

## VII. METODOS

### **Elaboración de curva de calibración para la reacción de hidrólisis de cristal violeta.**

Se elaboraran tres curvas de calibración empleando diluciones de cristal violeta  $1.1E-5$  M en agua destilada. Dichas diluciones se harán de la siguiente manera: Dado que a una celda para espectrofotómetro tiene una capacidad un promedio de 8 ml hasta llegar a la marca destinada para que el aparato nos proporcione una lectura confiable, éste volumen será el de partida para el cristal violeta, es decir, inicialmente colocaremos 8 ml. del tinte en una celda y mediremos su absorbancia, posteriormente se quitarán 0.5 ml. de éste pero se añadirán 0.5 ml de agua destilada. Éste proceso se repetirá continuamente hasta únicamente tener agua destilada en la celda. Cuando finalmente completemos ésta serie de datos se debe graficar la concentración de cristal contra la absorbancia y se le efectuara una regresión lineal.

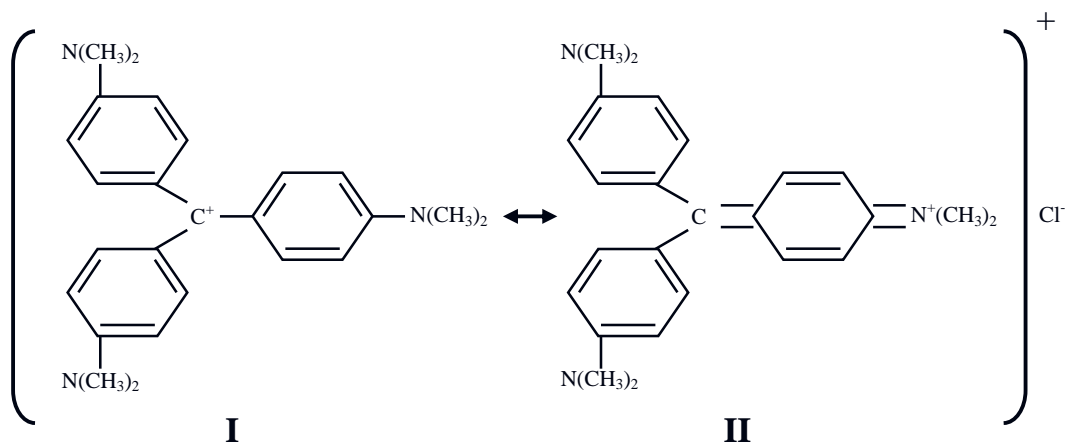
Para corroborar la veracidad de las curvas de calibración realizadas con el método descrito en el párrafo anterior, Corsaro sugiere diluciones de 2, 4, 6, 8 y 10 ml de cristal violeta  $1.1E-5$  M en un matraz aforado de 100 ml, midiendo la absorbancia de cada solución, y después graficando éstos valores con los ml de cristal empleados. Una línea pasando por el origen debe ser obtenida. La pendiente deberá ser estimada cuidadosamente. Sin embargo, la concentración con la que trabajaremos se alcanza hasta tener 16 ml de cristal disueltos en un

matraz aforado de 100 ml, además sólo cinco puntos en una gráfica no nos darán un comportamiento confiable, por ello se elaborarán mas diluciones (1, 2, 3, 4....16 ml de cristal) y aumentaremos de 5 a 16 los puntos.

**Comprobación de la constante de velocidad específica y orden para reacciones de hidrólisis de cristal violeta y saponificación de acetato de etilo.**

Hidrólisis del cristal violeta.

