



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales

Desarrollo y puesta a punto de una práctica de laboratorio para la asignatura química

(Grado en Ciencias Ambientales)

Alumno: Martínez Moya, Guadalupe

Junio, 2016



UNIVERSIDAD DE JAÉN

FACULTAD DE CIENCIAS EXPERIMENTALES

GRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

Trabajo Fin de Grado

**Desarrollo y puesta a punto de una práctica de laboratorio para la asignatura
“Química (Grado en Ciencias Ambientales)”**

“Estudio de la cinética de la hidrólisis del Carbaril”

Guadalupe Martínez Moya

1. Resumen.....	pág 1
2. Abstract.....	pág 1-2
3. Introducción.....	pág 2-14
3.1. Hipótesis de trabajo	
3.2. ¿Qué es el carbaril?	
3.3. Cinética de una reacción	
3.3.1. Ley de velocidad	
3.3.2. Semivida en las reacciones de primer orden	
3.3.3. Ecuación de Arrhenius	
3.4. Espectrofotometría	
3.4.1. Ley de Lambert-Beer	
3.4.2. Espectrofotómetro	
4. Objetivos.....	pág 14
5. Material y métodos.....	pág 14-20
5.1. Materiales necesarios	
5.2. Metodología utilizada	
6. Análisis y discusión de los resultados.....	pág 20-31
6.1. Obtención de la constante de velocidad K a 25°C	
6.2. Obtención de la constante de velocidad K a 44°C	
6.3. Comparación de los resultados obtenidos a 25°C y a 44°C	
6.4. Aplicación de la ecuación de Arrhenius. Cálculo de la energía de activación	
6.5. Cálculo de la semivida	

7. Conclusiones.....	pág 31
8. Bibliografía.....	pág 32-33

Anexo I : Guion de prácticas.....	pág 34-37
-----------------------------------	-----------

1. RESUMEN

La finalidad del proyecto realizado, es conseguir que los alumnos de la asignatura "Química" de primer curso del Grado en Ciencias Ambientales, sean capaces de resolver un problema del medio ambiente, un problema del mundo real.

En este proyecto, se estudia cómo varía la velocidad de una reacción de hidrólisis, en nuestro caso la hidrólisis del carbaril, con la variación del pH y de la temperatura.

Para ello se sometió una muestra de una disolución de carbaril a diferentes pH y temperaturas y se tomaron las diferentes absorbancias durante 15 minutos con el espectrofotómetro UV-visible en modo cinético.

A partir de los datos obtenidos del espectrofotómetro, hemos podido calcular la constante de velocidad K, y con ello la energía de activación y la semivida del producto en cuestión.

Todo el estudio realizado, ha servido para planificar una práctica de laboratorio que desarrollarán los alumnos que cursan Química en 1º de Grado de Ciencias Ambientales.

Palabras clave: *Carbaril, cinética de reacción, hidrólisis, temperatura, pH, absorbancia UV-visible.*

2. ABSTRACT

The purpose of this project, is to ensure students of chemistry subject, are able to solve an environmental problem, a real problem.

In this Project, the speed of a hydrolysis reaction is studied, specially, the hydrolysis of carbaryl, with pH and temperature variation.

To show it, a carbaryl sample was submitted to different pH and temperatures and all the absorbances were taken for 15 minutes with the spectrophotometer UV-visible in Kinect mode.

Because of the dates obtain from spectrophotometer, I have calculated the speed constant, K, and the activation energy and half-life of carbaryl.

All the study I have done has helped us to plan a laboratory practice that the students of the first course of Environmental Science degree will develop.

Key words: *Carbaryl, kinetic of reaction, hydrolysis, temperature, pH, absorbance UV-vis.*

3. INTRODUCCIÓN

3.1. Hipótesis de trabajo

La finalidad del trabajo es implementar una práctica de laboratorio sobre la cinética de la hidrólisis de un pesticida en la asignatura de Química de primer curso del grado en Ciencias Ambientales.

Pues se ha llegado a la conclusión de la importancia que puede tener llevar a cabo una práctica dentro de dicho grado, en la cual se relacione algún problema ambiental con la química.

La práctica elegida es la cinética de la hidrólisis del carbaril, un pesticida. A lo largo de este proyecto se irá viendo la importancia que tiene el carbaril en el medio ambiente.

A través de esta práctica los alumnos serán capaces de adquirir conocimientos sobre la cinética de las reacciones químicas. Los experimentos que relacionan la química con un problema ambiental, permiten a los alumnos ser capaces de resolver un problema del mundo real a través de la química.

La práctica elegida está basada en un artículo de Journal of Chemical Education, pero en este caso ha sido adaptada y ampliada [1].

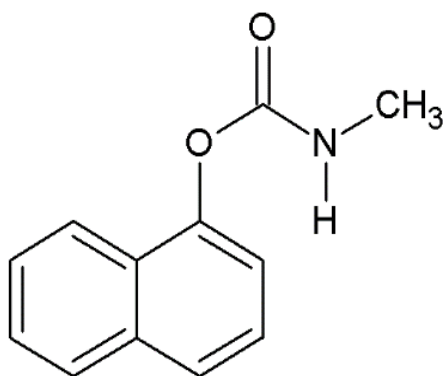
3.2. ¿Qué es el carbaril?

El carbaril es un compuesto químico de la familia de los carbamatos, es usado principalmente como pesticida e insecticida.

Los carbamatos actúan en el sistema nervioso de los insectos, inhibiendo la encima acetilcolinesterasa. La enzima acetilcolinesterasa, es capaz de hidrolizar el neurotransmisor acetilcolina, el cual está encargado de mediar la actividad sináptica del sistema nervioso [2] [3]

El carbaril es una sustancia incolora y fotosensible, sólida y soluble en disolventes polares, es decir, reacciona con el agua. La velocidad de la hidrólisis del carbaril, es dependiente del pH y se incrementa conforme más básico sea éste.

También conocido como carbarilo, se trata de un éster, cuya fórmula común es $C_{12}H_{11}NO_2$, y presenta la siguiente estructura química:



Naftaleno-1-il metilcarbamato

FIGURA 1. MOLECULA DE CARBARIL

La movilidad del carbaril en el suelo es moderada, pues su coeficiente de absorción en el suelo también lo es, por tanto es escasamente persistente en

el suelo, y su degradación se debe principalmente a la luz y a la acción bacteriana.

Su semidesintegración, depende de la textura del suelo, siendo la mitad de tiempo en suelos francos arenosos que francos arcillosos.

Dado que es fácilmente hidrolizable en pH básico, también se hidroliza más rápidamente en suelos alcalinos que ácidos [4].

La figura 3, recoge en forma de tabla las propiedades físico-químicas del carbaril.

Propiedad	Parámetro	Unidad	Valor	Conclusión
Punto de fusión		°C	142	
Presión de vapor		mPa	< 5,3	
Densidad		g/cm ³	1,232	
Degradación	DT ₅₀ Suelo	días	17–28	Fácilmente/bastante degradable
Solubilidad	S _w	mg/l	40	Fácilmente soluble
Movilidad	Log K _{oc}		2,5	Moderadamente móvil
IDA		mg/kg/día	0,01	
Concentraciones admisibles	Seres humanos:			
	Contacto directo	mg/kg dm suelo	5 000	
	Consumo de hortalizas	de mg/kg dm suelo	5	
	Consumo de agua potable	de µg/l	200	

FIGURA 2. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DEL CARBARIL [5]

El uso excesivo de pesticidas y herbicidas en cultivos agrícolas y jardines, se ha convertido en uno de los mayores problemas que conciernen a las personas expuestas a estos ambientes constantemente. El carbaril es uno de los pesticidas de uso más extendido debido a su amplio espectro de actividad y a su corta vida residual en cultivos. Sin embargo, hay estudios que avalan la presencia del carbaril en frutas y verduras, así como en mieles y zumos disponibles en el comercio [6].

