

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO
FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA**



**“PROCESO DE OBTENCION DEL 2,6 DICLOROFENOL
INDOFENOL A NIVEL DE LABORATORIO”**

TESIS

PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE

INGENIERO QUIMICO

PRESENTADO POR

RODRIGUEZ GUILLEN RODRIGO ALBERTO

ASESOR

ING° LEONARDO FELIX MACHACA GONZALES

CALLAO – PERU

2008

PRÓLOGO DEL JURADO

La presente tesis fue sustentada por el Bachiller RODRIGO ALBERTO RODRIGUEZ GUILLÉN, ante el JURADO DE SUSTENTACION DE TESIS conformado por los siguientes Docentes Ordinarios:

Ing. CARRASCO VANEGAS LUIS AMÉRICO	: Presidente
Ing. AVALOS JACOBO VÍCTOR HUGO	: Secretario
Ing. TOLEDO PALOMINO MARÍA ESTELA	: Vocal
Ing. MACHACA GONZALES LEONARDO FELIX	: Asesor

tal como está asentado en el Libro de Actas de Sustentación de Tesis N° 02, Folio N° 027, Acta N° 210, de fecha VEINTIOCHO DE AGOSTO DE 2008, para optar el Título Profesional de Ingeniero Químico, de acuerdo a lo normado por el Reglamento de Grados y Títulos aprobado por Resolución N° 047-92-CU de fecha 18 de junio de 1992 y el Manual de Procedimientos Académicos aprobado por Resolución N° 1248-2005-CU de fecha 05 de diciembre de 2005, y sus modificatorias aprobadas por Resoluciones N°s 324-2006-R y 988-2007-R, de fechas 06 de abril de 2006 y 17 de setiembre de 2007, respectivamente.

ÍNDICE

	Pág.
RESUMEN	5
I. INTRODUCCIÓN	6
1.1. Descripción General del tema	6
1.2. Marco situacional	8
1.3. Fundamentación del Problema	8
1.4. Objetivos. Objetivo general. Objetivos específicos.	11
1.5. Antecedentes. Importancia. Justificación. Alcances. Metas	12
II. MARCO TEÓRICO.	16
2.1. Química fina.	16
2.2. Descripción del 2,6 diclorofenol indofenol.	19
2.3. Aplicaciones del 2,6 diclorofenol indofenol	21
2.4. Indofenoles	26
2.5. Derivados fenólicos para el proceso	45
2.6. Derivados de la anilina para el proceso.	48
2.7. Indicadores.	49
2.8. Ácido ascórbico y sus propiedades.	55
2.9. Cinética de las reacciones químicas	56
2.10. Métodos de análisis, identificación, control y evaluación.	62

III. INGENIERÍA DEL PROCESO DE OBTENCIÓN.	67
3.1. Diseño del producto. Usos y Aplicaciones.	67
3.2. Estudio y análisis de la materia prima.	68
3.3. Análisis y descripción de tecnologías.	74
3.4. Desarrollo de las tecnologías propuestas a nivel de laboratorio.	84
3.4.1. Diseño experimental.	84
3.4.1.1. Bases de diseño.	84
3.4.1.2. Materiales usados.	85
3.4.1.2.1. Materia prima, insumos y reactivos.	87
3.4.1.2.2. Balance de materia.	89
3.4.1.3. Equipos, accesorios, y dispositivos.	89
3.4.1.3.1. Equipos y accesorios.	89
3.4.1.3.2. Dispositivos para el sistema de control de prueba y operación.	92
3.4.1.4. Etapas que comprenden la prueba experimental.	92
3.4.1.4.1. Pruebas previas y puesta punto del reactor.	92
3.4.1.4.2. Procedimiento experimental	94
3.4.1.4.3. Métodos de análisis para la identificación del producto.	97
3.4.2. Resultados experimentales.	110
3.4.3. Análisis y discusión de resultados.	111
3.5. Diseño del proceso de la tecnología seleccionada. Elaboración del diagrama de bloques, diagrama de flujo codificado.	116

3.6. Diseño de equipos y determinación del área de proceso.	122
IV PRESUPUESTO Y FINANCIAMIENTO.	136
4.1. Presupuesto.	136
4.1.1. Remuneración.	136
4.1.2. Costo de equipos e instalaciones.	136
4.1.3. Costo de producción.	136
4.1.4. Ingresos por ventas de producción.	139
4.2. Financiamiento.	139
V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.	140
5.1. Conclusiones.	140
5.2. Recomendaciones.	142
VI. BIBLIOGRAFÍA	143
VII. APÉNDICES.	147
VIII. ANEXOS	153

RESUMEN.

En el presente trabajo se ha investigado y analizado las condiciones óptimas del proceso de obtención del 2,6 diclorofenol indofenol a nivel de laboratorio por las dos tecnologías: Tecnología 1. Proceso de obtención del 2,6 diclorofenol indofenol a partir de anilina, y la tecnología 2. Proceso de obtención del 2,6 diclorofenol indofenol a partir de fenol.

Se ha seleccionado a la tecnología 2 por ser el proceso más corto y económicamente rentable para el diseño del proceso a escala banco y se ha elaborado el diagrama de bloques y el diagrama de flujo codificado.

La tecnología 2, para la obtención de 2,6 diclorofenol indofenol a partir de fenol sigue las siguientes etapas: a) Formación del p-nitrofenol, incluye el proceso de nitración con un rendimiento del 32,30% operando a 55 °C en 30 min. b) Formación del p-aminofenol, incluye el proceso de reducción con un rendimiento del 70% operando a 100 °C en 60 min. c) Formación del 2,6 dicloro-4-aminofenol, incluye el proceso de cloración con un rendimiento del 66% operando a 25 °C en 30 min. d) Formación del 2,6 diclorofenol indofenol, incluye el proceso de oxidación con un rendimiento del 55% en 20 min. Operando a 0 °C.

En base a la tecnología seleccionada se ha diseñado el proceso tecnológico y el reactor. También se han evaluado las variables de diseño del reactor y sus componentes en función de la alternativa seleccionada para el proceso.

I. INTRODUCCIÓN.

1.1. Descripción general del tema.

El 2,6 diclorofenol indofenol es un indicador de óxido-reducción que se utiliza para determinar el porcentaje de ácido ascórbico (vitamina C, complemento importante en la dieta del ser humano) que está contenido en las frutas cítricas, así como también en los cereales germinados y las legumbres, también es usado como aceptor de electrones para simular el proceso de fotosíntesis de las plantas a nivel de laboratorio reemplazando al NADP (nicotinamide adenine dinucleotide phosphate).

El 2,6 diclorofenol indofenol es un indofenol de tipo ácido llamado así por no contener ningún grupo amínico, y sí, en cambio varios grupos hidroxílicos los cuales le dan la propiedad de ser solubles en álcalis, dando coloraciones intensas.

Los indofenoles son muy parecidos en sus propiedades que ha bastado la preparación de unos cuantos tipos para conocer el comportamiento de todo el grupo; estos son compuestos demasiado inestables al principio no se pudo obtenerlos y se pensaron que eran compuestos teóricos, esta inestabilidad es debido a la tendencia de los indofenoles a actuar como agentes oxidantes tan drásticos que en condiciones apropiadas de temperatura y presencia de ciertos ácidos minerales, el indofenol atacará a sus propias moléculas o se polimerizará no pudiéndose aislar. La formación del colorante debe tener lugar a temperaturas muy bajas para evitar su polimerización, el producto puede ser preparado por

oxidación de p-aminofenol con hipoclorito sódico a temperaturas por debajo de los -15°C , y luego adicionando el fenol en solución saturada de cloruro de sodio

Se pueden obtener también por acción de los fenoles sobre las quinonclorimidias; haciendo reaccionar los fenoles sobre las quinonoximas, con la condensación de los nitrosfenoles conjuntamente con los fenoles en medios ácidos, y también se han llegado a obtener los indofenoles por oxidación de los p-aminofenoles dejándolo condensar con el fenol a bajas temperaturas y en medio ácido, esta última es la forma más fácil de obtener los indofenoles en forma de sal que es muy estable. El más estable de los indofenoles es el 2,6 diclorofenol indofenol que llega a tener uso como indicador más que como colorante.

Su fabricación a nivel industrial no ha tenido mucho interés pero a nivel laboratorio es estudiado como un producto intermedio en la fabricación de colorantes, en la revisión de trabajos anteriores no se encuentra mucha información sobre las técnicas de preparación del 2,6 diclorofenol indofenol, se dan pautas a seguir para obtener los indofenoles mas sencillos, a partir de ellas hemos obtenido un punto de partida para el presente trabajo

1.2. Marco Situacional.

El tema se encuentra ubicado dentro del área de las aplicaciones de la ingeniería de procesos químicos orgánicos porque el primero responde a los conocimientos básicos y propiedades fisicoquímicos de los indofenoles, fenoles, e indicadores, y la segunda responde a los aspectos tecnológicos.

Es una investigación tecnológica sustantiva y operativa, porque propone alternativas de solución y busca un modelo adecuado para el proceso de obtención del 2,6 diclorofenol indofenol a nivel de laboratorio, que mejore el rendimiento y optimice el costo de producción. Debido a ello es necesario el previo conocimiento de principios científicos, o sea las leyes fisicoquímicas de los indofenoles y las síntesis de ellos.

1.3. Fundamentación del Problema.

El objeto de la investigación es el proceso de obtención del 2,6 diclorofenol indofenol a nivel de laboratorio en este trabajo de tesis; que consiste en estudiar y analizar la tecnología para la obtención del 2,6 diclorofenol indofenol, como un compuesto sólido que es utilizado como reactivo para el reconocimiento del ácido ascórbico (vitamina c), en la industria alimentaria, también se aplica en la determinación de la actividad enzimática, en la industria farmacéutica debido a sus propiedades es usado en investigaciones y ensayos bioquímicos, partiendo del fenol como materia prima, se logra obtenerlo por medio de un proceso en el que el fenol es tratado con diversas sustancias.

Este reactivo fue obtenido por Tillmans y publicado por Zunters Lebensin en 1932. Lo preparó a partir de una mezcla de 2,6 Dicloro P Quinina 4 clorimida y fenol en solución alcalina. Los resultados reproducidos son obtenidos cuando 2×10^{-6} - 2×10^{-5} M de fenol que reacciona con una proporción 30 - 50: 1 de reactante. El rango de pH óptimo es 8- 10.

Por lo que, en la literatura existente (artículos publicados), no se conocen estudios sobre el análisis, selección y diseño del proceso de obtención del 2,6 diclorofenol indofenol, mediante la comprensión fundamental de los fenómenos que se producen en cualesquiera de los reactores en forma controlada. Asimismo, en el diseño del proceso y del reactor, es necesario conocer las condiciones de operación y las variables de diseño del proceso y del equipo, siendo éstos lo que diferencian de los otros trabajos ya existentes.

En el trabajo de tesis se propone dar respuesta a las siguientes hipótesis correspondientes al objeto de trabajo.

Hipótesis principal.

La selección de la tecnología para el proceso de obtención del 2,6 diclorofenol indofenol a nivel de laboratorio implica variables cualitativas y cuantitativas para la predicción de las condiciones óptimas de trabajo, si estas variables están bien sustentadas por los fundamentos de la ingeniería de los procesos, entonces se podrá obtener las condiciones de operación óptima de la tecnología seleccionada comprobada experimentalmente y explicada científicamente en base a los resultados experimentales obtenidos.

Hipótesis de Trabajo.

- a) Si los fundamentos de la termodinámica se plantean adecuadamente para el proceso de obtención, los resultados nos indicarán la factibilidad o no factibilidad del proceso termodinámicamente posible.
- b) Los fundamentos del diseño de la ingeniería del proceso bien analizada y planteada nos permitirá evaluar y determinar las condiciones de operación de la tecnología seleccionada.
- c) Los balances de materia, energía y cantidad de movimiento permiten llegar a expresiones que evalúan el rendimiento y eficiencia en el proceso de obtención.
- d) El método de análisis para la identificación del 2,6 diclorofenol indofenol bien formulada nos proporcionará la cuantificación y la identificación del 2,6 diclorofenol indofenol obtenido experimentalmente.
- e) Los parámetros de diseño bien formulados y los criterios planteados servirán de base para optimizar el tiempo y la velocidad de reacción para el proceso de obtención del 2,6 diclorofenol indofenol, de esta manera proponer una alternativa de solución para promover el diseño de una tecnología propia.

1.4. Objetivo. Objetivo general. Objetivos específicos.

1.4.1. Objetivo General.

Estudiar el proceso de obtención del 2,6 diclorofenol indofenol a nivel de laboratorio y promover el desarrollo de tecnologías.

1.4.2. Objetivos Específicos.

El presente trabajo de investigación apunta a los siguientes objetivos específicos:

1. Analizar los fundamentos teóricos para la obtención del 2,6 diclorofenol indofenol y sus aplicaciones.
2. Seleccionar la tecnología para la obtención del 2,6 diclorofenol indofenol a nivel de laboratorio.
3. Diseñar y demostrar experimentalmente a nivel de laboratorio el desarrollo del proceso de obtención del 2,6 diclorofenol indofenol.
4. Evaluar los datos experimentales y discutir los resultados para la formación del proceso de obtención del 2,6 diclorofenol indofenol y su respectivo diagrama de proceso.

1.5. Antecedentes. Importancia. Justificación. Alcances. Metas

1.5.1. Antecedentes

Zunters Lebensin, 1932, publica el reactivo obtenido por Tillmans (2,6 diclorofenol indofenol) haciendo reaccionar el 2,6 dicloro P Quinina-4 cloromida con una concentración de 2×10^{-6} - 2×10^{-5} M de fenol en una solución alcalina y una proporción de 30 – 50 : 1 de reactante.

Kirk, 1961, publica, que el ácido ascórbico es fácilmente oxidado por el 2,6, diclorofenol indofenol, cloruro de hierro, peróxido de hidrógeno, las quinotas, yodo y por radiación con luz ultravioleta produciendo el ácido dehidroascórbico por oxidación primaria.

Hart, 1991, determina que, tanto la vitamina C propiamente dicha (ácido 1 ascórbico) como la forma parcialmente oxidada (ácido dehidroascórbico) ofrecen propiedades vitamínicas, los métodos de determinación con el 2,6 diclorofenol indofenol o con el yodo sólo determina la forma reducida.

López y colaboradores, 1991, estudiaron la determinación cinética de ácido ascórbico en zumos de frutas.

La AOAC, 1995, publica que para la determinación de vitamina C mediante el método volumétrico por titulación con 2,6 diclorofenol indofenol debe hacerse un ensayo preliminar para determinar si existen cantidades considerables de sustancias básicas. Este ensayo consiste en agregar a una cantidad representativa de la muestra 25 ml de solución de $\text{HPO}_4\text{-CH}_2\text{-COOH}$ y luego medir el pH usando como indicador el azul de timol.

Un pH mayor de 1,2 indica que existen cantidades considerables de sustancias básicas en la muestra y se debe ajustar el pH a 1,2 agregando pequeñas cantidades de solución de HPO_4^{2-} - $\text{CH}_2\text{-CH}_3\text{COOH-H}_2\text{SO}_4$.

Tolonen, 1995, estudia y determina que el ácido dehidroascórbico es un pro-oxidante que estimula la producción de radicales libres.

1.5.2. Importancia.

La importancia del trabajo de tesis radica en los siguientes aspectos:

1. Con el fin de alcanzar los objetivos y metas que se pretenden, se propone desarrollar el presente trabajo, el que permitirá buscar, optimizar y proponer una tecnología para el proceso de obtención del 2,6 diclorofenol indofenol a nivel de laboratorio, y el equipo adecuado, y , asimismo explicar las rutas óptimas para el desarrollo y utilización real del proceso.
2. Buscar la utilidad social tomando como herramienta las verdades de la ciencia para aplicar y dar soluciones concretas a los problemas que se presentan en el proceso de obtención del 2,6 diclorofenol indofenol.

1.5.3 Justificación.

1. Dentro del marco de un proyecto de investigación y de desarrollo de tecnologías de procesos de transformación de productos químicos, denominado QUÍMICA FINA, es el objetivo primordial de expandir esta investigación al medio y abordar estudios encaminados hacia el desarrollo de tecnologías.

El presente trabajo de investigación denominado "PROCESO DE OBTENCIÓN DEL 2,6 DICLOROFENOL INDOFENOL A NIVEL DE LABORATORIO", se realiza para optar el título profesional de Ingeniero Químico. La finalidad es estudiar y seleccionar la tecnología para el proceso de obtención del 2,6 diclorofenol indofenol a nivel de laboratorio usando los diferentes métodos experimentalmente, evaluando el impacto de las variables que afectan a la velocidad de reacción y a las condiciones de operación para el diseño del proceso y del reactor.

2. Resulta necesario modelar el proceso de obtención del 2,6 diclorofenol indofenol a nivel de laboratorio mediante la comprensión fundamental de los fenómenos que se producen en cualesquiera de los reactores en forma controlada, en presencia de contaminantes naturales ó intencionalmente adicionados al proceso.

3. Al investigar en las literaturas existentes (artículos publicados) no se conocen hasta la actualidad los estudios sobre el análisis, selección y diseño de proceso de obtención del 2,6 diclorofenol indofenol a nivel de laboratorio mediante la comprensión fundamental de los fenómenos que se producen en cualesquiera de los reactores en forma controlada. Es de hacerse notar que, son hasta hoy sujetos de debate; y estos aspectos no han sido tratados con atención.

1.5.4. Alcances.

Se procura alcanzar una investigación tecnológica sustantiva y operativa, porque nos permitirá obtener una tecnología selectiva, y económicamente rentable para el proceso de obtención del 2,6 diclorofenol indofenol a nivel de laboratorio.

1.5.5. Meta.

Aportar una tecnología selectiva, técnica y económicamente rentable para el proceso de obtención del 2,6 diclorofenol indofenol a nivel de laboratorio, utilizando las condiciones de operación real, determinados y evaluados experimentalmente, discutidos y explicados científicamente.

II. MARCO TEÓRICO.

2.1 QUÍMICA FINA.- Es una parte esencial en la fabricación de un gran número de productos interesantes rentables y de alto valor agregado a partir de tan valiosa y económica fuente natural.

La química fina se define también como una ciencia experimental que estudia importantes reacciones de síntesis orgánica aplicando modificaciones estructurales útiles que han de corroborar la importancia en la elaboración de productos de mayor valor agregado que pueda constituir a la vez el interés científico [30].

Las modificaciones estructurales se efectúan por medio de procesos de transformaciones catalíticas y no catalíticas, así como, hidrogenación, epoxidación, oxidación, foto oxidación, hidroperoxidación, nitración, bromación., etc.

Retamar J. y colaboradores, 1994, [30] estudia las modificaciones estructurales (química fina) a constituyentes aislados por una cuidadosa destilación fraccionada al vacío del aceite esencial de la *Lippia alba* (salvia morada), efectuando la conversión a productos con mayor valor agregado.

Los productos de química fina que fueron preparados son los siguientes: mentol a partir de piperitona, iononas, metil y alquil iononas e ironas a partir de citral, carvomentona y carvomentol a partir de dihidrocarbena, lippiafenol (1,4(8)-diosfenoleno), cetocarveol y 2,3-dihidroxi-p-cimeno (hidroxitimol) (1-isopropil-4-metil catecol) a partir de lippiona (1,2-epoxipulegona); α -terpineol,

acetato de isobornilo, isoborneol, alcanfor, linalol, verbenol, verbenota, alo-cimenoles (muguol),citroneleno, citronelol y óxido de rosa a partir de la verbenota obtenida del α -pineno; carvona, citril acetato, carvacrol, carvomentol, timol y mentol a partir de limoneno; β ,citronelal, hidroxicitronelal, α -citronelal, isopulegol y mentol a partir del citronelol.

Retamar et. al, [1995, [31], estudió las modificaciones estructurales de algunos monoterpenoides a partir del aceite esencial de Trementina encontrando una serie de productos de química fina a partir de α -pineno, por el proceso de hidratación del α -pineno obteniéndose buenos rendimientos de terpineoles: α -terpineol con 68,5% de rendimiento, 1-terpinen-4-ol, 31% y terpineol 11,5%, obteniéndose el alcanfor a partir de α -pinenol, siguiendo la siguiente secuencia: Canfeno, Isobornil acetato, Isoborneol, alcanfor, usando como coreactante el ácido titanilo a 180°C en lugar del Cloruro de Hidrógeno sobre el α -pineno. Asimismo expresa que para obtener el dinalol a partir de α -pineno sigue la siguiente secuencia: Hidrogenación catalítica produciéndose el pinano, luego la auto-oxidación catalizada dando el correspondiente hidroperóxido, el cual por reducción y alternar pirólisis condujo a la obtención de linalol.

La hidrogenación catalítica del α -pineno con carbón paladiado (Pd/C) se obtuvo el pinano, cuya pirólisis aún a 500 °C produjo los citronelenos quirales, es invertibles en citroneloles por acción del tri-*isobutil* aluminio o por tratamiento con diborano. El gran incremento experimentado en todo el mundo

desde 1980 en la utilización industrial de productos considerados de química fina (productos de alto valor añadido, pequeño tonelaje, fabricados en procesos discontinuos y en plantas que suelen considerarse polivalentes) hace que sea muy interesante potenciar el estudio de nuevos productos que puedan comportarse como productos de química fina, así como optimizar en el proceso para su puesta en marcha a escala industrial. Estos productos suelen usarse en la industria farmacéutica, cosmética, agroquímica en la fabricación de aromas y esencias, en plásticos y lubricantes, normalmente como aditivos o compuestos intermedios en síntesis más complejas.

Los ésteres de alto peso molecular son, sin duda, uno de estos productos, pues se usan en procesos industriales como plastificantes, aditivos y en la industria cosmética farmacéutica y alimentaria. Los ésteres en forma de grasas naturales, aceites y ceras se usan desde muchos años atrás en la industria de lubricantes etc.

Las materias primas tradicionales para la síntesis de ésteres insaturados de alto peso molecular han sido fuentes naturales, tales como el esperma de ballena y el aceite de joroba [1, 2], pero debido a la demanda de estos productos naturales así como a la prohibición de las capturas de acetatos, es necesario desarrollar la síntesis de análogos de estos productos naturales partiendo de materias primas abundantes y relativamente baratas.

El desarrollo de estos procesos de síntesis de ésteres de alto peso molecular, por su condición de compuestos de Química Fina, debe de realizarse

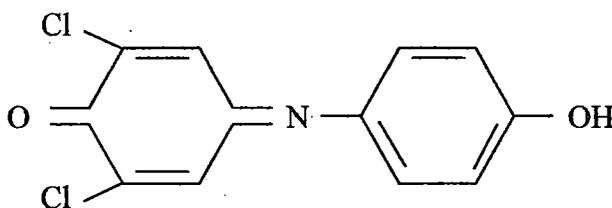
de una forma sistemática y planificada en el menor tiempo posible para la eliminación de los elevados costos de investigación y desarrollo.

2.2. Descripción del 2,6 diclorofenol indofenol.

El 2,6 Diclorofenol Indofenol es un producto químico que se obtiene a partir del Fenol, es un polvo verde oscuro poco soluble en H₂O (25°C) y muy soluble en alcohol (25°C), tiene propiedades oxidantes por lo que es muy utilizado en la Industria Alimentaria para la identificación y valoración del ácido ascórbico, otro de sus usos la encontramos dentro de la industria farmacéutica, en investigaciones y ensayos bioquímicos y también como oxidante fuerte de enzimas [13].

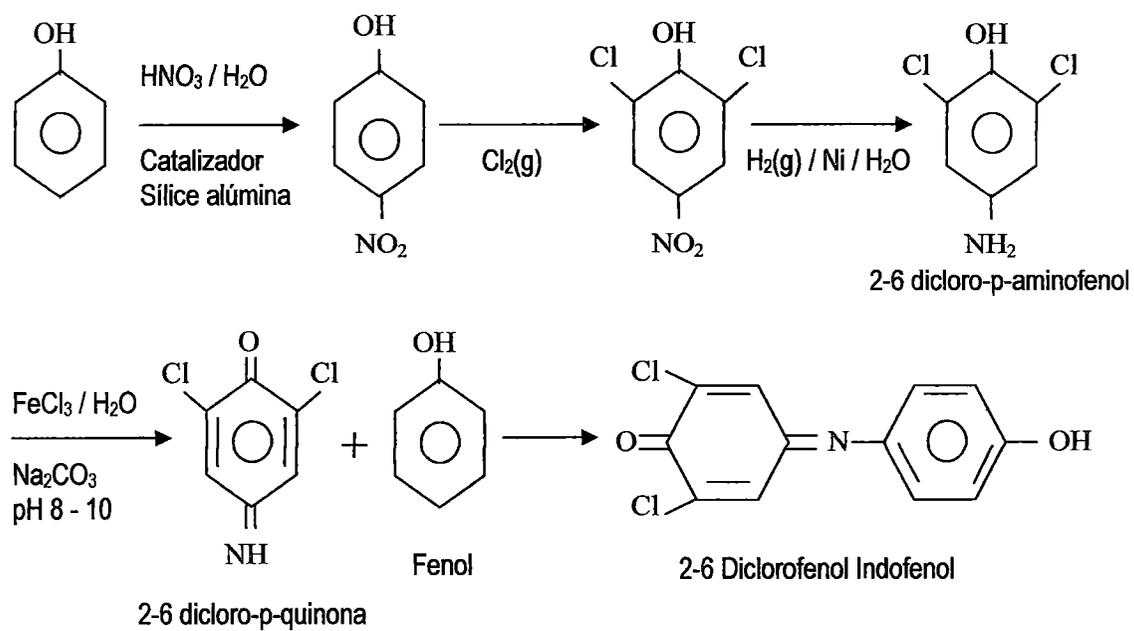
Debido a que en nuestro país no existe una planta de producción de dicho producto y acá poca demanda, ya que se utiliza como un reactivo químico en industrias alimentarias, el precio de producto es elevado.

El 2,6 diclorofenol indofenol es un compuesto químico que tiene la siguiente estructura [1].



Se obtiene mediante la reacción:

2,6 dicloroquinona 4 cloroimida y fenol en medio alcalino [11]



2.3. Aplicaciones del 2,6 diclorofenol indofenol

El 2,6 diclorofenol indofenol es usado principalmente en la Industria Alimentaria, así también actúa como oxidante fuerte de enzimas para la determinación de la actividad enzimática, otro de sus usos lo podemos encontrar dentro de la Industria farmacéutica en la que debido a sus propiedades es usado en investigaciones y ensayos químicos[8, 11,].

Entre las aplicaciones del 2,6 diclorofenol indofenol tenemos:

1.- Industria Alimentaria:

Análisis de Alimentos.

Uno de los ensayos que se realizan en la Industria Alimentaria incluye la determinación de ácido ascórbico por titulación visual con 2,6 diclorofenol indofenol.

La denominación del contenido de vitamina C, en los alimentos es importante porque aparte de permitir inferir sobre el valor nutritivo del alimento, es un indicador de la bondad del tratamiento térmico ya que, siendo la vitamina C la más sensible de las vitaminas la conservación de ella después de un tratamiento indica que el resto de vitaminas no ha sufrido deterioro.

Uno de los métodos para la determinación de la vitamina C en su forma reducida es titulación visual con 2,6 diclorofenol indofenol por una solución de ácido ascórbico. El contenido de ácido ascórbico es directamente proporcional a la capacidad de un extracto de la muestra para reducir una solución estándar de colorante determinada por titulación.

La sustancia cristalina pura finalmente aislada de los productos (frutas y verduras) que previenen el escorbuto es el ácido l-ascórbico.

El ácido 1-ascórbico es una sustancia muy soluble que posee propiedades ácidas y fuertemente reductoras. Tales propiedades se deben a su estructura enodiol que está conjugada con el grupo carbonilo de una lactona. La forma natural de la vitamina es el isómero L-, el isómero D- tiene alrededor del 10% de la actividad del L- y se añade al alimento como sustituto común con fines vitamínicos. (Fennema 1993)

Determinación de la Vitamina C (Ácido Ascórbico).

Existen numerosos métodos analíticos para la detección del ácido ascórbico pero ningún procedimiento es totalmente satisfactorio debido a la falta de especificidad y a la existencia de la mayoría de los alimentos; de varias sustancias que interfieren con la reacción. El análisis implica habitualmente la oxidación de ácido ascórbico con un colorante redox, como el 2,6-diclorofenol indofenol. Este método no determina el ácido dehidroascórbico que tiene aproximadamente una actividad vitamínica del 80% en relación con el ácido ascórbico. Por ello los métodos redox se utilizan con frecuencia en conjunción con el tratamiento de un extracto de la muestra con sustancias reductoras, como el SH_2 . Un método alternativo utiliza las propiedades carbonilo del ácido dehidroascórbico (A) para formar bisfenilhidrazona a partir de hidracina. Obviamente, este procedimiento está sujeto a los errores derivados de la

presencia de otros carbonilos con la misma reactividad, que no tienen actividad vitamínica (Fennema, 1993).

Funciones biológicas y usos.

La vitamina C es un importante antioxidante hidrosoluble intracelular; además refuerza los efectos y la duración de la actividad de otros antioxidantes como la vitamina A y E. Las tres vitaminas son sinérgicas. El ácido dehidroascórbico es un pro-oxidante, es decir, lo contrario a un antioxidante, estimula la producción de radicales libres y ocasiona daño celular (Tolonen, 1995).

El ácido ascórbico es usado, entre otras cosas, para evitar el pardeamiento de frutas y verduras, inhibición de la oxidación de la cerveza, vino, aceites vegetales, leche y productos lácteos, estabilización del color de la carne, fijación del color de las carnes curadas y mejora de la masa (Wong, 1995).

Fuentes.

