análisis es la mitad del que se utiliza en el yodométrico.

b) El número de pasos, así, como el número de soluciones es menor que en el yodométrico.

c) No se manejan sustancias volátiles (Br_2 o I_2) como en el yodométrico, que son posibles fuentes de error.

d) Se utiliza un solvente con presión de vapor menor que el utilizado por Kodak a $T = 25^\circ\text{C}$

P vapor de acetona = 230 mm Hg

P vapor de metanol = 126.38 mm Hg

En base a las ventajas enumeradas anteriormente se utilizó el método potenciométrico para el estudio de la reactividad de los diferentes tipos de hierro.

- De la cuantificación de cloranilo utilizado como materia prima en este proyecto, los resultados del método volumétrico, mediante el Ac. ascórbico, presentaron una desviación estandar (DS) de 0.3711 y un coeficiente de variación (C.V.) de 0.396%.

- La aplicación del método simplex secuencial (MSS) nos condujo a encontrar las condiciones óptimas de reacción.

Los experimentos exploratorios nos permitieron fijar los niveles de cada factor (alto y bajo) , así como fijar que factores se mantendrían constantes, mediante un económico número de experimentos llegamos a la región óptima.

Las condiciones para obtener un % rendimiento de TCHQ de 96.6 son:

- Relación molar Fe/Cloranilo = 4
- Tiempo de reacción (min) = 60
- Velocidad de agitación (RPM) = 1300
- Temperatura de reacción (°C) = (98.5 ± 0.5)
- Volumen de agua (mL) = 200

- Del estudio de la reactividad de los diferentes tipos de hierro se concluye:

a) Que el hierro HPI con un porcentaje de hierro metálico de 86.6 presenta una mayor velocidad de reacción que el hierro HRD "molidos" con un contenido de hierro metálico de 78.3%

b) El hierro HRD "molidos" malla 325 presentó una mayor velocidad de reacción, debido a que éste posee una mayor área superficial específica, comparada con los de malla 60 y 120.

c) Se comparó el hierro HRD "molidos" malla 325 por tener un tamaño de partícula similar al de hierro electrolítico aún y cuando los porcentajes del hierro metálico son de 83.90 y 94.70 respectivamente, presentando una mayor velocidad de reacción el hierro HRD "molidos" malla 325.

BIBLIOGRAFIA.

BIBLIOGRAFIA

1. Villanueva F. Ignacio
"Estudio de la reacción de clorodesnitración de nitro-compuestos aromáticos" Tesis, Maestría en Ingeniería Química
F.C.Q. U.A.N.L., (1987)
2. E. G. Hancock (Ed.)
"Benzene and its industrial derivatives"
Ed. J. Wiley & sons. Inc. New York, p. 562-563 (1975).
3. Shearon, W. H., L.G. Davy and H. Von Bramer.
"Hydroquinone manufacture"
Ind. Eng. Chem. Vol. 14, pp 1730-1735 August, 1952.
4. Kirk, Othmer.
"Encyclopedia of chemical technology"
Ed. Interscience Publishers. John Wiley & Sons., Inc. 3rd. Ed.
Vol. 13., pp 36-39 New York (1978).
5. Japan Patent. 7505694. Eguchi Takeshi "Hydroquinone"
(CL. CO7C, BO1J), 06 Mar. 1975; 3 pp.
6. Foster Dee Snell and Clifford L. Hilton
"Encyclopedia of industrial chemical analysis"
Ed. John Wiley & Sons., Inc. Vol. 4, pp 200-201, 226-227
New York (1974).
7. D. D. Perrin and W.L.F. Armarego
"Purification of laboratory chemicals"
2nd. Ed. Pergamon Press, Inc. N.Y. pp 423-561 (1980).
8. Grasell, J. G., Ritchey, W.M
"Atlas of spectral data and physical constants for organic compounds"
Vol. II, 2nd Ed. CRC Press. Ohio, pp 291 (1973).

