

UNIVERSIDAD IBERO AMERICANA

INCORPORADA A LA U. N. A. M.

FACULTAD DE QUIMICA BERZELIUS

**CLORACION CATALITICA DEL BENCENO PARA
LA OBTENCION DEL HEXACLOROCICLOHEXANO
EN EL LABORATORIO.**

TESIS PARA OPTAR AL TITULO DE

QUIMICO

CARLOS ROBLEDO SAHAGUN

MEXICO, D. F. 1959



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A MIS PADRES CON GRATITUD Y CARINO.

A MIS HERMANOS, ABUELITOS Y TIOS.

A LA FAMILIA CARRETERO.

A: DN. LUIS M. VEREA.
DIRECTOR DE LA FACULTAD DE
QUIMICA BERZELIUS.

AL: ING. QUIM. ANDREW SPEIRS.
POR LA AYUDA PRESTADA PARA LA
REALIZACION DE ESTE TRABAJO.-

AL: ING. QUIMICO LUIS J. SOTO.
POR LA DIRECCION DEL MISMO.

A MIS COMPANEROS, AMIGOS Y MAESTROS.

S U M A R I O

I.- INTRODUCCION.

II.- ANTECEDENTES.

A.- INSECTICIDAS.

B.- HEXACLOROCICLOHEXANO.

III.- EXPERIMENTACION.

A.- CLORACION DEL BENCENO EMPLEANDO LUZ

ACTINICA COMO CATALIZADOR.

B.- DETERMINACION DEL ISOMERO GAMA POR

METODO CROMATOGRAFICO.

IV.- DISCUSION DE RESULTADOS.

V.- CONCLUSIONES.

BIBLIOGRAFIA.

- - - - -

C A P I T U L O I

I N T R O D U C C I O N

Siendo la agricultura uno de los principales renglones de la vida nacional, la demanda de compuestos para combatir las plagas que la azotan es de -- consideración, desgraciadamente la industria química nacional no fabrica muchas de estas substancias que son requeridas por el campo, por lo cual es necesario recurrir a su importación para satisfacer la demanda existente, con el consiguiente daño para la economía debido a la salida de divisas para el extranjero.

Tal es el caso del hexaclorociclohexano que es el insecticida principalmente empleado para combatir las plagas del algodón, alcanzando el volumen de su importación de unas 600 toneladas anuales en adelante.

Esta demanda, unida a las razones anteriormente mencionadas, despertaron un cierto interés por este compuesto que indujeron a efectuar algunas investigaciones en el laboratorio, tendientes a obtener datos preliminares para estudiar la posibilidad de su fabricación en México.

El presente trabajo es un breve estudio de algunas de las condiciones en las cuales se realiza la síntesis de dicho compuesto en el laboratorio. Este estudio se puede dividir en tres partes:

1.- La reacción propiamente dicha; esto es una serie de pruebas con variaciones en las condiciones de la reacción como: por ciento de benceno clorado, temperaturas de reacción, materiales empleados en el aparato de laboratorio etc.

2.- La eliminación del benceno que no reaccionó en una forma rápida y eficaz.

3.- La determinación del contenido de isómero gama que es el constituyente activo en la mezcla de isómeros obtenidos, ya que el hexaclorociclohexano - esta formado por varios de ellos y este es el único que posee valor insecticida.

Los resultados del presente estudio, servirán como base para una primera apreciación de las posibilidades técnico - económicas de la producción del hexaclorociclohexano en México, así mismo permitirá contar con algunos otros elementos de juicio que nos indiquen la necesidad de experimentación adicional para el caso de que se juzgue de interés su realización industrial.

C A P I T U L O I I

A N T E C E D E N T E S

ANTECEDENTES GENERALES DE INSECTICIDAS.

El empleo de compuestos químicos tóxicos para combatir plagas data desde los tiempos más remotos. Homero nos menciona el azufre empleado como insecticida. En el año 900 D.C. los chinos usaban arsénico para matar los insectos en sus jardines. Con el transcurso de los años se fueron empleando diferentes -- Substancias tales como: tabaco, nicotina, pastas de -- fósforo, sulfuro de carbono, cloruro mercuríco etc, -- hasta llegar al año de 1867 que marca el final del -- primer período, dando paso al segundo que se inicia con el uso del Verde de París (Paris Green), que es un compuesto arsenical de cobre, empleado durante la invasión de la Leptinotarsa Decemlineata en los campos de papa del Mississipi.

No es solamente un compuesto lo que marca la -- división entre los dos primeros períodos, sino tam -- bién la aplicación organizada y sistemática de una determinada substancia, pues el agricultor se convenció de que debía no solo tratar de remediar, sino -- prevenir en lo posible el desarrollo de plagas en -- los campos de su propiedad.

Durante largo tiempo el Verde de París fué el insecticida principalmente empleado. Dano origen en -- 1900 a las primeras leyes que regulan la concentra --

ción y calidad de los insecticidas empleados en los Estados Unidos.

Algunos de los principales compuestos empleados en aquella época, así como los usos a que se les destinaba son:

Arsénico combinado con cobre, plomo y calcio fueron los principales por su amplio uso, pero además se utilizaron pastas de fósforo para hormigas, cucarachas y roedores; estricnina para roedores, tallio para hormigas y roedores y selenio para larvas de algunos insectos y huevecillos de moscas, el mercurio usado como sublimado y el calomel, eran recomendados como repelentes de insectos y más tarde como desinfectantes de semillas.

Fluoruro de sodio era el veneno más común para las hormigas y cianuro de calcio y sodio los fumigantes universales.

La nicotina concentrada fué ampliamente usada en el campo y jardines caseros.

Dado que los compuestos usados en aquella época son extremadamente venenosos, se formó en 1925 la primera institución oficial para controlar los residuos que quedaban en las frutas y otros comestibles.

Dependencia creada por la necesidad de prote-

ger al consumidor, debido a los numerosos casos de intoxicación producidos por dichas sustancias.