La vitamina natural está muy extendida en los animales y las plantas, probablemente en equilibrio con el ácido dehidroascórbico. Se encuentra en cantidades relativamente grandes en la corteza suprarrenal, en la médula suprarrenal y en el cristalino del ojo. Entre los alimentos ricos en esta vitamina están la col, el pimiento, espinaca, chícharos, tomate, nabo, remolacha, zanahoria, apio, lechuga, toronja, limón, naranja, mandarina, fresa, banana,

melocotón, piña y manzana. Las hojas de té frescas son una fuente muy rica de vitamina C (Kirk. 1961).

El aporte dietético recomendado de la vitamina C es de 60 mg. para los adultos sanos.

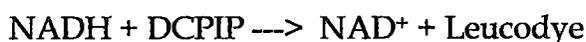
2.- Determinación de la Actividad Enzimática:

El 2,6 diclorofenol indofenol actúa como oxidante de enzimas, lo cual permite conocer la actividad enzimática de las mismas, un ejemplo de esta aplicación lo encontramos en el siguiente método de ensayo de la NAD (P) H: (Aceptor) oxido reductasa.

Esta enzima es un polvo fino amorfo-iofilizado, de grado III con una concentración de 30 u/mg-sólido (aprox. 15% estabilizantes), un contenido es de 2.0×10^{-5} m (NADM) 6×10^{-6} M (NADPH), tiene una estructura de un molde FMN por mol de enzima, el compuesto que actúa como inhibidor es el N-metilalamida, el pH optimo es 8. y la temperatura óptima es de 50°C, es usada para la determinación clorimétrica de NAD(P)H algas dehidrogenasas.

Ensayo

Rx Química:



La reducción del 2,0 diclorofenol indofenol (CPIP) es medida a 600 nm por espectrofotómetro.

Una unidad causa la disminución de una unidad absorbida (10) de DCPIP por minuto debajo de las condiciones descritas anteriormente.

3.- Usos en el campo de la Biología Molecular

El 2,6 diclorofenol indofenol se usa como aceptador de electrones para la aislación de cloroplastos ó fraccionamiento celular dentro del campo de la biología molecular.

Los cloroplastos, al igual que las mitocondrias, son organelos que se cree se originaron como organismos endosimbióticos en la célula eucariota primitiva. Esto es así, ya que tienen su propio aparato genético incluyendo DNA. Ambos organelos difieren diametralmente, pues en la mitocondria ocurre un proceso exotérmico, a oxidación del alimento para generar moléculas de ATP, mientras que en el cloroplasto ocurre un proceso endotérmico: la utilización de la energía de la luz para fabricar carbohidratos. Este último es el proceso de fotosíntesis.

En el cloroplasto el aceptador de electrógenos es el NADP; en el laboratorio se usa el 2,6 diclorofenol indofenol LD (I) de aceptador de electrones, el cual pasa de color a incoloro en el reducido.

4.- Usos en la conservación de frutas y verduras.

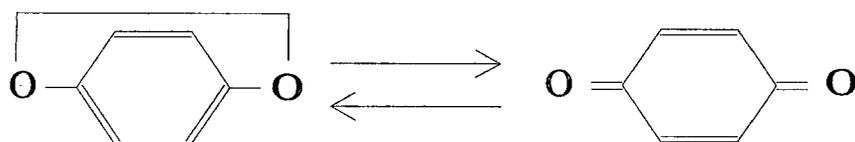
Las limitantes más importantes para incrementar el consumo fresco y/o el procesamiento de frutas tropicales son la estacionalidad de la producción y su perecibilidad, ante esta problemática surge como alternativa el empleo de tecnologías sustitutivas más sencillas y de menor costo.

El 2,6 diclorofenol indofenol sirve para la determinación del ácido ascórbico de productos envasados, el cual actúa como oxidante en los análisis fisicoquímicos en el área de control de calidad.

2.4. Indofenoles.

Son materias colorantes, demasiado inestables en su mayoría para tener un gran valor práctico pero muchos de estos compuestos son interesantes como productos intermedios para la fabricación de otros colorantes de mayor importancia desde el punto de vista teórico, son dichos compuestos muy interesantes pues de ellos derivan la estructura "Quinonoide".

Todos los hidrocarburos aromáticos son susceptibles de formar derivados quinonoides, por sustitución de dos átomos de hidrógeno por dos átomos de oxígeno. Estos átomos de oxígeno pueden hallarse en la posición "para" o en posición "orto" pero no se ha descubierto nunca en posición "meta" las fórmulas siguientes representan las dos diferentes constituciones que pueden atribuirse a las "para-quinonas" [7]

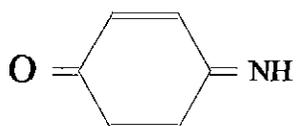


Fórmula de peróxido

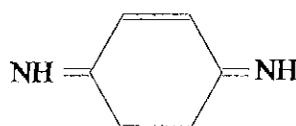
Fórmula diketónica

Todas las demás quinonas, cualquiera que sea el hidrocarburo aromático de que deriven, y tanto si pertenecen a la serie "orto" como a la serie "para". Pueden ser formulados de un modo análogo y ninguna de estas dos constituciones diferentes puede ser considerada como preferible, lo más probable sea que las quinonas son cuerpos tautómicos, pudiendo poseer ambas condiciones dependiendo de las circunstancias en que reaccionen.

Sustituyendo el oxígeno de la p-quinona por grupos imínicos divalentes ($=NH$), pueden obtenerse 2 compuestos, p-quinonimída y p-quinondiimida, estas sustancias son, muy inestables, cuya constitución se expresa por la fórmula siguiente:



p-quinonimída



p-quinondiimida

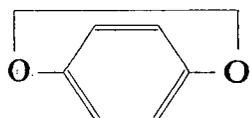
El hidrógeno imídico de estos compuestos puede ser sustituido por átomos de halógenos, obteniéndose así sustancias de una naturaleza relativamente estable. que son conocidas desde hace mucho tiempo y pueden ser empleadas para la preparación de los indofenoles. [3]

Los indofenoles son materias colorantes, demasiados inestables en su mayoría, para tener un gran valor práctico, pero muchos de estos cuerpos son interesantes, estos productos intermedios para la fabricación de otros colorantes

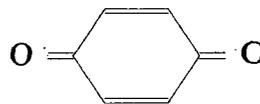
de mayor importancia desde el punto de vista teórico, en cambio entre menos compuestos muy importantes, pues de ellos deriva la fórmula de estructura "quinonoide" moderna, universalmente adoptada hoy día para la mayor parte de las materias colorantes. Esto es debido al hecho de que las indaminas y los indofenoles son las más sencillas de todas las materias colorantes verdaderas derivadas de las quinonas. Las cuales son consideradas actualmente como prototipos de cromógenos.

Todos los hidrocarburos aromáticos son susceptibles de formar derivados quinonoides, por substitución de 2 átomos de hidrógeno por 2 átomos de oxígeno. Estos últimos pueden hallarse, unos con otros, en posición "orto" o en posición "para", pero en cambio no se ha descubierto hasta el presente ninguna quinona que contenga los átomos de oxígeno en posición "meta". La naturaleza divalente del oxígeno nos obliga a considerar las quinonas, ya sea como peróxidos de hidrocarburos aromáticos, o como diquetonas alicíclicas. La primera de estas dos posibilidades fue considerada al principio como la más probable, y se tomó como base de este artículo en la primera edición de esta Enciclopedia (*). Desde entonces la fórmula diquetónica ha sido adoptada de un modo general, y esta última, por lo tanto, la que emplearemos ahora en este mismo artículo.

Las fórmulas siguientes representan las dos diferentes constituciones que pueden atribuirse a la *p*-quinona, que es el prototipo de todas las sustancias mencionadas en este artículo.



Fórmula de peróxido



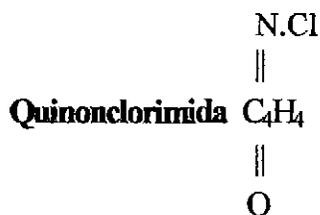
Fórmula diquetónica

Todas las demás quinonas, cualquiera que sea el hidrocarburo aromático de que deriven, y tanto si pertenecen a la serie "orto" como a la serie "para", pueden ser formuladas de un modo análogo, y ninguna de estas dos constituciones diferentes puede ser considerada como indudablemente preferible a la otra. Lo más probable es que las quinonas son cuerpos tautoméricos, pudiendo poseer ambas constituciones según las circunstancias en las cuales reaccionan.

Substituyendo el oxígeno de la *p*-quinona por grupos imínicos divalentes, =NH, pueden obtenerse dos compuestos, *p*-quinonimida y *p*-quinondimida, que fueron considerados durante muchos años como hipotéticos, pero que han sido preparados modernamente por Willstatter (Ver. 37, 1494-1605). Estos productos son substancias muy inestables, cuya constitución se expresa por la fórmula siguiente (basada, como todas formulas anteriores de este artículo en la constitución de las quinonas)

El hidrógeno imínico de estos compuestos puede ser substituidos por átomos de halógeno, obteniéndose así substancias de una naturaleza relativamente estable, que son conocidas desde mucho tiempo y pueden ser empleadas para la preparación de diferentes derivados. Fue precisamente tratando la quinondicloridiimida, disuelta en éter absolutamente exento de

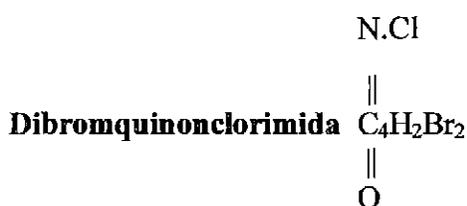
agua, por la cantidad teórica de ácido clorhídrico gaseoso y seco, como logro Willstatter preparar por primera vez la *p*-quinondimida. Más tarde encontró un método general para la obtención de ambas imídas, por oxidación de la *p*-fenilendiamina o del *p*-aminofenol mediante el óxido de plata seco. Estos cuerpos son sustancias ligeramente básicas, capaces de formar clorhidratos inestables. En estado libre son de color blanco, pero en sus reacciones se parecen a las quinonas. Su gran tendencia a polimerizarse es la causa que hizo fracasar las tentativas precedentes para aislarlo.



Fue obtenida por Schmitt y Bennewitz (J. pr. Chem. [III] S, 2) y se prepara vertiendo una solución compuesta de 43 gramos de clorhidrato de *p*-aminofenol, 500 cm³ de ácido clorhídrico concentrado, en otra solución de hipoclorito sódico, preparada introduciendo 35 gr. de cloro en una solución de 45 gr. de hidróxido sódico, enfriada con hielo. La imída se separa y puede ser recristalizada en éter de petróleo (Willstatter, Ber. 37, 1499). Forma cristales amarillos que funden a 85°; es algo explosiva, se volatiliza con el vapor de agua, y se parece a la quinona en muchas de sus propiedades.



Se prepara del mismo que la anterior, partiendo del clorhidrato de tricloraminofenol (Schmitt y Andresen, J. pr. Chem. [II] 23, 438; 24, 429). Agujas amarillas, p. f. 118°, parecidas en todo a las de la quinonclorimida.



Se obtiene añadiendo una solución de hipoclorito a una solución acuosa, acidulada, de la sal doble de clorhidrato de dibromo-aminofenol y cloruro de estaño. Se prepara en cristales de color de carne que funden a (R. Molan, Ver. 16, 2845).



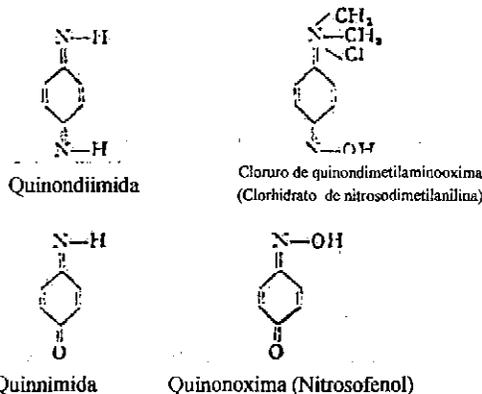
Se forma por la acción de una solución de hipoclorito sobre una solución de clorhidrato de *p*-fenilendiamina (Krause, Ber. 12, 47). Willstatter (Ber. 37, 1498) la prepara vertiendo una solución, compuesta de 54 gr. de clorhidrato de *p*-fenilendiamina, 120 cm³ de ácido clorhídrico y 600 cm³ de agua, en una solución de hipoclorito, preparada introduciendo 75 gramos de cloro en una solución de

90 gramos de hidróxido sódico en 500 cm³ de agua. La imída se separa en láminas blanquecinas y puede ser recristalizada en éter de petróleo, formando agujas insolubles en el agua, solubles en el alcohol, en el benzol, etc; que hacen explosión a 126°



Puede prepararse por la acción del agua de bromo sobre el clorhidrato de *p*-fenildiamina (Krause. Ver. 12,50). Se parece al derivado clorado y hace explosión a 86°.

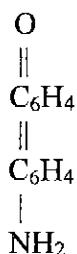
Estos cuerpos, como se deduce de la descripción que acabamos de dar, no son materias colorantes. No pueden serlo porque son cuerpos indiferentes, mientras que todo colorante debe ser o bien una amina o un fenol (Witt, *Bau and Bildung jarbender Koblenstoffberdungen*. Ver. 9, 522). Su carácter cromofórico, empero, aparece en aquellos derivados de las mismas, que se hallan dotados de propiedades básicas o ácidas. La nitrosodimetilanilina y el nitrofenol, que, como lo demuestra su fórmula de constitución, están estrechamente relacionados con la quinondimida y la quinonimída.



Son, a causa de su naturaleza básica y fenólica, materias colorantes, que poseen alguna afinidad para las fibras textiles, aunque desprovistas de valor práctico como tales colorantes.

Podemos, obtener verdaderas materias de colorantes interesante.

El indofenol más sencillo $C_{12}H_{14}N_4O$



Fue preparado en el año 1880 y descrito por sus inventores, Orase Kochilin y Otto N. Witt en sus patentes fundamentales: D. r. p. 15015. P.A. 261518. P.F. 141848. y Pat. Ingl. Cualquiera de los procesos indicados por la teoría (véanse los modos de formación, más arriba), pero su mejor modo de preparación.

El colorante, que presenta un matiz azul rojizo, se deposita inmediatamente, pero es muy impuro y contiene otras materias colorantes que se forman por condensación de una parte del indofenol obtenido. Y consisten en indofenoles complicados de un peso molecular más alto. Según las D. R. PP. 179294 y 179295. Esto puede ser evitado por el empleo de los peróxidos de

plomo o de manganeso. Como agentes de oxidación. Otro método. Indicado en las D. R. PP. 160710 y 168229, consiste en oxidar una mezcla de fenol juntos con los derivados monoacetil o monoarilsulfónicos de la *p*-fenilendiamina. Y descomposición subsiguiente con un álcali.

Este colorante es insoluble en el agua, pero se disuelve fácilmente en el alcohol, el éter y en benzol. Los ácidos lo disuelven fácilmente con color amarillo. La solución se descompone rápidamente.

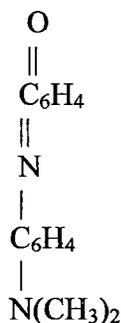
Un colorante muy similar, de un matiz, más azulado, puede ser obtenido por la oxidación simultánea de una mezcla de *p*-fenilendiamina y de *p*-xileno en proporciones moleculares.

Otros indofenoles, estrechamente relacionados con los anteriores, se obtienen por la oxidación simultánea de *o*-toluidina y *p*-aminofenol (Cassella & Co., D. R. P. 199963. 1901), y por la acción del nitrosfenol sobre *p*-clor-*o*-nitrodifenilamina (Kalle & Co. D. R. P. 205391. 1907).

Todos estos indofenoles son extremadamente parecidos en sus propiedades, pero a pesar de su intensidad de matiz y su hermosa coloración azul, no han adquirido gran importancia en la práctica como materias colorantes a causa, probablemente, de la facilidad con que son atacados y descompuestos por los ácidos minerales. En estos últimos años, empero, han adquirido grandísima importancia como materias primas para la fabricación de colorantes sulfurosos azules, muy sólidos, lo que a dado lugar a la aparición de

numerosas patentes para la producción de dichos indofenoles de los que mencionaremos solamente los más importantes.

Derivado científico del indofenol más sencillo, $C_{14}H_{14}N_2O$.



Se obtiene como los compuestos procedentes, por oxidación de una mezcla de fenol y de dimetil-*p*-fenilendiamina y *p*-aminofenol. Cristaliza el alcohol en agujas verdes brillantes, solución alcohólica en un color azul verdoso muy vivo.

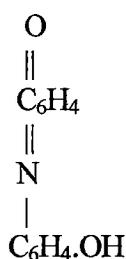
INDOFENOLES ÁCIDOS

Como hemos indicado ya en otro lugar, estas sustancias no son verdaderos ácidos, pues no contienen ningún grupo carbonílico en la molécula. La denominación que se les a dado obedece al hecho de que, no concentrado ningún grupo amínico y si, en catalítico, varios grupos hidroxílicos, estos cuerpos se combinan fácilmente con los óxidos metálicos formando sales estables. De estas son únicamente conocidas las sales de los metales alcalinos. En estado sólido se presentan en forma de polvos cristalinos con brillo metálico verde o cobrizo y se disuelven fácilmente en el agua con una coloración azul intensa. Por adición de ácido se depositan los indofenoles libres en forma de

laminillas pardas o rojizas, solubles con color rojo oscuro en el alcohol, el éter, el benzol y otros disolventes análogos.

Los indofenoles ácidos muestran en un grado todavía más elevado la tendencia general de todo el grupo a polimerarze, con formación de materias colorantes de una molécula mas complicada y son por este motivo extremamente difíciles de preparar en estado puro. Por otra parte, no presentan las mismas sensibilidades a los ácidos, tal características de las indaminas y de los indofenoles típicos, lo que hace posible su preparación no solamente en soluciones alcalinas, sino también en soluciones ácidas y por medio de agentes oxidantes que actúen en estas soluciones. Los modos de formación de estos productos se hallan indicados más arriba en los métodos 4, 6, 7, 12 y 15.

Indofenol ácido típico (C₁₂H₈NO₂)

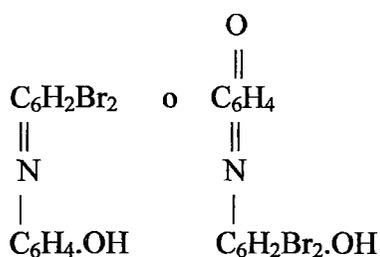


La posibilidad de preparar este compuesto por oxidación del *p*-aminofenol junto con el fenol, se halla mencionada en las patentes fundamentales de Kochin y Witt sobre los indofenoles, pero su fabricación no pareció, en un principio ofrecer ningún interés. Se forma también poniendo quinonimída en contacto con fenol y R. Hirsch observó la formación de dicho producto al añadir potasa cáustica a una solución quinonclorimída en fenol,

pero no logro aislarlo (Ver. 13, 1909). Las causas de estas dificultades fue revelada por D. R. P. 157288 de la Actiengesellschaft fur Anilinfabrikation, de Berlín. La formación del colorante debe tener lugar a temperatura más bajas que las acostumbradas, si se quiere evitar su tendencia a polimerizarse en estado naciente. Según dicha patente, el producto puede ser preparado, con buenos rendimientos, por oxidación de una mezcla equimolecular de fenol y *p*-aminofenol, con hipoclorito sódico, a una temperatura de -15° a -18°, de preferencia en soluciones saturadas con cloruro de sodio, con lo cual se precipita al mismo tiempo la sal sódica del colorante, que se obtiene de este modo en forma de agujas verdes con brillo metálico.

Estos colorantes se vuelven más estables y se pueden, por lo tanto, preparar, más fácilmente, si se aumenta el peso de la molécula por la introducción de varios substituyentes:

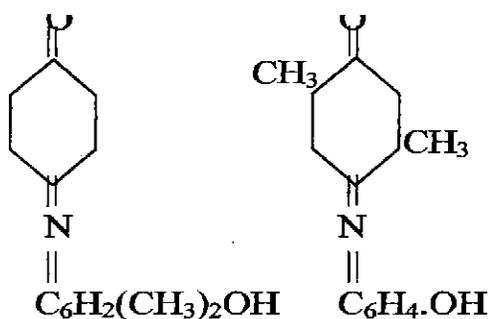
Dibromo indofenol ácido $C_{12}H_7Br_2NO_2$



Ha sido preparado de varias maneras por R. Mhlau (Ver. 16, 2843). Puede ser obtenido por oxidación de una mezcla de dibromaminofenol y fenol en proporciones moleculares o bien por adición de dibromquinonclorimida, en

suspensión alcohólica a una solución alcalina de fenol. Se prepara la sal sódica del indofenol en agujas verdes brillantes, solubles en el agua y en el alcohol, con un color azul puro. Por adición de ácido acético a la solución, se deposita el indofenol libre en prismas de un color rojo muy oscuro, con brillo metálico, solubles en el alcohol con color de la resina. Los ácidos minerales descomponen este compuesto en dibromaminofenol y *p*-quinona. Haciendo pasar una corriente de anhídrido sulfuroso por la solución del indofenolato sódico, se forma el leuco-compuesto correspondiente, la dihidroxidibromdifenilamina, $C_{12}H_9Br_2NO_2$, que cristaliza en agujas blancas brillantes. P. f 170°.

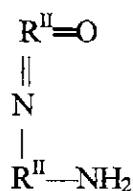
Dimetil indofenol ácido $C_{14}H_{13}NO_2$



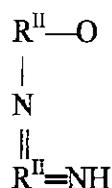
Es también mucho más estable y, por lo tanto, más fácil de preparar que en indofenol ácido típico. Esto ha sido demostrado en 1902 por Leop. Cassella & Co., en su D. R. P. 191863. y las patentes inglesas correspondientes 4653, 1902; 2617, 1902. Según estas patentes, puede obtenerse este colorante, con buenos rendimientos, por oxidación de una mezcla de 1:4:5-(*p*-) xilenol y *p*-aminofenol, en proporciones equimoleculares.

Todos estos indofenoles ácidos han adquirido nuevo interés y vuelven a ser detenidamente estudiados, desde que se dieron a conocer como materias primas excelentes para la fabricación de los colorantes sulfurosos, tan en boga estos últimos años.

a. **Indofenoles normales**, que contienen oxígeno en su grupo cromofórico y son derivados amínicos de quinonimidas substituidas de la fórmula genérica.

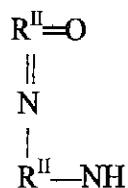


Son bases muy débiles, incapaces de formar sales estables. Prácticamente idénticos con estos, son los derivados hidroxílicos de las quinondimidas.



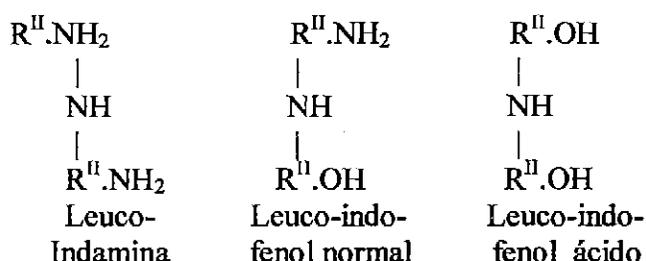
Los cuales son transformados, *in statu nascendi*, en indofenoles normales por el proceso de migración mencionado más arriba.

b. **Indofenoles ácidos**, derivados hidroxílicos de las quinondimidas, de la fórmula genérica



Son verdaderos fenoles, que se disuelven en las soluciones de álcalis cáusticos con coloraciones intensas.

Como todas las materias colorantes, los indofenoles pueden ser reducidos por la acción del hidrogeno naciente, del que absorben dos átomos, formando leuco-compuestos incoloros, que se hallan con respecto al colorante primitivo en la misma relación que las hidroquinonas con las quinonas.



Examinando estas fórmulas de los leuco-derivados, se ve claramente que son idénticas con las fórmulas de los derivados paradimínicos, aminohidroxílicos, y *p*-dihidroxílicos de las bases aromáticas secundarias. Teniendo ahora en cuenta que los leuco-derivados de las indaminas y de los indofenoles son capaces de regenerar el colorante primitivo, por re-oxidación, resulta evidente que, por este medio, tenemos a nuestra disposición tres otros métodos de producción de materias colorantes de esta índole:

1. Oxidando derivados di-*p*- amínicos de bases aromáticas secundarias, con lo que se obtienen indaminas.

2. Por oxidación de los derivados *p*-amino-*p*-hidroxílicos de bases aromáticas secundarias, con formación de indofenoles normales.

3. Por oxidación de derivados di-*p*-hidroxílicos de bases aromáticas secundarias, formándose de este modo indofenoles ácidos.

Las condiciones en las cuales estas diferentes reacciones pueden ser llevadas a cabo, se hallan ubicadas más adelante.

La notable relación existente entre los colorantes y sus leuco-compuestos fue reconocida y estudiada por los químicos en época muy temprana. En ningún grupo se encuentra esta relación tan claramente definida como en el de las indaminas y de los indofenoles. La completa elucidación de la misma en este grupo, contribuyo muy naturalmente al esclarecimiento de los fenómenos análogos observados en otras materias colorantes, y así el estudio de esta clase de sustancias facilitó grandemente la introducción de los puntos de vista modernos, referentes a la constitución "quinonoide" de las materias colorantes.

Todos los indofenoles mencionados hasta aquí tienen la característica común de ser derivados de la *p*-quinona lo que explica la analogía que existe en sus propiedades y en su comportamiento químico.

Una diferencia muy marcada con los anteriores, la presentan los indofenoles derivados de la naftaquinona, producto de una mayor reactividad y, por consiguiente proviene del derivado benzólico. Esta estabilidad reaparece igualmente en los naftenoles, que pueden ser considerados por este motivo como colorantes útiles.

Aunque la teoría deja prever un gran número de estas sustancias, el único miembro no conocido de este grupo, es el primero que fue descubierto o sea el indofenol típico del comercio $C_{21}H_{16}N_2O$, cuya estructura molecular se halla expresada por la fórmula.

Fue descubierto en el año de 1880 por Orase Kochllin y Otto N. UIT y descrito en sus patentes fundamentales sobre el indofenol, ya mencionado.

Se prepara por oxidación de una mezcla alcalina de dimetil-p-fenilendiamina y z-aattol, en proporciones moleculares. El oxidante más apropiado para el trabajo en pequeño, es el ferrocianuro potásico o el persulfato amónico, mientras que la fabricación en gran escala se inyecta aire a través del líquido, o bien se emplea una solución de hipoclorito de sodio. También puede prepararse por adición de cromato potásico a la mezcla alcalina de los ingredientes antes mencionados, y acidulación subsiguiente con ácido acético. Otro procedimiento de preparación consiste en calentar simplemente una solución -alcohólica de nitrosodimetilanilina libre y de x-naftolato sódico en baño maría o en mezcla, en una solución acuosa, z-naftol, nitrosodimetilanilina y soda cáustica, cuya mezcla se transforma rápidamente en indofenol por adición de una pequeña cantidad de un agente reductor, como el estañillo sódico o la glucosa.

El indofenol es un polvo micro cristalino de color azul oscuro con brillo metálico exactamente parecido al añil. Es perfectamente soluble en el agua y muy poco en el alcohol, el éter y el benzol. Con los ácidos minerales diluidos,

se disuelve formando sales de color amarillo, que se descomponen rápidamente, siendo uno de los productos de la descomposición la x-naftaquinona. El indofenol es bastante volátil; calentado fuertemente da un sublimado parecido al sublimado de añil. Por los agentes reductores es transformado en su leuco-derivado, la dimetilaminofenilhidrozinaftilamina, $C_{21}H_{21}N_2O$, que fue en su día artículo de comercio, con el nombre: El blanco de indofenol. Este es perfectamente estable en estado ácido, pero en presencia de álcalis absorbe rápidamente el oxígeno del aire generando el indofenol.

La aplicación del indofenol como colorante mismo sobre la fibra, o bien en la oxidación, sobre la fibra del leuco-derivado previamente formado y fijado, como tal lo nota primero el método, se emplea raras veces. Un ejemplo del mismo, puede ser por consiguiente de la descripción sacada del patente, las piezas, previamente se estampan con una mezcla de aminodimetilanilina, x-naftolato sódico y un espesante, después de secar y vaporizar, se pasan por una solución de bicromato potásico, con lo que se desarrolla inmediatamente el color azul. Pero, por regla general, para la estampación se emplea indofenol ya formado que se aplica, sobre la fibra, reducido por una solución de acetato estañoso y mezclado con un espesante de fécula de almidón desarrollándose luego el color por vaporización o exposición al aire. El azul de indofenol, estampado sobre alcohol, es muy sólido al jabón relativamente sólido a la luz, pero poco resistente a la acción de los ácidos.

A pesar de sus muchas buenas cualidades , el indofenol no fue recibido, en un principio, con gran entusiasmo por los tintoreros, Más tarde, en cambio (por los años 1885 -1895), la cosa cambia de aspecto por un descubrimiento importante e interesante en aquella época, debido a la casa L. Durand. Huguema & Co. Y basado sobre el hecho de que el indofenol mezclado con índigo, toma las propiedades de este último procedimiento de la tina, especialmente cuando se emplea hidrosulfito como agente reductor.

Según toda probabilidad, los dos leuco-compuestos de índigo y de indofenol, son capaces de combinarse químicamente el uno con el otro, formando una nueva sustancia, provista de una gran afinidad para la fibra, especialmente para la fibra algodón. De este modo es extraído fácilmente de la tina, y el reoxidarse sobre la fibra , deposita en los intersticios moleculares de la misma ya sea una mezcla íntima o como acabamos de indicar , una combinación química de los dos colorantes , índigo e indofenol.