3.3. Cinética de una reacción

En torno a la cinética de una reacción química, se plantean dos cuestiones básicas, ¿cómo tienen lugar las reacciones químicas? Y ¿con qué velocidad se producen?

La primera cuestión, puede ser resuelta a través de la química estática, y la segunda tiene que ser resuelta a través de la cinética química. La cinética química se subdivide en el estudio de reacciones homogéneas, que ocurren en una sola fase y reacciones heterogéneas, que ocurren en varias fases [7].

El estudio de la cinética de cualquier reacción se puede dividir en dos partes:

- La formulación de la velocidad de la reacción en términos de las concentraciones de las especies que interactúan y las constantes de velocidad.
- La explicación de los valores de las constantes de velocidad en términos de estructuras y dinámica de las especies que interactúan.

La cinética es una herramienta para estudiar la velocidad de las reacciones químicas y, a través de ese estudio, encontrar ecuaciones que relacionen la velocidad de dichas reacciones con las variables experimentales, i. e., concentraciones de reactivos y productos y tiempo de reacción.

Una reacción química implica la ruptura de los enlaces presentes en los reactivos y la formación de otros nuevos, originándose los productos de la reacción. Para que esto sea posible es necesario que las moléculas choquen de manera eficaz entre ellas. Podemos decir que un choque es eficaz cuando:

- Las moléculas tienen una energía de activación mínima.
- El choque se produce con la orientación adecuada.

Experimentalmente se ha demostrado que las reacciones no ocurren de manera inmediata, sino que en el instante del choque se produce un compuesto intermedio, denominado complejo activado [8].

En 1862, Gulberg y Waage formularon la ley de acción de masas, la cual dice: *a temperatura constante, la velocidad de una reacción química es directamente*

proporcional a la concentración molar de cada una de las sustancias reaccionantes [9].

La velocidad de una reacción puede ser hallada a través de las concentraciones de las especies químicas que participan en la reacción. Se define como el cambio en la concentración de algún reactivo o producto, generalmente expresado en mol/L, dividido por el intervalo de tiempo en el que tiene lugar el cambio [10].

La velocidad de reacción aumentará al aumentar la concentración de los reactivos, ya que habrá mayor probabilidad de que se produzca un choque entre las moléculas reactantes, además depende de la velocidad de descomposición de los reactivos y la velocidad de formación de los productos.

En nuestro estudio, los reactivos, serán el carbaril y el agua, y como catalizador utilizaremos NaOH, por tanto la disolución presentará un pH básico, además variaremos la temperatura, para ver el efecto que ésta ejerce en la cinética de una reacción de hidrólisis. Obtendremos como producto, naftóxido.

Se estudiará por tanto en esta práctica, la velocidad con la que se hidroliza el carbaril, siendo catalizado por un medio básico y por la temperatura.

Aquí tenemos un pequeño esquema de la reacción que tiene lugar.

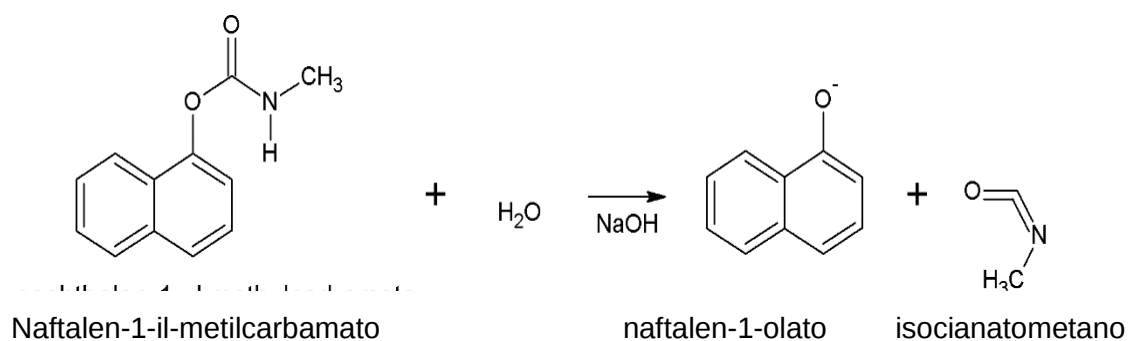


FIGURA 3. ESQUEMA DE LA REACCIÓN OBJETO DE ESTUDIO

A continuación se detallan los fundamentos teóricos de las diferentes leyes y ecuaciones químicas que se van a utilizar durante el desarrollo de la práctica, y el fundamento teórico de la técnica analítica empleada.

3.3.1. Ley de velocidad

Para poder determinar el efecto que el pH y la temperatura ejercen en la cinética de las reacciones químicas, tenemos que encontrar una ley que nos ayude.

Sabemos que nuestra reacción es elemental, debido a que los exponentes de sus concentraciones en su fórmula de velocidad, son iguales a sus coeficientes estequiométricos.

$$V = k [\text{carbaril}] [\text{H}_2\text{O}]$$

Es una reacción catalizada por NaOH, que en disolución acuosa se disocia en cationes Na^+ y aniones OH^- , estos últimos crean un medio básico.

Teniendo en cuenta la expresión anterior, podríamos concluir que la reacción a estudiar en cuestión, es una reacción de orden 2 al sumar los exponentes de los reactivos. Pero, teniendo en cuenta que la concentración de agua es mucho mayor que la de carbaril, la cantidad de agua que se gastará durante la reacción, será insignificante con respecto a la cantidad que se gastará de carbaril, por lo que la concentración de agua podría considerarse como constante. Entonces nuestra reacción se comportaría como una reacción de primer orden, denominándose reacción de pseudo-primer orden, lo cual se comprobará experimentalmente a lo largo de este trabajo.

Es necesario aplicar una ley que nos hable a cerca del tiempo que conlleva la desaparición del reactivo. Por lo general, consideraremos

la reacción de pseudoprimer orden, por ello podemos escribir que [11]:

$$\text{Velocidad de desaparición de Carbaril} = -\frac{d[\text{Car}]}{dt} = k[\text{Car}]$$

Si dividimos ambos miembros por la concentración de carbaril y multiplicamos después por el diferencial del tiempo, podremos calcular mediante integración el cambio en la concentración del carbaril como una función del tiempo, es decir, como varía la concentración de carbaril, conforme avanza el tiempo.

$$\frac{d[\text{carbaril}]}{[\text{carbaril}]} = -kdt$$

Si a continuación integramos ambos miembros entre los límites $t=0$ y el tiempo de interés t , obtenemos:

$$\int_{[\text{car}]_0}^{[\text{car}]_t} \frac{d[\text{car}]}{[\text{car}]} = -k \int_0^t dt = -kt$$

Operando, se obtiene que:

$$\int_{[\text{car}]_0}^{[\text{car}]_t} \frac{d[\text{car}]}{[\text{car}]} = \ln[\text{car}]_t - \ln[\text{car}]_0$$

Se concluye que

$$\ln[\text{car}]_t = -kt + \ln[\text{car}]_0$$

$$[\text{carbaril}]_t = [\text{carbaril}]_0 e^{-kt} \quad (1)$$

3.3.2. Semivida en las reacciones de primer orden

La semivida de un compuesto es el tiempo necesario para que su concentración se vea reducida a la mitad de la inicial. Conocer la semivida de un contaminante permite evaluar su impacto ambiental.

Para una reacción química de primer orden, la constante de velocidad está relacionada con la semivida de la siguiente manera [12]:

Ya sabemos del apartado 3.2.1. *Ley de velocidad*, que

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

Si de esa ecuación despejamos t:

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]_t}$$

Igualando t a $t_{1/2}$, y $[A]_t$ a $\frac{1}{2}[A]_0$ obtenemos que:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{\frac{1}{2}[A]_0} = \frac{1}{k} \ln 2$$

Finalmente podemos saber que:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} \quad (2)$$

La semivida se mide en unidades de tiempo, dado que k, está expresada en min^{-1} .