Posteriormente la Segunda Guerra Mundial, marcó el final de la segunda etapa la cual se caracterizó por el predominio de los compuestos inorgánicos; dando paso a una nueva era que, con un creciente desarrollo de la industria química, logró la síntesis de numerosos compuestos orgánicos de mayor actividad insecticida que los anteriormente usados, como son por ejemplo: DDT, BHC, fosfatos orgánicos etc; siendo estas sustancias la base de los pesticidas modernos, aunque no por eso han dejado de usarse los compuestos inorgánicos tales como los arseniatos de calcio, plomo y sodio; el sulfato de cobre y el simple azufre finamente molido.

Derivado de la constante lucha del hombre contra los insectos, las primeras sustancias químicas con propiedades tóxicas empleadas para combatirlos se denominaron insecticidas (porque eran empleadas únicamente para matar insectos), pero con el transcurso del tiempo, se fueron descubriendo diferentes sustancias con nuevas propiedades, por lo que su utilidad se fué haciendo cada vez más amplia. Esto originó en los Estados Unidos, que se fueran empleando diferentes nombres genéricos para estas -

substancias, que provienen del uso específico a que se les destinaba; así en 1910, el "Acta Federal de Insecticidas", incluye dos que son: insecticidas y fungicidas y algunos años más tarde, en 1917 la misma fuente incluye insecticidas, fungicidas y roden-
ticidas.

Actualmente el término "Pesticida" es el empleado para denominar aquellas substancias utilizadas ya sea como insecticidas, fungicidas ó roden-
ticidas.

Existen varias clasificaciones para dividir las substancias empleadas en el control de plagas, siendo probablemente la más satisfactoria, la basada en el uso específico que se le da a cada compuesto ó mezcla de compuestos, misma que a continuación se indica.

A.- Substancias químicas para el control de insectos.

1.- Insecticidas

a) Venenos estomacales

b) Venenos de contacto

c) Fumigantes

2.- Atrayentes

3.- Repelentes

4.- Substancias Auxiliares

B.- Substancias químicas para el control de hongos.

1.- Fungicidas

a) Erradicantes

b) Protectivos

2.- Fungistáticos

C.- Substancias químicas para el control de plantas indeseables.

Herbicidas

D.- Substancias químicas para el control de roedores.

Rodenticidas

La distinción entre venenos estomacales e insecticidas de contacto y los fungicidas erradicantes y protectivos, es difícil de hacer, porque muchos materiales actúan de las dos formas y ciertas substancias se utilizan de ambas maneras como insecticidas y como fungicidas. Debido a estas propiedades comunes, se dificulta su clasificación.

Los pesticidas pueden ser también clasificados por la forma como son aplicados en : líquidos, polvos, gases y aerosoles, ó por el uso específico a que se les destina en : larvicidas, ovicidas, acaricidas etc.

Desde el punto de vista químico, pueden ser -

clasificados básicamente en dos grupos: orgánicos e inorgánicos.

En México, la Secretaría de Agricultura y Ganadería por medio de una de sus dependencias denominada Defensa Agrícola, es la encargada de controlar la calidad de los insecticidas empleados, teniendo como base las normas de los Estados Unidos, ya que estas se ajustan a nuestras necesidades y tal vez también, porque muchos de estos productos son provenientes de dicho país.

ANTECEDENTES SOBRE EL HEXACLOROCICLOHEXANO

El 1,2,3,4,5,6 hexaclorociclohexano era conocido muchos años antes de saberse sus propiedades insecticidas. El primero en sintetizarlo fué Michael Faraday en 1825. Meunier en 1836 demostró la existencia de dos isómeros y en 1912 Van der Linden informó la existencia de dos isómeros más, siendo denominados según su orden de descubrimiento: alfa, beta, gamma y delta.

Su poder insecticida fué descubierto casi simultáneamente en Francia por Dupire y Recourt (1941) y en Inglaterra por Slade y colaboradores (1942).

Sin embargo los descubrimientos franceses debido a la situación que prevalecía por la guerra no se hicieron públicos sino hasta 1945.

De la mezcla de isómeros que contiene, se encontró que el constituyente activo es el gamma, este isómero con una pureza de 99% ó más, se encuentra en el mercado conocido con el nombre de "lindano", denominación derivada de su descubridor.

Varios nombres han sido dados al hexaclorociclohexano (HCH), siendo tal vez el más conocido el de BHC (hexacloruro de benceno). Este nombre desde el punto de vista químico es incorrecto, pero ha llegado a ser tan conocido que es difícil que pue-

da ser reemplazado. Otros nombres con los que se conoce este producto es el de gama hexano, que es una marca comercial y 666 derivado de su fórmula bruta (C₆H₆Cl₆)

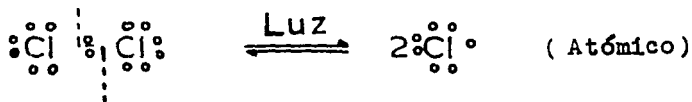
PREPARACION Y PROPIEDADES

La estructura del benceno permite que este -- tenga dos tipos de reacciones:

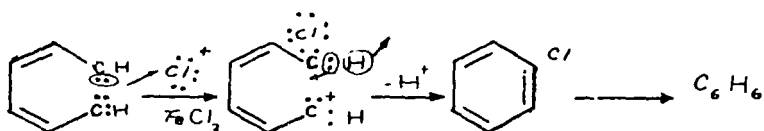
- 1) Substitución
- 2) Adición

En las reacciones con los halógenos y en el - caso presente con el cloro, para dirigir la reac -- ción en un sentido ó en otro es necesaria la pra - sencia de catalizadores; empleandose por ejemplo : para las reacciones de substitución el cloruro férrico y en las de adición luz actínica.

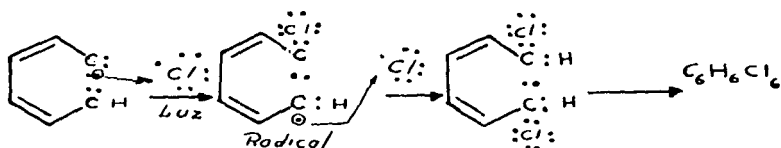
Pudiendo el cloro reaccionar segun estos dos mecanismos: a) Iónico b) Atómico, dando en el primer caso reacciones de substitución y en el segundo de adición.