Una mezcla íntima de índigo con indofenol, molidos juntos en forma de un polvo impalpable es un producto que en su día apareció en el comercio bajo el nombre de vat-blue o kiupenblau, (azul para tina) y que aun actualmente podría acaso encontrarse alguna vez, aunque ha perdido ya muchas de sus ventajas , por la gran disminución del precio del índigo , así como por la introducción de los colorantes sulfurosos azul oscuros, algunos de ellos baratos y excelentes, capaces de ser teñidos igualmente en la tina.

2.5.- Derivados fenólicos para el proceso

Entre los derivados fenólicos que utilizaremos en el proceso de formación del 2,6 diclorofenol-indofenol a partir del fenol se encuentran los nitrofenoles y aminofenoles, siendo utilizados el o-nitrofenol en su totalidad para su venta y el p-nitrofenol una parte para venta y otra como producto intermedio en el proceso, el p-aminofenol también va a ser utilizado como producto intermedio en este proceso.

Nitrofenoles

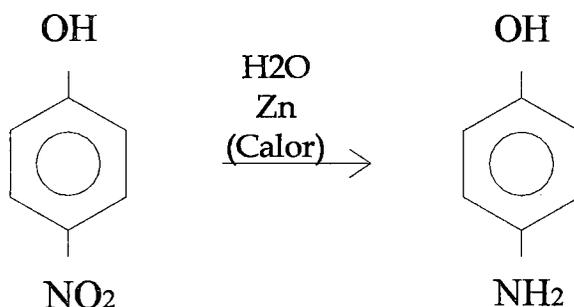
Son cuerpos cristalizables incoloros o amarillos, son más ácidos que los fenoles y descomponen los carbonatos alcalinos. Hay nitrofenoles incoloros y los hay coloreados. Sus sales son coloreadas, más fuertemente que el ácido libre, y todas forman complejos de color con el cloruro férrico. Los nitrofenoles son reducidos a aminofenoles, útiles como intermedios de colorantes, medicamentos y productos para fotografía. Se emplean como colorantes, indicadores y como productos medicinales, y figuraron entre los más importantes tintes para la lana. Como los nitrofenoles son tóxicos, debe evitarse el contacto con la piel.

El fenol se nitra muy fácilmente, y para producir los derivados mononitrados es suficiente tratarlo con ácido nítrico diluido en frío. Así se forman el orto y el para nitrofenol, junto con cierta cantidad de materias resinosas. El compuesto orto se separa por destilación con vapor, no volátil, se purifica por repetidas cristalizaciones en xilol.

P-nitrofenol

Son agujas incoloras de punto de fusión 114°C y punto de ebullición de 295 °C; K_a $6,6 \times 10^{-8}$, no es destilable con vapor de agua. Se emplea en la preparación de la fenetidina, sirve como indicador y es útil como fungicida para el corcho. Produce p-aminofenol cuando se hierve con polvo de zinc y agua, y por electrólisis, disuelto en ácido sulfúrico, forma ácido p-aminofenolsulfónico.

[3]



O-nitrofenol

Son agujas o prismas de color amarillo pálido, de punto de fusión 45°C y punto de ebullición 214°C; K_a 7×10^{-8} . Es poco soluble en el alcohol, en el sulfuro de carbono y en el benceno, muy soluble en el éter. Es destilable con vapor de agua, lo que permite separarlo del isómero para, que no lo es. Se emplea en la preparación del o-aminofenol, del o-nitroasinol y de ciertos tintes incoloros.

Aminofenoles

Los aminofenoles son intermedios orgánicos útiles para la preparación de colorantes, en particular de colores azoicos y sulfurados, y sustancias químicas para fotografía. Se usan mucho como reveladores fotográficos y como colorantes de pieles y cabellos. Químicamente estos compuestos tienen las propiedades generales de los fenoles, pero son anfóteros; esto es: poseen caracteres de bases y de ácidos débiles y, por tanto son solubles en ácidos inorgánicos y en álcalis.

P-aminofenol

Son placas cristalinas blancas que se funden a 186 °C. Como se oxida muy rápidamente en el aire el producto comercial tiene generalmente color. Si se le deja mucho tiempo en el aire, se vuelve violado. A 0 °C es totalmente soluble en 90 partes de agua o en 22 de alcohol etílico. Se disuelve fácilmente en agua o alcohol caliente, y se puede recristalizar del agua caliente. Es casi insoluble en benceno, cloroformo y disolventes análogos.

El p-aminofenol es muy poco tóxico para el hombre, pues dosis hasta de 5 gr. comúnmente sólo ocasionan escalofríos o cianosis. Este compuesto es útil como intermedio en la preparación de varios colorantes, particularmente azoicos y sulfurados. Sirve también de intermedio en la preparación de varios reveladores fotográficos, los más importantes de los cuales son la "glicina" y el mentol.

2.6. Derivados de la anilina a participar en el proceso.

Entre los derivados anilínicos que utilizaremos en el proceso de formación del 2,6 diclorofenol-indofenol a partir de la anilina se encuentran entre los más conocidos la acetanilida, la p-nitroanilina y el 2,6 dicloro-4-nitroanilina, siendo utilizada una parte para venta y otra como producto intermedio en el proceso.

Acetanilida.

Son escamas cristalinas brillantes o blancas; inodora, estable en el aire, tiene un gusto ligeramente ácido. Su punto de ebullición es 303.8 °C, es soluble en agua caliente, alcohol, éter, cloroformo, acetona, glicerol y benceno.

Se obtiene por acetilación de la anilina con ácido acético glacial. Se usa como acelerador del caucho; inhibidor del peróxido de hidrógeno; estabilizador para ésteres de celulosa absorbentes; elaboración de productos intermedios (p-nitroanilina, p-nitroacetanilida, p-fenilendiamina); alcanfor sintético; productos quimicofarmacéuticos; colorantes; precursor en la elaboración de la penicilina; medicina (antiséptico); acetoanisol.

P-Nitroanilina.

Son agujas amarillas con punto de fusión 148 °C; soluble en alcohol y éter, insoluble en agua. Se puede obtener de tres formas diferentes:

- a) A partir del p-cloronitrobenceno
- b) A partir de la anilina por nitración, después de acetilación
- c) A partir de acetanilida

Es bastante tóxico cuando se absorbe por la piel. VLU: 3 mg/m³ de aire. Se usa como intermedio de colorantes, especialmente rojo de p-nitroanilina, intermedio para antioxidantes, inhibidores de gomas de gasolina, inhibidor de corrosión.

2,6 Dicloro 4 nitroanilina.

Es un sólido cristalino amarillo de punto de ebullición de 194 °C, también se le conoce como Dicloran, y es comercializado con los nombres de allisan, botran o dinatril como un insecticida orgánico.

Es soluble en el agua, es bastante inflamable y muy tóxico se descompone por calentamiento en óxidos de nitrógeno y en cloruro de hidrogeno. Puede ser absorbido por el cuerpo por ingestión o por exposición por aerosol, produce irritación en los ojos y problemas respiratorios.

2.7.- Indicadores.

Indicadores Orgánicos del pH. La tabla adjunta muestra las variaciones de la concentración del ión hidrógeno (pH), y los cambios de color de los indicadores químicos orgánicos de Eastman.

Soluciones de Indicadores de pH. Fórmulas Eastman. Las Fórmulas que siguen han sido sugeridas por la Eastman Kodak Company. Azul de alizarina S, etanol.* Aurina, 0,04 g. en 40ml. De etanol + 60ml. De agua. Bencenoazodifenilamina, 0,01 g. en 1 ml. de HCl N + 50 ml. De etanol + 49ml. De agua. Benzopurpunna AB al 0,1% en agua. o-Cresolftaleína, al 0,04% en etanol. Curcumina, etanol. p-Dimetilaminoazobenceno, 0,1 g. en 90ml. De

etanol + 10ml. De agua. m-Dinitrobenzoileneurea, 25 g. en 115ml. De NaOH M + 500ml. De agua hirviente filtrada y enfriada; 0,292 g. de la sal en 100ml. De agua. 2,4-Dinitrofenol, solución acuosa saturada. 2,6-Dinitrofenol, al 0,05% en agua. Anaranjado de etilo, del 0,05 al 0,2% en agua o en etanol acuoso. Lacmoide, al 0,2% en etanol. Verde malaquita, agua. Amarillo metalino, al 0,01% en agua. Anaranjado de metilo, 0,01% en agua. Rojo de metilo, al 0,02% en 60ml. De etanol + 40ml. De agua. Violeta de metilo, del 0,01% al 0,05% en agua. o-Nalftolbenzeína, al 1% de álcali diluido. Rojo neutro, 0,01 g. en 50ml. de etanol + 50ml. de agua. m-nitrofenol, al 0,8% en agua. p-nitrofenol, al 0,1% en agua. Anaranjado II, 0,1% en agua. Anaranjado IV, 0,01% en agua. Rojo parametilo, etanol. Fenolftaleína, 0,05% g. 50ml. de etanol + 50ml. de agua. Sal sódica de la fenoltetraiodoftaleína, agua. Ácido pícrico, agua. Rojo propilo, etanol. Rojo quinaldina, al 1% en etanol. Reazurina, agua. Alizarinsulfonato de sodio, solución diluida en agua. 2,4-Dihidroxiazobenceno-4'-sulfato de sodio, al 0,01% en agua. Indigodisulfonato de sodio, agua. Nitrobenzenoazosalicilato de sodio, al 0,01% en agua. p-sulfo-o-metoxibencenoazodimetil-a-naftilamina, al 0,1% en etanol al 60%. Timolftaleína, 0,04 g. en 50ml. de etanol + 50ml. de agua. o-Toluenoazo-o-Toluidina, agua. 1,3,4-Trinitrobenzeno, del 0,1% al 0,5% en etanol. 2,4,6-Trinitrotolueno, del 0,1% al 0,5% en etanol. 2-Amino-5 azotalueno.

Prepárense soluciones al 0,04% de los indicadores del tipo de la sulfonaftaleínas, triturando 0,1 g. del colorante seco, suplido bajo la forma

ácida, con el número de mililitros de solución 0,01 N de hidróxido de sodio indicado en la tabla siguiente para formar la sal sódica, y dilúyase hasta 250ml.

o-Cresolsulfonftaleína (rojo cresol)	26,2 ml
m- Cresolsulfonftaleína (púrpura m-cresol).....	26,2 ml
Dibromo-o-cresolsulfonftaleína (púrpura bromocresol).....	18,5 ml
Dibromotimolsulfonftaleína (azul de bromotimol).....	16,0 ml
Diclorofenolsulfonftaleína (rojo clorofenol).....	23,6 ml
Fenolsulfonftaleína (rojo fenol).....	28,2 ml
Tetrabromo- <i>m</i> - cresolsulfonftaleína (verde bromocresol).....	14,3 ml
Tetrabromofenolsulfonftaleína (azul bromofenol).....	14,9 ml
Tetraiodofenolsulfonftaleína.....	11,7 ml
Timolsulfonftaleína (azul timol).....	21,5 ml

La Eastman Kodak Company también provee un indicador universal mezclado, que, al pasar de un pH 4 a otro 10, da una serie de colores que muestran toda la gama del espectro con una exactitud comprendida dentro del 0,5 pH; así pues, con pH 4,0 el indicador es rojo, con 4,5 rojo-anaranjado, con 5,0 anaranjado, con 5,5 amarillo-anaranjado, con 6,0 amarillo, con 6,5 amarillo-verde, con 7,0 verde puro, con 7,5 verde (ligeramente azulado), con 8,0 verde-azul, con 8,5 verde-azul, con 9,0 azul, con 9,5 azul-violeta y con 10,0 violeta.

Indicadores de Hellige. Las soluciones de indicadores del pH para las cuales se suministran vidrio patrones (véase el Comparador de Hellige en la parte

dedicada a los Aparatos. Colorímetros, (estudiada anteriormente), son rojo cresol A 0,2 a 1,8 azul timol A 1,2 a 2,8, violeta de metilo D 1,8 a 3,2, dinitrofenol B 2,2 a 3,8, dinitrofenol A 2,8 a 4,4, azul bromofenol D 3,0 a 4,6, dinitrofenol G 4,0 a 5,6, rojo metilo D 4,4 a 6,0, rojo clorofenol D 5,2 a 6,8, azul de bromotimol D 6,0 a 7,6, rojo fenol D 6,8 a 8,4, rojo cresol B 7,2 a 8,8, azul timol B 8,0 a 9,6, cresol ftaleína D 8,4 a 9,8, fenol ftaleína D 8,6 a 10,2, timol ftaleína D 9,2 a 10,6, púrpura D (aplicable en presencia de sales de cal) 10,0 a 11,4, amarillo nitro D (no aplicable en presencia de sales de cal) 10,0 a 11,6 alizarina D 10,2 a 12,0, tropaeolina D 11,2 a 12,8 y violeta D 12,0 a 13,6.

El indicador de Hellige, de limites amplios (pH 1 al 11) produce colores en el orden de los del espectro aproximadamente, como ilustra el gráfico (Fig. 17) reproducido por cortesía de Hellige, Inc.

Indicadores de oxido reducción son, en cambio, aquellas sustancias que presentan una coloración diversa según se encuentren en forma oxidada o en forma reducida.

Su comportamiento es del todo similar al de los indicadores usándolos en las titulaciones en acido-base; pero, mientras aquellas son sensibles a las variaciones de pH de la solución, estos en cambio lo son a las variaciones de potencial del sistema.

Para los indicadores de oxido-reducción la reacción se puede escribir así:



Par definición el punto de viraje se verifica cuando la concentración de la forma oxidada iguala a la de la forma reducida, o sea cuando:

$$\{ \text{In}_{\text{ox}} \} = \{ \text{In}_{\text{red}} \}$$

En práctica el ojo humano no es capaz de captar exactamente este punto por lo cual es mas lógico hablar de intervalo de viraje.

La tabla 1 recoge algunos indicadores de oxido-reducción, dando para ellos los potenciales normales.

Es evidente la necesidad de una concienzuda elección del indicador (como por otra parte se verifica en el caso de los indicadores acido-base, en función del intervalo de pH).

Las variaciones cromáticas son generalmente muy netas, por ejemplo: la difenilamina es incolora y, en cambio, su forma oxidada a violeta. Su derivado sulfónico tiene el mismo comportamiento, pero tiene la ventaja de ser soluble en agua (a difenilamina no lo es) y de productos menos interferencias con algunos iones.

TABLA 1. Indicadores por oxido-reducción

Indicador	Potencial Normal Ox-Red	Color	
		Forma Ox	Forma Red
Amidoschwarz B 10	-	Incoloro	Azul
Azul cresol brillante	0,58	Azul	Incoloro
Azul disulfina VN	1,00	Verde	Rojo
Azul metileno	0,53	Azul	Incoloro
Azul toluidina	0,00	Azul	Incoloro
Brucina	-	Rojo	Verde
Cacotelina	-	Amarillo	Rojo-violeta
Diclorofenol-indofenol	0,67	Amarillo	Rojo-violeta
Difenilamina	0,67	Violeta	Incoloro
4-Difenilamina sulfona Sal sódica	0,84	Rojo-violeta	Incoloro
1,10-Fenantrolina/Fe ²⁺	1,06	Azul	Rojo
Fenol-indofenol sal	0,23	Rojo	Incoloro
5-Nitro-1,10-fenantrolina/Fe ²⁺	1,25	Azul	Rojo
Rojo metilo	-	Incoloro	Rojo
Rojo neutro	0,24	Rojo	Incoloro
Rutenio(III)-tri(dipiridilo)	1,3	Incoloro	Amarillo
Safranina	-0,29	Moreno	Incoloro
Tionina	0,56	Violeta	Incoloro
o-Tolidina	0,82	Azul	Incoloro
Verde metilo cristales	1,00	Naranja	Verde
Xilencianol FF	1,00	Amarillo	Rosa

2.8. Ácido ascórbico y sus propiedades.-

El ácido ascórbico, componente imprescindible de la dieta humana se encuentra en frutas y vegetales. En varios zumos de frutas se añade para aumentar su contenido natural y con ello el aporte vitamínico y por su acción antioxidante para prolongar la duración de estos productos comerciales.

Debido a su amplio uso e importancia se han aplicado muchas técnicas analíticas para su determinación en materiales muy diversos y de diferentes concentraciones [1-7], entre ellas métodos volumétricos [22], espectrofotometría con o sin adición de colorantes en el visible y UV, cromatografía líquida, cromatografía gaseosa, diversas técnicas electro analítica, métodos enzimáticos y combinaciones de más de una técnica entre ellas análisis por inyección en flujo.

Dentro de los métodos espectrofotométricos, la técnica más comúnmente usada en los laboratorios industriales para la determinación de ácido ascórbico, se han empleado diversos reactivos, como el molibdato amónico, 2-4-dinitrofenilhidracina, o-fenantrolina de Fe (III), **2,6 diclorofenol indofenol**, etc. Este reactivo se ha utilizado para su determinación por vía cinética.

Lopez E. C., (1991), propuso la determinación del ácido ascórbico por vía cinética de 8- hidroxiquinoleína y algunos de sus derivados halogenados con el compuesto 2,6 dicloroquinona-4-clorimida(reactivo de Gibbs), observaron que el ácido ascórbico aún a bajas concentraciones, disminuía considerablemente la velocidad de aquellas reacciones. Basándose en un nuevo método cinético-espectrofotométrico para la determinación de ácido ascórbico con el compuesto

5-[N-(3,5-dicloroquinoniimina)]-8-hidroxiquinoleína (DCQH) obtenido en la reacción entre la oxina y el reactivo de Gibbs.

Hace tiempo que se sabe que las frutas cítricas, así como también los cereales germinados y las legumbres, son preventivas del escorbuto y de los cambios estructurales que este origina en los huesos, dientes y vasos sanguíneos; los cuales producen la anemia y las hemorragias. Además de los frutos cítricos, los ananás, las frutillas, las zarzas, los melones cucurbitáceos y muchas verduras derivadas de hojas constituyen fuentes excelentes de la vitamina antiescorbútica. La fórmula que se da a continuación, (Haworth, Hirst, et al.) demuestra la íntima relación que existe entre el ácido ascórbico y las hexosas.

El ácido l-ascórbico es un polvo blanco, soluble en agua, algo menos en etanol, pero insoluble en los solventes de las grasas; funde a 190-192° y se polariza dando un valor $[\alpha]_D^{20} + 21$ a 22°.

El ácido d-ascórbico tiene muy poca o carece de acción antiescorbútica. El ácido dehidroascórbico se forma eliminando los hidrógenos de los dos hidróxidos que se encuentran en el anillo del ácido l-ascórbico, y reemplazando el doble enlace por un enlace sencillo.

2.9. Cinética de las reacciones químicas.

Lopez, C., y colaboradores (1990) [22], estudiaron el procedimiento para la determinación cinética de ácido ascórbico en zumos de frutas.

Previamente los reactivos que usaron se mantuvieron termostatados a $25 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$, en un matraz aforado de 10 mL. Luego sitúan la muestra de ácido ascórbico, con contenidos entre 20-700 μg , 2 mL de reguladora Britton-Robinson de pH 5, 80,2 mL de disolución etanólica de derivado DCQH; se enrasa con agua bidestilada y se mide la determinación de la absorbancia a 600 nm en cubeta termostática.

Asimismo, observaron la influencia de las principales variables que involucran en el estudio de la cinética de las reacciones químicas de ácido ascórbico en zumos de frutas, estos son:

a) Influencia del pH.- La influencia del pH estudiaron mediante una serie de muestras que contenían en un medio hidroalcohólico al 20 % DCQH $1,4 \cdot 10^{-4}\text{M}$ y diferentes reguladoras Britton-Robinson en el intervalo 4,8 a 7. Los resultados que se indican en la figura 2, muestran que la velocidad de reacción permanece constante y es máxima cuando se emplean disoluciones reguladoras en el intervalo 5,5 a 6. Se escogió, por tanto, la reguladora Britton-Robinson de pH 5,8 y concentración final en el medio $0,08\text{M}$ como forma de fijar la acidez.

La figura 3 muestra la variación de la velocidad de reducción por el ácido ascórbico del DCQH en función del porcentaje de etanol en el medio para dos concentraciones de ácido ascórbico. Contenidos en etanol menor del 10 % no resultan aconsejables debido a la escasa solubilidad del DCQH. Si el porcentaje de etanol es mayor que el 30 % se observa un descenso de la velocidad de

reacción. Un porcentaje intermedio del 20 % resulta adecuado a efectos prácticos.

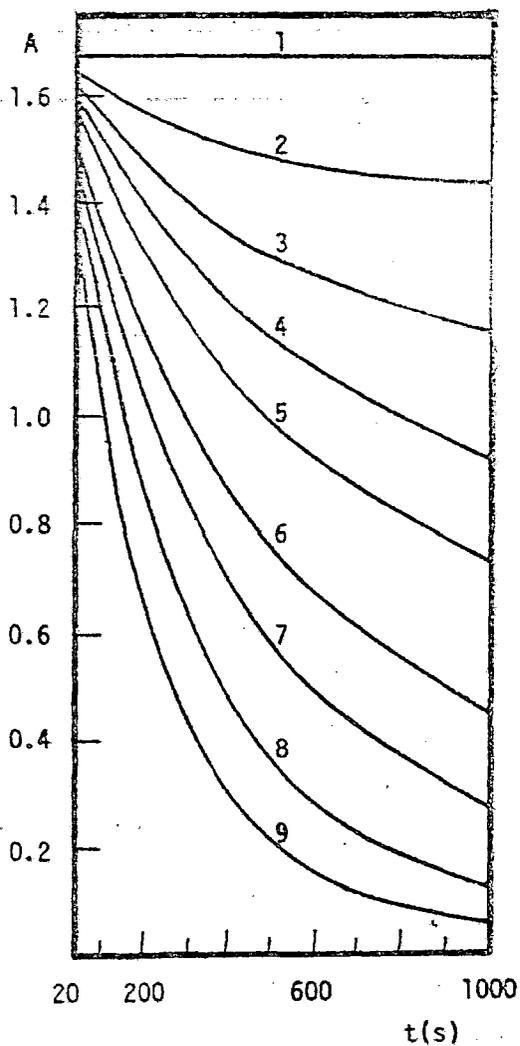


Figura 1

Curvas absorbancia-tiempo COH $1,4 \cdot 10^{-4}M$, pH 5.8; Curva 1 : sin Ácido ascórbico. Curvas 2-9 desde $2,6 \times 10^{-5}$ a $4,2 \times 10^{-4}M$. []

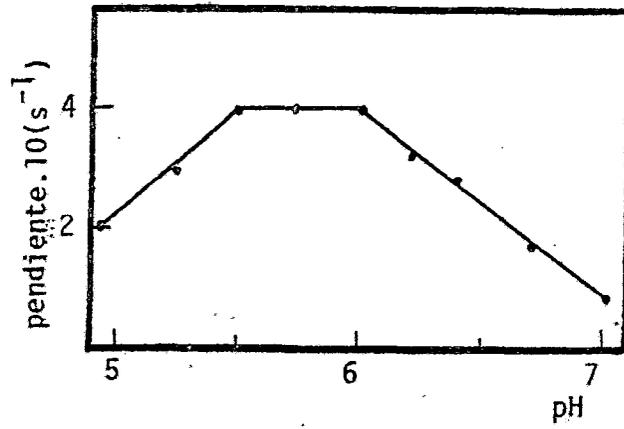


Figura 2

Influencia del pH

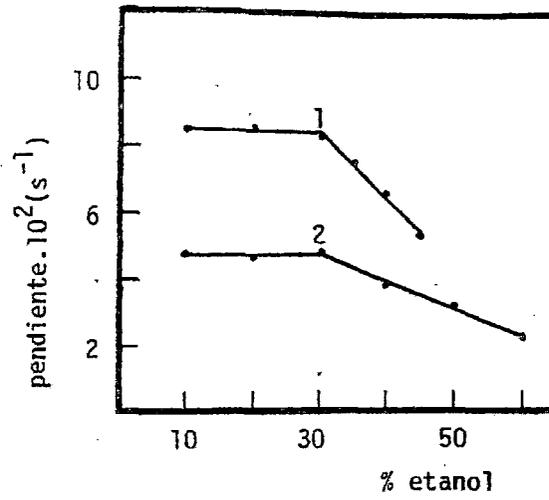


Figura 3

Influencia de la concentración de etanol. Curva 1: $1.2 \times 10^{-4}M$ en Ácido ascórbico. Curva 2: $6.4 \times 10^{-4}M$

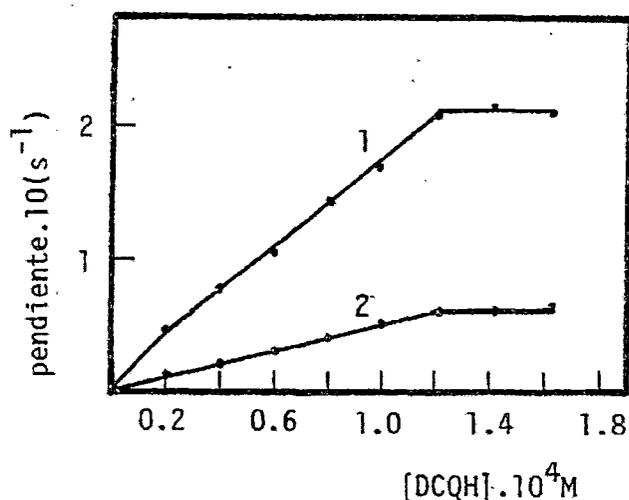


Figura 4

Efecto de concentración de DCQH. Curva 1: 2.5×10^{-4} M en ácido ascórbico. Curva 2: 5×10^{-5} M.

En la figura 4 se muestran los resultados obtenidos al estudiar el efecto de la DCQH para dos concentraciones diferentes ácido ascórbico. Como puede observarse, se obtienen velocidades máximas y constantes para concentraciones de DCQH superiores a $1,2 \cdot 10^{-4}$ M, por lo que en el resto de las experiencias que realizaron, seleccionaron la concentración de DCQH de $1,4 \cdot 10^{-4}$ M como adecuada.

b) Influencia de la concentración de ácido ascórbico. Reproducibilidad.

En las condiciones seleccionadas, el medio hidroalcohólico al 20 % DCQH $1,4 \cdot 10^{-4}$ M y reguladora Britton-Robinson de pH 5,8, el ácido ascórbico resulta determinable en el intervalo $10^{-5} - 4 \cdot 10^{-4}$ M (20-700 μ g). La reproducibilidad del procedimiento se estudio mediante series de diez experiencias independientes para dos cantidades de ácido ascórbico, 35 y 312 μ g. Los coeficientes de variación obtenidos fueron 4,2 y 1,9 % respectivamente.

c) Efecto de la presencia de sustancias extrañas.-

Estudiaron el efecto que ejercen diversas especies, algunas de ellas por ser componentes habituales de los zumos de frutas y otras que acompañan al ácido ascórbico en preparados farmacéuticos. No interfieren hasta relaciones en peso de 100:1 las siguientes especies: ácidos cítrico, oxálico y tartárico, glucosa, fructosa, sacarosa, maltosa, lactosa, almidón, sacarina, gelatina, urea, tío urea, cafeína, L-metionina y ácidos glutámico y aspártico; Fe(II) y sulfito son tolerables en relaciones en peso inferiores a 1:1. Pero el Cu(II) si interfiere.

Por otro lado, los investigadores aplicaron el método estudiado en la determinación del ácido ascórbico en zumos de frutas comerciales y los resultados que obtuvieron compararon con los datos obtenidos por el procedimiento estándar de la AOAC y observaron una buena concordancia.

TABLA N° 2. Resultados obtenidos en la determinación de ácido ascórbico en zumos de frutas.

g/L encontrados de ácido ascórbico		
Zumos de frutas	Método Propuesto	Método AOAC
Néctar de piña	0,223	0,224
Néctar de pera	0,136	0,137
Néctar de melocotón	0,152	0,154
Zumo de manzana	0,398	0,392

2.10. Métodos de análisis, identificación, control y evaluación.-

Los métodos de análisis para la identificación del ácido ascórbico en zumos de frutas que usaron López y colaboradores es el espectrofotómetro Pye Unicam PS8-100 UV/VIS. Con registrador Omniscrite -TM., cubetas de vidrio de 1 cm de paso óptico, Termostato Ultra-Thermostat-KS.

El reactivo 5-[N-(3,5- dicloroquinoniimina)]- 8 - Hidroxiquinoleína prepararon de la siguiente manera:

Se pesan 9,214gr. de 2,6-dicloroquinona 4 clorimida (reactivo de Gibbs PM 210,45) y 0.1552gr. de 5- hidroziquinoleína (oxina Pm 145, 15) que se llevan a un vaso de precipitación, se le añaden 10 ml de etanol hasta disolución y agitando 30 ml de agua destilada llevada a pH 7.2 con disolución diluida de hidróxido potásico (medido potenciométricamente). Se debe reposar durante una hora obteniéndose un precipitado rojo. Se filtra a través de embudo de placa filtrante n. 4. El precipitado se lava tres veces con pequeñas porciones de disolución etanol y H₂O y finalmente se seca a 75°C hasta peso constante. El espectro de masas y análisis elemental del producto obtenido coinciden con el compuesto propuesto.

Se preparan disoluciones que contienen 0.25 gl⁻¹ en etanol.

El ácido ascórbico 1.10⁻³ M, prepararon de la siguiente manera:

Pesar directamente 0,0440 g del producto que se disuelve en agua bidestilada hasta 250 ml que se llevan a un vaso de precipitados, se le añade 10ml de etanol hasta disolución y agitando 30ml de agua destilada llevada a pH 7,2 con

disolución diluida de hidróxido de potasio (medido potenciométricamente). Se deja reposar durante 1 hora obteniéndose un precipitado rojo. Se filtra a través de embudo de placa filtrante N°4. El precipitado se lava tres veces con pequeñas porciones de disolución etanol-agua del 35% y finalmente se seca a 75 °C hasta peso constante. El espectro de masas y el análisis elemental del producto obtenido coinciden con el compuesto propuesto.