3.3.3. Ecuación de Arrhenius

Se ha observado que hay una relación entre el aumento de la temperatura y la velocidad de la reacción. Por lo general, cuando se aumenta en 10°C la temperatura de la reacción, se duplica la velocidad de la reacción.

La ecuación de Arrhenius explica como varía la velocidad de la reacción con el aumento de la temperatura, según la dependencia que tengan estas dos variables.

Arrhenius descubrió que el gráfico del logaritmo de la constante de velocidad ($\ln k$) en función de la inversa de la temperatura absoluta ($1/T$), es una línea recta [13]:

$$\ln k = \text{intersección} + \text{pendiente} \cdot \frac{1}{T}$$

La ecuación empírica propuesta por Arrhenius es:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

Donde:

- A es el factor preexponencial, también definido como la frecuencia de las colisiones de las moléculas
- R la constante de los gases
- E_a es la energía de activación

La energía de activación se define como, la energía mínima necesaria para que se inicie una reacción química.

3.4. Espectrofotometría

La técnica empleada para llevar a cabo el seguimiento de la reacción es la espectrofotometría.

La espectrofotometría es una técnica de análisis químico instrumental basada en la interacción de la radiación electromagnética con la materia. De tal manera que, las moléculas pueden pasar de un estado energético electrónico a otro estado energético electrónico distinto gracias a la absorción de energía radiante. La cantidad de energía radiante absorbida será igual a la diferencia energética entre los dos niveles. (Figura 4)

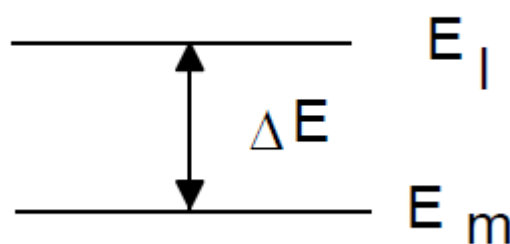


FIGURA 4. ESQUEMA DEL CAMBIO DE ESTADO ENERGÉTICO ELECTRÓNICO DE LAS MOLÉCULAS.

Así, se establece que:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (4)$$

Donde:

- ΔE es el incremento de energía de la partícula excitada
- h es la constante de Planck
- ν la frecuencia de la radiación
- c la velocidad de la luz
- λ es la longitud de onda.

Este cambio energético es el que da origen a los espectros [14].

3.4.1. Ley de Lambert Beer

La intensidad con la que la radiación atraviesa una sustancia a una determinada longitud de onda, llamada I , está relacionada con la intensidad incidente, llamada I_0 y con el recorrido de la radiación a través de la muestra, o espesor de la misma., según la expresión:

$$I = I_0 * 10^{-\epsilon * l * c}$$

Si aplicamos logaritmos:

$$\text{Log } I = \text{log } I_0 - \epsilon * l * c$$

$$\text{log } I_0 - \text{log } I = \epsilon * l * c$$

$$\text{log } \frac{I_0}{I} = \epsilon * l * c$$

Se denomina al cociente I/I_0 transmitancia de la muestra, y es el porcentaje de luz transmitida.

La ley de Lambert-Beer, establece que [16],

$$\text{Absorbancia} = \varepsilon * l * c \quad (5)$$

donde:

- ε es el coeficiente de extinción molar, es una constante relacionada con el área de incidencia del cromóforo y la probabilidad de que se produzca la absorción.
- l es el recorrido en cm de la radiación a través de la muestra
- c es la concentración de la muestra en moles/litro.

3.4.2. Espectrofotómetro

El dispositivo experimental utilizado para la espectrofotometría, se denomina espectrofotómetro, y consta de las siguientes partes (figura 5):

- Fuente de radiación, según la región del espectro en la que se trabaje podemos distinguir:
 - Lámpara de deuterio: Empleada en la región ultravioleta. Envía una descarga eléctrica que hace que se forme una especie excitada que se disocia emitiendo radiación UV entre 200-400 nm.
 - Sólido inerte calentado: Utilizados en el infrarrojo medio, estos sólidos, alcanzan temperaturas de entre 1500 y 2200 °K.
 - Lámpara de filamento de wolframio: Utilizada en el infrarrojo cercano, el filamento se calienta eléctricamente y emite radiación.Todas estas fuentes son policromáticas, es decir, emiten radiación a diferentes longitudes de onda.
- Selectores de longitud de onda: Dado que las fuentes son policromáticas, es necesario seleccionar la longitud de onda que

se hará incidir sobre la muestra y que luego se recogerá en el detector.

- **Monocromadores:** Su función es separar las distintas radiaciones en función de la longitud de onda. Mediante una rendija móvil, puede seleccionarse el intervalo de longitud de onda que se quiere hacer llegar a la muestra y al detector. Así se pueden hacer barridos en un amplio intervalo de longitud de onda. Los monocromadores pueden ser de dos tipos:
 - **Redes de difracción:** Superficies planas de un material reflectante en las que se graban un gran número de surcos paralelos. Cuando la luz incide es reflejada por la rejilla, y cada surco trabaja como un nuevo foco emisor de radiación.
 - **Prismas:** Cuando la luz pasa a través de un prisma, sufre el fenómeno de refracción, es decir, cambia de dirección. La radiación es así dispersada en función de su longitud de onda.
- **Compartimento de la muestra:** Zona en la que se encuentra la muestra, que suele encontrarse en disolución. Las cubetas empleadas, son de un material transparente a la radiación, generalmente de un centímetro. El material empleado suele ser vidrio en el visible y cuarzo en el UV.
- **Detectores:** Son capaces de producir una señal eléctrica cuando son bombardeados por fotones, es decir, transforman energía radiante en energía eléctrica. Los más empleados son los fototubos, que constan de un cátodo que emite un electrón cuando un fotón incide contra él, este electrón es atraído por el ánodo y se genera una corriente eléctrica.

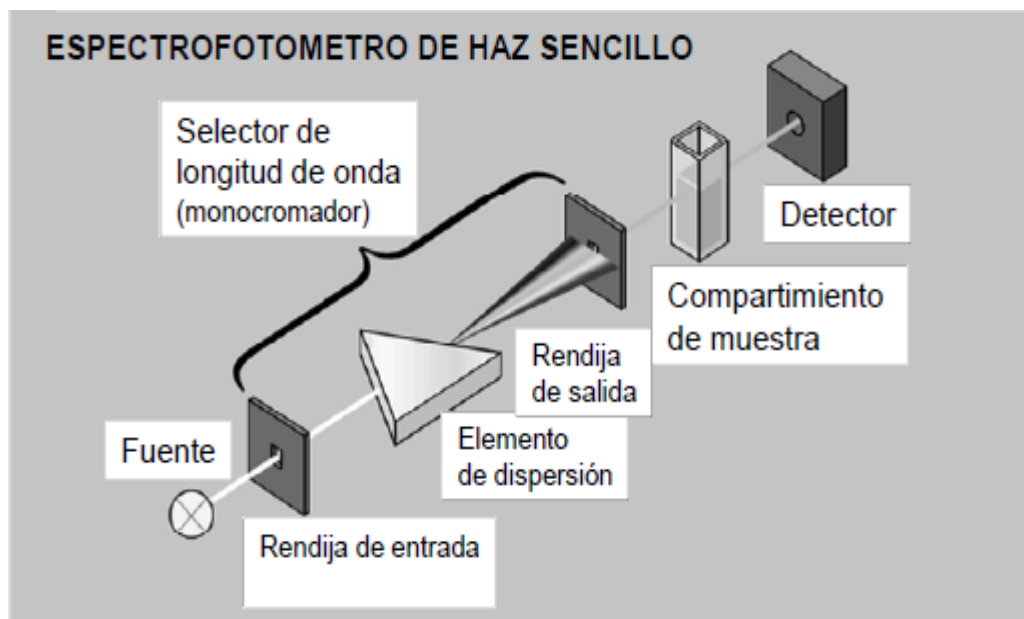


FIGURA 5. ESQUEMA DE UN ESPECTROFOTRÓMETRO [15]

4. OBJETIVOS

Los objetivos que se quieren alcanzar con este proyecto son:

- Ser capaz de relacionar un problema ambiental con la química y resolverlo.
- Obtener el espectro ultravioleta del carbaril y la hidrólisis de sus productos.
- Determinar la constante de velocidad de la reacción de hidrólisis del carbaril bajo diferentes condiciones de pH y temperatura.
- Determinar la energía de activación.
- Determinar la semivida del carbaril.