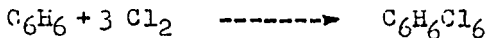
Substitución:



Adición:



Es decir el benceno acepta seis átomos de Cl:



De esta reacción se obtienen un conjunto de -
compuestos que poseen la misma fórmula bruta, pero
cuyo comportamiento varía, debido a la diferente co-
locación en el espacio de los átomos de cloro.

ISOMERIA

La configuración rígida del ciclohexano, nos -
hace considerar a todos los átomos de carbono en -
un mismo plano, lo que da por resultado la posibili-
dad de 9 isómeros del hexaclorociclohexano, dos de
los cuales serían imágenes de espejo. Al considerar
los postulados de la química moderna, en la que la

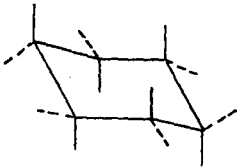
FIGURA 1



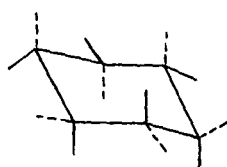
α



α



β



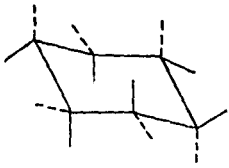
γ



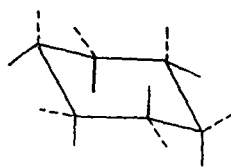
δ



ϵ



ζ



θ

α aaeaaa
 β eeeeee
 γ aaeaaa
 δ aaeaaa
 ζ aaeaaa

α aaeeee
 γ aaeeee
 ϵ aaeaaa
 θ aaeeee

configuración del ciclohexano no es rígida, sino - que toma dos configuraciones principales la forma "trans" ó de silla y la forma "cis" ó de bote, se - encuentra que el número de isómeros teóricos aumenta considerablemente.

Por estudios de difracción y rayos x, se demostró que los isómeros; alfa, beta, gama, delta y eta -- del hexaclorociclohexano existen en la forma trans la cual tiene la mínima energía potencial a temperatura ambiente.

En la forma trans se pueden tener dos tipos - de ligaduras entre carbono e hidrógeno y carbono - cloro, seis son paralelas a su plano de simetría, - tres sobre y tres debajo de los planos de los átomos de carbono y se denominan ligaduras axiales, - mientras que seis yacen radialmente hacia afuera - en ángulos de $109^{\circ} 28'$ paralelas al plano del anillo y se denominan ligaduras ecuatoriales.

En la forma trans o de silla se tienen 16 estereoisómeros posibles del HCH; de estas, tres serían imágenes de espejo, dejando 13 posibilidades este - reométricas. Numerosas consideraciones teóricas reducen los estereoisómeros a 8 (Fig.1).

Según Blekkingh cada uno de los 8 isómeros -- puede existir teóricamente en una ó más formas de

de bote. Sin embargo poca ó ninguna evidencia hay de su existencia a temperatura ambiente. Coincidiendo varias opiniones en considerar que de los 8 isómeros realmente posibles en las mezclas de HCH técnico ó sea el obtenido directamente de la reacción, 5 incluyendo un par de imágenes de espejo son los que deben predominar, siendo estos: alfa (isómero par) beta, gama y delta.

En la tabla I se mencionan cuatro opiniones de los porcentajes entre los cuales oscilan los isómeros del HCH. (Los números colocados en la parte superior corresponden a las referencias bibliográficas).

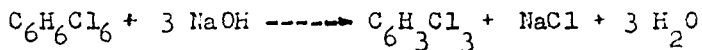
TABLA I
COMPOSICION DEL H C H TECNICO

	9	10	11	12
ISOMEROS	COMPOSICION EN %			
Alfa	60 - 70	sobre 70	55	55 - 80
Beta	5 - 6	5	14	5 - 14
Gama	13	10 - 12	12	8 - 15
Delta	6	7	8	2 - 16
Eta	---	---	3 - 4	3 - 5

PROPIEDADES QUIMICAS

El HCH es un compuesto extraordinariamente estable a la acción de la luz, calor y oxidación; tan-

to en condiciones ácidas como neutras. Puede ser re-
cristalizado de ácido nítrico concentrado y calien-
te sin pérdida apreciable. Sin embargo, en presencia
de álcalis se efectúa una reacción en la cual el
HCH pierde tres moléculas de HCl dando como resul-
tado tricloro benceno.



Siendo básicamente el 1,2,4 tricloro benceno
el resultante.

PROPIEDADES FISICAS

El HCH es un sólido amorfo de color grisaseo
ó café amarillento, con un olor a moho caracterís-
tico, que empieza a fundir a los 65 °C y que está -
formado por la mezcla de varios isómeros cuyas pro-
piedades difieren entre sí. Las solubilidades de --
los isómeros en compuestos orgánicos varían amplia-
mente y generalmente en el siguiente orden: delta >
gama > eta > alfa > beta

A continuación se mencionan algunas de las --
propiedades de los diferentes isómeros.

TABLA II

	Punto de Fusión °C	Presión de vapor a 20°C en mm.Hg.
Alfa	159 - 160	0.020
Beta	309 - 310	0.005

	Punto de Fusión °C	Presión de vapor a 20°C on mm.Hg.
Gama	112 - 113	0.030
Delta	138 - 139	0.020

TABLA III

SOLUBILIDAD DE LOS DIFERENTES ISOMEROS A 20 °C

SOLVENTES	grs/100 grs. de Solución			
	Alfa	Beta	Gama	Delta
Ac. Acético Glacial	4.2	0.1	12.8	25.6
Acetona	13.9	10.3	43.5	71.1
Benceno	9.9	1.9	28.9	41.1
Cloroformo	6.3	0.3	24.0	13.7
Eter	6.2	1.8	20.8	35.4
Ciclohexano	1.4	0.8	4.6	2.7
Alcohol etílico	1.8	1.1	6.4	24.2
Alcohol metílico	2.3	1.6	7.8	27.3
Toluzno	9.0	2.1	27.6	41.6
Xileno	8.5	3.3	24.7	42.1

COMPORTAMIENTO COMO INSECTICIDA

El HCH es un compuesto muy efectivo contra -- gran número de insectos dañinos, pero su empleo se ve restringido debido a que no se le debe usar en la protección de vegetales que van al consumo público si se comen estos poco tiempo después de haber recibido la aplicación, pues deja en estos sabo

res extraños.