Los métodos para la identificación del 2,6 diclorofenol indofenol encontrados en las bibliografías encontradas los siguientes:

1. Método Volumétrico de Tillmans, con Indofenol.- Zilva observo que el fenol-indofenol es reducido rápidamente en el aire a su base incolora mediante el jugo de limón descitrado, con destrucción del poder antiescorbútico del jugo. Tillmans y colaboradores (Universidad de Frankfurt am Main) encontraran poco tiempo después que el 2,6-diclorofenol-indofenol (2,6-diclorobencenone indofenol) posee una acción similar. Titulando con una solución valorada del colorante, los citados autores obtuvieron valores que se encontraban muy próximos a los obtenidos operando sobre vitamina C mediante ensayos animales.

Las numerosas modificaciones difieren en: (a) el tipo y la fuerza del solvente ácido; (b) el reactivo utilizado para la eliminación de las proteínas, la cisterna, la glutatona, el ácido glúcido los taninos y los pigmentos; y (c) el tratamiento empleado para la reducción del ácido dehidroascórbico o para prevenir su formación.

Tillmans uso indistintamente acetona, ácido acético al 2 y 5%, H₂SO₄ al 2 y 3% y aun agua pura. Mayor prudencia fue observada: (1) por los investigadores que volvieron al ácido acético o % H₂SO₄ o también a ambos; y (2) por Fujita e Iwatake y otros, quienes adoptaron el ácido meta fosfórico al 2%, ya sea solo o conjuntamente con %, H₂SO₄, los cuales actúan ambos como solvente e inhibidor de la acción deshidrogenante de la ascorbinasa.

Bessey y King emplean ácido tricloroacetico para la extracción animal, y ácido acético para la extracción vegetal. Otros autores mezclan el ácido acético con %, H₂SO₄ al 5 %.

El Reactivo Valorado de Tillmans o reactivo original (0,01 N) fue preparado a partir de la 2,6-dicloroquinona cloroimida. Posteriormente, Tillmans disolvió 2,6-diclorofenol-indofenol comercial en una solución buffer de fosfato (1 parte de fosfato monopotásico por 2 partes de fosfato dipotásico) de pH 7, y diluyo la solución hasta 0,001 N. Aunque las instrucciones para el método especifican comúnmente 2,6-diclorofenolindofenol, tanto Merk como Eastman incluyen tan solo en sus listas a la sal sódica. El peso molecular de esta última es alrededor de una doceava parte mayor que el del compuesto precedente; esto debe tenerse presente en la preparación de la solución valorada.

La titulación directa solo es satisfactoria para los jugos cítricos y para otros materiales exentos de colores naturales interferentes que reduzcan al colorante. Emmerie y sus colaboradores aclaran con acetato mercurico.

Dewjatnin y Doroshenko con acetato de plomo, eliminándose luego el exceso de ambos reactivos por precipitación con sulfuro de hidrogeno.

Sin duda muchos de los resultados primitivos son erróneos a causa de la formación del dehidro-ácido durante la extracción. El contenido original puede restaurarse por reducción con sulfuro de hidrogeno, aunque es mejor evitar la deshidrogenación mediante el empleo del ácido metafosforico como solvente.

La valoración de este reactivo se fue efectuado de la siguiente manera: A la porción alícuota tomada anteriormente, añadir sin pérdida de tiempo con una bureta el reactivo valorado de Tillmans y llevado a la titulación hasta el punto donde como lo recomendaran Bessey y Kimed el color azul cesa de debilitarse rápidamente

Por otro lado, Mottern, Nelson y Walter; estudiaron la acción del reactivo de Tillmans sobre las sustancias reductoras, tales como la glutathiona, la cisteína y los compuestos fenólicos presentes en los tejidos animales; como sustancias se encuentran por regla general, presentes en cantidades insignificantes en los productos vegetales.

Bessey y King mencionan a la cisteína, al pirogalol, al ácido glúxico y a los azúcares (sacarosa y glucosa) calentados con álcali entre las sustancias que originan una debilitación taxi lenta, que causan un error del 6 al 8 % si no se tiene en cuenta la precaución de titular hasta el punto final, donde cesa el debilitamiento rápido.

Tillmans eliminó los colores naturales interferentes agitando con nitrobenzol, en el cual el color azul es insoluble.

Kirk y Tressler obtuvieron un punto final definido en la titulación del extracto de frutas y verduras, en presencia de colores, mediante el empleo del electrométrico de Fischer.

2. Método Colorimétrico de Folkmann con Indofenol.- En este método creado en la Universidad de Graz, se combinan (1) la extracción con ácido metafosforico, tal como fuera propuesta primitivamente por Fujita e Iwatake, impidiendo así la deshidrogenación del ácido ascórbico a causa de la acción de la enzima ascorbinasa; y (2) el nuevo procedimiento de Folkmann, que consiste en extraer los productos de la reacción con la ayuda de solvente orgánico inmiscible, con lo que se eliminan los colores, y otras sustancias interferentes. La reducción con sulfuro de hidrógeno y precipitación con acetato mercúrico, cloruro mercúrico o acetato de plomo consideran superfluas.

III. INGENIERÍA DEL PROCESO DE OBTENCIÓN.

3.1. Diseño del producto. Usos y Aplicaciones.

El 2,6 diclorofenol indofenol es un compuesto químico que tiene las siguientes características:

Fórmula : $C_{12}H_7Cl_2NO_2$

Peso Molecular : 268.08

Carbono : 49.69%

Cloro : 24.44%

Nitrógeno : 4.83%

Oxígeno : 11.03%

Hidrógeno : 10.01%

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS:

- Aspecto: Polvo verde oscuro con un contenido de 2 moléculas de agua.
- Solubilidad en agua : 30 g/L a 20°C.
- Solubilidad en alcohol : 20 g/L a 20°C.
- En soluciones alcalinas da una coloración azulada mientras que en soluciones ácidas rojo.
- Densidad aparente : 320 Kg/m³.
- Categoría de almacenamiento: de +15° hasta +25°.
- Pérdida por desecación a 120°C 12.0%

Usos y aplicaciones.

El producto es usado principalmente en: Industria Alimentaria para la identificación y cuantificación del ácido ascórbico. Entre otros usos se encuentra dentro de la industria farmacéutica, en investigaciones y ensayos bioquímicos, y también como oxidante fuerte de enzimas.

Las otras aplicaciones fueron descritas en capítulo II.

3.2. Estudio y análisis de la Materia Prima e Insumos.

A) FENOL.-El fenol es el nombre específico del monohidroxibenceno, C_6H_5OH ácido carbólico, ácido fénico, ácido fenílico, hidrato de fenilo, hidroxibenceno.

El fenol es un compuesto cristalino blanco, que se funde a $41^\circ C$, es un líquido incoloro, que hierve a $182^\circ C$. Tiene olor característico, ataca la piel humana y es un veneno muy potente.

Usos.- Encuentra su uso principal en la fabricación de resinas fenólicas por combinación con formaldehído. Es importante su uso como intermedio en la fabricación de medicamentos colorantes, hormonas vegetales.

Propiedades Físicas y Químicas

Punto de solidificación	: $40,90^\circ C$
Punto de Ebullición	: $181,75^\circ C$
d_4^{41}	: 1,05760
Presión de Vapor	: $\log_{10} p = 7,84376 - 2043 / (t + 230,1)$
Calor de fusión	: 25,37 Kcal/mol
Calor de combustión	: 732 Kcal/mol

La solubilidad mutua del fenol y el agua entre 0 y 65 °C es dada aproximadamente por las ecuaciones siguientes:

$$\text{Fenol en agua} : \text{Log}_{10}N = 0,375 \log_{10}(66 - t) + 1,15$$

$$\text{Agua en fenol} : \text{Log}_{10}N = 0,62 \log_{10}(66 - t) + 0,99$$

En las cuales N es la fracción molal del soluto y t es la temperatura en °C. La solubilidad del fenol en agua por encima de 65,3 °C, en todas las proporciones se debe al grupo hidroxilo. Por debajo de 65,3 °C, se forman dos capas, una rica en fenol y otra rica en agua. El fenol es muy soluble en éter etílico, alcohol etílico, ácido acético, glicerol, anhídrido sulfuroso líquido y benceno. Es menos soluble en hidrocarburos alcalinos.

Reacciones.

Químicamente el fenol se caracteriza por la influencia mutua de grupo hidróxilo y el grupo fenilo. El grupo fenilo negativo comunica ligera acidez al hidróxilo (pH en un medio acuoso a 25°C es $1,3 \times 10^{-10}$). Por consiguiente el fenol reacciona con las bases para formar sales (llamadas fenóxidos, fenolatos o fenatos). Muchas de estas sales, especialmente las de sodio y potasio, son solubles en agua, y son todas fácilmente descompuestas por el dióxido de carbono. El grupo hidroxilo puede también esterificarse y eterificarse fácilmente. El acetato de fenilo $C_6H_5OOCCH_3$ el fosfato trifenílico $(C_6H_5)_3PO_4$ y el salicilato de fenilo (salol) $C_6H_5OOC C_6H_4OH$, son ésteres comerciales de fenol.

El fenol es fácilmente oxidado y convertido en gran variedad de productos, entre ellos derivados dihídricos y polihídricos (pirocatecol,

hidroquinona, pirogalol, etc.) y derivados de difenilo (difenoles o bifenoles $C_{12}H_8(OH)_2$); óxido de difenileno (dibenzofurano) y productos de descomposición, según el agente oxidante y las composiciones. La reducción del fenol por destilación con cinc da benceno, la hidrogenación catalítica se utiliza para la fabricación de ciclohexanol.

El grupo hidroxilo en el fenol comunica gran reactividad al grupo fenilo. Los átomos de hidrógeno con respecto al grupo hidroxilo son muy reactivos con numerosos compuestos la sustitución conduce primero a la formación del derivado 2-mono o 4-mono, luego al derivado 2,4 mono o al derivado 2,6 di y finalmente al derivado 2, 4, 6 tri, si las condiciones estereoquímicas lo permiten.

La imitación del fenol se produce fácilmente con ácido nítrico, concentrado o incluso diluido; el producto final es el ácido pícrico. Sin embargo, se producen también por la oxidación de ácido oxálico y subproductos resinosos. La reacción más importante del fenol es su condensación con formaldehído y otros compuestos carbonílicos. La condensación del fenol con anhídrido fólico da fenolfaleína, la reacción del fenatosódico seco con dióxido de carbono conduce a la formación de ácido salicílico. Tiene también importancia la reacción de copulación del fenol con sales de diazonio para formar colorantes azoicos.

B) ÁCIDO NÍTRICO

Agua fuerte, nitrato de hidrógeno, ácido azoico.

Fórmula: HNO_3

M: 63.00

Propiedades Físicas y Químicas:

Líquido transparente, incoloro o amarillento, humeante, sofocante y corrosivo, soluble en agua y alcohol.

Peso específico	:	1,530
Punto de Fusión	:	-41.3
Punto de Ebullición:		86.0 °C

Se obtiene:

- Por acción del ácido sulfúrico sobre nitrato sódico, el nitrato sódico utilizado es nitrato de Chile purificado de 98 a 95%; debe estar libre de cloruros si se desea un ácido muy puro.
- Oxidación del amoníaco mediante un proceso catalítico, el cual tiene la ventaja de producir un ácido nítrico más puro que el que se obtiene a partir de nitrato de sosa.

Calidades:

Técnica: (Generalmente de 36 - 34° Be, la calidad usualmente producida por agua fuerte tiene unos 41,5 Be o sea 65 - 67% de HNO₃)

Químicamente puro: Ácido nítrico que contiene más de 86% de NO₃H y tiene un peso específico superior a 1,48.

Envases:

Botellas de vidrio, a menudo se expiden mezclado con ácido sulfúrico concentrado, en bidones de hierro o vehículos cisterna, también en bidones e acero aleados con aluminio y cromo.

Usos: Síntesis orgánicas, fabricación de colorantes, drogas, explosivos, celuloideos y nitratos, metalurgia, medicinas, fotograbados, flotación de minerales.

Precaución: Peligro, puede provocar incendios y produce quemaduras graves en la piel, su vapor es muy peligroso, requiere la etiqueta de aviso del MCA.

C) CLORO.- Fórmula : Cl_2
Estado : Gaseoso
Peso Molecular: 70

Propiedades Físicas y Químicas

Gas amarillo-verdoso, pesado, 2 veces y media más pesado que el aire, ó líquido ambarino claro, una vez y media más pesado que el agua; olor picante e irritante, precaución: venenoso.

Peso específico: 2,491 (0°C)

Punto de licuación: 6-8 atm. (T° ordinaria) ó -40°C (760 mmHg)

Temperatura crítica: 144°

Presión crítica: 76,1 Atm.

Calor específico: 0,115 cal/98/°C (15°C)

D) CATALIZADOR SÍLICE - ALÚMINA ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$).

Estructura cristalina sintética (zeolitas).

Los catalizadores de sílice alúmina son muy utilizados para alcoilaciones, isomerizaciones, polimerizaciones y especialmente cracking de hidrocarburos.

E) TRICLORURO FÉRRICO: Fórmula: FeCl₃

También llamado: Percloruro férrico, sesquicloruro férrico, cloruro de hierro, sesquicloruro de hierro, flores martis.

Características Físicas y Químicas:

- Sólido negro parduzco.
- Punto de fusión: alrededor de 300°C.
- Muy soluble en agua, alcohol y glicerina.

Usos: Espesante y coagulante en gas industrial de desperdicios y aprovechamiento de aguas residuales, también en la fabricación de glicerina, en la corrosión del cobre, en el fotograbado, como mordiente y para obtener efectos decorativos sobre cerámica, también como agente desinfectante, oxidante, colorante y condensante, pigmentos, medicinas.

Cuadro N° 1. Propiedades físicas de los compuestos orgánicos:

Compuesto	Fórmula	Peso molecular	Gravedad específica	Temp. de ebullición °C	Temp. De fusión °C	Solubilidad (gr. /100 gr.)		
						Agua	alcohol	éter
Ac. Acético	CH ₃ COOH	60.05	1.049	118.1	16.7	total	total	total
Acetanilida	C ₆ H ₅ NHCOCH ₃	135.16	1.21	305	113	0.5	21	7
Anilina	C ₆ H ₅ NH ₂	93.12	1.022	184.4	-6.2	3.6	total	total
Fenol	C ₆ H ₅ OH	94.11	1.071	181.4	42.3	8.2	total	total
p-nitroacetanilida	NHCOCH ₃ C ₆ H ₄ NO ₂	180.16			215	caliente	total	total
p-nitroanilina	NO ₂ C ₆ H ₄ NH ₂	138.12	1.437	331	146	0.08	5.8	6.1

Cuadro N° 2. Propiedades físicas de los compuestos inorgánicos:

Compuesto	Fórmula	Peso Molecular	Gravedad Especifica	Temp. De ebullición °C	Temp. de fusión °C
Ac. Clorhidrico	HCl	36.47	1.48		-15.35
Ac. Nítrico	HNO ₃	73.02	1.505	86	-42
Ac. Sulfúrico (45.2% en agua)	H ₂ SO ₄	98.88	1.834	340	10.49

3.3. Análisis y descripción de la Tecnología

Al analizar las tecnologías del proceso de obtención del 2,6 diclorofenol-indofenol se ha encontrado que este producto se obtiene con mayor rendimiento a partir del 2,6 dicloro 4 aminofenol, y este producto que no se encuentra fácilmente en el mercado y que resulta muy contaminante, por consiguiente se va analizar y describir otras tecnologías que no utiliza el 2,6 dicloro 4 aminofenol con materias primas que se encuentren en el mercado nacional.

3.3.1. Tecnología 1: Proceso de obtención del 2,6 diclorofenol-indofenol a partir de la anilina.- Este proceso se compone básicamente de 4 etapas:

Etapa 1: Formación de la p-nitroanilina.

Etapa 2: Formación del 2,6 dicloro-4-nitroanilina.

Etapa 3: Formación del 2,6 dicloro-4-aminofenol.

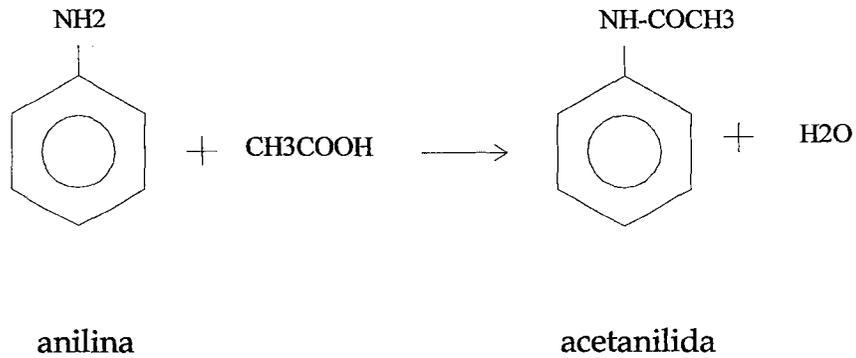
Etapa 4: Formación del 2,6 diclorofenol-indofenol.

ETAPA 1:

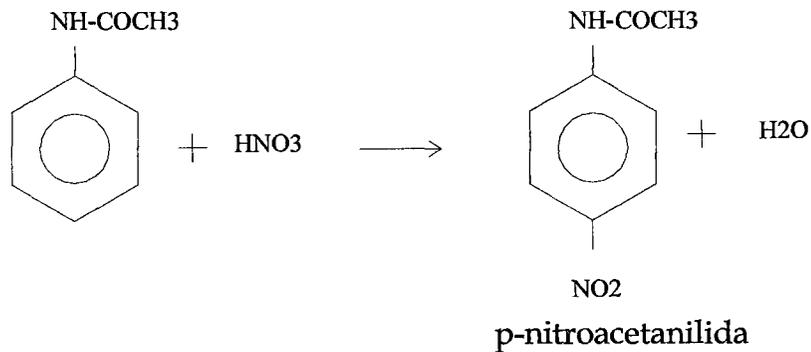
El procedimiento a seguir será la formación de la p-nitroanilina. El tratamiento directo de la anilina con ácido nítrico presenta una serie de dificultades, ya que el ácido nítrico no solo nitra a la anilina sino que también la oxida en parte, originando generalmente una mezcla de productos resinosos coloreados. Para obtener aisladamente el isómero para, tanto en la industria como en el laboratorio se siguen tres etapas:

- 1) Formación de la acetanilida.
- 2) Nitración de la acetanilida.
- 3) Hidrólisis de la p-nitroacetanilida a p-nitroanilina.

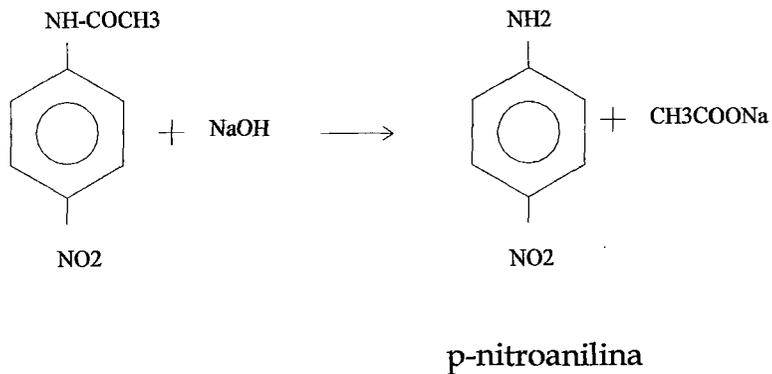
- 1) Para obtener la p-nitroanilina, la anilina tiene que ser transformada en acetanilida, la que se oxida con mayor dificultad, y con ello se protege el grupo amino contra la oxidación.



- 2) La acetanilida se somete a nitración en cuyo proceso el grupo nitro ocupa la posición "para" respecto al grupo amino.

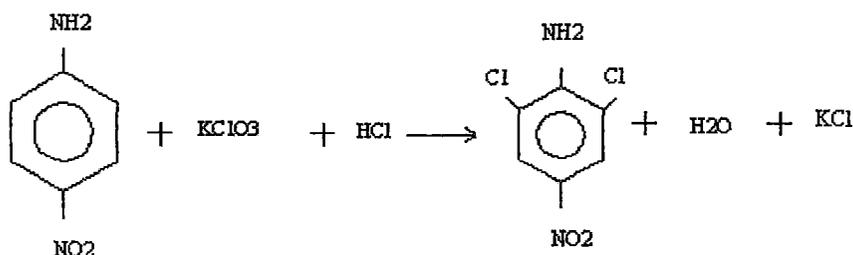


- 3) Saponificando la p-nitroacetanilida con álcali se obtiene la p-nitroanilina [5].



ETAPA 2:

El siguiente paso es obtener el 2,6-dicloronitroanilina a partir de la cloración de la p-nitroanilina con KClO_3 y HCl a una temperatura de 25°C obteniéndose una conversión del 87% [5].



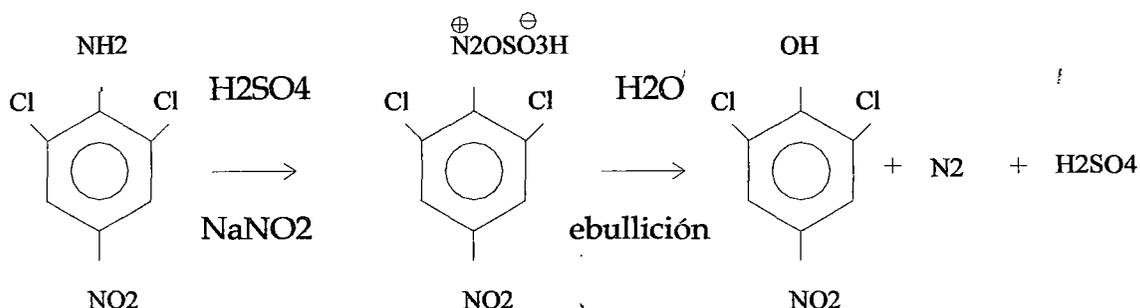
2,6-dicloro 4 nitroanilina

ETAPA 3:

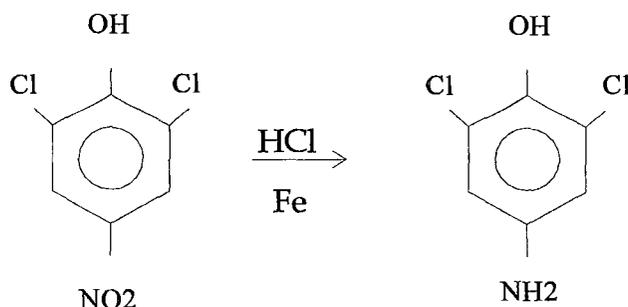
A continuación deberemos transformar el 2,6-dicloro nitroanilina a 2,6-dicloro-4-aminofenol mediante 2 etapas:

- 1) Diazotación del 2,6 dicloro-4-nitroanilina.
- 2) Reducción del 2,6 dicloro-4-nitrofenol al 2,6 dicloro-4-aminofenol.

- 1) Se disuelve 2,6-dicloronitroanilina en H_2SO_4 diluido añadir una solución de nitrito de sódico manteniendo la temperatura baja 0°C ;luego calentar con agua caliente hasta ebullición de esta manera se elimina el radical ácido y se reemplaza por un hidroxilo



2) El 2,6-dicloro-4-aminofenol se obtiene a partir de la hidrogenación del 2,6-dicloro-4-nitrofenol obtenido en el paso anterior de la siguiente manera; mezclando hierro con una pequeña cantidad de ácido clorhídrico y 2,6-dicloro-4-nitrofenol, a baja temperatura [8].



PASO 4:

Como paso final, se oxida una mezcla equimolar de 2,6-dicloro-4-aminofenol y fenol, con hipoclorito sódico, a una temperatura de 0 - 5 °C. De preferencia en presencia de una solución saturada de NaCl con lo cual se precipita al mismo tiempo la sal sódica, que se obtiene por este método en forma de agujas verdes oscuras [7].

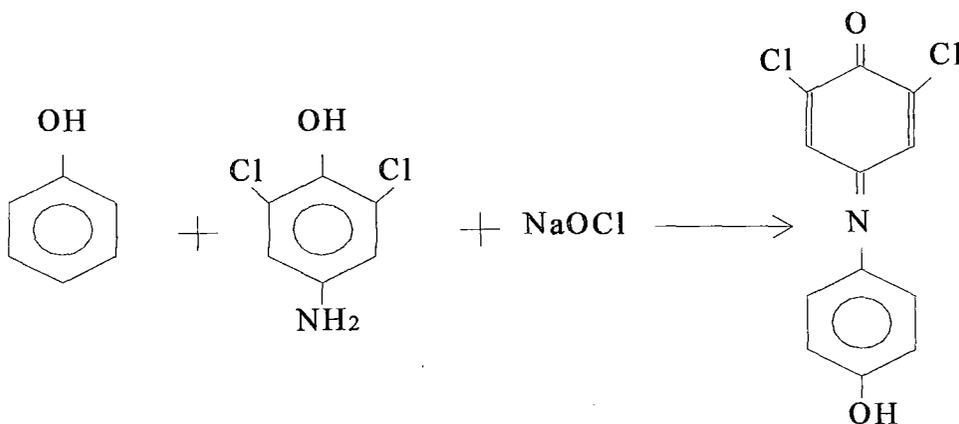
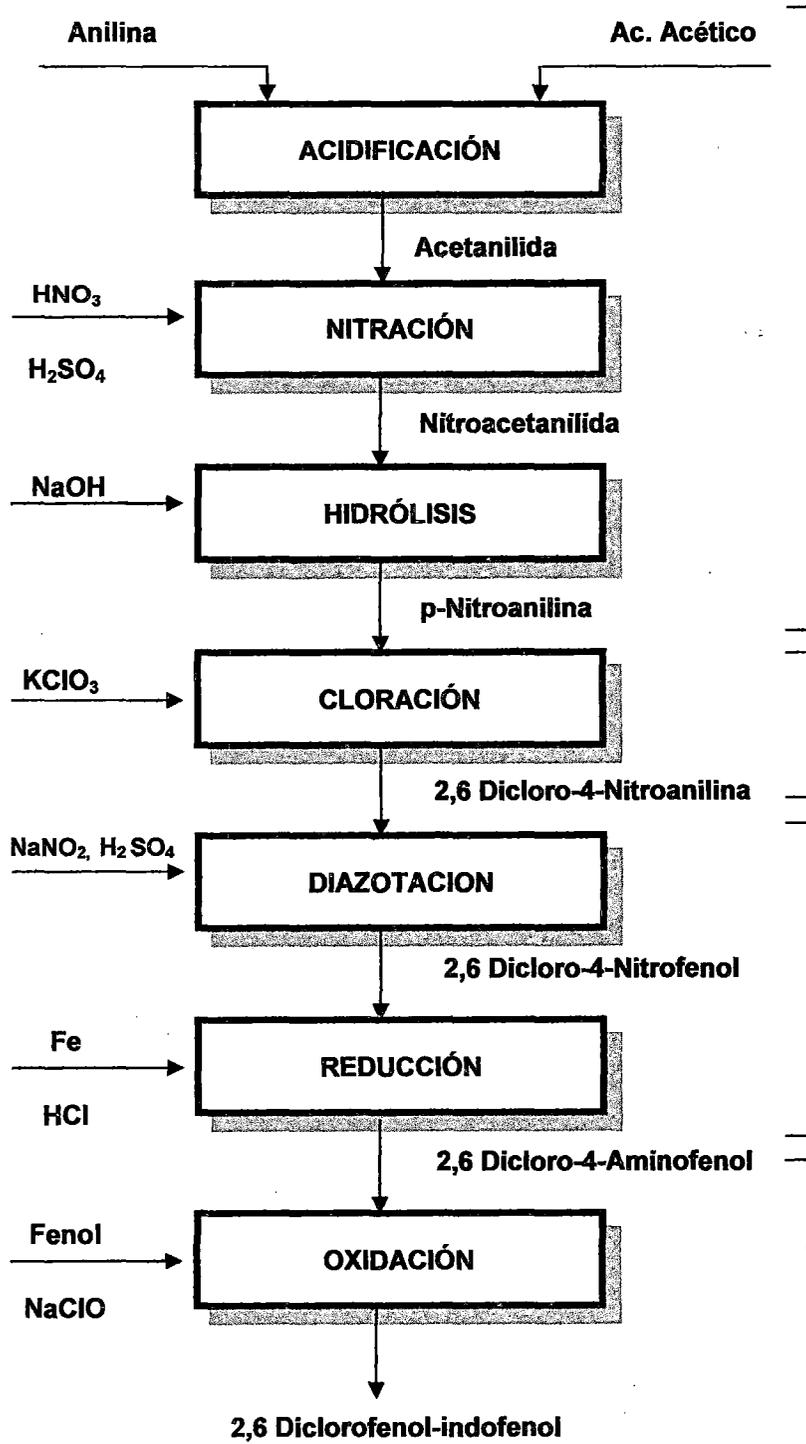


DIAGRAMA DE PROCESO DE OBTENCIÓN DEL 2,6 DICLOROFENOL INDOFENOL A PARTIR DE LA ANILINA



ETAPA 1:
Formación de la
p-Nitroanilina

ETAPA 2:
Formación del 2,6 Dicloro
-4-Nitroanilina

ETAPA 3:
Formación del 2,6 Dicloro
-4-Aminofenol

ETAPA 4:
Formación del
2,6 Diclorofenol Indofenol

3.3.2. Tecnología 2: Proceso de obtención del 2,6 diclorofenol indofenol a partir del fenol.-

Este proceso también consta de 4 etapas:

Etapla 1: Formación del p-nitrofenol y o-nitrofenol.