9. Siggia S. and J. G. Hanna
"Quantitative organic analysis via functional groups"
4th. ed. John Wiley & Sons. Inc. N.Y. pp 670 (1979).
10. S.K. Mandal & B. R. Sant.
"Reduction of Cu (II), Ag (I), Au (III) & Mo (VI) on
tetrachlorohydroquinone column & oxidation of Mo (V) on
tetrachlorohydroquinone column"
J. Indian Chem. Soc. Vol. 18A, pp 499-502 December (1979).
11. Gerstein Terry & T. S. Ma
"Titanous chloride as a reagent for quantitative organic
microanalysis. III Microdetermination of quinones"
Mikrochim Acta, pp 170-177, July (1964).
12. Huntress, Ernest Hemlin
"The preparation properties, chemical behavior and i
dentification of organic chloride compounds"
Ed. John Wiley & Sons. Inc. New York, pp 485-487, 497-503
(1948).
13. Skoog Douglas A. & West Donald N.
"Fundamentos de Química Analítica"
Ed. Reverté, S.A. Barcelona, España pp 468, 565-578 (1970).
14. Ayres Gilbert H.
"Análisis químico cuantitativo"
Ed. Harla, 7a. Ed. Madrid, España, pp 430-443 (1970).
15. Hanif, M. Dolezal J. and Zyka J.
"Oxidation of some organic substances with Cobalt (III) Acetate
as Redox Titrant"
J. Chem. Soc. Pak., Vol. 1, No. 1., pp 45-47 (1979).

16. Brinkman, U.A.T.H. and Snelders H.A.M.
"Titrimetric determination of Quinol"
Talanta, Vol. 11, pp 47-53 (1964).
17. Eastman Kodak Company. Comunicacion Directa.
18. Naresh Kumar Pandey
"Spectrophotometric and titrimetric determinations of Ascorbic Acid"
Anal. Chem. Vol. 54, No. 4, pp 793-796. April (1982).
19. Verma, Krishna K., Jain Archana & Rawat, R.
"Titrimetric determination of Ascorbic Acid using chloranil"
J. Assoc. Anal. chem. Vol. 67, No. 2, pp 262-265 (1984).
20. Lange's Norbert Adolph
"Handbook of chemistry"
Handbook Publishers, Inc. Ninth Ed. Sandusky, Ohio, 1956.
21. Stecher, Paul G., Windholz Martha et al.
"The Merck Index"
Ed. Merck and Co., Inc. New York, N.Y. pp 233 y 941 (1968).
22. Sadtler Research Laboratories
"Standard Spectra"
Philadelphia 2, Penna, U.S.A., Midget Edition, pp 6634 y 7846 (1966).
23. Phillips John P., Fever Henry & Thyagarja, B. S.
"Organic Electronic Spectra"
Vol. XII, Ed. John Wiley & Sons. pp 32-33 (1970).
24. Gutiérrez de González Luz Ma.
Fac. de Ciencias Químicas, U.A.N.L.. Comunicación Personal.

25. Spendley W., Hext G. R. & Himsforth, F. R.
"Sequential application of simplex designs in optimization and evolutionary operation"
Technometrics, Vol. 4, No. 4 pp 441-461 November (1962).
26. Hendrix. C.D.
"Empirical optimization in research and development.
Internal Report for Union Carbide, Co., South Charleston, West Virginia, U.S.A. (1979).
27. Gójon, Z. Gabriel
"Metodos de optimación experimental de procesos y productos: Inventario y revisión crítica"
Fac. de Ciencias Químicas, U.A.N.L.
28. Gójon, Z. Gabriel, Medina, G. J. y Torres E. M.
"Estudio de la reducción de Bechamp, en escalas laboratorio y mini-piloto, empleando nitrobenzeno e hierro de reducción directa (HRD)" Cuaderno de Investigación # 7.
Fac. de Ciencias Químicas, U.A.N.L. Monterrey, N. L. Junio 1989
pp 93-99
29. Morales Ramos, G. A.
"Estudio de la reacción de reducción de Bechamp empleando p-nitrofenetol, hierro de reducción directa y diferentes catalizadores", Tesis Licenciatura en Químico Industrial.
Fac. de Ciencias Químicas, U.A.N.L., Junio 1989. pp 84-109.