5. MATERIAL Y MÉTODOS

5.1. Reactivos y materiales necesarios

- Carbaril (Pestanal ® analytical standard)
- Agua destilada
- NaOH
- Matraz aforado
- Vasos de precipitado

- Pipetas pasteur
- Pipetas graduadas
- Micropipetas
- Espectrofotómetro
- Cubeta de cuarzo
- Bomba peristáltica
- Sondas
- Termómetro
- Agitador magnético con resistencia térmica

5.2. Metodología utilizada

Teniendo en cuenta que el tiempo del que dispondría el alumno para el desarrollo de la práctica es de tres horas, lo más adecuado sería realizar en primer lugar el montaje en el espectrofotómetro que nos garantice tener nuestras disoluciones a las temperaturas deseadas, en nuestro caso 44°C y temperatura ambiente (en torno a 25°C).

En las figuras 6 y 7, se muestran los elementos necesarios para realizar el montaje.

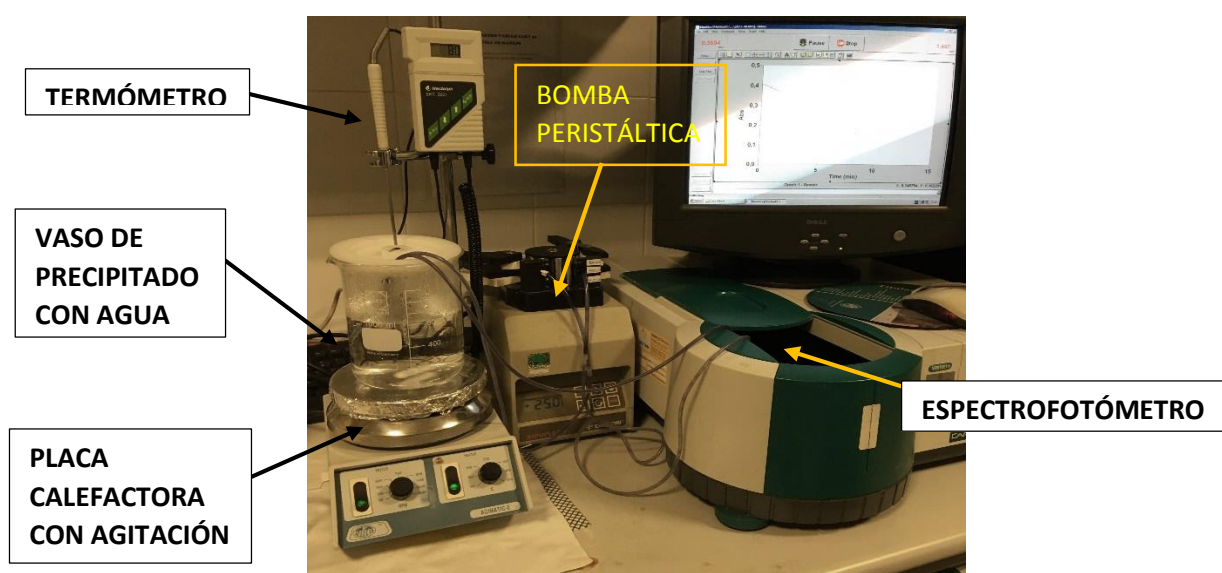


FIGURA 6. MONTAJE EXPERIMENTAL UTILIZADO EN EL DESARROLLO DEL TRABAJO

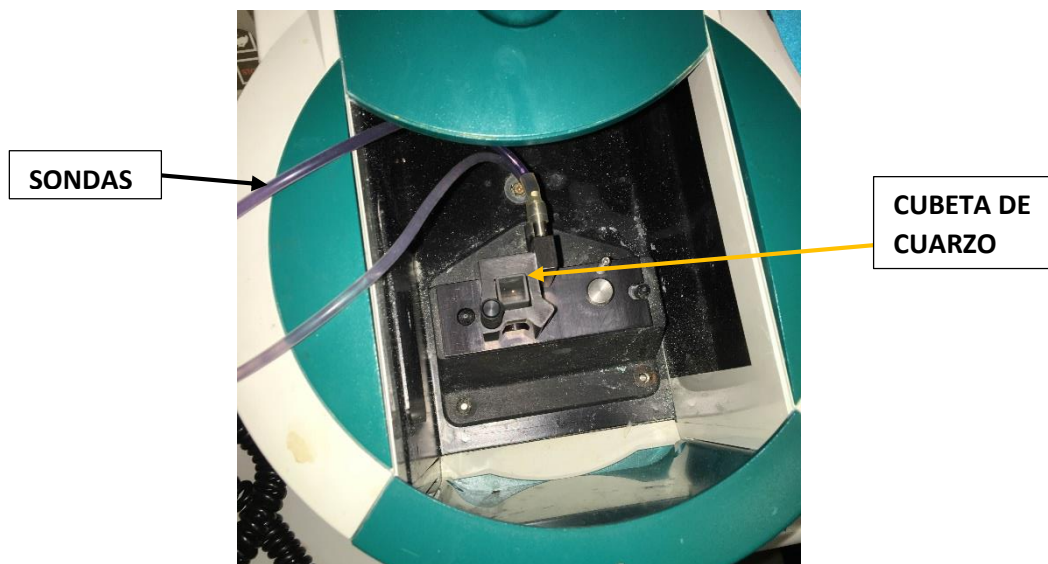


FIGURA 7. INTERIOR DEL ESPECTROFOTÓMETRO.

El montaje funciona de la siguiente manera:

Una de las sondas coge agua del vaso de precipitado al que está conectada, por la acción de la bomba peristáltica. El agua del vaso de precipitado está caliente gracias a la ayuda de la placa calefactora con agitación sobre la que se encuentra. Como se ve en la figura 7, las sondas llegan hasta el soporte donde está la cubeta de cuarzo, en la que introduciremos el analito en cuestión. Este soporte presenta unas resistencias que se calientan y que hacen que la cubeta esté caliente. La temperatura está controlada en todo momento por el termostato.

Una vez preparado este montaje, se deja el agua circulando para que la cubeta alcance la temperatura deseada controlando la temperatura en todo momento. Seguidamente se comienzan a preparar las disoluciones mientras la cubeta alcanza temperatura.

Será necesario preparar una disolución madre de carbaril, y tres disoluciones de NaOH, a diferentes pH, 10, 11, 12.

- ♦ En primer lugar preparamos la disolución madre de carbaril, de 500 ppm (mg/l) en metanol.

Para ello se toman 0.025 gramos de carbaril, pesados en la balanza granatoria, y se llevan a un matraz aforado de 50 ml donde se enrasan con metanol.

Para las medidas de análisis será necesario hacer una dilución de la muestra 1:25. Para ello se toman 40 ml de la disolución preparada de carbaril y se enrasan en un matraz aforado de 1 L, con agua.

- ♦ En segundo lugar, preparamos las 3 disoluciones de NaOH a diferentes pH.

Para ello, se pesan 0.4 g de NaOH y a continuación se diluyen en un vaso de precipitado con ayuda de una varilla agitadora, después se enrasa en un matraz aforado hasta llegar a 1 L con agua.