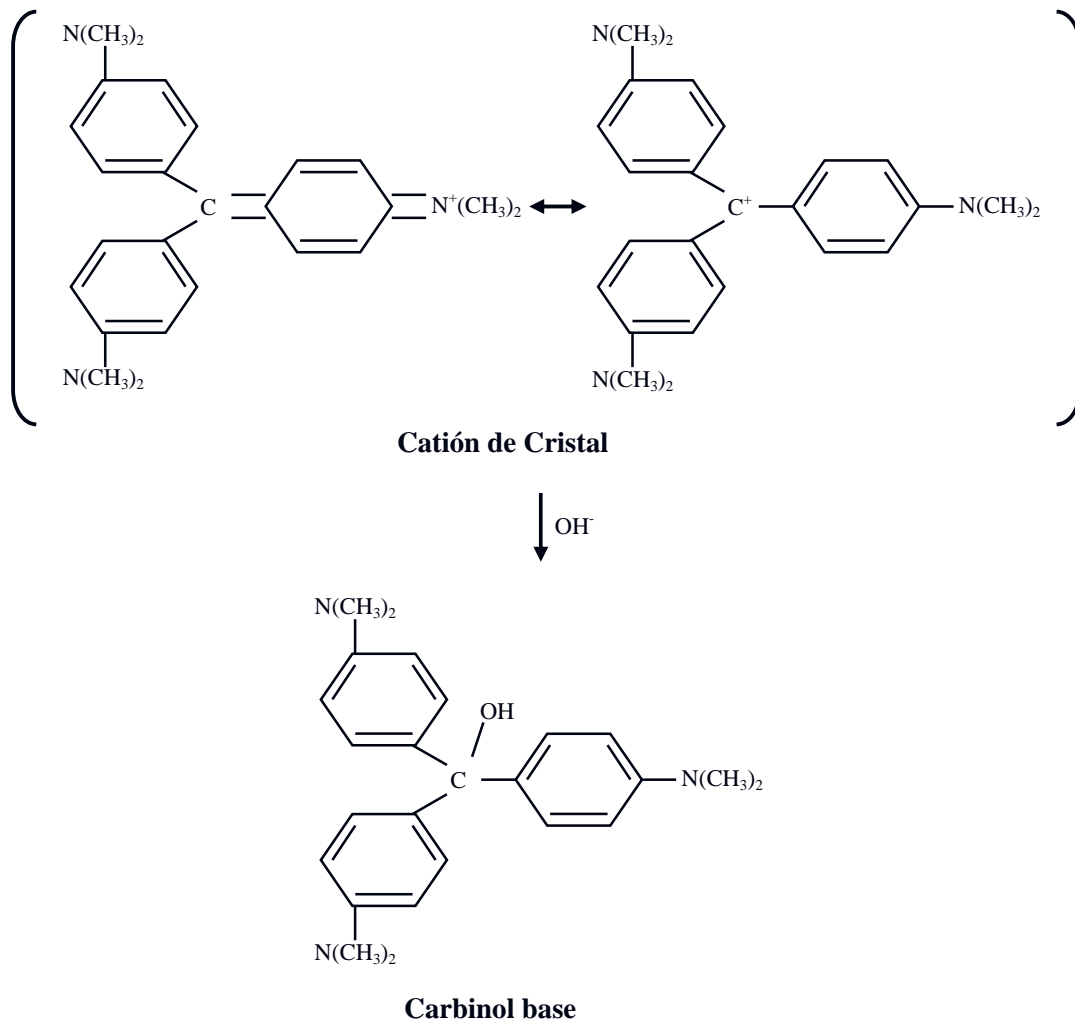
La hidrólisis del cristal violeta es bimolecular, y para medir su velocidad de reacción se emplea una técnica fotolorimétrica. Los reactantes son especies iónicas, una es un colorante intenso, el cristal violeta, cloruro de hexametil p-rosanilina (ácido débil), la otra, un ión hidróxido (a partir de la sosa, siendo una base fuerte). El producto de la reacción (pararoasanilina base y cloruro de sodio) es incoloro, por lo que, midiendo la pérdida de intensidad del tinte después de diferentes intervalos de tiempo, la constante de velocidad bimolecular puede ser evaluada directamente de lecturas de absorbancia tomadas de colorímetro (espectrofotómetro). Corsaro sugiere utilizar un fotolorímetro Klett-Summerson con un filtro número 55; sin embargo, también dice, que un espectrofotómetro en longitud de onda 590 nm. es factible.