A continuación se mencionan algunos de los insectos contra los cuales se ha comprobado su efectividad.

Pulgón del algodón	Mayate del maiz
Picudo del algodón	Araña roja
Gusano soldado	Chapulines
Gusano medidor	Langostas
Fulga saltona	Trips

C A P I T U L O I I I

EXPERIMENTACION

CLORACION DEL BENCENO EMPLEANDO LUZ ACTINICA COMO CATALIZADOR.

1.- Materias Primas

a) Benceno: se empleó el denominado grado nitración. Antes de usarlo se le hizo pasar a través de alúmina activada, con el objeto de eliminarle las impurezas tales como pequeñas cantidades de agua y Fe, el cual puede actuar como catalizador favoreciendo las reacciones de sustitución y por lo tanto impurificando el producto. Además, para tratar de formarse una idea acerca de su calidad, se le efectuaron dos determinaciones: densidad y destilación de una muestra de 100 ml.

b) Cloro: proveniente de celdas electrolíticas. No se juzgó necesario hacerle determinación alguna.

2.- Aparato empleado

Por ser dos los pasos necesarios para esta síntesis, fueron así mismo dos los aparatos usados. Aquel en el que se efectuó la reacción propiamente dicha, y el empleado para la eliminación del benceno (paso necesario para lograr a continuación la cristalización del producto)

a) El primero (Fig.2), comprendía un reactor (1) con capacidad de 5000 ml., el cual poseía tres bocas (2, 3, 4) por una de las cuales (2) se introdujo cloro en -

forma gaseosa, el cual provenía de un tanque cuyo contenido aproximado era de 3Kgs., el que se encontraba en una báscula que sirvió para controlar la cantidad adicionada. Por la parte inferior del reactor se tenía la salida (6) de la masa reaccionante, la que continuaba por la tubería para ser sometida a la acción de la luz actínica (7) que estaba constituida por una lámpara de vapor de mercurio de 125 watts de potencia. A -- continuación se tenía el enfriador (8) destinado a absorber la mayor parte del calor desprendido en la reacción, y posteriormente la bomba (9) que era la encargada de hacer circular la masa a través de todo el sistema, encontrábase inmediatamente después de esta, otro refrigerante (10) con el propósito de eliminar el resto del calor producido y baja en lo posible la temperatura para favorecer la absorción del cloro por el benceno. El retorno de la masa al reactor era por la boca (3).

En este aparato el material en contacto con la masa reaccionante fué básicamente vidrio pyrex, empujándose en las uniones plástico tipo tygon, pero este en la menor cantidad posible pues por las observaciones efectuadas, parece ser que entorpecía la marcha de la reacción. Más adelante se mencionará más ampliamente este detalle.