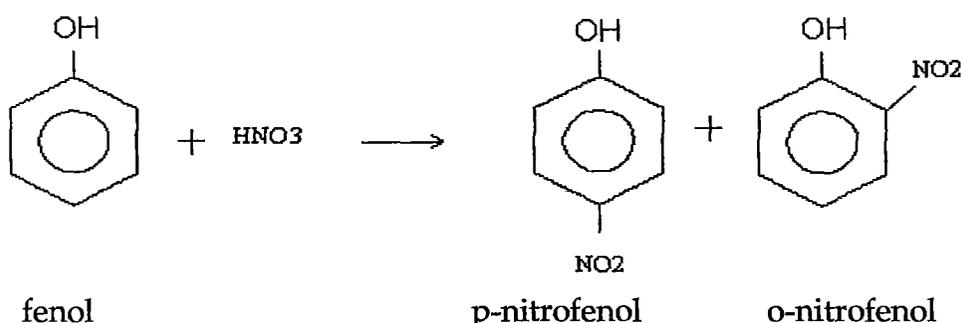
Etapla 2: Formación del p-aminofenol.

Etapla 3: Formación del 2,6 dicloro 4 aminofenol.

Etapla 4: Formación del 2,6 diclorofenol indofenol.

ETAPA 1:

El grupo hidroxilo de la molécula del fenol activa las posiciones "orto" y "para" de su núcleo aromático. Por lo que en la nitración del fenol con ácido nítrico diluido se obtiene fácilmente una mezcla de o-nitrofenol y p-nitrofenol, no es necesario el empleo de ácido nítrico concentrado mezclado con ácido sulfúrico concentrado como en la nitración de la anilina.

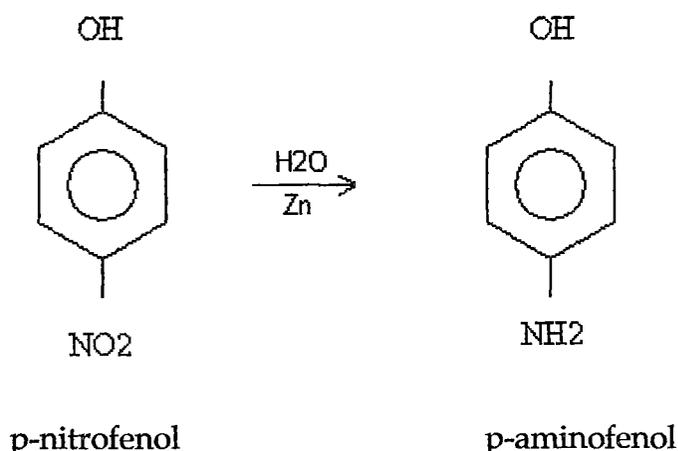


La separación del o-nitrofenol del isómero para por destilación en corriente de vapor constituye un buen ejemplo del efecto de quelación sobre las propiedades físicas de los compuestos. En el p- nitrofenol las posiciones relativas de los grupos OH y NO₂ no permiten que se asocien por enlace de

hidrógeno dentro de la misma molécula, lo que aumenta el peso molecular real del complejo asociado, con la consiguiente disminución de la tensión de vapor a una temperatura determinada, esto hace que el p-nitrofenol no sea volátil en corriente de vapor a temperaturas próximas a los 100 °C.

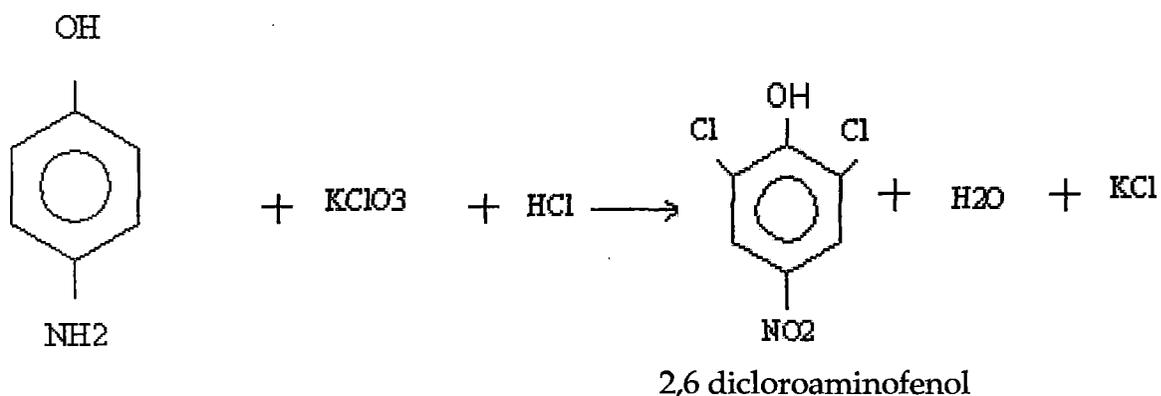
ETAPA 2:

El p-aminofenol se puede obtener por reducción Béchamp normal del p-nitrofenol con hierro y pequeña cantidad de ácido clorhídrico, pero la manera más rápida y rendidora es haciendo hervir el p-nitrofenol con polvo de zinc y agua.



ETAPA 3:

El siguiente paso es obtener el 2,6-dicloro-4-aminofenol, para eso vamos a realizar la cloración del p-aminofenol con KClO_3 y HCl a una temperatura de 25°C obteniéndose una solución de cloro-aminofenoles, siendo el 2,6 dicloro-4-aminofenol obtenida en mayor cantidad por que los sustituyentes cloro tienen mas tendencia en colocarse en las posiciones orto. Esta reacción será efectuada con un catalizador en este caso se utilizara el AlCl_3 .



ETAPA 4:

Como paso final, se oxida una mezcla equimolar de 2,6-dicloro-4-aminofenol y fenol, con hipoclorito sódico, a una temperatura de 0 - 5 °C. De preferencia en presencia de una solución saturada de NaCl con lo cual se precipita al mismo tiempo la sal sódica, que se obtiene por este método en forma de agujas verdes oscuras [7].

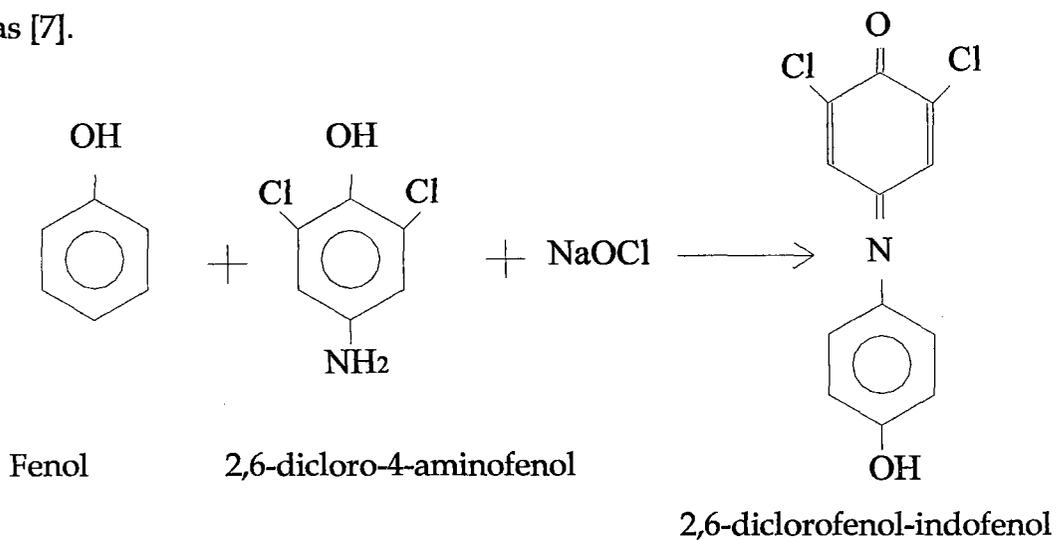
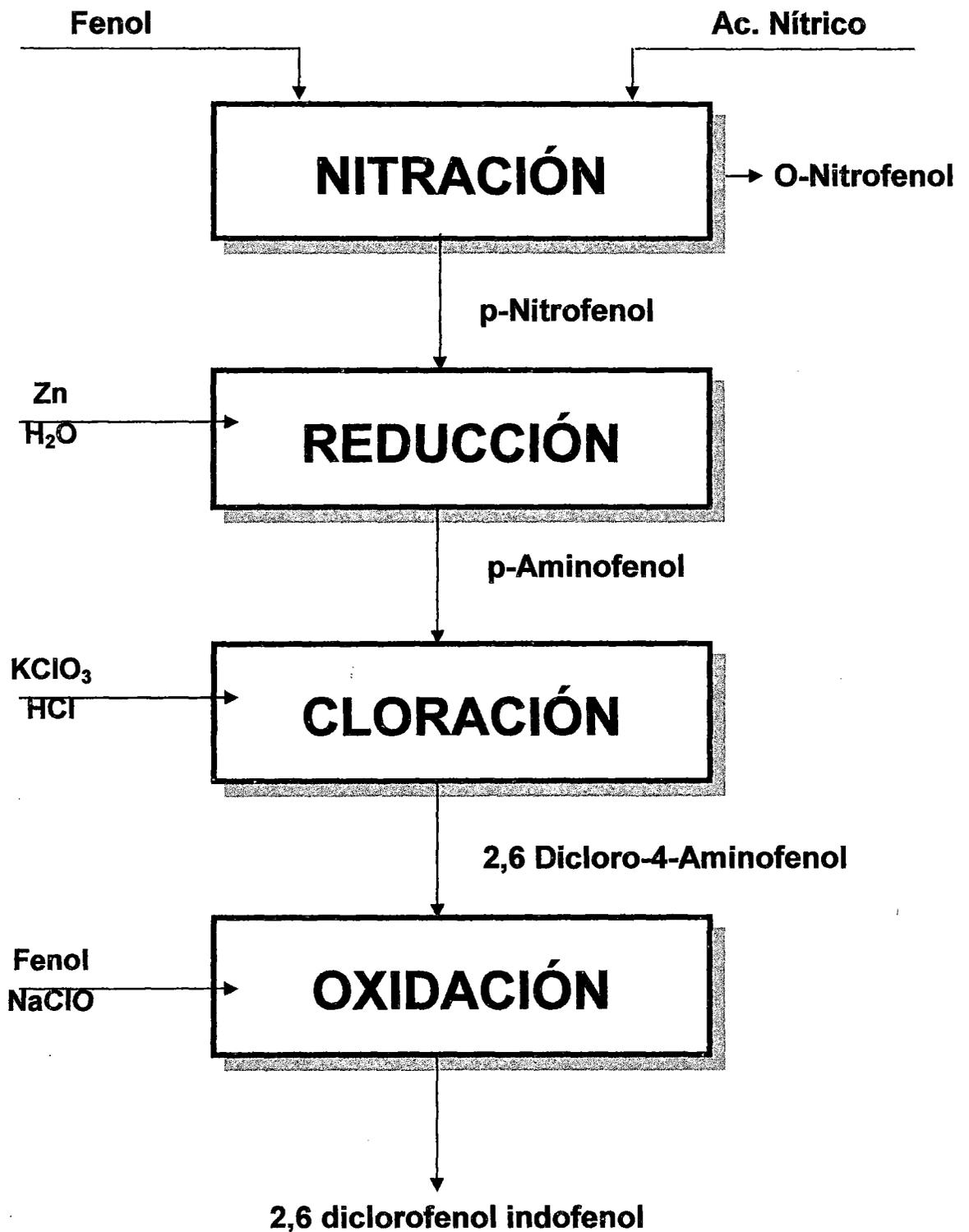


DIAGRAMA DE PROCESO DE OBTENCIÓN DEL 2,6 DICLOROFENOL INDOFENOL A PARTIR DEL FENOL



3.4. Desarrollo de las tecnologías propuestas a nivel de laboratorio.-

Del análisis de las tecnologías descritas se ha propuesto realizar en forma experimental las dos tecnologías:

a) Tecnología 1: Proceso de obtención del 2,6 diclorofenol indofenol a partir de la anilina.

b) Tecnología 2: Proceso de obtención del 2,6 diclorofenol indofenol a partir de fenol.

3.4.1.A. Diseño Experimental del proceso de obtención del 2,6 diclorofenol-indofenol a partir de la anilina.-

3.4.1.1. Bases de diseño.

Se propone estudiar el proceso de obtención del 2,6 diclorofenol indofenol a partir de la anilina en forma experimental (tecnología 1).

Las variables cuantitativas de importancia que podemos controlar son: cantidad de materia prima (alimentación de anilina y ácido acético, ácido nítrico, ácido clorhídrico, hipoclorito de sodio), y temperatura.

Los experimentos se realizarán a nivel de laboratorio para determinar los efectos de las variables mencionadas sobre el rendimiento de formación de la p-nitroanilina (formación de la acetanilida, nitración de la acetanilida hidrólisis de la p-nitroacetanilida), 2,6 dicloro-4- nitroanilina, 2,6 dicloro-4-aminofenol (Diazotación del 2,6 dicloro-4-nitroanilina, reducción del 2,6 dicloro-4-nitrofenol), y 2,6-diclorofenol indofenol, tiempo de reacción, y el performance

de los equipos e instrumentos de medición y obtener las condiciones de operación óptima de la tecnología 1.

3.4.1.2. Materiales Usados.-

Formación del p-nitroanilina.

a) Formación de la acetanilida

- 1 Balón de 1000 ml con sistema de agitación
- Mechero
- Embudo
- Papel filtro
- Hielo
- Bageta

b) Nitración de la acetanilida

- 1 vaso de 50 ml con sistema de agitación
- cápsula con hielo picado
- Embudo
- Papel filtro
- 1 vaso de 400 ml
- Bageta
- 1 termómetro de 100 °C

c) Hidrólisis de la p-nitroacetanilida a p-nitroanilina.

- 1 matraz de 500 ml
- 1 equipo de refrigeración con reflujo

- Embudo
- Mechero
- Papel filtro
- 1 vaso de 400 ml
- Bageta

Formación del 2,6 dicloro-4-nitroanilina

- 2 Balones de 250 ml
- Bureta
- Tubo de desprendimiento
- 1 termómetro 100 °C
- Papel filtro

Formación del 2,6 dicloro-4-aminofenol

a) Diazotación del 2,6 dicloro-4-nitroanilina

- 1 Balón de 500 ml
- Bureta
- Mechero
- Embudo
- Equipo de condensación
- Papel filtro
- 1 vaso precipitado de 250 ml
- Bageta

b) Reducción del 2,6 dicloro-4-nitrofenol al 2,6 dicloro-4-aminofenol

- Bureta
- Embudo
- Papel filtro
- 1 vaso precipitado de 250 ml
- Bageta

Formación del 2,6 diclorofenol-indofenol

- Bageta
- 1 Matraz de 500 ml
- 1 probeta 50 ml
- 1 batea de hielo
- 1 termómetro 100 °C

3.4.1.2.1. Materia prima, insumos y reactivos.

Formación de la p-nitroanilina.

a) Formación de la acetanilida

- Anilina
- Ac. Acético
- Agua destilada
- Ácido sulfúrico

b) Nitración de la acetanilida

- Acetanilida obtenida
- Ac. Nítrico (c.c)

c) Hidrólisis de la p-nitroacetanilida a p-nitroanilina.

- p-nitroacetanilida obtenida.
- Hidróxido de sodio (40% en peso)
- Agua destilada
- Ácido clorhídrico

Formación del 2,6 dicloro-4-nitroanilina

- p-nitroanilina obtenida.
- HCl(cc)
- Agua destilada
- AlCl_3
- KClO_3

Formación del 2,6 dicloro-4-aminofenol

a) Diazotación del 2,6 dicloro-4-nitroanilina

- 2,6 dicloro-4-nitroanilina obtenida.
- H_2SO_4
- NaNO_2
- Agua destilada

b) Reducción del 2,6 dicloro-4-nitrofenol al 2,6 dicloro-4-aminofenol

- 2,6 dicloro-4-nitrofenol obtenido.
- HCl
- Hierro en polvo

Formación del 2,6 diclorofenol-indofenol

- 2,6 dicloro-4-aminofenol obtenido.
- NaClO solución(lejía)
- Fenol solución al 90 %
- NaCl
- Hielo

3.4.1.2.2. Balance de Materia.

La cantidad necesaria de materia prima y reactivos para la realización del experimento son determinados en base a la cantidad de muestras que se utilizaron para el sistema de análisis en la determinación de las variables en estudio, calculado por balance estequiométrico, cuya capacidad aproximada es de 1000 ml. (ver apéndice)

3.4.1.3. Equipos, Accesorios y dispositivos.

3.4.1.3.1. Equipos y accesorios.

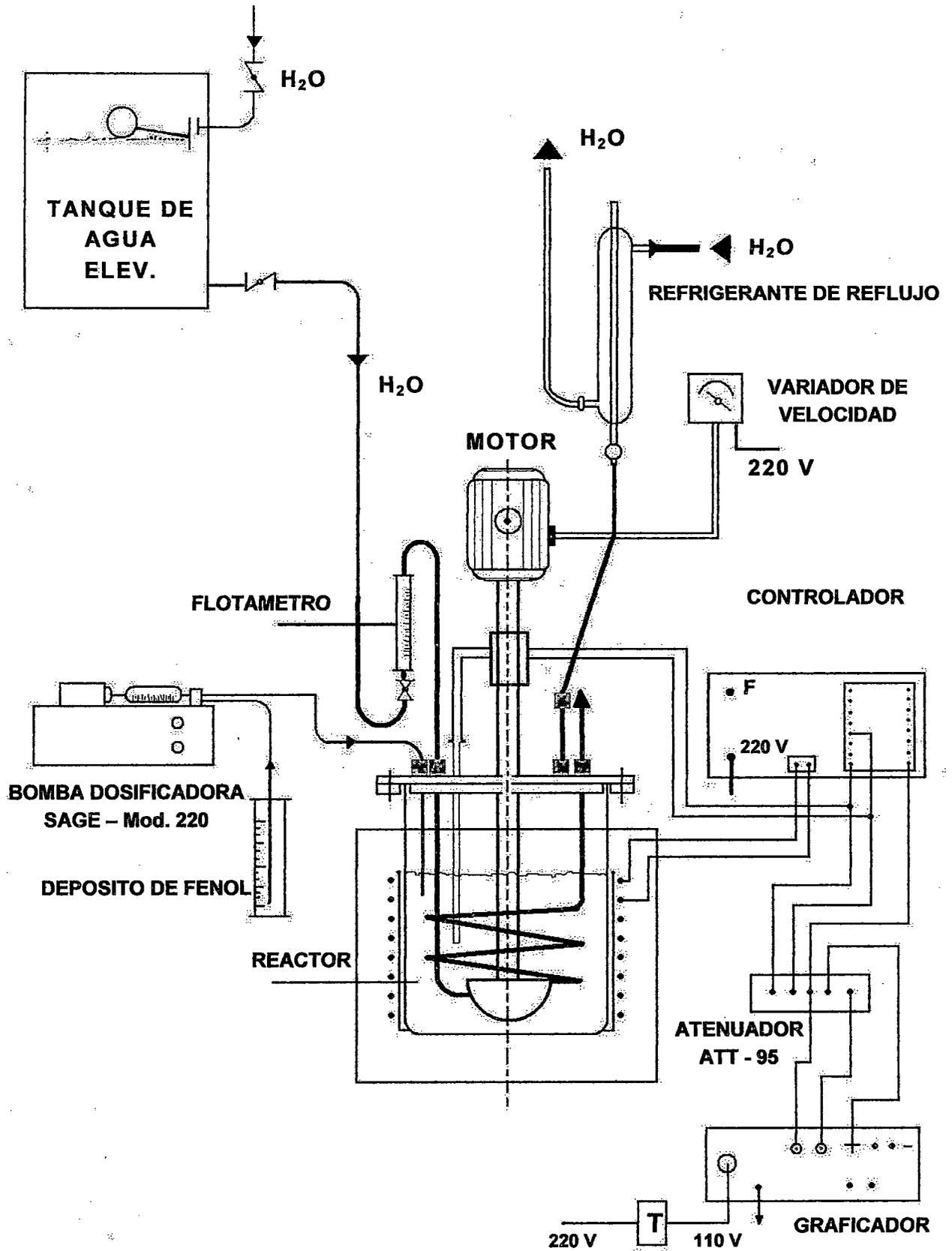
Se usó un reactor semicontinuo de laboratorio que consta de un recipiente cilíndrico de vidrio de 1000 ml de capacidad (77mm de diámetro, y 117 mm de altura) y equipado con agitador mecánico de velocidad variable (0 a 1000 rpm), serpentín de enfriamiento (3 vueltas de 61 mm de diámetro y 6,1 mm. de diámetro de tubo) y calefacción eléctrica (400 w). La temperatura fue controlada en ± 1 °C. El impulsor fue uno de 4 paletas planas (38 mm de diámetro y 20 mm de altura) y 4 baffles (mm de ancho y mm de altura) fueron colocados para eliminar la vorticidad generado por la velocidad de agitación de

mezcla reaccionante. Un condensador para reflujo fue conectado en la cabeza del reactor y un dispositivo que garantizó una rápida toma de muestras.

Una representación detallada del Reactor:

1. Reactor: recipiente de vidrio de 1000ml de capacidad.
2. Agitador de turbina de 4 paletas tipo I
3. Enfriador de serpentín de acero inoxidable 304
4. Calentador eléctrico externo
5. Refrigerante de reflujo
6. Toma de muestra
7. Registrador de temperatura
8. Dosificador de reactantes

Figura 3: Equipo de reacción a nivel Laboratorio



3.4.1.3.2. Dispositivos para el sistema de control de prueba y operación.-

Todas las experiencias fueron llevadas a cabo en un reactor de 1000 ml de capacidad los dispositivos para el sistema de control de prueba consta de indicador y registro de temperatura que la indicación se realiza en forma digital simultáneamente se registra con registrador Varian, el cual se muestra en el esquema de la figura N° 3

Durante la operación de la prueba experimental se controlaron las siguientes variables:

- La agitación y el tiempo de reacción.
- Periódicamente fue extraída la solución para su respectivo análisis físico y químico.
- La temperatura homogénea medio, se logra utilizando baño de hielo.

3.4.1.4. Etapas que comprenden la prueba experimental.

El control de prueba y operación de la prueba experimental se ha planificado y desarrollado de la siguiente forma:

3.4.1.4.1. Pruebas Previas y Puesta a punto del reactor.

Siguiendo la técnica planificada, en primer lugar, se hicieron tres corridas previas utilizando como materiales:

- a. Reactantes: agua destilada
- b. Insumos: agua destilada

Con estas corridas se pretendió adquirir habilidad en el manejo del equipo y ajustar el equipo a las condiciones adecuadas. En ninguna de las corridas se

cuantificaron la formación del p-nitroanilina, 2,6 dicloro-4-nitroanilina, 2,6 dicloro-4-aminofenol, 2,6 diclorofenol indofenol, pero se ajustaron las condiciones de operación en el equipo.

Estas corridas se llevaron a cabo bajo distintas condiciones, utilizando la cantidad del balance de materia.

Si bien no pudo ser muy bien controlada la corrida, se obtuvieron algunos resultados de las condiciones de operación del equipo.

Calibración del equipo.

- Se calibró el registrador y el medidor de temperatura.
- Velocidad de dosificación de la cantidad de reactantes.
- Toma de muestras
- Condiciones lumínicas dentro del reactor.

Preparación de los reactantes.

En primer lugar, se ha elegido obtener la p-nitroanilina, segundo lugar, obtener 2,6 dicloro-4-nitroanilina, en tercer lugar obtener 2,6 Dicloro-4-aminofenol y en cuarto lugar la formación del 2,6 diclorofenol indofenol.

Temperatura de reacción.

Sabemos, que en la reacción en muchos casos, cuando la temperatura se incrementa favorece a elevar la constante de velocidad, por consiguiente aumentar la velocidad de reacción.

Debido a esta experimentación la reacción se efectúa a la temperatura de 45-55 °C.

Presión de Reacción.

Se sabe que, por teoría que la presión rara vez tiene efecto significativo en la velocidad de reacción, por lo que se trabaja a la presión atmosférica.

3.4.1.4.2. Procedimiento Experimental.

a) Formación de la acetanilida.

1. Agregar 89 gr. de anilina con 57,8 gr. de ácido acético en frío en un balón de 1000 ml, agitar ligeramente y dejar enfriar.
2. A la mezcla aún algo tibia, se vierte agitando unos 600 ml de agua destilada.
3. Se hierve luego se deja enfriar, hasta que se formen la acetanilida, se recoge y lavar varias veces con agua.
4. Se recristaliza en agua caliente añadiendo un poco de carbón animal.

b) Nitración de la acetanilida

1. En un vaso pequeño echar 94,5 ml de ácido sulfúrico concentrado y añadir 42,5 gr. de acetanilida, poco a poco y con agitación constante.
2. Luego que toda la acetanilida se haya disuelto, llevar el vaso a una batea de hielo picado y añadir desde un embudo una solución de 68 ml de ácido nítrico y 68 ml de ácido sulfúrico concentrado.
3. Agregar la mezcla poco a poco, agitando suavemente y controlando que la temperatura de la mezcla reaccionante no pase de 35 °C. Una vez terminado sacar la mezcla del baño de hielo y dejar a la temperatura ambiente.

4. La solución de acetanilida nitrada se vierte en un vaso de 400 ml con unos 100 ml de agua y unos 50 gr. de hielo. La mezcla se agita y el precipitado de p-nitroacetanilida se recoge por filtración.

c) Hidrólisis de la p-nitroacetanilida a p-nitroanilina.

1. La p-nitroacetanilida húmeda pasarlo a un vaso de 400 ml, añadir 100 ml de agua y agitar suavemente.
2. Pasar la mezcla a un matraz de 500 ml, añadiendo un poco de agua para lavar el vaso, agregar 35 ml de ácido clorhídrico concentrado y se adapta al matraz un refrigerante de reflujo, la mezcla se hierve a reflujo durante treinta minutos.
3. Terminada la hidrólisis, el matraz y su contenido se enfrían con agua, y la mezcla de reacción se vierte en un vaso de 600 ml. Se añade 50-75 gr. de hielo picado y se precipita la p-nitroanilina alcalinizando las solución con hidróxido de sodio.
4. El precipitado de p-nitroanilina se filtra, se lava con agua, se presiona con un tapón y el producto se seca en una estufa a 60-70 °C.

Formación del 2,6 dicloro-4-nitroanilina

1. En un balón de 500 ml agregar la p-nitroanilina obtenida anteriormente y agregar agua destilada hasta completar 200 ml y luego 5 mg. de AlCl_3 .
2. Paralelamente en un balón de 250 ml colocar 20 gr. de KClO_3 , conectar con el otro balón, y desde una bureta agregar los 20 ml de HCl, poco a poco, el gas

de Cl₂ obtenido se hace burbujear en el balón que contiene la p-nitroanilina, controlar que la temperatura se mantenga en 25 °C.

3. Luego de que se haya hecho burbujear todo el cloro, retirar la solución obtenida en vaso precipitado para el próximo paso.

Formación del 2,6 dicloro-4-aminofenol

a) Diazotación del 2,6 dicloro-4-nitroanilina

1. En un balón de 500 ml, agregar a la solución anterior del 2,6 dicloro-nitroanilina, 5 ml de ácido sulfúrico con 5 gr. de nitrito de sodio, agitarlo con una baqueta.
2. Acondicionar el equipo de condensación, agregar agua destilada hasta completar 200 ml y llevar a ebullición por un tiempo de 45-60 minutos.
3. Filtrar la solución en caliente.

b) Reducción del 2,6 dicloro-4-nitrofenol a 2,6 dicloro-4-aminofenol

1. En un balón de 500 ml, agregar la solución anterior con 50 ml de HCl y 50 mg. de hierro.
2. Luego de terminada la reacción, filtrar la solución en caliente para separar los residuos de hierro.

Formación del 2,6 diclorofenol-indofenol

1. De la solución anterior medir 50 ml y agregar al matraz, luego adicionar 2,63 ml de una solución de fenol al 90 %, mientras se agrega agitar suavemente.
2. El matraz con la solución llevarla a una batea de hielo hasta que la solución se encuentre a 0 °C, mantener a esta temperatura y agregar lentamente los 100 ml de solución de hipoclorito hasta que obtenga una coloración azul.
3. Para poder precipitarlo, y así obtener la sal sódica, desde una pera de bromo agregar una solución saturada de cloruro de sodio hasta que se precipite totalmente.

3.4.1.4.3. Métodos de análisis para la identificación del producto.

Se uso los siguientes métodos:

- a) Método de la carbilamina
- b) Método por Espectroscopia, y
- c) Método volumétrico

El método para medir la concentración de la formación p-nitroanilina, 2,6 dicloro-4-nitroanilina, 2,6 Dicloro-4 aminofenol, y el 2,6 dicloro fenol indofenol, fue efectuado por espectroscopia.

3.4.1. B. Diseño Experimental del proceso de obtención del 2,6 diclorofenol-indofenol a partir de fenol.-

3.4.1.1. Bases de diseño.

Se propone estudiar el proceso de obtención del 2,6 diclorofenol indofenol a partir del fenol en forma experimental (tecnología 2).

Las variables cuantitativas de importancia que podemos controlar son: cantidad de materia prima (alimentación de fenol y ácido nítrico, ácido clorhídrico, hipoclorito de sodio), y temperatura.

Los experimentos se realizarán a nivel de laboratorio para determinar los efectos de las variables mencionadas sobre el rendimiento de formación del para-nitrofenol, para-aminofenol, 2,6-dicloro-4-aminofenol y 2,6-diclorofenol indofenol, tiempo de reacción, y el performance de los equipos e instrumentos de medición y obtener las condiciones de operación óptima de la tecnología 2.