Puesto que el peso molecular del NaOH es de 40 g/mol, esta disolución será 0.01 M, es decir $[OH^-] = 10^{-2}M$, pues el pOH se define como $\log [OH^-]$, con lo que su pOH es 2 y su pH es 12, ya que que existe una relación que establece que $pH + pOH = 14$.

$$0.01 \frac{mol}{l} \times 1l \times 40 \frac{g}{mol} = 0.4 g NaOH$$

Basándonos en lo anteriormente explicado podemos hallar las concentraciones de las tres disoluciones necesarias:

$$pH = 12 \rightarrow pOH = 2 \rightarrow [OH^-] = 10^{-2} M = 0.01 M$$

$$pH = 11 \rightarrow pOH = 3 \rightarrow [OH^-] = 10^{-3} M = 0.001 M$$

$$pH = 10 \rightarrow pOH = 4 \rightarrow [OH^-] = 10^{-4} M = 0.0001 M$$

Teniendo presentes las anteriores relaciones, podemos preparar las disoluciones de pH 10 y 11 haciendo una simple dilución.

De tal manera que, haciendo una dilución 1:10 de la disolución de pH 12, obtendremos la disolución de pH 11, pues su concentración es 10 veces menor.

Para ello, se cogen 100 mL de la disolución obtenida de pH 12 y se enrasan hasta 1 L con agua destilada, se obtiene así un litro de la disolución de pH 11.

Si con la disolución de pH 11 se repite la operación anteriormente realizada, se obtiene la disolución de pH 10, pues su concentración es diez veces menos que la de la disolución de pH 11.

No obstante, es necesario comprobar dichos pH con el pH-metro.

(En la figura 8, se muestra una foto de un pH-metro durante el ajuste y medición de una de las disoluciones de NaOH)



FIGURA 8. pH-METRO

Una vez comprobados y ajustados los pH, si fuera necesario con HCl, se llevan las cuatro disoluciones al espectrofotómetro.

Lo primero que se debe realizar es un espectro del blanco con las disoluciones de NaOH.

Después se toma un espectro inicial de cada una de ellas con una longitud de onda de 280 nm que es la longitud de onda a la que absorbe el carbaril.

Posteriormente, se pone el espectrofotómetro en modo cinético, durante 15 minutos (con una longitud de onda de 400 a 220 nm). Se añade 1.5 ml de la disolución de carbaril y 1.5 ml de la disolución de pH 10, es necesario que se introduzca la cubeta rápidamente en el espectrofotómetro tras realizar la mezcla, pues en el momento en que se mezclan ambos productos, la reacción comienza a tener lugar. Se mide la absorbancia durante esos 15 minutos.

Se repite el proceso de medición en el espectrofotómetro en modo cinético durante 15 minutos para las disoluciones de pH 11 y 12.

Una vez realizado este proceso, se toma un espectro final de cada una de las muestras a 280 nm.

Se desmonta el montaje realizado en primer lugar, y se mide temperatura ambiente, que en nuestro caso rondaba los 25 grados centígrados. Se vuelven a realizar las mismas mediciones de las tres disoluciones, durante 15 minutos en el espectrofotómetro en modo cinético a temperatura ambiente.

Para asegurarnos de que todo el carbaril se transforma en naftóxido, como paso previo al seguimiento de la reacción se miden las absorbancias del carbaril y de una mezcla de carbaril y NaOH. El carbaril tiene su pico máximo de absorción a 280 nm y el naftóxido a 330 nm. Se observa en la figura 9 que no se solapan las absorbancias de ambas sustancias, y por ello podemos seguir la reacción de hidrólisis mediante espectrofotometría.

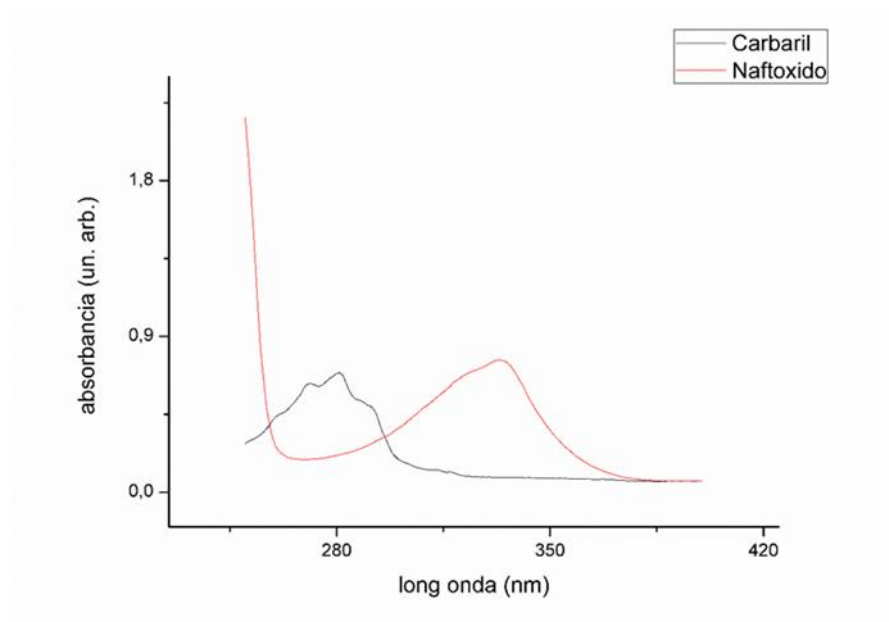


FIGURA 9. ESPECTROS DE ABSORCIÓN DEL CARBARIL Y EL NAFTOXIDO

6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En este apartado hablaremos sobre las distintas medidas tomadas.

6.1. Obtención de la constante de velocidad K a 25 grados centígrados.

La siguiente gráfica, figura 10, ha sido obtenida a partir de los datos de absorbancia que el espectrofotómetro registró en modo cinético durante los 15 minutos de medición de las tres muestras, los datos obtenidos se llevaron al programa estadístico *Origin Pro 8* [17], donde se obtuvo la representación

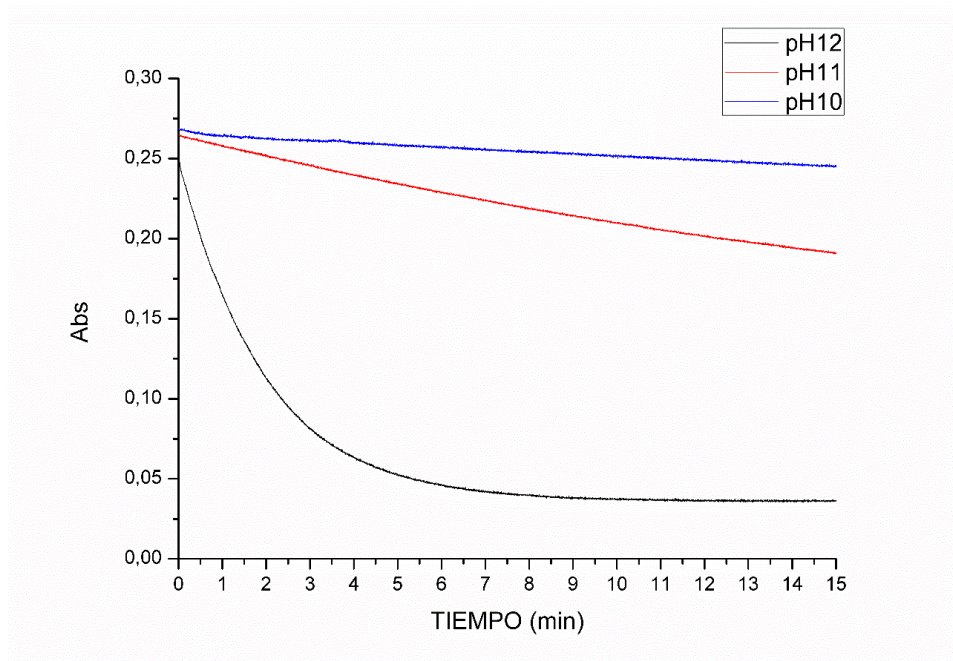


FIGURA 10. REPRESENTACIÓN GRAFICA DE LA ABSORBANCIA A 25°C

Dado que la concentración de reactivos era la misma en las tres medidas, a tiempo cero, la absorbancia inicial también debería de serlo, aunque se aprecia una diferencia en la absorbancia inicial. Esto es debido a que en el momento en que se añade NaOH a la disolución de carbaril, empieza a tener lugar la reacción. Cuánto más básico sea el pH, más rápido tendrá lugar ésta. Es por ello que la absorbancia inicial es un poco más baja conforme se incrementa el pH, porque mientras se empiezan a tomar las medidas con el espectrofotómetro, la reacción va desarrollándose.