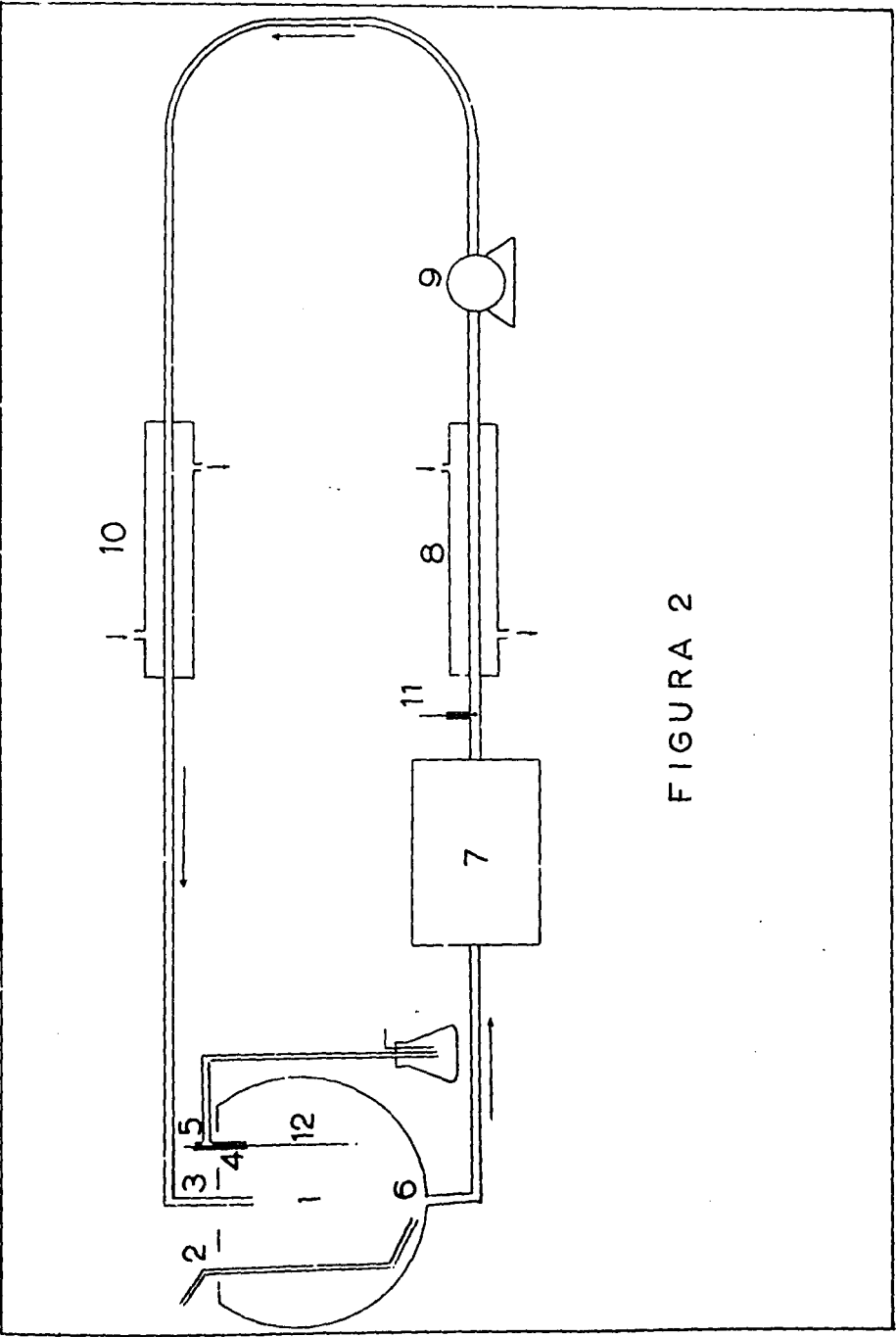


FIGURA 2

b) El segundo aparato (Fig. 3) constaba básicamente de un recipiente (1) donde se colocaba la mezcla HCH - benceno, y que se encontraba en la parte superior de lo que podría llamarse cuerpo del evaporador (2), el cual estaba ligeramente inclinado para favorecer la formación de la película que va descendiendo y que está en contacto con la superficie de la pared, la cual es calentada por medio de vapor que circula a través de la chaqueta que lo rodea.

Al final de este, se encontraba un recipiente (3) destinado a recibir el HCH.

Paralelo al evaporador y unido por el brazo inclinado (4), se encontraba un refrigerante cuyo objeto era condensar los vapores del benceno separado. (5)

A continuación un pequeño tanque (6) para recibir el benceno y que en la parte superior tenía una salida (7) para la eliminación de los gases no condensables.

Este aparato, al igual que el anterior estaba -- construido de vidrio pyrex, con juntas esmeriladas.

3.- Método empleado

Una vez cargado el reactor con benceno, se le empezó a burbujear cloro; iniciándose al mismo tiempo la recirculación del líquido a través del sistema, es decir bajo la luz actínica, los enfriadores y el reactor.

FIGURA 3

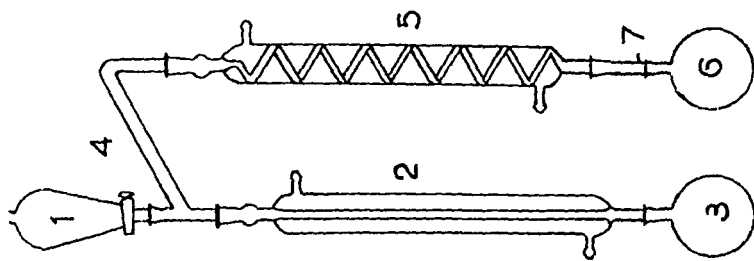
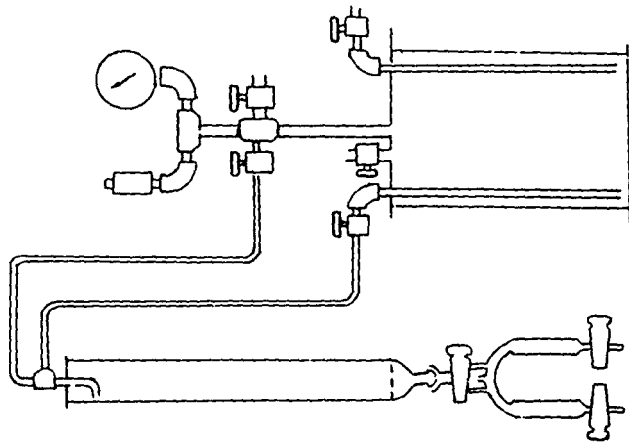


FIGURA 4



Esta operación se continua durante el tiempo necesario para adicionar el cloro que reacciona con la cantidad de benceno deseada.

Durante esta adición se procura mantener la temperatura lo más baja posible, pues parece ser que las temperaturas altas favorecen la formación del isómero alfa, haciendo que el gama disminuya.

Cuando ha reaccionado aproximadamente la cantidad de benceno deseada, se suspende la adición de cloro y se continua la recirculación de la mezcla durante un tiempo para lograr que todo el cloro reaccione.

Siendo el siguiente paso la eliminación del benceno no transformado a HCH. Debiendo ser esta lo más completa posible, para que el producto obtenido no quede con una consistencia pastosa que hace imposible su empleo.

Las pruebas efectuadas parecen indicar que la forma más rápida y eficaz de eliminar el benceno, consiste en hacer pasar la mezcla HCH - benceno en capas delgadas sobre una superficie caliente. Por lo cual se diseñó en escala de laboratorio un evaporador sencillo de película descendente (Fig.3)

Una vez efectuada esta evaporación, se procede a la eliminación de los restos de benceno por medio de un arrastre con vapor de agua.

Estas dos operaciones son suficientes para la separación casi completa de los dos componentes. Pudiéndose en esta forma proceder a la cristalización del producto, que fundido se recibe en agua, separando esta posteriormente por decantación y dejando secar los cristales de HCH.

Tanto el método como el aparato empleados en estas determinaciones, sufrieron durante el desarrollo de este estudio pequeñas modificaciones hasta llegar al descrito anteriormente.

Las variables consideradas para este estudio fueron: cloro total añadido, concentración de este en la solución, temperaturas de operación, flujo de recirculación y tiempo de reacción.

Estas variables están relacionadas entre sí, es decir, al modificar alguna de las condiciones de reacción, una ó varias de las restantes resultan afectadas.

1) La cantidad de cloro total agregado, se controló en relación del porcentaje de benceno clorado; este depende de la velocidad de reacción del cloro y benceno, que es diferente según el isómero del HCH formado y de la solubilidad de estos en el benceno.

Los isómeros alfa y beta son los más insolubles; siendo el alfa el que en mayor cantidad se encuentra en el HCH técnico (en un 70%). Las diferentes velocidades

des de reacción de los isómeros y sus solubilidades, crean la necesidad de clorar solo una parte del benceno presente, cuando se emplea el sistema anteriormente mencionado, pues el resto del benceno es usado como disolvente de los isómeros gama y delta principalmente; y como vehículo para los pocos solubles (alfa y beta), obteniéndose en esta forma una mezcla suficientemente fluida para circular a través de todo el sistema.