3.4.1.2. Materiales Usados.-

Formación del p-nitrofenol y o-nitrofenol

- 2 matraces de 200 ml
- Balón de 1000 ml con sistema de agitación
- Bureta
- Mechero
- Termómetro de 100 °C
- Pera de bromo
- Embudo

- Equipo para la destilación de arrastre de vapor
- Papel filtro
- Hielo
- Bageta

Formación del p-aminofenol

- 1 Balón de 500 ml.
- Bureta
- Mechero
- Embudo
- Papel de filtro
- 1 vaso precipitado de 250 ml
- Bagueta

Formación del 2,6 dicloro-4 aminofenol

- 2 Balones de 250 ml
- Bureta
- Tubo de desprendimiento
- 1 termómetro 100 °C
- Papel filtro

Formación del 2,6 diclorofenol-indofenol

- 1 Matraz de 500 ml
- 1 probeta 50 ml
- 1 batea de hielo

- 1 termómetro 100 °C
- 1 pera de bromo

3.4.1.2.1. Materia prima, insumos, y reactivos:

Formación del p-nitrofenol y o-nitrofenol

- Ácido nítrico
- Fenol
- Agua destilada
- Carbón activado

Formación del P-aminofenol

- p-nitrofenol obtenido
- Agua destilada
- Zinc en polvo

Formación del 2,6-dicloro-4-aminofenol

- p-aminofenol obtenido
- Agua destilada
- Tricloruro de aluminio (AlCl_3)
- Clorato de potasio (KClO_3)
- Ácido clorhídrico

Formación del 2,6 diclorofenol indofenol

- 2,6-dicloro-4-aminofenol obtenido
- Hipoclorito de sodio (NaOCl)
- Fenol

- Cloruro de sodio (NaCl)
- Hielo

3.4.1.2.2. Balance de Materia.

La cantidad necesaria de materia prima y reactivos para la realización del experimento son determinados en base a la cantidad de muestras que se utilizaron para el sistema de análisis en la determinación de las variables en estudio, calculado por balance estequiométrico, cuya capacidad aproximada es de 1000 ml.(ver apéndice)

3.4.1.3. Equipos, Accesorios y dispositivos.

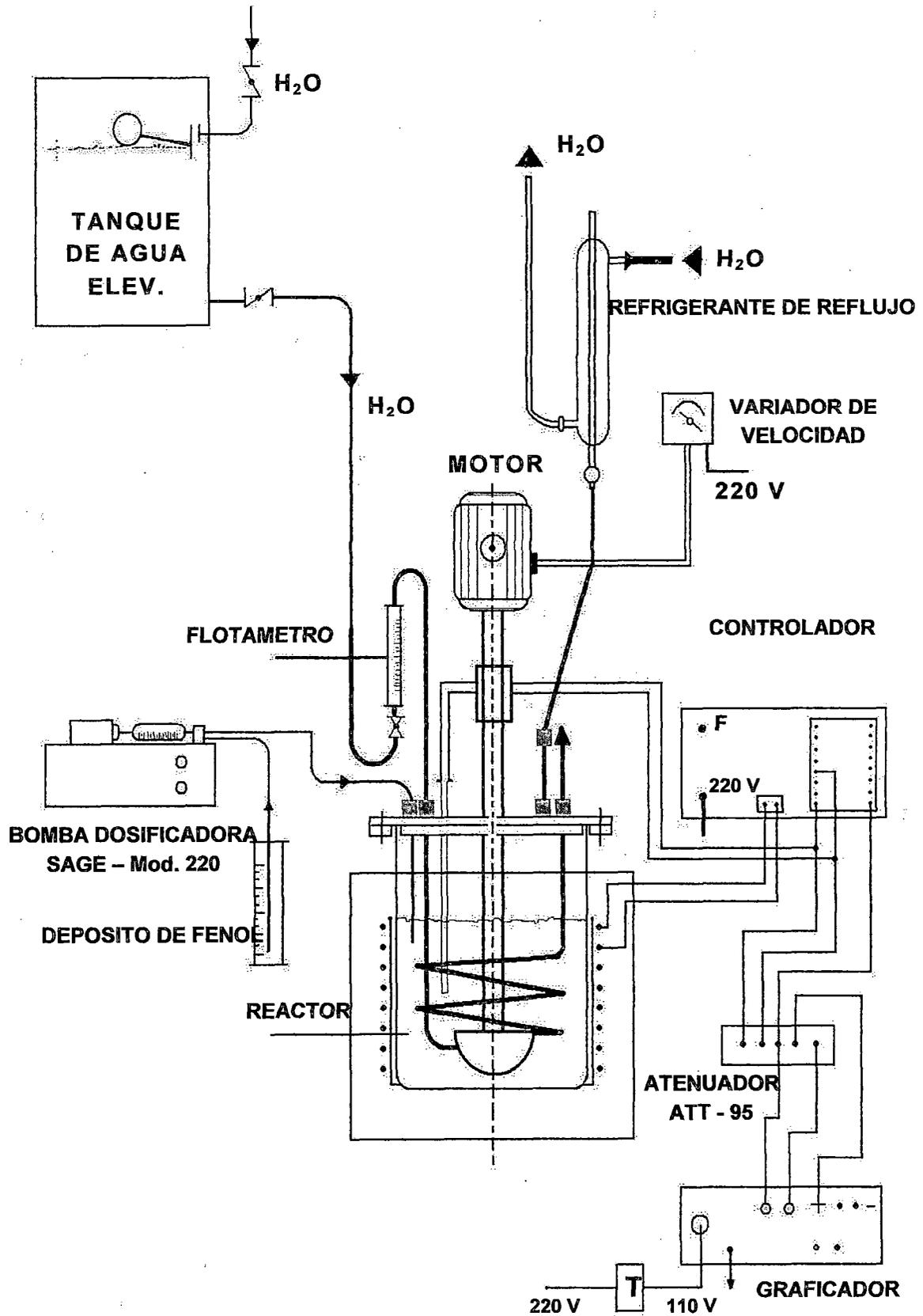
3.4.1.3.1. Equipos y accesorios.

Se usó un reactor semicontinuo de laboratorio que consta de un recipiente cilíndrico de vidrio de 1000 ml de capacidad (77mm de diámetro, y 117 mm de altura) y equipado con agitador mecánico de velocidad variable (0 a 1000 rpm), serpentín de enfriamiento (3 vueltas de 61 mm de diámetro y 6,1 mm. de diámetro de tubo) y calefacción eléctrica (400 w). La temperatura fue controlada en ± 1 °C. El impulsor fue uno de 4 paletas planas (38 mm de diámetro y 20 mm de altura) y 4 baffles fueron colocados para eliminar la vorticidad generado por la velocidad de agitación de mezcla reaccionante. Un condensador para reflujo fue conectado en la cabeza del reactor y un dispositivo que garantizó una rápida toma de muestras.

Una representación detallada del Reactor:

1. Reactor: recipiente de vidrio de 1000ml de capacidad.
2. Agitador de turbina de 4 paletas tipo I
3. Enfriador de serpentín de acero inoxidable 304
4. Calentador eléctrico externo
5. Refrigerante de reflujo
6. Toma de muestra
7. Registrador de temperatura
8. Dosificador de reactantes

Figura 3: Equipo de reacción a nivel Laboratorio



3.4.1.3.2. Dispositivos para el sistema de control de prueba y operación.-

Todas las experiencias fueron llevadas a cabo en un reactor de 1000 ml de capacidad los dispositivos para el sistema de control de prueba consta de indicador y registro de temperatura que la indicación se realiza en forma digital simultáneamente se registra con registrador Varian, el cual se muestra en el esquema de la figura N° 3

Durante la operación de la prueba experimental se controlaron las siguientes variables:

- La agitación y el tiempo de reacción.
- Periódicamente fue extraída la solución para su respectivo análisis físico y químico.
- La temperatura homogénea medio, se logra utilizando baño de hielo.

3.4.1.4. Etapas que comprenden la prueba experimental.

El control de prueba y operación de la prueba experimental se ha planificado y desarrollado de siguiente forma:

3.4.1.4.1. Pruebas Previas y Puesta a punto del reactor.

Siguiendo la técnica planificada tal como para la investigación experimental de la tecnología 1, se hicieron tres corridas previas utilizando como materiales:

- a) Reactantes: agua destilada
- b) Insumos: agua destilada

Con estas corridas se pretendió adquirir habilidad en el manejo del equipo y ajustar el equipo a las condiciones adecuadas. En ninguna de las corridas se cuantificaron la formación del p-nitrofenol, pero se ajustaron las condiciones de operación de la o-nitrofenol, en el equipo.

Estas corridas se llevaron a cabo bajo distintas condiciones, utilizando la cantidad del balance de materia.

Si bien no pudo ser muy bien controlada la corrida, se obtuvieron algunos resultados de las condiciones de operación del equipo.

Calibración del equipo.

Se calibró el registrador y el medidor de temperatura.

Velocidad de dosificación de la cantidad de fenol.

Toma de muestras

Condiciones lumínicas dentro del reactor.

Preparación de los reactantes.

En primer lugar, se ha elegido obtener el p-nitrofenol, segundo lugar, obtener p-aminofenol, en tercer lugar obtener 2,6 dicloro 4 aminofenol y en cuarto lugar la formación del 2,6 diclorofenol indofenol.

Temperatura de reacción.

Sabemos, que en la reacción en muchos casos, cuando la temperatura se incrementa favorece a elevar la constante de velocidad, por consiguiente aumentar la velocidad de reacción.

Debido a esta experimentación la reacción se efectúa a la temperatura de 45-55 °C.

Presión de Reacción.

Se sabe que, por teoría que la presión rara vez tiene efecto significativo en la velocidad de reacción, por lo que se trabaja a la presión atmosférica.

3.4.1.4.2. Procedimiento Experimental.-

Formación del p-nitrofenol y o-nitrofenol

1. En un matraz de 200 ml colocar 40 ml de agua destilada y adicionarle lentamente 18,7 ml de ácido nítrico concentrado.
2. En otro matraz de 200 ml. Prepara la solución fenólica agregando 21 gr. de fenol a 8 ml de agua destilada; se dispone de fenol líquido se puede usar 18,7 ml al 90 %.
3. Una vez listo los dos reactivos en un balón de 1000 ml, se coloca el ácido nítrico diluido, y se añade lentamente la solución fenólica, la reacción de oxidación empieza inmediatamente obscureciéndose y calentándose la solución lentamente. Si fuese necesario se echa agua fría a las paredes del recipiente para mantenerla a temperatura por debajo de 60 °C.
4. Después de agregar el fenol en pequeñas cantidades y con enfriamiento exterior y manteniendo la temperatura a 45-55 °C luego se agita mecánicamente por 10 min. Se deja enfriar el matraz a 25-30 °C y se pasa a una pera de bromo.

5. En la pera de bromo se comienza a separar las dos fases formadas, la parte aceitosa es del "orto" y "para" nitrofenol, mientras la parte acuosa se desecha.
6. Seguidamente se separa en un equipo de destilación por arrastre de vapor, destilamos hasta obtener 550 ml de destilado.
7. La parte que queda en el matraz se hierve hasta ebullición por 2 min. y se filtra, este filtrado se adiciona en cantidades de 5 ml en un matraz que este sobre un baño de hielo, el enfriamiento rápido de la solución provocara la cristalización del p-nitrofenol y evita, al mismo tiempo, la separación del producto en forma de aceite oscuro.
8. La adición de la solución caliente en pequeñas cantidades se continúa hasta que toda se haya pasado al vaso, los cristales formados se recogen por filtración y se secan en una estufa a unos 60 °C.

Formación del p-aminofenol

1. En un balón de 500 ml, agregar 10 gr. de p-nitrofenol y diluirlo en 200 ml de agua destilada, agitarlo con una bagueta.
2. Agregar aproximadamente 50 mg. de zinc en polvo, luego acondicionar el equipo de condensación.
3. Llevar a ebullición por un tiempo de 45-60 minutos.
4. Filtrar la solución en caliente para separar los residuos de zinc.
5. Tomar una alícuota de la solución anterior y añadir lentamente en ácido clorhídrico diluido a una solución acuosa de hipoclorito, la formación de un color violeta indica la presencia de p-aminofenol y continuar con el siguiente

paso; en caso contrario hervir la solución 30 minutos más con la misma cantidad de zinc y agregar agua destilada hasta completar 200 ml.

Formación del 2,6 dicloro-4-aminofenol

1. En un balón de 500 ml agregar la solución de p-aminofenol obtenido anteriormente y agregar agua destilada hasta completar 200 ml y luego 5 mg. de AlCl_3 .
2. Paralelamente en un balón de 250 ml colocar 20 gr. de KClO_3 , conectar con el otro balón, y desde una bureta agregar los 20 ml de HCl , poco a poco, el gas de Cl_2 obtenido se hace burbujear en el balón que contiene el p-aminofenol, controlar que la temperatura se mantenga en 25 °C.
3. Luego de que se haya hecho burbujear todo el cloro, retirar la solución obtenida en vaso precipitado para el próximo paso.

Formación del 2,6 diclorofenol indofenol.-

1. De la solución anterior medir 50 ml y agregar al matraz, luego adicionar 1,75 ml de una solución de fenol al 90 %, mientras se agrega agitar suavemente.
2. El matraz con la solución llevarla a una batea de hielo hasta que la solución se encuentre a 0 °C, mantener a esta temperatura y agregar lentamente los 100 ml de solución de hipoclorito hasta que obtenga una coloración azul.
3. Para poder precipitarlo, y así obtener la sal sódica, desde una pera de bromo agregar una solución saturada de cloruro de sodio hasta que se precipite totalmente.

3.4.1.4.3. Métodos de análisis para la identificación del producto.

Se uso los siguientes métodos:

a) Espectroscopia, y

b) Volumetría

El método para medir la concentración del p-nitrofenol fue la espectroscopia, pues, es probablemente el más sensitivo pero también el más susceptible de ser perturbado, asimismo para hacer el seguimiento de la formación p-nitrofenol, p-aminofenol, 2,6 Dicloro-4 aminofenol, y el 2,6 dicloro fenol indofenol, se uso el método por espectroscopia y el método volumétrico.

3.4.2. Resultados Experimentales.-

Los resultados obtenidos de las dos tecnologías experimentadas se muestran en las siguientes tablas.

Tabla N° 3. Tecnología 1: Proceso de obtención del 2,6 diclorofenol indofenol a partir de la anilina.

ETAPA	CANTIDAD OBTENIDA en gramos		RENDIMIENTO %	TEMPERATURA	TIEMPO DE REACCIÓN
	Teórica	Experimental			
Formación de la p-nitroanilina:					
a) Formación de la acetanilida	42,5	41	33,00	15 °C	30 min.
b) Nitración de la acetanilida	21,5	20,5	38,00	35 °C	25 min.
c) Hidrólisis de la p-nitroacetanilida	11,1	10,5	67,50	100 °C	30 min.
Formación del 2,6 dicloro-4-nitroanilina	14,4	14	87,00	25 °C	40 min.
Formación del 2,6 dicloro-4-aminofenol:					
a) Diazotación del 2,6 dicloro-4-nitroanilina	5,9	5,2	62,00	0 °C	50 min.
b) Reducción del 2,6 dicloro-4-nitrofenol	4,96	4,5	65,00	30 °C	20 min.
Formación del 2,6 diclorofenol-indofenol	5,0	4,0	55,00	0 °C	20 min.

Fuente: Elaboración propia

Tabla N° 4. Tecnología 2: Proceso de obtención del 2,6 diclorofenol indofenol a partir de fenol.

ETAPA	CANTIDAD OBTENIDA en gramos		RENDIMIENTO %	TEMPERATURA	TIEMPO DE REACCIÓN
	Teórica	Experimental			
Formación de p-nitrofenol	10	9,5	32,30	55 °C	30 min.
Formación de p-aminofenol	4,61	4,5	70,00	100 °C	60 min.
Formación del 2,6 dicloro-4-aminofenol	4,96	4,8	66,00	25 °C	30 min.
Formación del 2,6 diclorofenol-indofenol	5	4,8	55,00	0 °C	20 min.

Fuente: Elaboración propia

3.4.3. Análisis y discusión de resultados.

Los dos procesos analizados, descritos y experimentados según los resultados obtenidos presentan una serie de ventajas y desventajas que son analizados y discutidos de la siguiente manera:

En la tecnología 1. (Obtención de 2,6 diclorofenol indofenol a partir de anilina)

Para obtener aisladamente el isómero para (p) de las tres nitroanilina se siguen dos etapas: nitración de la acetanilida y la hidrólisis de p-nitroacetanilida a p-nitroanilina donde la nitración se lleva a cabo usando exceso de una solución de ácido sulfúrico concentrado. En esta tecnología se

obtienen mayor cantidad de productos intermedios y por ende mayores beneficios económicos, pero dificultan la secuencia del proceso.

Por otro lado la anilina es más difícil de manejar y es más contaminante que el fenol, y las etapas del proceso de obtención son más complicadas que la tecnología 2, siendo estas variables la que incrementan el costo de producción o manufactura.

En esta tecnología el paso determinante para la formación del 2,6 dicloro-4-aminofenol es la obtención de p-nitroanilina.

En la tabla de resultados se observa que el rendimiento en cada etapa del proceso varían y aproximadamente son menores que la tecnología 2.

En la tecnología 1, se observa que partiendo con 89 g. de anilina y 55 ml de ácido acético se obtienen los siguientes: En el proceso de acidificación se obtiene 42,5 g de acetanilida en forma teórica y experimentalmente 41 g, con un error experimental de 3,53% ; en el proceso de nitración de la acetanilida se obtiene 21,5 g de nitroacetanilida en forma teórica y experimentalmente 20,5 g., con error de 4,65 % ; en el proceso de hidrolización de la nitroacetanilida se obtiene 11,1 g de p-nitroanilina en forma teórica y experimentalmente 10,5 g. , con error experimental de 5,4 % ; en el proceso de cloración de la p-nitroanilina se obtiene 14,4 g de 2,6 dicloro-4-nitroanilina en forma teórica y experimentalmente 14 g. , con error experimental de 2,8 % ; en el proceso de diazotación del 2,6 dicloro-4-nitroanilina se obtiene 5,9 g de 2,6 dicloro-4-nitrofenol en forma teórica y experimentalmente 5,2 g. , con error experimental

de 11,86 % ; en el proceso de reducción del 2,6 dicloro-4-nitrofenol se obtiene 4,96 g de 2,6 dicloro-4-aminofenol en forma teórica y experimentalmente 4,6 g. , con error experimental de 7,26 % ; en el proceso de oxidación del 2,6 dicloro-4-aminofenol se obtiene 5,00 g de 2,6 diclorofenol indofenol en forma teórica y experimentalmente 4,5 g. , con error experimental de 10,00 % ;

En la tecnología 2. (Obtención de 2,6 diclorofenol indofenol a partir de fenol)

El grupo hidroxilo de la molécula del fenol activa las posiciones para y otro de su núcleo aromático, por lo que en la nitración del fenol con ácido nítrico se obtiene fácilmente una mezcla de p- nitrofenol y o-nitrofenol. No es necesario el empleo de ácido nítrico concentrado mezclado con ácido sulfúrico concentrado como en la nitración del benceno. De hecho, el empleo de un agente nitrante fuerte es contraproducente para la obtención de para y orto-nitrofenoles con un buen rendimiento por dos razones: 1) el producto de reacción principal es entonces el 2,4,6- trinitrofenol (ácido pícrico), 2) la molécula de fenol es tan fácilmente oxidables que se forman en mayor proporción sustancias alquitranadas coloreadas de estructura molecular compleja, con el consiguiente desprendimiento de óxidos de nitrógeno. En ambas tecnologías la evidencia experimental claramente indica que el paso limitante para la obtención del 2,6 diclorofenol indofenol es la formación del 2,6 dicloro 4 aminofenol que es el producto que no se encuentra fácilmente en el mercado. Y en esta tecnología para la formación de 2,6 dicloro-4-aminofenol el paso limitante es la obtención de p-nitrofenol.

Por otro lado, en esta tecnología la secuencia de producción del 2,6 diclorofenol indofenol es más corta y sencilla en cada una de sus etapas, utiliza menos insumos, no se obtienen muchos productos intermedios siendo esto la razón por el cual el rendimiento es mayor que en la tecnología 1. Además el fenol reactivo principal para este proceso es más económico y fácil de manipular y trabajar.

Además se observa que partiendo con 21 g. de fenol y 18,7 ml de ácido nítrico se obtiene lo siguiente: En el proceso de nitración del fenol se obtiene 10 g de p-nitrofenol en forma teórica y experimentalmente 9,6 g , con un error experimental de 4,00% ; en el proceso de reducción del p-nitrofenol se obtiene 4,61 g de p-aminofenol en forma teórica y experimentalmente 4,5 g , con un error experimental de 2,38% ; en el proceso de cloración del p-aminofenol se obtiene 4,96 g de 2,6 dicloro-4-aminofenol en forma teórica y experimentalmente 4,8 g , con un error experimental de 3,23% ; en el proceso de oxidación del 2,6 dicloro-4-aminofenol se obtiene 5,0 g. de 2,6 diclorofenol indofenol en forma teórica y experimentalmente 4,8 g , con un error experimental de 4,00% .

Estos resultados muestran que es posible obtener el 2,6 diclorofenol indofenol a nivel de laboratorio con menos materia prima e insumos, con etapas cortas y sencillas, a menor costo de producción, con mayor rendimiento y con menos contaminantes, a través de la tecnología 2, es decir usando como materia prima principal al fenol y al ácido nítrico.

Finalmente se observa que la **tecnología 2** es la que tiene mayor ventaja desde el punto de vista técnico y económico.

Por las razones expuesta la tecnología 2, es la tecnología seleccionada para el diseño del proceso a escala banco y/o planta piloto, y la elaboración del diagrama de bloques y de flujo codificado.

3.5. Diseño del proceso de la tecnología seleccionada. Elaboración del diagrama de bloques. Diagrama de flujo codificado.-

3.5.1. Diseño del Proceso de la tecnología seleccionada.

NITRACIÓN:

La nitración en fase líquida del fenol se realiza con ácido nítrico diluido en forma semicontinua a una temperatura por debajo de 60 °C, esta reacción tiene lugar en un reactor semicontinuo. Inicialmente se carga al reactor una solución de ácido nítrico diluido, luego se inyecta lentamente la solución fenólica a una velocidad de 2 ml/min, la reacción es exotérmica, para lo cual se enfría haciendo pasar agua helada a través del serpentín hasta que concluya la reacción, luego enfriarlo.

DECANTACIÓN:

Al finalizar la reacción se forman dos capas, una fase aceitosa y la otra fase acuosa, siendo estos separados por medio de un decantador, donde la fase aceitosa es bastante densa consiste principalmente de p-nitrofenol y orto-nitrofenol y algunos productos de oxidación

DESTILACIÓN

Esta fase aceitosa se somete a una destilación por arrastre de vapor hasta que todo el o-nitrofenol sea arrastrado recogándose el volumen del destilado en un recipiente, para luego cristalizarlo el o-nitrofenol (Pf. 45 °C)

El producto de fondo, donde el p-nitrofenol no es volátil en corriente de arrastre de vapor queda en el fondo del destilador parcialmente disuelto en el

agua caliente y en parte en forma de aceite oscuro. Para su aislamiento se añade la cantidad suficiente de agua para eliminarlo por destilación.

FILTRACIÓN:

La solución que queda en el reboiler del destilador se introduce en recipiente donde la mezcla se calienta a ebullición y se filtra en caliente a través de un filtrador. Al filtrado caliente se añade carbón activado, calentándose de nuevo a ebullición y se filtra para eliminar el carbón.

CRISTALIZACIÓN:

La solución filtrada exento de impurezas se introduce en un cristalizador para obtener los cristales del p-nitrofenol (pf.114°C). Esta operación debe ser rápida para evitar que en la solución se forme un aceite oscuro. Los cristales del p-nitrofenol se recogen por filtración.

REDUCCIÓN:

Luego de obtener los cristales de p-nitrofenol se carga al reactor batch con refrigerante, agitación mecánica y calentamiento eléctrico conjuntamente con cierta cantidad de polvo de zinc como catalizador y una cantidad adecuada de ácido clorhídrico, este proceso de reducción es más rápida cuando se somete a ebullición con polvos de zinc con una agitación de 300 r.p.m. por un tiempo de 60 min., es decir la reacción de reducción transcurre mas de prisa a temperaturas elevadas que a temperaturas bajas formándose finalmente el p-aminofenol.

FILTRACIÓN Y CRISTALIZACIÓN:

La solución obtenida en el reactor se filtra en caliente para separar los residuos de zinc, y esta solución filtrada se vierte a un cristalizador.

CLORACIÓN

Los cristales de p-aminofenol disueltos en agua se cargan a un reactor tanque agitado semicontinuo con burbujeo conjuntamente con tricloruro de aluminio (AlCl_3) como catalizador, sobre esta solución se hace burbujear cloro a una temperatura de 45 °C por un tiempo aproximadamente de 4 horas, se puede usar el cloro generado por la acción del KClO_3 y HCl , obteniéndose el 2,6 dicloro-4-aminofenol. Esta solución se filtra en caliente para separar impurezas y eliminar al catalizador.

OXIDACIÓN:

El 2,6 dicloro-4-aminofenol obtenido se carga al reactor tanque agitado con calentamiento y enfriamiento conjuntamente con la solución de fenol al 90% y calentar suavemente hasta 40 °C. Luego se enfría hasta alcanzar una temperatura de 0 °C, mantener a esta temperatura y agregar lentamente la solución de hipoclorito de sodio hasta que se obtenga una coloración azul. Para poder precipitarlo y obtener la sal sódica se agrega una solución saturada de cloruro de sodio hasta que precipite totalmente el 2,6 diclorofenol indofenol sal sódica. Siendo en esta etapa donde se encuentra el equipo crítico del proceso.

FILTRACIÓN

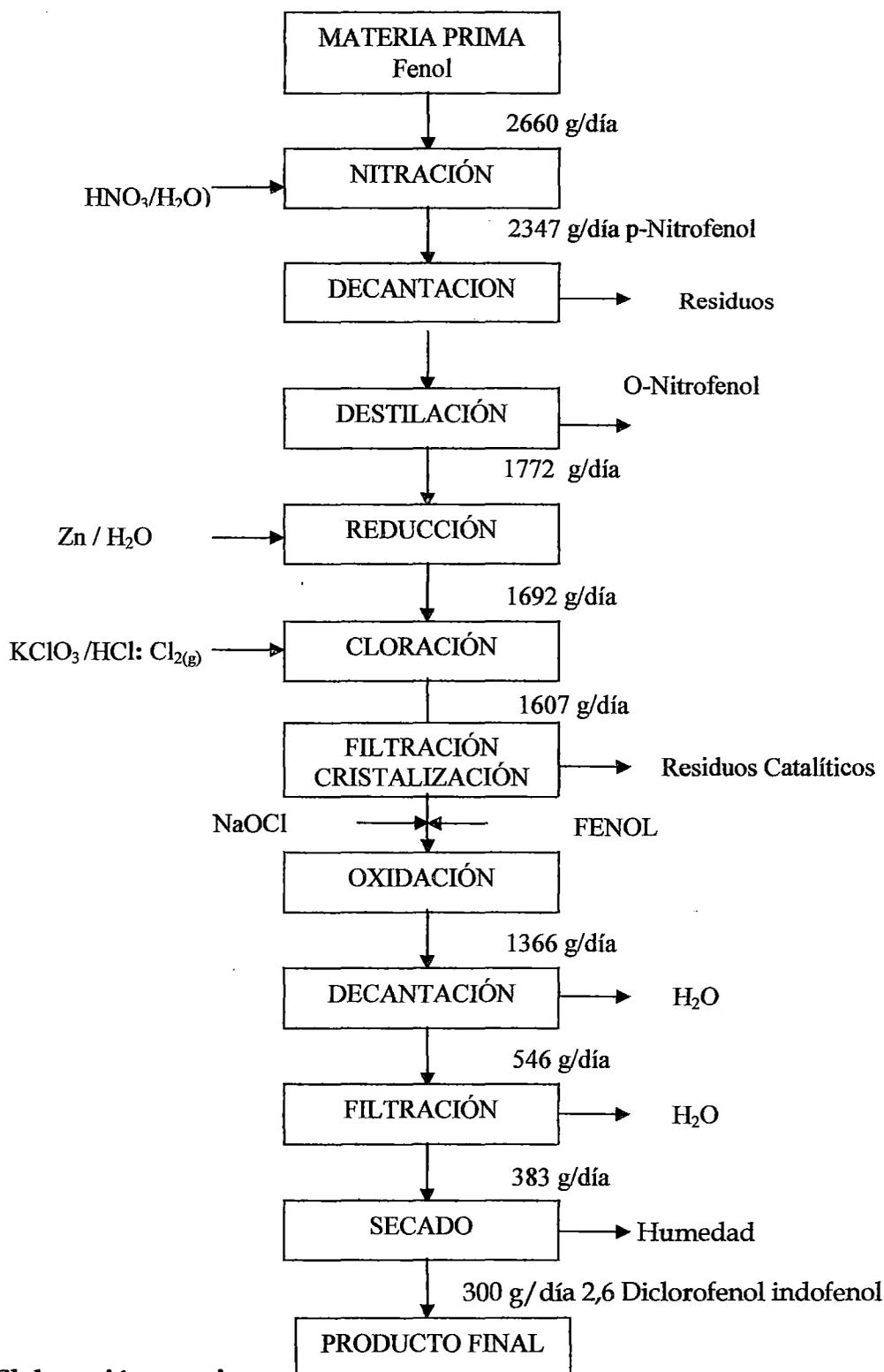
La solución y el precipitado que sale del reactor es lavado y filtrado para separar las impurezas de los cristales del 2,6 diclorofenol indofenol.

SECADO

El 2,6 diclorofenol indofenol sal sódica obtenida luego del lavado y filtrado, pasa al leofilizador para el secado del producto final y finalmente envasado.