Por otra parte, también se aprecia claramente en la figura 10 la diferencia en la velocidad de las tres reacciones, siendo mucho mayor en la reacción de pH 12. Es por eso que la línea desciende mucho más rápidamente. Ya se comentó en el apartado introductorio que la hidrólisis del carbaril se ve catalizada a pH básico.

Una vez obtenida esta gráfica, es necesario realizar un ajuste por mínimos cuadrados para poder obtener la constante de velocidad k , en cada uno de los tres casos, de tal manera que el error experimental obtenido deje de ser significativo.

En toda la experiencia la concentración de reactivo inicial es igual en los tres supuestos, por lo que se obtendrá igual concentración de producto

independientemente del pH, y la absorbancia a tiempo infinito será igual en los tres casos.

Para obtener la absorbancia infinita utilizaremos los valores obtenidos de pH 12. Se ajustan dichos valores a una ecuación que represente un decrecimiento exponencial, del tipo

$$y = y_0 + Ae^{\frac{-x}{t1}}$$

Donde, utilizando programa *Origin Pro 8* [17], obtenemos los siguientes valores:

$$Y_0 = 0.036$$

$$A = 0.21425$$

$$T1 = 1.95073$$

El ajuste realizado presentó un R^2 de 0.99992

De esta manera obtenemos que en nuestro caso:

$$Abs = 0.036 + 0.21425 \cdot e^{\left(\frac{-t}{1.95073}\right)}$$

Donde y será la absorbancia y x el tiempo en minutos.

Para saber la absorbancia infinita, debemos tomar el tiempo como infinito también. En ese caso obtenemos:

$$Abs = 0.036 + 0.21425 \cdot e^{\infty}$$

Como ya sabemos, $e^{\infty} = 0$, con lo que podemos deducir que la absorbancia a tiempo infinito será igual a 0.036.

Una vez obtenida la absorbancia infinita, podemos trabajar con la ecuación 1, transformándola de forma adecuada. Como estamos trabajando con absorbancias, a partir de la ley de Lambert-Beer sabemos que:

$$\ln(A_t - A_{\infty}) = \ln(A_0 - A_{\infty}) - kt$$

Donde:

- A es la absorbancia
- A_0 es la absorbancia a tiempo 0

- A_{∞} es la absorbancia a tiempo infinito
- A_t es la absorbancia a cualquier tiempo

Las gráficas para los diferentes pH vienen representadas en la figura 11. A partir de ellas podemos obtener las constantes de velocidad k .

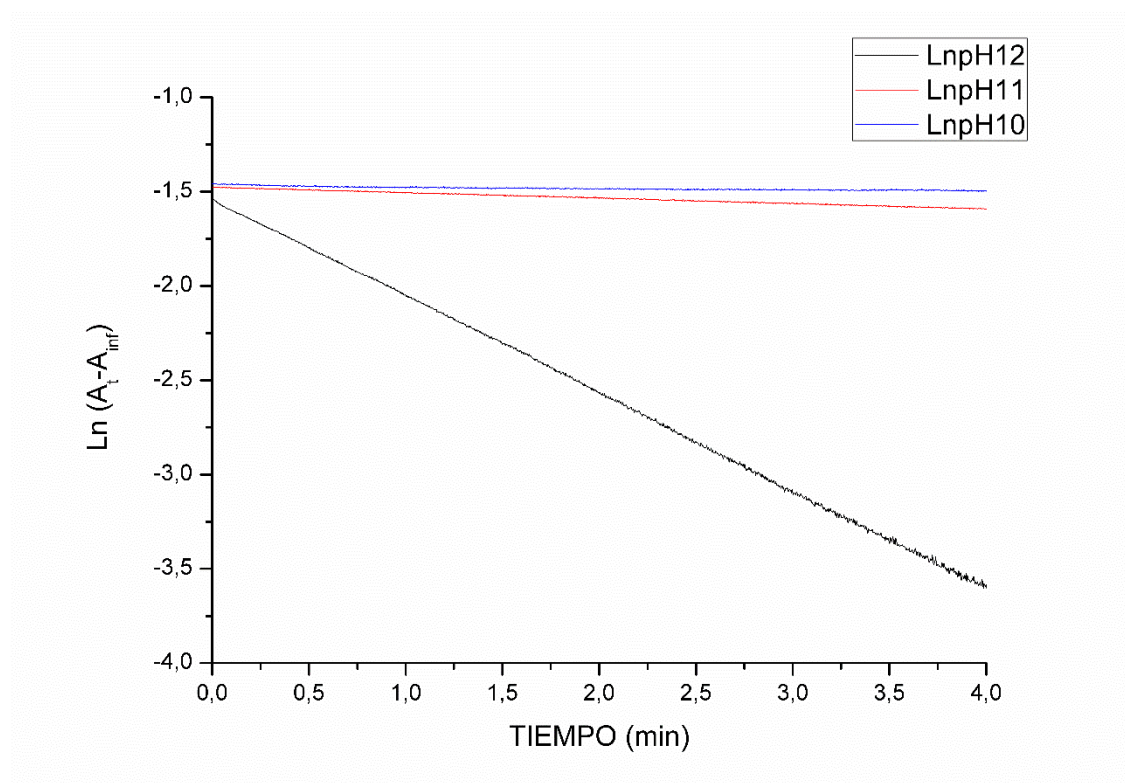


FIGURA 11. REPRESENTACIÓN GRÁFICA DEL $\ln(A_t - A_{inf})$ A 25°C

Como observamos, nuestros datos se ajustan a una cinética de orden uno, que era nuestro supuesto inicial.

Teniendo en cuenta que k es la pendiente de la ecuación de la recta con signo negativo, simplemente obteniéndola por mínimos cuadrados y cambiándole el signo obtendremos la constante de velocidad.

Tal y como se aprecia en la figura 11, las medidas ya no son tomadas durante 15 minutos, sino durante 4. Esto es debido a que los datos a partir del minuto 4 han sido eliminados, porque la absorbancia se comienza a estabilizar y la gráfica empieza a presentar una curvatura que hace que los datos pierdan su linealidad.

Una vez realizado el ajuste por mínimos cuadrados, obtenemos las ecuaciones de la recta siguientes para cada uno de los pH estudiados, detalladas a continuación:

pH 12

$$\ln (A_t - A_{\infty}) = -1.53514 - 0.51688 t$$

pH 11

$$\ln (A_t - A_{\infty}) = -1.47673 - 0.02851 t$$

pH 10

$$\ln (A_t - A_{\infty}) = -1.47245 - 0.00584 t$$

Con estas tres ecuaciones obtenemos las constantes de velocidad

pH	Constante k (min ⁻¹)
12	0.51688
11	0.02851
10	0.00584

TABLA 1. CONSTANTES DE VELOCIDAD A 25°C

Al obtener las constantes de velocidad, se observa como a medida que se incrementa el pH, efectivamente la velocidad de la reacción también aumenta, con lo cual se demuestra la relación y la influencia del pH en la velocidad de nuestra reacción química. Esto nos dice que nuestra reacción es catalizada en medio básico como se había afirmado anteriormente.