**Figura 24.** Estructura del cristal violeta

La contribución de (I) a la resonancia híbrida sugiere una deficiencia de electrones en el carbón terciario, por lo que se espera que el ión hidróxido ataque a ésta posición para formar un carbanion derivado incoloro. Si la formación de éste carbanion es lenta ( $t_{1/2} > 1$  hr) ocurren interacciones entre el carbanion y el cristal violeta, lo que afecta valores de la constante de reacción, por lo cual, se recomienda hacer una reacción en presencia de exceso de iones hidróxido.

El cristal violeta obedece la ley de Beer a longitudes de onda de 590 nm. como máxima absorción a concentraciones de  $5 \times 10^{-6}$  M y menores. La energía de activación para la reacción en agua a 25 °C es de 15.1 kcal/mol; y la entropía de activación bajo éstas condiciones es de -12.3 cal/gmolK.



**Figura 25.** Ecuación iónica neta de la reacción entre el cristal violeta y el hidróxido de sodio

### Preparación de las disoluciones

Se preparan 2000 ml. de NaOH 0.1 M y se determina su factor (f), mediante la valoración adecuada de 3 alícuotas de 10 ml. con ácido clorhídrico de la misma concentración. Una vez conocida la molaridad exacta de la disolución de NaOH se preparan 2000 ml. de cristal violeta.

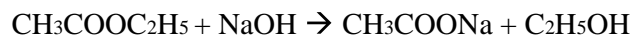
### Método experimental

Se introducen 250 ml. de la disolución de cristal violeta recién preparada en el interior del matraz reactor, que previamente se habrá termostatizado a 23°C (temperatura ambiente). Manteniendo éste en agitación moderada se adicionan 250 ml de la disolución preparada y valorada de NaOH, iniciándose en éste mismo instante la reacción (t = 0).

Tan rápido como sea posible se empiezan a medir tiempos y absorbancias, con ayuda del cronómetro y el espectrofotómetro, que previamente se habrá calibrado con agua destilada (A=0, T=100%), hasta que finalice la reacción (las lecturas de absorbancia permanezcan constantes).

Saponificación de acetato de etilo.

La reacción estudiada es la siguiente:



t = 0	a	b		
t = t	a - x	b - x	x	x

donde

a: concentración de acetato de etilo inicial

b: concentración de NaOH inicial

x: concentración de cada producto

En nuestro caso a y b son iguales (carga estequiométrica del reactor).

La reacción será considerada irreversible, y puede seguirse conductimétricamente porque la conductividad del sistema reaccionante disminuye, debido a que la conductividad equivalente del ión OH es mayor que la del ión acetato, y éstos sustituyen a los OH en el transcurso de la reacción. Por otra parte, el acetato de etilo y el alcohol etílico no son iónicos, por lo que prácticamente no afectan al valor de la conductividad.

Para la medición de la conductividad supondremos que los productos de reacción no afectan la velocidad y por ello sus concentraciones no intervienen en la ecuación cinética.

- En las disoluciones iónicas se da una propiedad consistente en el flujo de electricidad debido a transporte de electrones. Ésta magnitud es la conductividad específica,  $k$ , que se medirá en siemens/cm, magnitud que relacionaremos con la conductancia, que es la propiedad física que cuantificaremos para hacer el seguimiento de la reacción. La determinación de la conductividad específica se llevará a cabo mediante una celda de conductividad conectada a un conductímetro.

La relación entre la concentración y la conductividad es la siguiente:

$$k = L \cdot \Gamma \quad [S/cm]$$

donde

L: conductancia, es la inversa de la resistencia, por lo tanto se mide en Siemens.

$\Gamma$ : constante de la célula de conductividad.

Etapas inicial de la reacción,  $t = 0$ .