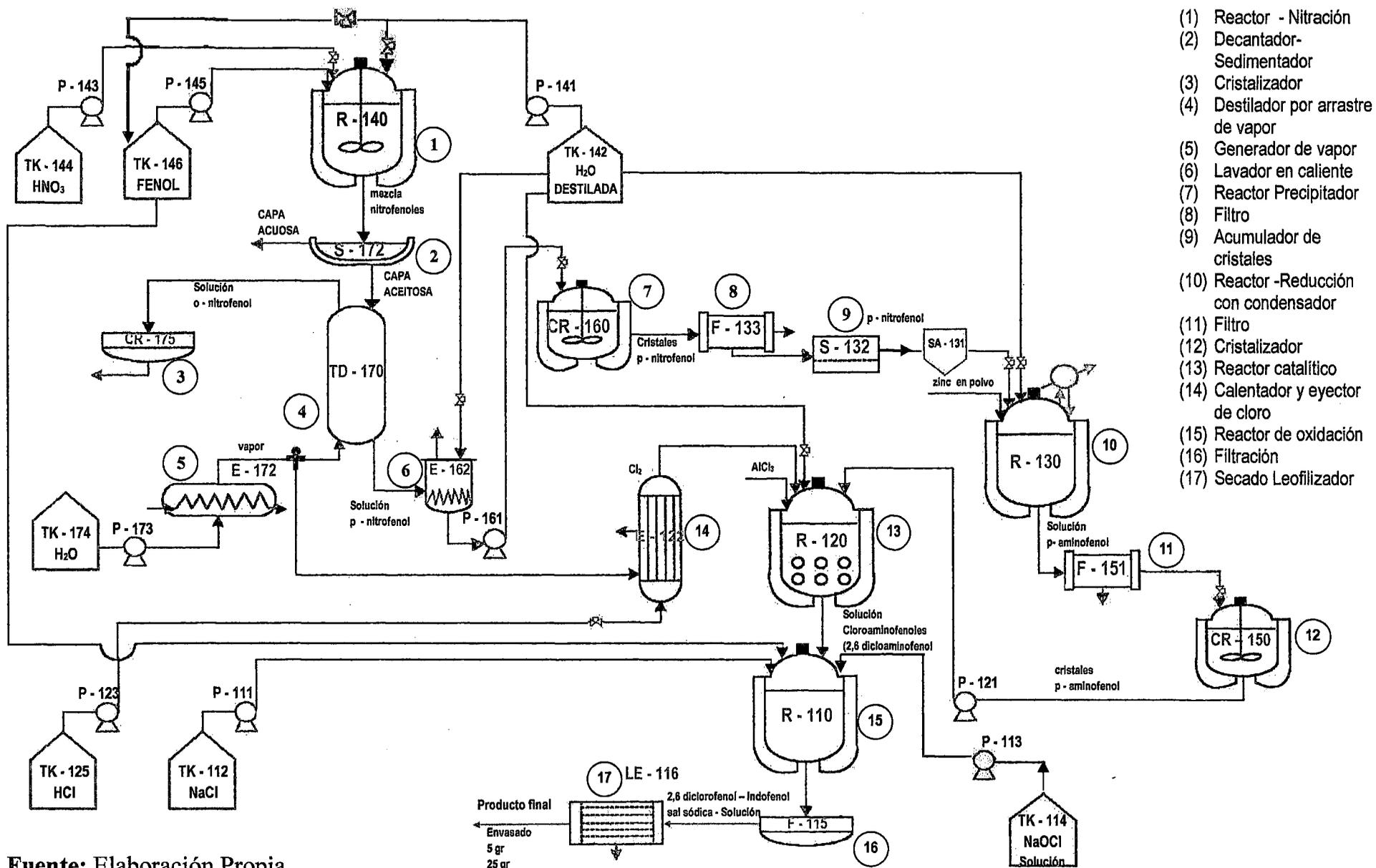
3.5.2. Elaboración del diagrama de Bloques para el proceso de obtención de

2,6 diclorofenol Indofenol a partir de fenol.



Fuente: Elaboración propia.

3.5.3. Diagrama de Flujo Codificado para la Obtención del 2,6 Diclorofenol – Indofenol a partir del Fenol



Fuente: Elaboración Propia

3.6. Diseño de equipos y determinación del área de proceso.-

3.6.1. Diseño del reactor

3.6.1.1. Fundamento de diseño.

Seleccionada la tecnología e investigada experimentalmente se ha determinado las variables del proceso (condiciones de operación) y las variables del diseño del reactor.

La conversión de los datos de laboratorio obtenidos proporciona el diseño de un proceso a escala industrial pasando por las siguientes etapas:

1. Escala de laboratorio
2. Escala banco o unidad micro
3. Escala piloto o planta piloto
4. Escala piloto semicomercial o planta piloto semicomercial.
5. Escala industrial o planta industrial.

Debido a este análisis, se diseñará el equipo crítico para el proceso de obtención del 2,6 diclorofenol indofenol. Es decir se diseñará sólo el reactor tanque agitado semicontinuo para la escala banco tomando como bases de diseño los datos obtenido a escala de laboratorio.

Según Richard Palluzi, 2002, para esta tipo de escala (escala banco) la capacidad del reactor tiene un volumen menor o igual a 4 litros.

3.6.1.2. Procedimiento de diseño.

3.6.1.2.1. Bases de diseño:

Las condiciones de diseño son las siguientes:

- a) Proceso: oxidación
- b) Cantidad o flujo de producción: 300 g/día de 2,6 diclorofenol indofenol.
- c) Propiedades de los reactivos:
 - Densidad de NaOCl solución al 5% = 1,12 g/cc
 - Densidad de 2,6 dicloro-4-aminofenol = 1,13 g/cc
 - Densidad del fenol al 90 % = 1,07 g/cc
- d) Tiempo de reacción 30 min.
- e) Temperatura de operación = 0°C
- f) Presión: 1 ata
- g) Conversión: 55%
- h) Flujo de alimentación de los reactivos para el proceso:

2,6 dicloro-4-aminofenol: 1759 ml

Fenol al 90% 165 ml

NaOCl al 10% 1116 ml

- i) Tipo de reactor: semicontinuo.

3.6.1.2.1.2. Calculo de capacidad:

Usando la ecuación de diseño para un reactor semicontinuo.

$$V_R = (V_o + Q_{f_b} t_{Rex}) * 1,3$$

$$V_R = 1924 \text{ ml} + 37,2 \text{ ml/min} * 30 \text{ min} = 3040 \text{ ml de mezcla reaccionante}$$

$V_R = 3040 \text{ ml} \times 1,3 = 3952 \text{ ml} \approx 4000 \text{ ml}$ o 4 L de capacidad recomendable para escala banco

3.6.1.2.3. Diseño de Detalles o Dimensionamiento.

Relación de diseño : [Relación de diseño de los Apuntes de clase de Diseño de Planta de L. Machaca][23]

Diseño del recipiente a Presión $\leq 250 \text{ lbf/m}^2$

a) El reactor consta de: parte cilíndrica y el fondo principal abocinado tipo plato.

b) Diseño del recipiente de la parte cilíndrica.

* Calculo del diámetro del recipiente

$$D = \sqrt[3]{\frac{V_R \times 4}{\pi \times 1,25}} \dots\dots\dots(3.1)$$

Donde según [23] $\frac{H}{D} = 1,25$

En la ecuación 3.1 se tiene:

$D = 16 \text{ cm.}$

* Fondo principal: tipo plato

$$V_f = \frac{\pi}{6} (D^2 - d^2) h \dots\dots\dots(3.2)$$

Determinación del diámetro menor del fondo principal

$$V_f = 6\% V_{total}$$

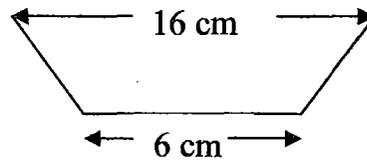
$$V_f = 0,06 \times 4L = 240 \text{ ml}$$

$$\therefore \frac{h}{D} = 0,13 \Rightarrow h_f = 0,13 \times D = 2.08 \text{ cm}$$

En Ec. Ecuación (3.2)

$$240 \text{ cm}^3 = \frac{\pi}{6} (16^2 - d^2) \times 2.08$$

$$d = 6 \text{ cm}$$



Calculo de la altura del reactor.

$V_R = \text{Volumen de la parte superior} + \text{volumen del fondo}$

$$\therefore V_{\text{cilindrica}} = V_R - V_f = 3760 \text{ ml}$$

$$V_{Rc} = \frac{\pi}{4} D^2 H_c \dots \dots \dots (3,3)$$

$$3760 \text{ cm}_3 = \frac{\pi}{4} (16)^2 H_c$$

$$H_c = 18.7 \text{ cm}$$

Altura total del reactor (H_T)

$$H_T = 2 h_f + H_c \dots \dots (3.1)$$

$$H_T = 22.86 \text{ cm.}$$

Calculo de la altura del líquido (Z_L)

$$V_{\text{liq}} \text{ en la parte cilíndrica} = V_{\text{MEZCLA}} - V_f = 2800 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{liq}} = \frac{\pi}{4} D^2 Z_{Lc} \rightarrow Z_{LC} = 16,00 \text{ cm}$$

$$Z_L = Z_{LC} + h_f \rightarrow Z_L = 18,2 \text{ cm ó } 182 \text{ cm}$$

Calculo de las dimensiones de baffle

$$\text{Ancho del baffle: } \frac{W_b}{D} = 0,1 \rightarrow W_b = 0,1 \times 15 = 1,5 \text{ cm}$$

$$\text{Largo del baffle: } L_w = Z_{Lc} \times 1,05 = 16,7 \text{ cm}$$

Calculo del espesor e la parte cilíndrica del reactor.

$$t = \frac{P_D \times R}{SE - 0,6 P_D} + C \dots \dots \dots (3.5)$$

Donde:

P_D = Presión del diseño del reactor.

R= Radio del reactor.

S= Esfuerzo admisible del material o de la placa.

E= Eficiencia de las juntas del casco y el fondo.

C= Tolerancia a la corrosión, 1/16" a 1/8".

La presión de diseño, cuando la presión de operación es menor a 250 Psi, se puede calcular con:

$$P_D = P_{operación} + 15 \text{ psi} \dots \dots \dots (3.6)$$

Donde $P_D = P_{D_{interno}} + P_{D_{externo}}$

Presión a carga del fluido que golpea las paredes:

$$P = \gamma_{liq} \times H_{liq}$$

$$P = 1110,8 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} \times 0,1585 \text{ m} \times 14,22 = 0,2504 \text{ lbf/in}^2$$

$$P_D = 0,2504 \text{ Psi} + 15 \text{ Psi} = 15,2504 \text{ Psi}$$

La temperatura de diseño (T_D) para procesos criogénica o a bajas temperaturas se puede calcular con:

$$T_D = T_{op} - 25^\circ\text{F} \quad , \quad T_{op} = 0^\circ\text{C}$$

$$T_D = -14^\circ\text{C} \quad (7^\circ\text{F})$$

Con $T_D = 7^\circ\text{F}$ del [23], se tiene los valores de S y E para acero SA 240 grado 316 L con cedencia de 25 000 lbf/in² y unión de 70 000 lbf/in², S= 15700

lbf/in², E= 0,65, en juntas circunferenciales únicamente , no examinadas por zonas.

$$t = \frac{15,2504 \text{ lbf/in}^2 \times 2,955 \text{ in}}{15700 \text{ lbf/in}^2 \times 0,65 - 06 (15,2504) \text{ lbf/in}^2} + 0.0625 = 0.06692''$$

$$t = 3/32''$$

c) Diseño del fondo del reactor

Calculo del espesor del fondo abocinado el reactor.

$$t = \frac{P_D \times D \times K}{2SE - 0,2P_D} + C \dots \dots \dots (3.7)$$

P_D =Presión del diseño del rector.

D = Diámetro del reactor.

S = Esfuerzo admisible del material o de la placa.

E= Eficiencia de las juntas del casco y el fondo.

K = Factor de corrección, de tablas = 1,83

Calculo de la presión:

$$\text{Área del fondo: } \frac{\pi}{6}(D^2 - d^2) = 16,23 \text{ in}^2$$

Peso del fluido: 3,377 kg.

$$P_{op} = 0,4585 \text{ lbf/m}^2$$

$$P_D = P_{op} + 15 \text{ Psi} = 15,549 \text{ lbf/in}^2$$

$$t = \frac{15,459 \text{ lbf/in}^2 \times 5,91'' \times 1.83}{2 \times 15700 \text{ lbf/in}^2 \times 0.65 - 0.2(15,459)} + 0.0625$$

$$t = 0.0707 \cong 3/32''$$

Como el espesor del fondo y parte cilíndrica coincide, entonces t de 3/32".

d) Diseño del sistema de agitación.

Consta de: impulsor, eje del impulsor y motor del impulsor.

Diseño del impulsor de turbina radial tipo Rushton

* Diámetro del impulsor (dag)

$$\text{De [31] } \text{dag} = (0,488 - 0,25) D \Rightarrow \text{dag} = 3,8 \text{ cm}$$

* Calculo de N° de impulsos.

$$\frac{Z_{\text{liq}}}{D} = \frac{18,2}{15} \cong 1,2 \text{ cm, por lo que le corresponde 1 impulsor.}$$

* Calculo de la altura el espacio libre del impulsor desde el fondo principal hasta la cuchilla del impulsor.

$$Z' = \frac{Z_{\text{liq}}}{4} \cong 4,6 \text{ cm}$$

* Calculo de la longitud del eje del impulsor

$$L_{\text{eje}} = (H_c + 2 h_f - Z') * 1,2 \cong 21,28 \text{ cm}$$

* Diámetro del disco = 2/3 dag = 2,5 cm

Largo de la paleta: L = 1/4 dag = 0,95 cm.

Ancho de la paleta: W= 1/5 dag = 0,76 cm

* Diámetro del eje del impulsor:

$$d_{\text{eje}} = 8,36 [T L / G \alpha]^{1/3} \dots\dots\dots(3.8)$$

Donde:

T= Momento de torsión.

L= Longitud del eje del impulsor en número de veces.

$G =$ Modelo de elasticidad del material, $\cong 9 \times 10^{10}$

$\alpha =$ ángulo de deformación.

Cálculo del momento de torsión:

$$T = 9549 \frac{W}{N} \dots (3.9)$$

Donde:

$W =$ Potencia el motor, Kw

$N =$ Velocidad del eje del impulsor 200 R.P.M.

Diseño del motor del impulsor

* Calculo de consumo de la potencia el motor del impulsor.

Para calcular las necesidades energéticas para el proceso se plantea, según criterio de potencia de Reynould.

$$N_p = \frac{P}{\lambda \times N^3 d_{ag}^5} \dots (3.10)$$

Donde:

$P =$ Potencia consumida por el impulsor, W.

$N_p =$ Número de potencia = 6,2 del gráfico [31]

$\lambda =$ Densidad de la solución $Kg/m^3 = 1,1108 \text{ g/cc}$.

$\mu =$ Viscosidad de la solución RPS = 3,33

$D_{ag} =$ Diámetro del impulsor = 0,038 m.

La potencia consumida por el agitador Ec. 3.10 es:

$$P_f = N_p \lambda N^3 d_{ag}^5 = 0,2 \text{ W}$$

Potencia de arranque: $P_{arr} = 2 \times P_f = 0,4 \text{ W} = 4 \times 10^{-4} \text{ Kw}$

Potencia del Instalación: $P_{inst} = \frac{0,4W \times 1,2}{0,95} W \cong 6,8 \times 10^{-4} \text{ Hp}$

En 3.9 : $T = 0,0191 \text{ Joule}$

En 3.8 : $\text{Deje} = 0.1837 \text{ cm} = 1/16''$

e) Diseño de la camisa de enfriamiento:

$$Q_T = U \text{ Ah LMTD} \dots (3.11)$$

Donde:

Q_T = Carga térmica

U = Coeficiente global de transferencia de calor.

Ah = Área de transferencia e calor.

LMTD = Diferencia de la temperatura media logarítmica.

* Calculo de la Carga Térmica:

$$Q_T = Q_s + Q_c \dots (3.12)$$

Q_c = Calor de condensación.

Q_s = carga de calor de sub-enfriamiento

$$Q_s = \dot{m}_f \text{ Ce } (T_2 - T_1) \dots (3.13)$$

Donde:

\dot{m}_f = masa del material a enfriarse.

$$T_2 = 313,2 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$T_1 = 273,2 \text{ } ^\circ\text{K}$$

Ce = calor especifico de material a enfriarse.

En 3.13.

$$Q_s = 3,377 \text{ kg} \times 1,2 \frac{\text{KJ}}{\text{Kg}} [313,2^\circ\text{K} - 273,2^\circ\text{K}]$$

$$Q_s = 38,74 \text{ Kcal}$$

$$Q_o = -\Delta H_r \cong 88,5 \text{ KJ/mol} \times 2,76 \text{ moles}$$

$$Q_o = 58,38 \text{ Kcal}$$

En Ec. 3.12

$$Q_T = 97,12 \text{ Kcal}$$

* Calculo de coeficiente global de transferencia de calor de tablas de Jhon

Perry:

Fluido dentro de la camisa.	Fluido en el recipiente	U
Agua con hielo	Solución semejante a agua fría	34 Kcal / hr m ² °C

* Calculo de la diferencia media logarítmica de las temperaturas

$$LMTD = \frac{\Delta t_1 - \Delta t_2}{\ln \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2}} = \frac{20}{\ln \frac{40}{20}} = 28,85^\circ\text{C}$$

En (3.11) se tiene:

$$A_h = \frac{97,12 \text{ Kcal}}{34 \frac{\text{Kcal}}{\text{h. m}^2\text{°C}} \times 28,854^\circ\text{C}} = 990 \text{ cm}^2$$

$$A_h = \text{Área de fondo} + \text{área de cilindro} \dots \dots (3.13).$$

$$\text{Área de cilindro} = L \cdot \pi \cdot D_{oj}^{\circ}$$

Longitud de la camisa de la parte cilíndrica

$$L_{\text{camisa}} = Z_2 + \frac{1}{3} h_f = 16,62 \text{ cm}$$

$$\text{Área del cilindro} = 16,62 \pi \times 15,17 = 792,1 \text{ cm}^2$$

$$\text{Área del fondo} = \pi \left[\frac{D^2}{4} + d^2 \right] = 197,36 \text{ cm}^2$$

$$Ah_{\text{total}} = 792,1 + 197,36 \cong 990 \text{ cm}^2 \text{ (comprobado).}$$

$$\text{Área anular} = \frac{\pi}{4} [D_e^2 - D_i^2] \times L$$

$$792,1 \text{ cm}^2 = \frac{\pi}{4} [D_e^2 - 15,17^2] \times 16,62 \text{ cm}$$

$$De = 17,053 \text{ m}$$

Calculo del ancho de la camisa:

$$Jw = De - Di$$

$$Jw = 1,883 \cong 2 \text{ cm}$$

3.6.1.2.1.4. Especificaciones

Datos operativos:

- Debe tener un recipiente de acero inoxidable tipo 316, según normas americanas resistentes a la acción de ácidos y compuestos orgánicos.
- Debe tener 4 baffles instalados a 90° cada uno, en la pared del recipiente.

- Debe tener una camisa de enfriamiento de agua con hielo, con área de 990 cm².
- Debe tener agitador de turbina radial tipo Rushton con motor eléctrico estándar de tipo AGMA de una potencia de 0,505 w.
- Fondo tipo plato.
- Debe tener termocuplas para el control de temperatura de reacción con un conmutador, ajustado en un tablero de control.
- Debe tener toma muestra y un aerómetro para marcar las concentraciones en °Be.

3.6.1.2.1.5. Datos de construcción:

Recipiente o reactor:

Diámetro : 16 cm.

Altura de reactor : 22.86 cm

Altura de líquido : 18,2 cm.

Fondo principal tipo plato:

$D = 16$ cm.

$d = 6$ cm.

$h_f = 0.0208$ m (2,08 cm)

Altura de la parte cilíndrica: 21,28 cm

Espesor de la chapa para el fondo y parte cilíndrica: 3/32"

Baffle: Largo $L_w = 16,7$ cm.

Ancho $W_b = 1,5$ cm.

Nipple de carga (2): 3 mm diámetro

Nipple de descarga : 3 mm diámetro

Sistema de agitación:

Impulsor: $d_{ag} = 3,8 \text{ cm} = \text{diametro del impulsor}$

$d_{disco} = \text{diametro de disco} = 2,5 \text{ cm}$

$d_{\text{eje del impulsor}} = 1/16''$

$L_{eje} = 21.3 \text{ cm}$

Motor eléctrico: 0,505 W.

Camisa de enfriamiento del reactor

$A_h = 990 \text{ cm}^2$

$D_e = 17,053 \text{ cm}$

$d = 15,17 \text{ cm}$

$J_w = \text{ancho de la camisa de enfriamiento: } 2 \text{ cm}$

Longitud de la camisa de enfriamiento : 16,6 cm.

3.6.2. Determinación del área de proceso

Richard Palluzi, 2002, propone que el área de proceso o la mesa de trabajo a escala banco son menores a 2 m^2 y los tubos o línea de proceso deben tener un diámetro de 3-6 mm.

Según Guerchet P.F. plantea un método de cálculo de área de procesos sumando las tres superficies parciales.

$$S_f = S_s + S_g + S_e \dots (1)$$

Cálculo de la superficie estática o área ocupada por el equipo (S_s)

$$S_s = \frac{\pi}{4} D^2 = \frac{\pi}{4} (0,15)^2 = 0,0177 \text{ m}^2$$

Cálculo de la superficie gravitacional (S_g)

Para equipos de forma circular se tiene:

$$S_g = S_s \times 2 = 0,0354$$

Cálculo de la superficie evolutiva (S_e)

Es el área que considero para el desplazamiento de personal como del material y productos.

$$S_e = (S_s + S_g) K = (0,0177 + 0,0354) 3 = 0,159 \text{ m}^2$$

$$S_t = 0,0177 + 0,0354 + 0,1593 = 0,212 \text{ m}^2 \cong 0,5 \text{ m}^2$$

Por lo tanto el área total del proceso para una escala banco será de 1 m^2 .

IV. PRESUPUESTOS Y FINANCIAMIENTO

4.1. Presupuesto

En este trabajo de tesis el presupuesto se presenta para una producción a escala banco para proseguir con la investigación en forma coherente.

4.1.1. Remuneración:

Para ejecutar la investigación a nivel Banco requiere de los siguientes profesionales.

1 Investigador: Ing. Químico	:	\$1500/mes:	\$50/día.
1 Ayudante Técnico	:	\$ 800/mes:	\$26,67/día
1 Personal de limpieza	:	\$ 500/mes:	\$16,67/día.
Subtotal.....			\$ 93,34 / día

4.1.2. Costo de Equipos e instalaciones

El costo del reactor para una operación semi-intermitente es:

- Costo del reactor para el proceso(*) \$6000
- Costo de instalación y montaje del reactor puesto en el LOPU \$1000
- Depreciación del equipo (20%Costo del reactor/año) \$1200

(Amortización o depreciación calculada para 5 años de vida útil)

Subtotal \$8200

4.1.3. Costo de Producción

Los diversos costos que intervienen en el costo total del producto para el proceso de producción del 2,6 diclorofenol indofenol se determinará así:

RE: (*)Costo cotizado por Derby S.A. para construcción del reactor.

COSTO TOTAL DE PRODUCTO = COSTO DE FABRICACIÓN +COSTOS GENERALES				Costo Parcial \$/día
COSTO DE FABRICACIÓN:				
Costos directos de producción				
a.- Materia prima				
Del Balance materia para la producción 300 gramos/día se ha determinado el costo que se muestra en el siguiente cuadro:				
Reactivo	Cantidad		Costo unitario incluido IGV \$/gr.	Costo parcial \$
	Gramos	ml		
Fenol	1212,5		0,088	106,7
NaOCl	124,5		0,0097	1,2
HCl	1776	1492,2	0,0036 \$/ml.	5,33
KClO ₃	1200		0,0893	107,1
AlCl ₃	300		0,5713	171,4
Zn	2,52		0,03968	0,1
HNO ₃	1413,1	940,4	0,035698	33,57
Costo total de reactivos				\$425.40
b.- Mano de obra de operación (15% Costo total del producto)				0.15 CTP
c.- Supervisión de Operación, supervisión directa y tareas de oficina(20% Mano de Obra de Operación) osea (3% Costo total del producto)				0.03 CTP
d.- Servicios Auxiliares y Potencia: Vapor, electricidad, combustible, refrigeración, agua. (15% Costo total del producto)				0.15 CTP
e.- Mantenimiento y reparaciones (3% Costo Indirecto)				\$ 248.8
* Costo Indirecto: Costo equipo + Instalación + Depreciación de equipo + Sueldo de Investigador, ayudante técnico y personal de limpieza.				\$ 8293.34
f) Suministros para la operación (costo de planos, útiles de oficina) = 15% Costo de mantenimiento.				\$ 37.32

g) Costos de laboratorio (Reactivos de análisis para el control de prueba durante el proceso(0.13(0.15CTP))	0.0195CTP
Costos generales de planta	0.10 CTP
Por lo tanto: COSTO DE FABRICACIÓN	0.369CTP +9004.86
COSTOS GENERALES =COSTOS DE ADMINISTRACIÓN + COSTOS DE DISTRIBUCIÓN Y COMERCIALIZACIÓN + COSTOS DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO.	
Como la investigación de tema de tesis es a nivel de laboratorio los costos de Administración, distribución y comercialización no son considerados en este análisis, por lo tanto, los costos generales sólo se considera a los costos de investigación y desarrollo, por lo que: COSTOS GENERALES	0,05 CTP.
Por lo tanto CTP= COSTOS DE FABRICACIÓN + COSTOS GENERALES	
CTP =0.369CTP +9004.86+ 0,05 CTP	
Por lo tanto CTP= COSTOS DE FABRICACIÓN + COSTOS GENERALES	15500\$/ día

4.1.4. Ingresos por ventas de Producción.

Para la investigación a escala banco se ha proyectado producir 300 gr/día. Asimismo el precio de venta del 2,6 Diclorofenol Indofenol (Precio, cortesía, ingeniería médica S.A.C) es \$ 112 sin incluir el I.G.V, por lo que :

$$112 \frac{\$}{\text{gr}} \times 300 \frac{\text{gr}}{\text{día}} = \$ 33600 \text{ por día o por lote de producción.}$$

Al concluir se observa que produce la siguiente UTILIDAD para 300 gr/día:

$$\text{PRECIO DE VENTA} = \text{PRECIO DE COSTO} + \text{UTILIDAD}$$

Donde Utilidad es igual a: $\text{PRECIO DE VENTA} - \text{PRECIO DE COSTO}$

$$\text{UTILIDAD} = 33600\$/\text{día} - 15500\$/\text{día} = 18100 \$/\text{día}$$

4.2. Financiamiento

La inversión total estimada para el estudio del proceso de producción del 2,6 Diclorofenol indofenol a nivel banco asciende a \$18434, donde esta inversión asumida por industrias que se dedican a producir productos de química fina y/o instituciones educativas universitarias interesadas lo pueden financiar de la siguiente manera:

	\$
Socio A	4609
Socio B	4609
Socio C	4609
Socio D	4609
	\$ 18436

V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

5.1. CONCLUSIONES.

1. Se ha demostrado que se puede obtener el 2,6 diclorofenol indofenol por cualquiera de las dos tecnologías planteadas y analizadas experimentalmente cada uno con sus respectivas condiciones de operación

2. La tecnología 1 para la obtención del 2,6 diclorofenol indofenol a partir de anilina sigue las siguientes etapas:

- Formación de la p-nitroanilina, incluye tres sub-etapas: a) el proceso de acidificación con un rendimiento del 33% operando a 15 °C en 30 min, b) el proceso de nitración con un rendimiento del 38% operando a 35 °C en 25 min.; c) el proceso de hidrolización con un rendimiento del 67,5% operando a 100 °C en 30 min.
- Formación del 2,6 dicloro-4-nitroanilina, incluye el proceso de cloración con un rendimiento del 87% operando a 25 °C en 40 min.
- Formación del 2,6 dicloro-4-aminofenol, incluye dos sub-etapas: a) el proceso de diazotación del 2,6 dicloro-4-nitroanilina con un rendimiento del 62% en 50 min. operando a 100 °C; b) el proceso de reducción del 2,6 dicloro-4-nitrofenol con un rendimiento del 65% operando a 30 °C en 20 min.
- Formación del 2,6 diclorofenol indofenol, incluye el proceso de oxidación con un rendimiento del 55% en 20 min. Operando a 0 °C.

3. La tecnología 1, para una producción de 5 gramos de 2,6 diclorofenol indofenol requiere de los siguientes materiales: 2,63 g. de fenol, 2,1 g. de hipoclorito de sodio, 83,3 g. de ácido clorhídrico, 0,05 g. de zinc, 308,2 g. de ácido sulfúrico, 5 g. de nitrito de sodio, 20g. de clorato de potasio, 0,05 g. de tricloruro de aluminio, 74,51 g. de hidróxido de sodio al 40%, 104 g. de ácido nítrico concentrado. Por lo que en esta tecnología se obtienen mayor cantidad de productos intermedios y dificultan la secuencia del proceso por consiguiente incrementan en el costo de producción o manufactura.

4. La tecnología 2, para la obtención de 2,6 diclorofenol indofenol a partir de fenol sigue las siguientes etapas:

- Formación de la p-nitrofenol, incluye el proceso de nitración con un rendimiento del 32,30% operando a 55 °C en 30 min.
- Formación del p-aminofenol, incluye el proceso de reducción con un rendimiento del 70% operando a 100 °C en 60 min.
- Formación del 2,6 dicloro-4-aminofenol, incluye el proceso de cloración con un rendimiento del 66% operando a 25 °C en 30 min.
- Formación del 2,6 diclorofenol indofenol, incluye el proceso de oxidación con un rendimiento del 55% en 20 min. Operando a 0 °C.