6.2. Obtención de la constante de velocidad a 44 grados centígrados

Los resultados obtenidos para esta temperatura fueron los siguientes:

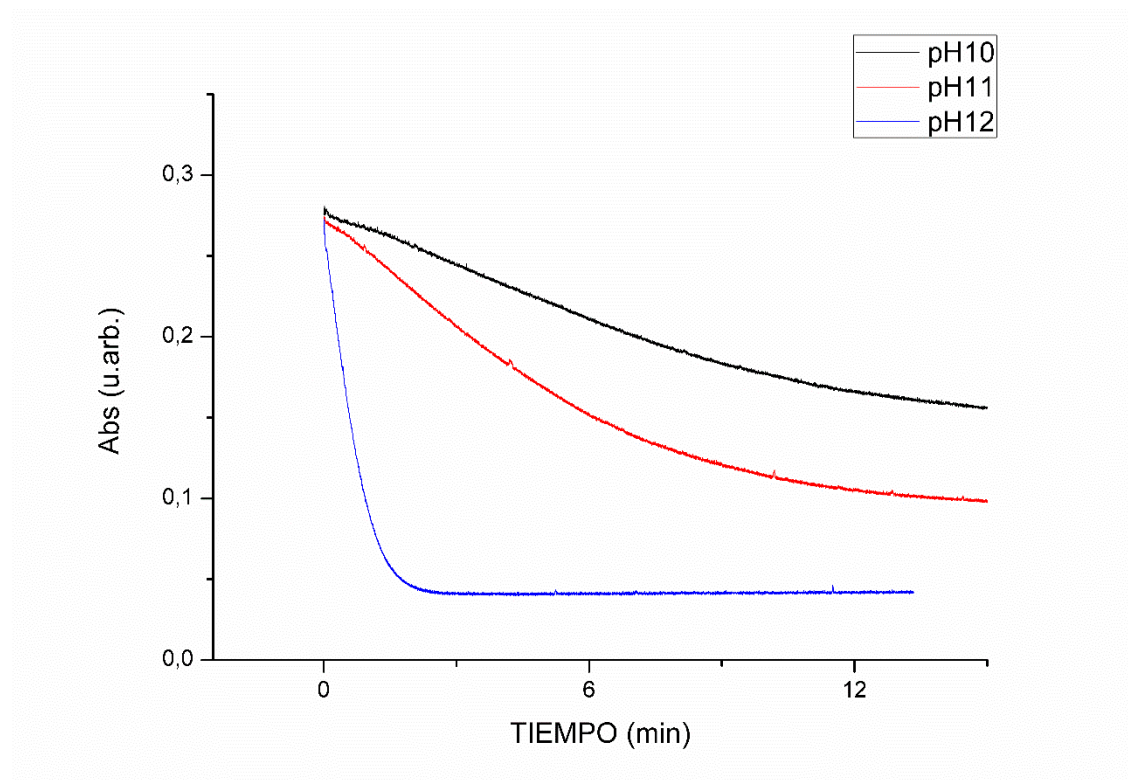


FIGURA 12. REPRESENTACION GRAFICA DE LA ABSORBANCIA A 44°C

Repetimos el mismo proceso, igual que en el apartado anterior. La absorbancia a tiempo infinito es 0.036, pues al tener la misma concentración de reactivos, obtendremos igual concentración de productos y por tanto la absorbancia inicial e infinita también serán iguales que en la experiencia a 25°C.

Así, directamente podemos volver a trabajar con la ecuación 1:

$$\ln (A_t - A_{\infty}) = \ln (A_0 - A_{\infty}) - kt$$

Representándola de nuevo pero esta vez con los valores obtenidos a 44 grados centígrados, se obtendría la siguiente representación gráfica:

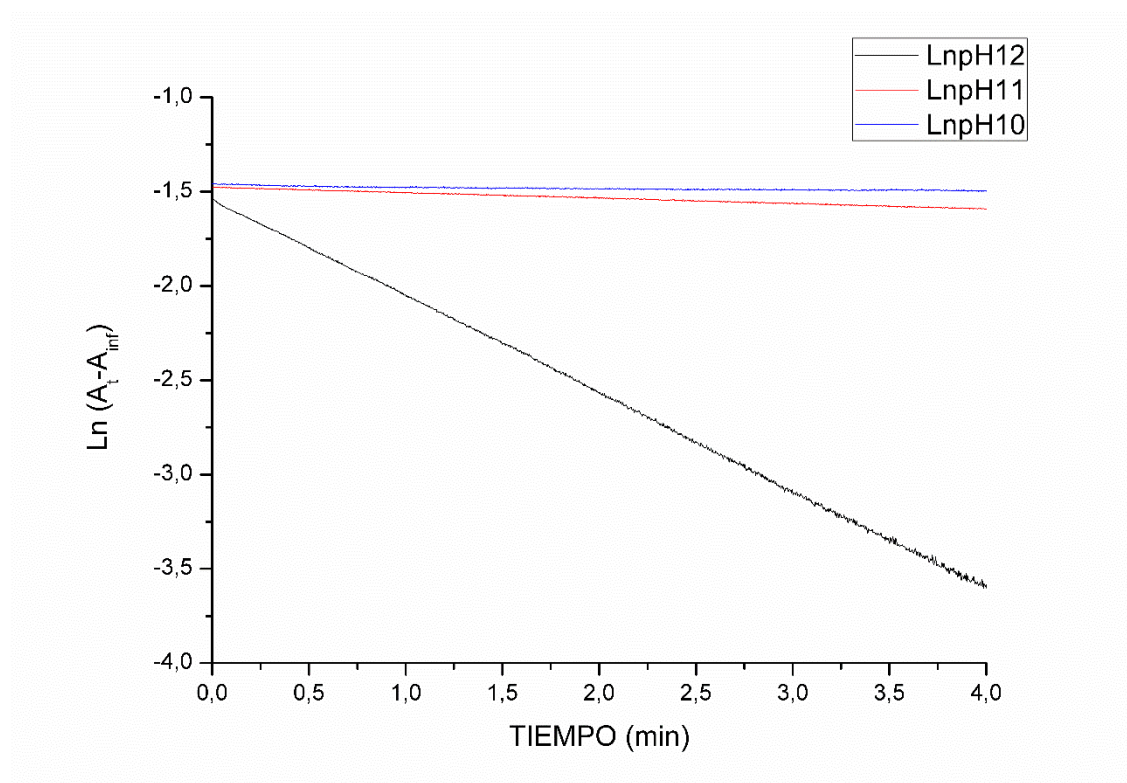


FIGURA 13. REPRESENTACIÓN GRAFICA DEL $\ln (A_t - A_{int})$ A 44°C

De la misma manera que en el apartado anterior se eliminaban los datos a partir del minuto 4, por la misma razón ya expuesta, en este caso se ha actuado de la misma manera.

Volvemos a realizar un ajuste por mínimos cuadrados lineal, para obtener la ecuación de velocidad, de la que obtendremos la constante k.

Realizando dicho ajuste se obtienen las siguientes ecuaciones de velocidad.

pH 12

$$\ln (A_t - A_{\infty}) = -1.2639 - 1.4828 t$$

pH 11

$$\ln (A_t - A_{\infty}) = -1.433 - 0.1018 t$$

pH 10

$$\ln (A_t - A_{\infty}) = -1.4245 - 0.0423 t$$

Simplemente cambiándole el signo a las pendientes de las tres ecuaciones obtenidas, conseguimos nuestras tres constantes de velocidad, k, y se observa de nuevo, como la velocidad de la reacción aumenta a medida que se incrementa el pH en cada reacción:

pH	k (min ⁻¹)
12	1.4828
11	0.1018
10	0.0423

TABLA 2. CONSTANTES DE VELOCIDAD A 44°C

6.3. Comparación de los resultados obtenidos a 25 grados centígrados y a 44 grados centígrados.

La siguiente tabla, recogerá todos los datos obtenidos sobre las constantes de velocidad, k, a distintos valores de pH y temperaturas, con el fin de comparar las 6 alternativas que hemos obtenido de manera más fácil y rápida.

Temperatura (°C)	pH 10	pH 11	pH 12
25	0.00584 min ⁻¹	0.02851 min ⁻¹	0.51688 min ⁻¹
44	0.0423 min ⁻¹	0.1018 min ⁻¹	1.4828 min ⁻¹

TABLA 3. COMPARACIÓN CONSTANTES DE VELOCIDAD A DIFERENTES TEMPERATURAS Y VALORES DE pH

Se aprecia en la tabla 3, que, conforme aumentamos tanto pH como temperatura, k también aumenta, por lo que, como ya se ha comentado con anterioridad, a mayor pH y temperatura, mayor será la velocidad de la reacción.