En un primer momento tenemos una disolución de acetato de etilo, que es una especie neutra, con lo que la conductancia es nula. Posteriormente se agrega NaOH, que al disociarse completamente (es una base fuerte) proporciona iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{OH}^-$  al medio.

En éste momento la conductancia es debida sólo a estos iones, por lo tanto:

$$L = L_{\text{Na}^+} + L_{\text{OH}^-}$$

$$L = c_{Na^+} \cdot C_{Na^+} \cdot q_{Na^+} + c_{OH^-} \cdot C_{OH^-} \cdot q_{OH^-} = a(c_{Na^+} \cdot q_{Na^+} + c_{OH^-} \cdot q_{OH^-})$$

donde

$$a = [\text{acetato de etilo}]_{\text{inicial}} = [\text{NaOH}]_{\text{inicial}}$$

Etapa intermedia,  $t=t$

Durante el transcurso de la saponificación los iones  $\text{OH}^-$  se van uniendo al grupo etilo, que expulsa al acetato, formando etanol. En la disolución quedan libres los iones  $\text{Na}^+$ , cuya concentración permanecerá constante, y los iones acetato. Como el etanol es una especie neutra, en lo referente a conducción eléctrica, el balance de la reacción es que los iones  $\text{OH}^-$  se van reemplazando por  $\text{Ac}^-$ . La conductancia en cada instante será:

$$L_t = L_t(\text{Na}) + L_t(\text{Ac}) + L_t(\text{OH})$$

Etapa final,  $t = \text{infinito}$



Los iones  $\text{Ac}^-$  son mucho más voluminosos que los  $\text{OH}^-$ , por lo que su capacidad de transporte es mucho menor (aproximadamente la quinta parte). De éste modo la conductividad irá disminuyendo mientras decrece al número de iones hidroxilo.  $L_f$  vendrá dada por:

$$L_f = L_{\text{Na}^+} + L_{\text{OH}^-} + L_{\text{Ac}^-}$$

Si la reacción fuera perfectamente irreversible al final de la saponificación la  $L$  vendría dada por:

$$L_f = L_{\text{Na}^+} + L_{\text{Ac}^-}$$

La velocidad de la reacción se deduce de la ecuación:

$$v = K \cdot [\text{acetato de etilo}]^n \cdot [\text{NaOH}]^m$$

donde

k: constante de velocidad de la reacción.

n: orden de reacción del acetato de etilo.

m: orden de reacción de NaOH.

Ya que ambas concentraciones son iguales podemos rescribir la ecuación:

$$v = K (a - x)^{n+m}$$

donde

$n + m$ : orden total de reacción ( $r$ ).

$$v = K (a - x)^r$$

Tendremos que determinar a qué cinética se ajusta nuestra reacción. Una vez averiguado el orden de la reacción podemos proceder a determinar la constante de velocidad. Para ello se halla la recta de regresión que mejor se ajuste a los puntos experimentales, y de su pendiente la constante de velocidad en las unidades correspondientes según del orden de reacción de que se trate.

#### Células de conductividad

Las células de conductividad se usan para determinar la conductividad específica de una disolución. Sus electrodos tienen un área  $A$  de  $1 \text{ cm}^2$  y están separadas por una longitud  $l$  igual a  $1 \text{ cm}$ ., ésta medida es igual para todos. La conductividad es función de la temperatura, por lo que las mediciones deben realizarse a temperatura constante, usando un baño termostático.

## Constante de celda

La constante de celda se define como el cociente entre la longitud  $l$  y el área  $A$  (ambos en cm.) y es característica de cada conductor y constante para cada aparato. La constante de celda se calibra mediante disoluciones de concentración conocida (0.01 N) de KCl. En nuestra experiencia no va a hacer falta cuantificar la constante de celda porque no va a intervenir en los cálculos, debido a que las conductancias se restan tanto en el numerador como el denominador:

$$x = \frac{L_0 - L_t}{L_0 - L_f}$$

## Preparación de las disoluciones

Se preparan 2000 ml. de NaOH 0.1 M y se determina su factor ( $f$ ), mediante la valoración adecuada de 3 alícuotas de 10 ml. con ácido clorhídrico de la misma concentración. Una vez conocida la molaridad exacta de la disolución de NaOH se preparan 2000 ml. de acetato de etilo.