5. La tecnología 2, para una producción de 5 gramos de 2,6 diclorofenol indofenol requiere de los siguientes materiales: 23,63 g. de fenol, 2,1 g. de hipoclorito de sodio, 29,6 g. de ácido clorhídrico, 0,05 g. de zinc, 20g. de clorato de potasio, 0,05 g. de tricloruro de aluminio, 28,10 g. de ácido nítrico

concentrado. Por lo que en esta tecnología la secuencia del proceso de producción del 2,6 diclorofenol indofenol es más corta y sencilla en cada una de sus etapas, utiliza menos insumos, no se obtienen muchos productos intermedios siendo esto la razón por el cual el rendimiento es mayor que en la tecnología 1. Además el fenol, reactivo principal para este proceso es más económico y fácil de manipular y trabajar.

6. Por las razones expuestas la tecnología 2, es la tecnología seleccionada para el diseño del proceso a escala banco y/o planta piloto, y la elaboración del diagrama de bloques y de flujo codificado.

5.2. RECOMENDACIONES.

1. Realizar investigaciones sobre la tecnología de obtención del 2,6 dicloro fenol indofenol a nivel banco y luego a nivel de planta piloto y finalmente a escala industrial.
2. Realizar investigaciones para evaluar las condiciones de operación a nivel banco, a nivel de planta piloto, y luego a escala industrial.
3. Para la reacción del 2,6 dicloro 4 aminofenol con el fenol y hipoclorito de sodio a nivel de banco y planta piloto, reactor semicontinuo debe ser de vidrio, el calderín y el condensador de acero inoxidable o acero quirúrgico, debido que el producto final sea usado en alimentos y en medicina.
4. Utilizar varios sistemas de análisis químico instrumental y establecer un buen patrón la determinación del 2,6 diclorofenol indofenol componente que constituyen en la química fina.

VI. BIBLIOGRAFIA

- [1] ARTHUR y Elizabeth Rose, diccionario de Química y Productos Químicos Español - Inglés: Inglés - Español Ediciones Omega S.A. - Barcelona 1961
- [2] BARCELÓ J. "diccionario tecnológico de química" 2º Edit. 1982.
- [3] BRITISH, Farmacopeia; General Medical Council, London, 1968.
- [4] BURR, Horace; "Gas Chromatography in Flavor", 1964.
- [5] CHEMICAL Abstract Subject Index, Tomo 55-57
- [6] CLAUS E. and TYLER, V., Farmacognosia, Quinta Edición, Editorial Ateneo, p.p. 164 - 210, 495, 1965.
- [7] COLLAZOS y otros. "La composición de los alimentos peruanos", Ministerio de S.A. y A. S. Instituto de Nutrición. 2da Edición Media Peruana S.A. Lima-Perú, 1957.
- [8] COOK, E.F. y MARTÍN, E.W., Farmacia Práctica de Remington, Editorial UTHEA, México, p.p. 819 - 822 826 - 830, 1953.
- [9] CRAM HAMMOND, R. M Elementos de Química Editorial Mc. GRAW HILL, p.p. 380 - 386., 1968
- [10] DAMON, Larry), "Determinación, por GLC, de B- asarona, un componente del aceite esencial del Calamus, en saborizantes y bebidas", J.A.O.A.C., Vol 56, N 5, Set., p.p. 1281., 1973.
- [11] DEVORE, G. y MUÑOZ, M., Química Orgánica, primera edición, Publicaciones CULTURALES S.A., México, p.p. 661 - 664, 1969.

- [12] ESQUIVEL, Benjamín (1974), "Soporte en Cromatografía de Gases", Perkin - Elmer Internacional Cromatografía de Gases Nota Técnica N 2.
- [13] EUGENE, F., MEGAYESY, PREFACIO DE PAUL BUTHOD, Manual de recipiente a presión; Ed. Limusa S.A, México, 1997
- [14] GAS CHROMATOGRAPHY APLICACIONES, Instrument Marketing Division, Perkim - Elmer Corporation, Norwalk Conecticut, Aplicación N° GC DS - 004.
- [15] GIBAJA O. "Guía para el análisis de los compuestos del carbono" Tomo II, 1° Edit. 1979 Pag, 47,48.111-115.
- [16] GUEVARA O. Ching R. "Química de las reacciones orgánicas" 3° Edi. 1987 Pag. 56,57
- [17] HAROLD, A. Wittcoff PhD, Productos Químicos Orgánicos Industriales Materias Primas y Fabricación Editorial Limusa, México Vo 1 pag. 113 - 115
- [18] HENRY, Rakoff, Química Orgánica Fundamental, Segunda Edición Editorial Limusa, México 1974.
- [19] <http://jyotichem.tripod.com/products.html>.
- [20] JENKINS G. Y DU MAZ A., Quantitative Pharmaceutical Chemistry. 2da Edición. New York. U.S.A. 1937.
- [21] KIRK J. "Diccionario químico industrial" 1° Edi.1970 Pag. 154-169.
- [22] LOPEZ E. C. HERNANDEZ C.M. SANCHEZ P.C., "Determinación cinética del ácido ascórbico en zumos de frutas", Anales de Química, pag 683, 1991
- [23] MACHACA, L, "Apuntes de clase de Diseño de plantas", 2006.

- [24] MACHACA, L, "Apuntes de clase de Ingeniería de las Reacciones Químicas II", 2006.
- [25] MARINI BETTOLO, G.B.), Metodología Analítica Instrumental IIA - FAO, Agos - Oct., Lima - Perú, 1974.
- [26] MERCK, Index Twelfth Edition, 1996 - EE.UU.
- [27] MIKES, O., Laboratory Handbook of Chromatography methods, Van Nstrand, Reinhold, Great Britain, p.p. 239 - 241,1970.
- [28] PAVLOV B.-Terenticv A. "Curso de química orgánica" 2ªEdicion 45,46.
- [29] RAYMOND, Kirk, Enciclopedia de Tecnología Química, Tomo XI - IV,1ra. Edición: Editorial Hispanoamericana, Barcelona- España, pág. 229 - 247.
- [30] RETAMAR, J.A, MALIZIA, R., MOLLI, H. "Química fina aplicada a aceites esenciales de Limpia alba". *Essenze Derivati Agrumari LXIV*, pag 55, 1994
- [31] RUSHTON, J. H., COSKICH, E., Y EVERETT, H. J., Power Characteristic of mixing impellers; Parte I and II, *Chem. Eng. Prog*, 46,395-4040, 1950.
- [32] SCHERRER, R.-Beatty H."A general conversion of phenols to anilines" *journal of organic chemical*, 1972 Pag 1681-1690
- [33] SCHWARZ, J.C.P., Métodos Físicos en Química Orgánica, Editorial ACRIBIA, España, p.p. 142-185., 1968.
- [34] SMITH, J.M., Ingeniería de la Cinética Química, Novena Edición Compañía Editorial Continental S.A. de C.V., México 1995.
- [35] SOUKUP Sap, J., Vocabulario de los Nombres vulgares de Flora Peruana, Colegio Salesianos, Lima - Perú p.p. 214, 221, 306, 1970

[36] TAPIA , A. "Guía practicas de química orgánica" Univ.Villareal ,1980

Pag.72,89,85

[37] THORPE E. "Enciclopedia de química industrial" Tomo II 1º Edi. 1905

Pag.304-309.

[38] TILE, Springer Link [%20 - %20Article.htm](#), the colour reaction of phenols with the Gibbs reagent the properties of the coloured product and the optimum reaction conditions.

VII. APENDICE

BALANCE DE MATERIA: PROCESO DE OBTENCIÓN DEL 2,6 DICLOROFENOL INDOFENOL A PARTIR DE ANILINA (TECNOLOGÍA.1)

ETAPA 1. FORMACIÓN DE LA P-NITROANILINA

Tabla N° 1 a) Proceso de acidificación.

COMPUESTO	GRAMOS	MILILITROS
Anilina	89,00	87,11
Ácido acético	57,80	55,00
Agua	60,00	600,00
Total	746,80	742,11

Fuente: elaboración propia

Tabla N° 2 b) Proceso de Nitración.

COMPUESTO	GRAMOS	MILILITROS
Acetanilida	42,50	35,50
Ácido nítrico	104,00	68,00
Ácido sulfúrico	299,00	162,50
Agua	100,00	100,00
Hielo	50,00	100,00
Total	595,5	466,00

Fuente: Elaboración propia

Tabla N° 3. c) Proceso de Hidrolización.

COMPUESTO	GRAMOS	MILILITROS
p-nitroacetanilida	21,50	17,92
Hidróxido de sodio (40%)	74,51	50,00
Ácido clorhídrico c.c.	41,65	35,00
Agua	100,00	100,00
Hielo	75,00	150,00
Total	312,66	352,92

Fuente: Elaboración propia

ETAPA 2. FORMACIÓN DEL 2,6 DICLORO-4-NITROANILINA

Tabla N ° 4. Proceso de Cloración.

COMPUESTO	GRAMOS	MILILITROS
p-nitroanilina	11,10	9,25
Ácido clorhídrico c.c.	23,80	20,00
Clorato de potasio	20,00	8,62
Agua	200,00	200,00
Tricloruro de Aluminio	00,05	
Total	254,95	237,87

Fuente: Elaboración propia

ETAPA 3. FORMACIÓN DEL 2,6 DICLORO-4-AMINOFENOL

Tabla N° 5. a) Proceso de Diazotación.

COMPUESTO	GRAMOS	MILILITROS
2,6 Dicloro-4-nitroanilina	14,40	12,00
Ácido sulfúrico c.c.	9,20	5,00
Nitrito de sodio	5,00	2,31
Agua	200,00	200,00
Total	228,60	219,31

Fuente: Elaboración propia

Tabla N° 6. b) Proceso de Reducción.

COMPUESTO	GRAMOS	MILILITROS
2,6 Dicloro-4-nitrofenol	5,90	4,93
Ácido clorhídrico c.c.	59,50	50,00
Hierro	0,05	
Total	65,45	54,95

Fuente: Elaboración propia

ETAPA 4. FORMACIÓN DEL 2,6 DICLOROFENOL INDOFENOL

Tabla N° 7. Proceso de Oxidación

COMPUESTO	GRAMOS	MILILITROS
2,6 Dicloro-4-Aminofenol	4,96	4,14
Fenol	2,63	1,75
Hipoclorito de sodio	2,10	150,00
Total	9,69	155,89

Fuente: Elaboración propia

**BALANCE DE MATERIA: PROCESO DE OBTENCIÓN DEL 2,6
DICLOROFENOL INDOFENOL A PARTIR DE FENOL (TECNOLOGÍA.2)**

ETAPA 1. FORMACIÓN DE P-NITROFENOL

Tabla N° 8. Proceso de Nitración.

COMPUESTO	GRAMOS	MILILITROS
Fenol	21,00	14,30
Ácido nítrico c.c.	28,1	18,70
Agua	148,00	148,00
Total	197,10	181,00

Fuente: elaboración propia

ETAPA 2. FORMACIÓN DEL p-AMINOFENOL

Tabla N° 9. Proceso de Reducción.

COMPUESTO	GRAMOS	MILILITROS
p-nitrofenol	10,00	8,40
Agua	300,00	300,00
Zinc polvo	00,05	
Total	310,05	308,40

Fuente: Elaboración propia

ETAPA 3. FORMACIÓN DEL 2,6 DICLORO-4-AMINOFENOL

Tabla N° 10. Proceso de Cloración.

COMPUESTO	GRAMOS	MILILITROS
p-aminofenol	4,61	3,85
Ácido clorhídrico c.c.	29,60	20,00
Clorato de potasio	20,00	8,70
Agua	200,00	200,00
Tricloruro de aluminio	0,05	
Total	254,26	232,55

Fuente: Elaboración propia

ETAPA 4. FORMACIÓN DEL 2,6 DICLOROFENOL INDOFENOL

Tabla N° 11. Proceso de Oxidación

COMPUESTO	GRAMOS	MILILITROS
2,6 Dicloro-4-Aminofenol	4,96	4,14
Fenol	2,63	1,75
Hipoclorito de sodio	2,10	150
Total	9,69	155,89

Fuente: Elaboración propia

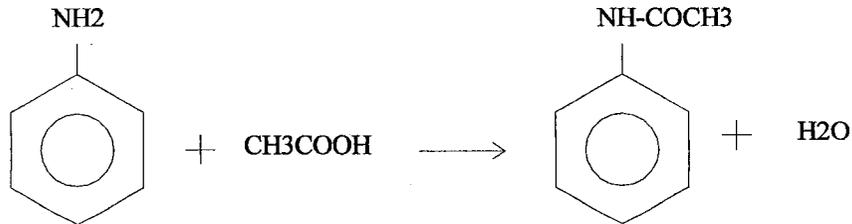
VIII. ANEXOS

Anexo 1. Balance de Materia para la cantidad de producto que se ha utilizado:

Proceso de Obtención del 2,6 Diclorofenol Indofenol a partir de la ANILINA

ETAPA 1: FORMACIÓN DE LA p-NITROANILINA

1) Formación de la acetanilida.



Anilina

Ac. Acético

Acetanilida

Nº mol 0.96

0.96 mol

Teórico: 0.3144 moles

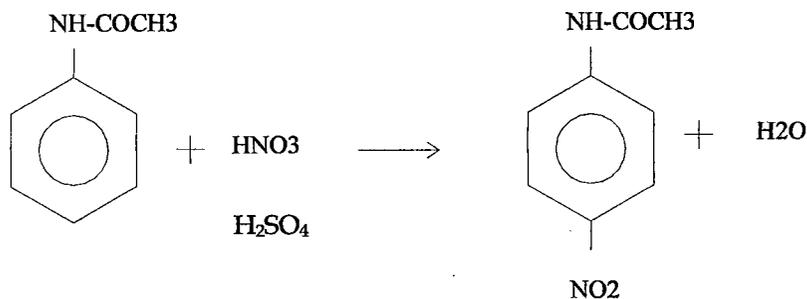
*Rendimiento: 33%

Experimental: 0.3044 moles

*Temperatura: 15°C

*Tiempo de reacción: 30 minutos.

2) Nitración de la acetanilida.



Acetanilida

Ac. Nítrico

p-Nitroacetanilida

Nº mol 0.3144

68 ml H2SO4

Teórico: 0.119 moles

*Rendimiento: 33%

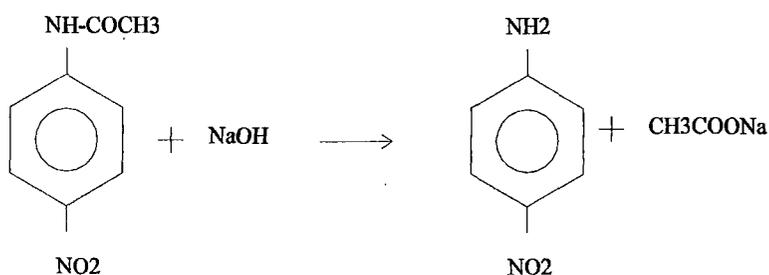
68 ml HNO3

Experimental: 0.114 moles

*Temperatura: 35°C

*Tiempo de reacción: 25 minutos.

3) Hidrólisis de la p-nitroacetanilida.



p-nitroacetanilida Hidróxido de sodio p-nitroanilina

Nº mol 0.119

Hasta alcalinizar

Teórico: 0.08 moles

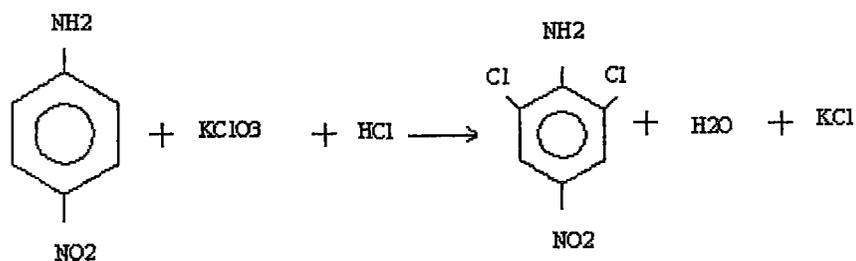
*Rendimiento: 67.5%

Experimental: 0.076 moles

*Temperatura: 100°C

*Tiempo de reacción: 30 minutos.

Etapa 2: FORMACION DEL 2,6 DICLORO-4-NITROANILINA



Anilina Clorato de potasio/ Ac. Clorhídrico 2,6 dicloro-4-nitroanilina

Nº mol 0.08

20 gr. KClO/20 ml HCl

Teórico: 0.068 moles

*Rendimiento: 87%

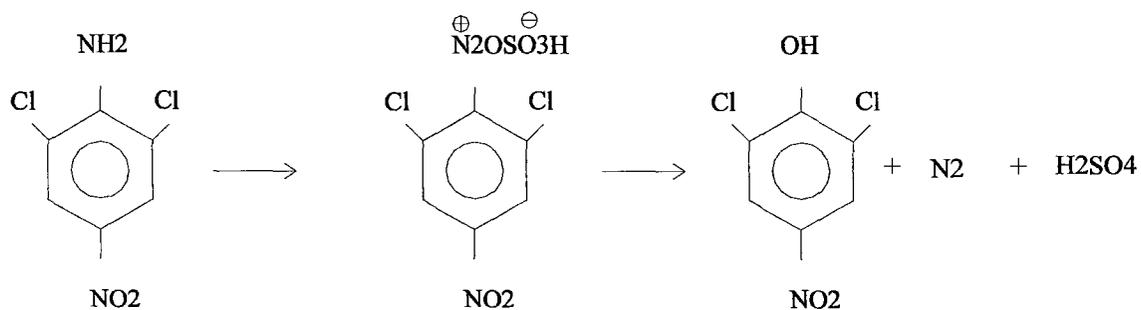
Experimental: 0.066 moles

*Temperatura: 25°C

*Tiempo de reacción: 40 minutos

Etapa 3: FORMACION DEL 2,6 DICLORO-4-AMINOFENOL

1) Diazotación del 2,6 dicloro-4-nitroanilina



2,6 dicloro-4-nitroanilina Clorato de potasio 2,6 dicloro-4-nitroanilina

Nº mol 0.068

5ml H₂SO₄/5 gr NaNO₂

Teórico: 0.0278 moles

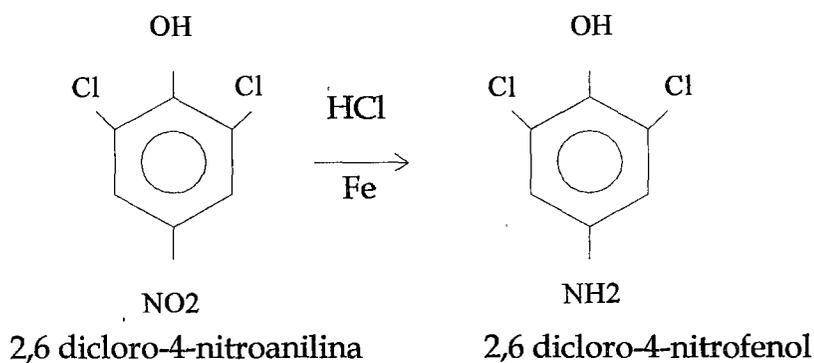
*Rendimiento: 62%

Experimental: 0.0245 moles

*Temperatura: 100°C

*Tiempo de reacción: 50 minutos

2) Reducción del 2,6 dicloro-4-nitrofenol



Nº mol 0.0278

50ml HCl/50 mg Fe

Teórico: 0.0234 moles

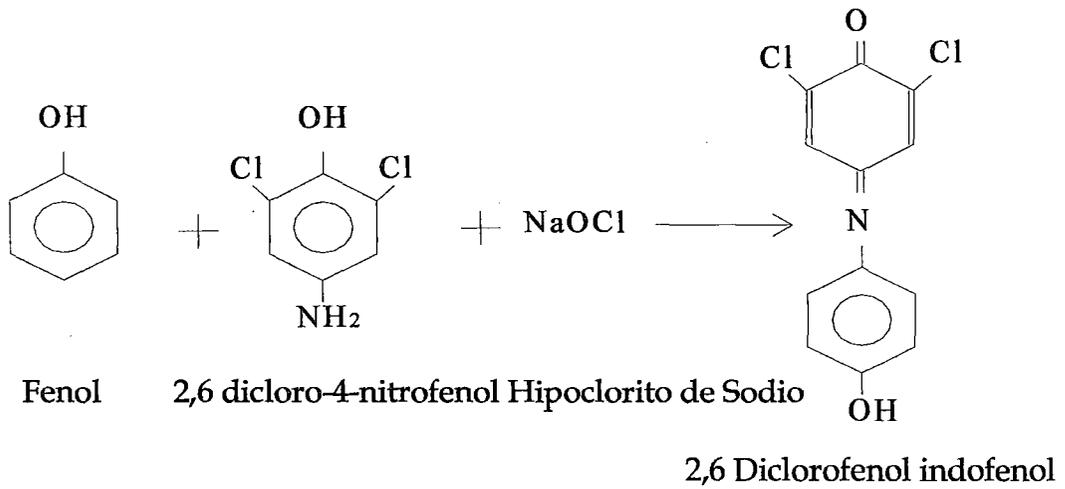
*Rendimiento: 65%

Experimental: 0.0212 moles

*Temperatura: 30°C

*Tiempo de reacción: 20 minutos

Etapa 4: FORMACION DEL 2,6 DICLOROFENOL INDOFENOL



Nº mol 0.0234

0.0234 mol

Hasta precipitación

Teórico: 0.0186 moles

*Rendimiento: 55%

Experimental: 0.0149 moles

*Temperatura: 0°C

*Tiempo de reacción: 20 minutos

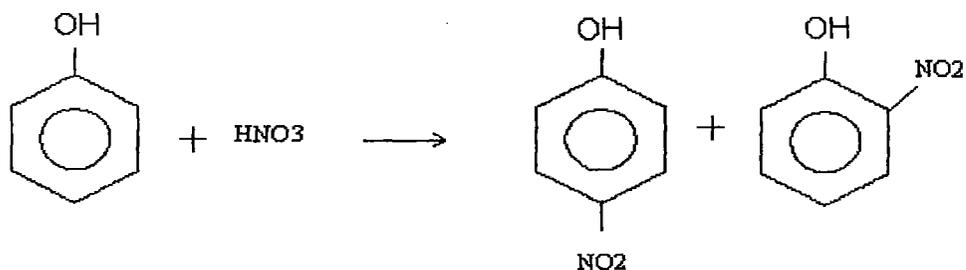
Por lo tanto se obtuvo:

Experimentalmente: 4 gramos de 2,6 Diclorofenol indofenol

Teóricamente: 5 gramos de 2,6 Diclorofenol Indofenol

Proceso de Obtención del 2,6 Diclorofenol Indofenol a partir del FENOL

ETAPA 1: FORMACIÓN DE LA p-NITROFENOL



Fenol Ac. Nítrico Diluido

p-Nitrofenol o-Nitrofenol

Nº mol 0.223

Teórico: 0.0714 moles

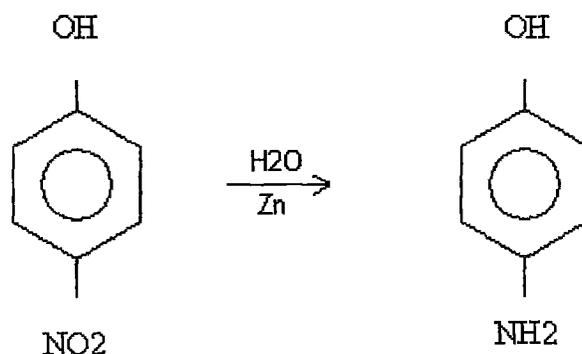
*Rendimiento: 32.3%

Experimental: 0.0679 moles

*Temperatura: 55°C

*Tiempo de reacción: 30 minutos.

ETAPA 2: FORMACIÓN DE LA p-AMINOFENOL



p-Nitrofenol Zn

p-nitroanilina

Nº mol 0.0714

50 mg de Zn

Teórico: 0.0419 moles

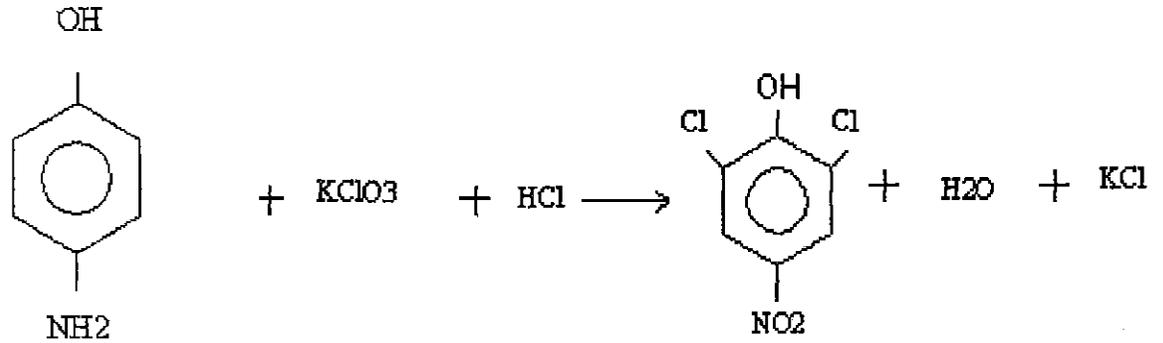
*Rendimiento: 70%

Experimental: 0.0409 moles

*Temperatura: 100°C

*Tiempo de reacción: 60 minutos.

ETAPA 3: FORMACIÓN DEL 2,6 DICLORO-4-AMINOFENOL



p-nitroanilina Clorato de potasio/ Ac. Clorhídrico 2,6 dicloro-4-nitrofenol

Nº mol 0.0419 20 gr KClO₃/20 ml HCl Teórico: 0.0235 moles

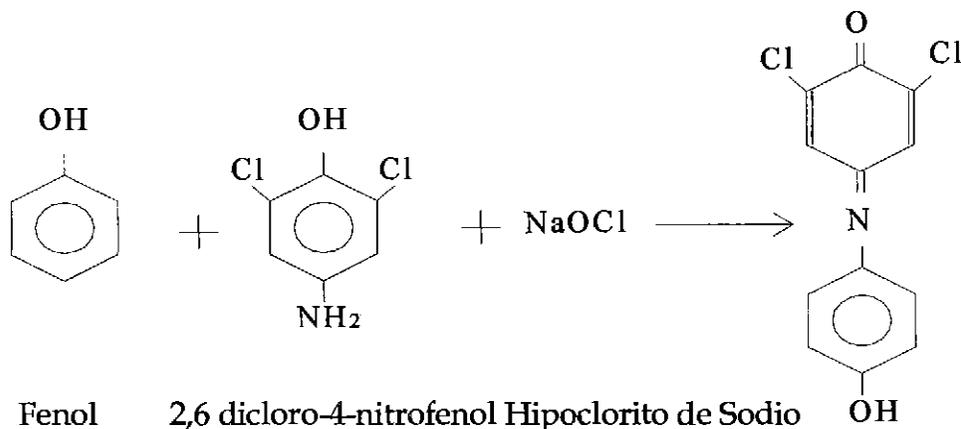
*Rendimiento: 66%

Experimental: 0.0228 moles

*Temperatura: 25°C

*Tiempo de reacción: 30 minutos.

Etapa 4: FORMACION DEL 2,6 DICLOROFENOL INDOFENOL



Fenol 2,6 dicloro-4-nitrofenol Hipoclorito de Sodio 2,6 Diclorofenol indofenol

Nº mol 0.0235

0.0235 mol

2,6 Diclorofenol indofenol

Hasta precipitación

Teórico: 0.0186 moles

*Rendimiento: 55%

Experimental: 0.0179 moles

*Temperatura: 0°C

*Tiempo de reacción: 20 minutos

Por lo tanto se obtuvo: Experimentalmente: 4.8 gr. de 2,6 Diclorofenol indofenol

Teóricamente: 5 gr. 2,6 Diclorofenol Indofenol.

Anexo 2. **Selección de la tecnología
Evaluación de la tecnología
Método de Calificación y
ponderación**

Calificación	Puntaje	Ponderación
Excelente	09-10	90-100
Bueno	06-08	60-80
Regular	03-05	30-50
Deficiente	01-02	10-20

Factores	Tecnología 1		Tecnología 2	
	Puntaje	Ponderado	Puntaje	Ponderado
Materia Prima e insumos				
• Anilina	3	90		
• Ácido Acético	5	250		
• Ácido Nítrico			5	250
• Ácido sulfúrico	4	160		
• Ácido clorhídrico	4	160	4	160
• Hidróxido de sodio (40% en peso)	5	250		
• Clorato de potasio	8	640	8	640
• Nitrito de Sodio	4	160		
• Cloruro de sodio	5	250	5	250
• NaClO solución(lejía)	4	160	4	160
• Fenol solución al 90 %	4	160	4	160
• Hierro en polvo	4	160		
• Carbón activado			8	640
• Zinc en polvo			8	640
• Tricloruro de Aluminio			8	640
• Acetanilida obtenida	3	90		
• p-nitroacetanilida obtenida	4	160		
• p-nitroanilina obtenida	4	160		
• 2,6 dicloro-4-nitroanilina obtenida	3	90		
• 2,6 dicloro-4-nitrofenol obtenido	3	90		
• p-nitrofenol obtenido			6	360
• p-aminofenol obtenido			6	360
• Rendimiento	5	250	7	490
Total		3280		4750

Se concluye que para la obtención de 2,6 diclorofenol indofenol, la presente tecnología 2 será la mejor opción, ya que la otra tecnología es mucho más costosa dado a que utiliza mayor cantidad de reactivos y a la vez contiene mayor cantidad de productos intermedios