William A. Lande Jr. menciona que se puede clorar del 20 al 50% del benceno presente, pero sin aclarar cual es el equipo empleado; es decir si toda la reacción se efectúa en un reactor; ó si por el contrario el fluido reaccionante como en el presente caso, sale del reactor para pasar bajo la acción de la luz actínica y después por un enfriador para regresar nuevamente al reactor.

Las pruebas efectuadas indican que se puede clorar aproximadamente un 20% del benceno sin gran riesgo de obstrucción de las tuberías por los cristales de los isómeros alfa y beta.

2) Siendo la reacción exotérmica, el trabajo para la obtención de temperaturas bajas se dividió en dos partes:

a) Eliminación de la mayor cantidad posible del calor cedido durante la reacción. Esto se efectuó por -

medio de dos refrigerantes en vez de uno que originalmente formaba parte del aparato.

b) Control del calor producido en el seno de la masa reaccionante.

Se observó claramente, que para lograr temperaturas más bajas se hizo necesario un control de la velocidad de adición del cloro, de la concentración de este en la solución y del flujo de recirculación, por lo cual en las pruebas efectuadas se trató de mantener constante la concentración de cloro en el benceno, para evitar cambios bruscos de temperatura.

3) Así mismo se encontró que para una carga de 2.5 lts. de benceno en el reactor, un flujo de 12 a 15 lts/h permite mantener una conveniente concentración de cloro en el seno del líquido, así como una velocidad de reacción que permite efectuar esta en un tiempo relativamente corto.

4) Originalmente la tubería por la cual circulaba el líquido estaba constituida casi en su totalidad por manguera de plástico tipo tygon que permitía darle mayor flexibilidad al sistema, pero por la rapidez con que este material se deterioraba, dando lugar en algunos casos a pérdidas de benceno y HCl, se hizo necesario sustituirla en su mayor parte por vidrio, notándose que el tiempo de reacción disminuía notablemente

(más del 50% sobre el anterior) por lo que se optó por emplear vidrio en todo el equipo en contacto con la masa reaccionante.

5) Por último, el sistema seguido originalmente para la evaporación del benceno que no reaccionó, sufrió cambios de consideración, debido a que cuando se concentraba la mezcla benceno - HCH, en el reactor, no se lograba eliminar todo el benceno, quedando el producto final con una constitución pastosa. Por lo cual, se optó por emplear el sistema de evaporación por película descendente, con vapor como medio de calentamiento, obteniéndose por este método resultados satisfactorios.

DETERMINACION DEL ISÓMERO GAMA POR METODO CROMATOGRAFICO.

Como se mencionó anteriormente, del conjunto de isómeros obtenidos solo el gama es activo; constituyendo el resto de los isómeros un producto sin valor.

Siendo varios los métodos que existen para su determinación como son:

1) Determinación de su actividad biológica

2) Determinación basada en la espectrografía al infrarrojo como los desarrollados por Daasch, Kauer, Duval y Alquist.

3) Partición cromatográfica que es el más empleado industrialmente.

Habiéndose seguido en el presente trabajo el método desarrollado por Aepli, Munter y Gall que tiene sobre los anteriores la ventaja de su rapidez y equipo poco costoso.

Este método no es el más preciso, pues permite un error del 2% sobre el contenido de isómero gama, sin embargo esta aproximación se considera suficiente para análisis de rutina.

DESCRIPCION DEL METODO.

Reactivos:

- 1.- Hexano normal
- 2.- Nitrometano

- 3.- Acido silícico
- 4.- Solución de colorante violeta DyC No. 2 (1 hidroxil-4- p tolueno antraquinona)
- 5.- Solvente móvil:hexano normal saturado de ni trometano.

Aparato empleado.

Columna de vidrio pyrex, en cuya parte inferior - coloca un disco de vidrio poroso; unido a la columna por medio de una junta esmerilada, se encuentran dos colectores de las fracciones. Además, un tanque con -- solvente móvil y otro de nitrógeno, el cual se emplea para comunicar presión a la columna ó lograr cuando - es necesario la alimentación de solvente a esta (Fig.4)

Operación:

Se pesa una cantidad de muestra tal que permita tener en la columna aproximadamente entre 0.2 y 0.3 grs. de isómero gama.

A esta muestra se le efectúan varias extraccio - nes con solvente móvil, siendo la primera de estas en caliente. Decantándose cada vez sobre un embudo de vi drio poroso adaptado a un matraz aforado y aplicando ligero vacío cada vez que es necesario.

Terminadas las extracciones se le añade al ma - traz 1 ml. de colorante violeta D&C No.2 aforándose a continuación.

De este se toma una parte alícuota y se introduce en la columna, la cual previamente se ha cargado con ac. silícico perfectamente mezclado con el solvente eluyente.

Una vez que el problema se encuentra en la columna, se efectúan las conexiones necesarias para que pueda ser alimentada de solvente ó simplemente reciba la presión del tanque de nitrógeno para la extracción de las diferentes fracciones.

El colorante se emplea para tener una idea de la uniformidad con que el problema atraviesa la columna de ac. silícico ya que si su descenso no es uniforme, habrá un error que ocasionará que la determinación sea inútil.

Una vez extraídas las fracciones necesarias se evaporan estas para proceder a la identificación del isómero gama. Diferenciación que se puede efectuar -- por medio de los puntos de fusión ó simplemente por un examen ocular, ya que los cristales formados por los isómeros difieren entre sí notablemente y habiéndolos visto una vez se reconocen con facilidad.

Además, los isómeros se presentan generalmente - conservando un cierto orden; separando los distintos componentes parecen fracciones que no contienen materia sólida, sino frecuentemente una pequeña canti -

dad de material aceitoso.

El orden en que suelen aparecer es:

1.- Productos sobreclorados como los hepta y octaclorociclohexanos; viniendo a continuación de estos material aceitoso.

2.- Isómero alfa caracterizado por su apariencia escamosa ó esponjosa, seguido tal vez de aceites.

3.- Isómero gama que cristaliza en forma de roseta delgada ó abanico.

Una vez separadas las fracciones del isómero gama se disuelven, recristalizan y pesan conociendo en esta forma el contenido de dicho isómero en la muestra problema.