## Método experimental

Se introducen 250 ml. de la disolución de acetato de etilo recién preparada en el interior del matraz reactor, que previamente se habrá termostatizado a 23°C (temperatura ambiente). Manteniendo éste en agitación moderada se adicionan 250 ml. de la disolución preparada y valorada de NaOH, iniciándose en éste mismo instante la reacción ( $t = 0$ ).

Tan rápido como sea posible se empiezan a medir tiempos y conductancias simultáneamente, con ayuda del cronómetro y el conductímetro, que previamente se habrá calibrado, hasta que finalice la reacción (alrededor de unos 60 minutos). Es muy importante en ésta etapa determinar con la mayor exactitud posible el valor experimental de  $L_0$ .

Siendo  $L$  la conductancia que alcanza el sistema reaccionante para un tiempo  $t =$  infinito, lo que nos asegura que la reacción se ha completado. Para el cálculo experimental del valor  $L$ , se tendrá la precaución de guardar los productos de reacción, al menos, durante 48 horas (para asegurarnos de que la reacción se ha completado) y se procederá finalmente a la determinación experimental de su conductancia.

#### Cálculo de $L_0$ Y $L$ teóricos

Para el cálculo de  $L_0$  teórico, se mezclan 50 ml. de agua desionizada con 50 ml. de NaOH de la misma molaridad que se utilizó en la reacción. Una vez homogeneizada la disolución se procede a la medida de su conductancia.

Para la determinación del valor correspondiente a L teórico, se mezclan 50 ml. de la disolución de NaOH preparada anteriormente con 50 ml. de ácido acético de igual molaridad hasta su completa disolución. Finalmente se determina su conductancia.

### **Diseño del reactor tubular.**

El primer paso para el diseño de un reactor es obtener la expresión para la velocidad de reacción química, lo cual requiere de datos experimentales. Dichos datos, pueden ser obtenidos a partir de un reactor a escala, en el cual podemos controlar fácilmente temperatura y presión.

La velocidad de reacción puede expresarse en forma de ecuación matemática conocida como ecuación cinética de la velocidad de reacción, la cual se puede escribirse:

$$r = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$$

Siendo A y B las sustancias de cuyas concentraciones depende la velocidad de reacción. Debemos indicar que los corchetes [] significan concentración molar (para efectos de éste estudio). La constante de velocidad de reacción depende de la naturaleza de los reactivos y de la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción. Los exponentes  $\alpha$  y  $\beta$  son los ordenes de reacción con

respecto a A y B respectivamente. Éstos exponentes describen el orden de reacción, siendo el orden total de la reacción la suma de los exponentes.

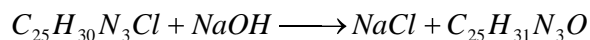
La elección de la reacción en la cual se basa nuestro diseño toma en cuenta reactores tubulares diseñados anteriormente para cada una de las reacciones, así tenemos que Hudgins y Cayrol presentaron un modelo en 1981 para la hidrólisis del cristal violeta, el cual presenta las siguientes características:

- Longitud del reactor: 40 m
- Diámetro interno: 3/8 in
- Material de la tubería: Tygon
- Volumen del reactor: 2780 ml
- Concentración inicial de cristal violeta: 1.1E-5 M
- Concentración inicial de hidróxido de sodio: 0.01 M
- Flujo de cristal violeta: 15 ml/min
- Flujo de hidróxido de sodio: 450 ml/min
- Conversión real: 0.93

Por otra parte la empresa EDIBON, especializada en la construcción de sistemas de reacción a nivel pedagógico, nos muestra un diseño de reactor tubular para reacción de saponificación de acetato de etilo:

- Longitud del reactor: 14.7 m
- Diámetro interno: 6 mm
- Material de la tubería: Teflón
- Volumen del reactor: 415.6 ml
- Concentración inicial de acetato de etilo: 0.1 M
- Concentración inicial de hidróxido de sodio: 0.1 M
- Flujo de acetato de etilo: 250 ml/min
- Flujo de hidróxido de sodio: 250 ml/min
- Conversión real: 0.9

Con ésta información podemos apreciar que la reacción que requiere una mayor longitud de reactor para alcanzar una conversión similar es la hidrólisis de cristal violeta. Entonces tenemos que la reacción elemental para efectuar un diseño apropiado para ambas reacciones es:



Cloruro de hexametil p-roanilina + Hidróxido de Sodio  $\rightarrow$  p-roanilina base + Cloruro de Sodio

La cinética de la reacción se estudiará midiendo la concentración de cristal violeta en tiempos conocidos durante el transcurso de la misma. La expresión de la velocidad de reacción para un reactor por lotes de volumen constante es:

$$-\frac{d[C_{25}H_{30}N_3Cl]}{dt} = k[C_{25}H_{30}N_3Cl]^\alpha [NaOH]^\beta$$

donde:  $k_a = k[NaOH]^\beta$

La constante  $k_a$  es una constante aparente que contiene la concentración de la sosa, y por lo tanto será diferente para cada grupo de condiciones iniciales.

La energía de activación es la energía necesaria para transformar los productos en reactivos llevándolos a la cima de la curva energética como complejos activados, para después al descender se transformen en productos. La ecuación de Arrhenius es empleada para éste cálculo cuando se considera que el efecto de la temperatura sobre la energía de activación es despreciable, en caso contrario se utilizan variantes de la ecuación de van't Hoff.

### **Comparación de volúmenes para reactores CSTR y PFR en las reacciones estudiadas.**

Empleando las ecuaciones de diseño explicadas con anterioridad, se comparan ambos volúmenes, para cada una de las reacciones, utilizando para éste fin el gráfico de Levenspiel. Dicho esquema nos permite visualizar ésta gran diferencia en función de la conversión deseada y el inverso de la velocidad de reacción.



- Construcción del reactor tubular.
- Verificar el reactor de modo que evitemos cualquier tipo de fugas dentro del mismo.
- Realización de experimentos en el sistema.

Una vez concluidos los dos puntos anteriores se realizarán tres experimentos para verificar orden de reacción, constante de velocidad específica y energía de activación en cada reacción. Cada uno de éstos experimentos contendrá a su vez otros tres, en donde, el solamente se modificará la temperatura de operación. Se trabajará a temperatura ambiente,  $10^{\circ}\text{C}$  por encima de esta y  $10^{\circ}\text{C}$  por debajo de la misma.

- Análisis del perfil de conversión teórico (obtenido en base a ecuaciones) contra el perfil de conversión real (experimentación en el sistema a escala)

Para realizar un análisis de perfil de conversión teórico emplearemos la ecuación de diseño para el reactor tubular. Además, con la ayuda del método numérico Simpson 1/3 sabremos que volumen es necesario en cada reacción para lograr conversión predeterminada. Posteriormente, evaluaremos en corridas, la desviación que presentan los datos teóricos de los reales.

### **Elaboración del modelo tutorial.**

El modelo tutorial es un auxiliar didáctico, el cual permitirá a los estudiantes que cursen el laboratorio de cinética y reactores químicos, reconocer parámetros de diseño, aplicaciones de los reactores, elementos para la selección de los mismos, corridas experimentales reales, e imágenes animadas que ilustran el avance de la reacción. Debido a que es una ayuda para la comprensión de la cinética y los reactores, se ha decidido realizarlo en Power Point, ya que es muy sencillo de utilizar, la mayoría de los alumnos están relacionados con él, y también, está disponible para cualquier estudiante que tenga una computadora a la mano.