T A B L A IV

PRUEBA No.	Cloro Total Grs.	Proror. Cloro %	C ₆ H ₆ Total Grs.	Temperaturas °C.			Tiempo Reacción Min.	Flujo Lts/h	H.C.H. Obtenido Grs.	% de Conver.	Clor Reac
				T ₁	T ₂	T ₃					
1	322	37	373	55	36	43	370	2.0	312.6	70.8	29
2	1336	63	2195	35	26	29	660	5.0	1219.0	64.1	35
3	1600	73	2195	40	23	29	610	7.2	1404.0	69.0	31
4	1334	61	2195	33	30	32	350	24.0	1334.0	66.3	33
5	1400	30	1756	36	23	33	705	12.0	1410.0	73.2	20
6	1525	70	2195	34	27	32	326	10.0	1642.0	79.0	21
7	1712	73	2195	32	26	30	222	15.0	2172.0	93.5	0
8	1542	70	2195	32	26	30	197	15.0	1930.0	94.0	0
9	1334	63	2195	31	26	29	202	12.0	1730.0	94.0	0
10	1333	61	2195	30	26	29	135	10.0	1692.0	92.9	0

T A B L A I V

No.	C ₆ H ₆ Total Grs.	Temperaturas °C.			Tiempo Reacción Min.	Flujo Lts/h	H.C.H. Obtenido Grs.	% de Conver.	Cloro no Reaccionó %	Cantidad de:		Rend. Gama Base HCH. %	Benceno Recuperado	
		T ₁	T ₂	T ₃						Benceno Grs.	Clorado %		ml.	%
	878	55	36	43	370	2.0	312.6	70.8	29.2	84.0	9.55	8.72	530	63.0
	2195	35	26	29	660	5.0	1219.0	64.1	35.9	326.0	14.34	14.08	1130	45.3
	2195	40	28	29	610	7.2	1404.0	69.0	31.0	403.0	13.34	14.66	1477	59.0
	2195	33	30	32	350	24.0	1334.0	66.3	33.2	357.6	16.28	7.20	1080	43.2
	1756	36	28	33	705	12.0	1410.0	73.2	26.8	376.0	21.42	14.76	1020	51.0
	2195	34	27	32	326	12.0	1642.0	79.0	21.0	442.0	20.20	14.28	1542	61.7
	2195	32	26	30	222	15.0	2172.0	93.5	6.5	583.0	26.56	13.10	1584	63.4
	2195	32	26	30	197	15.0	1950.0	94.0	6.0	531.0	24.19	13.42	1702	68.0
	2195	31	26	29	202	12.0	1730.0	94.0	6.0	477.0	21.73	13.84	1632	65.1
	2195	30	26	29	195	12.0	1692.0	92.9	7.1	454.0	20.68	13.92	1647	66.0

T A B L A IV

Tempo Reacción h.n.	Flujo Lts/h	H.C.H. Obtenido Grs.	% de Conver.	Cloro no Reaccionó %	Cantidad de: Benceno Grs.	Clorado %	Rend. Gama Base HCH. %	Benceno Recuperado ml.	%	Benceno Perdido %
70	2.0	312.6	70.8	29.2	94.0	9.55	8.72	530	63.0	27.45
80	5.0	1219.0	64.1	35.9	326.0	14.34	14.08	1130	45.3	39.86
90	7.2	1404.0	69.0	31.0	403.0	13.34	14.66	1477	59.0	22.66
100	24.0	1334.0	66.3	33.2	357.6	16.28	7.20	1080	43.2	40.52
105	12.0	1410.0	73.2	26.8	376.2	21.42	14.76	1020	51.0	27.58
126	12.0	1642.0	79.0	21.0	442.0	20.20	14.28	1542	61.7	18.10
122	15.0	2172.0	93.5	6.5	583.0	26.56	13.10	1584	63.4	10.00
127	15.0	1980.0	94.0	6.0	531.0	24.19	13.42	1702	63.0	7.81
102	12.0	1780.0	94.0	6.0	477.0	21.73	13.84	1632	65.3	12.97
125	12.0	1692.0	92.9	7.1	454.0	20.68	13.92	1647	66.0	13.32

C A P I T U L O I V

DISCUSION DE RESULTADOS

C A P I T U L O I V

DISCUSION DE RESULTADOS

Al hablar de los resultados logrados, tal vez la mejor forma de hacerlo es refiriéndose a la tabla IV; la cual contiene una síntesis tanto de las condiciones de operación como de los datos obtenidos durante el desarrollo de este estudio.

La cantidad de benceno empleada en cada prueba - fué de 2129 grs. (2.5 lts.); con excepción de la prueba No. 1 en la que se empleó tan solo 878 grs. (1 lt.) y la número 5 con 1736 grs. (2.0 lts.)

El cloro total agregado en las pruebas de este trabajo, se encuentra entre 322 y 1712 grs, que al referirlo al benceno total empleado, las cantidades oscilaron entre un 37 y un 80 %. Sin ser esta una relación estequiométrica, sino solamente en peso; permite obtener una idea de las variaciones.

Es decir se cloraron diferentes cantidades de benceno (del 9.55 al 26.56 %); con objeto de encontrar la cantidad máxima de esta substancia que podía reaccionar sin que la fluidez del líquido se viera afectada por la presencia en exceso de los cristales de los isómeros alfa y beta.

Ahora bien, no todo el cloro añadido reaccionaba, sino que en conjunto ayudaba a mantener la concentración en la solución; perdiéndose una parte por escape del aparato ó siendo recibido sobre solución de

sosa.

La tabla nos muestra que en las primeras determinaciones (pruebas nos. 1 a 6) los excesos de cloro empleados variaron del 41.0 al 39.9%, usándose en las últimas excesos del 7.0 al 7.1%, es decir la eficiencia de la reacción se encontró entre el 64.1 y el 94.0%.

Estas concentraciones de cloro unidas a las temperaturas de operación parecen tener una influencia marcada en los rendimientos de isómero gamma.

Las columnas correspondientes a las temperaturas de la reacción permiten observar como fueron progresando los esfuerzos tendientes a obtener temperaturas bajas y uniformes.

Estas tres columnas corresponden a las temperaturas dominantes durante el desarrollo de la reacción, es decir las observadas en el reactor (T_2), la alcanzada por el líquido al pasar bajo la acción de la luz actínica (T_3) y la máxima observada después de dicha luz (T_1).

En esta última columna se ve claramente que las temperaturas tienden a ser cada vez menos altas, lográndose una reducción de 25 °C, pues la prueba No. 1 presenta un máximo de 55 °C mientras que en la número 10 solo fué de 30 °C. Así mismo las otras tempera-

turas son bastante más elevadas en las primeras pruebas que en las últimas, notándose igualmente que las diferencias entre ellas disminuyen al avanzar este estudio.

El interés en obtener temperaturas bajas durante la operación se debe a que estas favorecen la formación del isómero gama, disminuyendo al mismo tiempo la formación de alfa. Esto se comprobaba mediante el cromatograma efectuado a cada muestra de HCH obtenido; aunque el único isómero determinado exactamente era el gama, un examen ocular de las fracciones eluidas permitía tener una idea de la cantidad resultante de los demás isómeros.

Los tiempos de reacción permiten observar claramente la influencia ejercida por el tygon en la reacción; en las pruebas 1 a 5 este material predominaba en el aparato, los tiempos en estas pruebas oscilaron entre 370 y 850 min. mientras que de la prueba No. 6 en adelante se observa una notable reducción, pues varían de 326 a 185 min. A pesar de haberse clorado en ellas cantidades iguales ó mayores del benceno presente.

La variación en las cantidades de benceno clorado, obligó a buscar un flujo que ofreciera alguna garantía contra la obstrucción de las tuberías por los

crustales de los isómeros alfa y beta, encontrándose que como se mencionó anteriormente la a la la a la de flujo era suficiente para convenientemente aclarar que la medición de los flujos fue solamente aproximada, pues se efectuó en función del volumen desarrollado por la bomba de recirculación. No siendo constante el diámetro del tubo conductor del fluido por ser este de plástico tipo tygon y hallarse sometido a pequeñas presiones y temperaturas durante el proceso.

La columna correspondiente a los rendimientos de isómero gamma en la mezcla obtenida, puede decirse que constituye un resumen del trabajo efectuado, pues muestra que los rendimientos obtenidos son en general satisfactorios excepto en la prueba no 1 que es de 0.72% siendo este resultado probablemente debido a las temperaturas de operación; y la prueba no 4 que lo tiene aun más bajo pues es de 7.2% pero este resultado se debió a que el benceno empleado en esa prueba se encontró que estaba impurificado.

Un punto en el que los resultados obtenidos no fueron del todo satisfactorios es el correspondiente a la recuperación del benceno.

En la tabla IV las columnas denominadas: benceno clorado, benceno recuperado y benceno perdido permiten formarse un criterio del problema. La suma de es-

tas tres columnas nos da el 100% del benceno, es decir la cantidad inicialmente empleada en la reacción.

Probablemente la idea más clara sobre la recuperación de esta substancia nos la proporciona la columna denominada benceno perdido, observándose que estas pérdidas varían del 40.52 al 7.81%, si bien solo en una ocasión se lograron reducir las pérdidas hasta el 7.81%, siendo las más de las veces superior al 13.0%.

Estas pérdidas son en realidad más grandes de lo que a primera vista pudiera suponerse, teniendo en cuenta que se clora aproximadamente un 20%; si se pierde un 13.0% la cantidad de benceno que no se recupera es más del 50% refiriéndose al que reaccionó, ya que el resto solo actúa como disolvente y vehículo.

Esta recuperación tan baja, se supuso era debida a fugas en el aparato de reacción y en el evaporador a pesar de tener este último juntas esmeriladas.

C A P I T U L O V

C O N C L U S I O N E S

Dentro de las limitaciones de la experimentación del presente estudio, podrían resaltar los puntos siguientes:

1.- El empleo de benceno industrial y de cloro electrolítico de producción nacional, permiten obtener con equipos a escala de laboratorio, rendimientos semejantes en isómero gama del HCH, a los descritos en las referencias bibliográficas mencionadas en este trabajo.

2.- La cantidad de cloro agregado y principalmente la concentración de este en el seno del líquido, parecen tener influencia primordial en la eficiencia de conversión del HCH isómero gama.

3.- La temperatura dentro del sistema parece tener influencia de consideración en el rendimiento de isómero gama, ya que si esta se mantiene en el orden de los 30 °C se obtienen mejores rendimientos.

4.- Los tiempos de reacción en estas determinaciones a escala de laboratorio, son mejores que los mencionados en la literatura al respecto

5.- El empleo del sistema de película descendente para la eliminación del benceno sin reaccionar, permitió obtener un producto final con buenas características.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Aepli, Hunter y Gall.-Determination of gama benze nehexacloride by partitucion cromatografic.
Anal. Chem. Vol. 20 p 610 July 1948
- 2.- Frear Donald E.H. Ph. D.- Chemistry of pesticides
Third Edition 1955.McGraw Hill Book Co.Inc.
- 3.- Hough Walter S.Ph.D.- Spraying,dusting and fumiga
ting of plants.
The McMillan Co. New York - 1951
- 4.- Metcalf Robert.- Organic Insecticides.Their Che-
mistry and mode of Action.
Interscience Publishers inc. New York - 1955
- 5.- De Ong Elmer R. Ph.D.- Chemistry and uses of Pes
ticides.Second Edition.
Reinhol Publishing Corporation N.York - 1955
- 6.- Shepard Harold R.- The Chemistry and Action of -
Insecticides. First Edition.
McGraw Hill Book co.Inc. 1951
- 7.- Chemistry and Industry Vol. 64 p 316
- 8.- Groggins F.H.- Procesos Industriales de Síntesis
Orgánica.Editorial G.Gili S.A. 1953
9. Hamsey L and W Patterson,J.Assoc.Offic.Agr.Chem.
29,337 (1946)
- 10.- Slade R,Chemistry and Industry 1945,314.
11. - Kauer,Duval & Alquist.Ind.Eng.Chem.Ed. 39,1335
12. - Riemschneider R,Euclides (Madrid).12,35. 1952