6.4. Aplicación de la ecuación de Arrhenius. Cálculo de la energía de activación.

Como ya se ha explicado en el punto 3.2.2. *Ecuación de Arrhenius*, la energía de activación es la energía mínima necesaria para que se inicie una reacción, y podemos calcularla con la ecuación de Arrhenius.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Donde k es conocida, pues la acabamos de calcular. T también es conocida, pues son nuestras temperaturas experimentales, y R es la constante de los gases que tiene un valor igual a $8.31 \cdot 10^{-3} \text{ J/mol} \cdot \text{K}$. Con lo cual podemos que calcular la energía de activación y el valor de A, factor que indica la frecuencia de las colisiones para cada valor de pH

Calcularemos estas dos variables realizando tres sistemas de ecuaciones, uno para cada pH, teniendo en cuenta las temperaturas de 25 y 44 °C.

pH 10

$$\ln 0.00584 = \ln A - \frac{E_a}{8.31 \times 298}$$

$$\ln 0.0423 = \ln A - \frac{E_a}{8.31 \times 317}$$

De este primer sistema de ecuaciones, obtenemos que $\ln A = 28.057$, con lo que aplicando antilogaritmos sabemos que A vale 1.531×10^{12} y que la energía de activación es igual a 81847.88 J/mol .

pH 11

$$\ln 0.02851 = \ln A - \frac{E_a}{8.31 \times 298}$$

$$\ln 0.1018 = \ln A - \frac{E_a}{8.31 \times 317}$$

Del segundo sistema, obtenemos que $\ln A = 17.787$, con lo que A es igual a 53063507.03 y la energía de activación es igual a 52885.05 J/mol .

pH 12

$$\ln 0.51688 = \ln A - \frac{E_a}{8.31 \times 298}$$

$$\ln 1.4828 = \ln A - \frac{E_a}{8.31 \times 317}$$

Y por último del sistema de pH 12, podemos obtener que $\ln A = 3.784$, al aplicar antilogaritmos obtenemos el valor de A , que es igual a 43.991 , y la energía de activación que en este caso vale 11155.44 J/mol .

Ahora agruparemos los resultados obtenidos en una tabla, para poder extraer conclusiones más fácilmente.

	pH 10	pH 11	pH 12
E_a (J/mol)	81847.88	52885.05	11155.44
A	1.531x10 ¹²	53063507.03	43.991

TABLA 4. COMPARACIÓN DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN A DIFERENTES VALORES DE pH

Se aprecia en la tabla 4 como al aumentar el pH, lo que conlleva aumentar k, la constante de velocidad y la energía de activación disminuye, es decir, se requiere menos energía para que la reacción tenga lugar. Esto es debido a que el aumento de pH actúa como catalizador de la reacción, haciendo que ésta tenga lugar más fácil y rápidamente. Su efecto es bajar la energía de activación.

6.5. Cálculo de la semivida.

En este apartado vamos a calcular la semivida del carbaril a diferente pH y temperaturas. Para ello emplearemos la ecuación desarrollada en el apartado 3.2.3. *Semivida en las reacciones de primer orden.*

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$$

La semivida tiene unidades de tiempo, y puesto que k, tiene unidades de min⁻¹ y se encuentra en el denominador, la semivida estará medida en minutos.

Los resultados están representados en la siguiente tabla:

Temperatura/pH	10	11	12
25°C	118.69 min	24.31 min	1.34 min
44°C	16.39 min	6.81 min	0.47 min

TABLA 5. COMPARACIÓN DE LA SEMIVIDA A DIFERENTES TEMPERATURAS Y pH

Se observa según los resultados de la tabla 5, que cuanto mayor es la temperatura y el pH, la constante k aumenta también, y la semivida disminuye.

Esto es debido a que si la velocidad de reacción aumenta, aumenta la velocidad con que desaparecen los reactivos. En nuestro caso el reactivo es el carbaril, con lo que su semivida será menor y desaparecerá más rápidamente conforme incrementemos la temperatura y el pH, dando lugar a la formación del naftóxido.

7. CONCLUSIONES

Del experimento realizado y posterior análisis del mismo, extraemos las siguientes conclusiones:

1. Al aumentar la temperatura de nuestra reacción, aumentará la velocidad de la misma. Esto es un efecto común a todas las reacciones químicas atendiendo a la ley de Arrhenius.
2. Al aumentar el pH en nuestra reacción de hidrólisis, la velocidad de reacción aumenta también, pues el carbaril se hidroliza más rápidamente en medio básico. Es decir, nuestra reacción está catalizada en medio básico.
3. Al aumentar el pH la energía de activación de la reacción, será menor en consonancia con lo expuesto en el punto 2.
4. Al aumentar pH y temperatura, la semivida del carbaril disminuye, debido a que aumenta su constante de velocidad.

8. BIBLIOGRAFÍA

[1] Hawker D., *Kinetics of carbaryl hydrolysis: an undergraduate environmental chemistry laboratory*, J Chem Educ, 92, (2015), 1531-1535.

[2] <https://es.wikipedia.org/wiki/Carbaril> Página visitada por última vez en Junio de 2016.

[3] <https://es.wikipedia.org/wiki/Acetilcolinesterasa> Página visitada por última vez en Junio de 2016.

[4,5] <http://www.fao.org/docrep/005/x2570s/X2570S09.htm#app3.4>
Página visitada por última vez en Junio de 2016.

[6] Manumati M., Mahindra N., *Toxic effects of carbaryl on the vasculature of liver in adult albino rat, rattus norvegicus*, Indian J Foren Toxic, 7, (2013), 74-78.

[7] Moore W.J., *Physical chemistry*, 5º ed, Longman, Londres, 1972

[8, 9] Chan R., *Química*, 9º ed, McGraw Hill, México, 2007.

[10, 11] Atkins P., Jones L., *Principios de Química, los caminos del descubrimiento*, 5º ed., Editorial Médica Panamericana, 2012

[12, 13] Reboiras M.D., *Química, la ciencia básica*, Thomson, Madrid, 2006.

[14, 15] Miñones J., *Manual de técnicas instrumentales*, Círculo Editor Universo, 1978

[16] Harris, D.C., *Análisis Químico Cuantitativo*, 2º ed, Editorial Reverté S.A.

[17] Origin ® Pro 8, Graphing and Analysis, OriginLab.

ANEXO I

Se ha preparado un guion de prácticas para el estudio de la cinética de la reacción “hidrólisis del carbaril”. Dicha práctica la desarrollarán los alumnos que cursan la asignatura de Química impartida en el primer curso del Grado de Ciencias Ambientales.

Guion de prácticas.

CINÉTICA DE LA HIDRÓLISIS DEL CARBARIL.

FUNDAMENTO TEÓRICO

La cinética es una herramienta que nos sirve de ayuda para encontrar la velocidad a la que transcurre una reacción y relacionarla con ecuaciones. Es dependiente de la velocidad a la que se consumen los reactivos y se forman los productos.

Depende también de la constante K, que nos indicará la velocidad a la que sucede la reacción.

La velocidad de la reacción viene definida como el cambio en la concentración de los reactivos y productos en función del tiempo.

Como la velocidad de la reacción depende de la concentración del reactivo, de la constante K y de la temperatura, podemos relacionar estas tres variables mediante la expresión:

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$

Para poder calcular la constante de velocidad llamada K, será necesario recurrir a la ley de acción de masas, la cual dice que “a temperatura constante, la velocidad de

una reacción química es directamente proporcional a la concentración molar de cada una de las sustancias reaccionantes”.

En esta práctica se va a estudiar la cinética de la hidrólisis del carbaril. El carbaril es un pesticida de uso muy común en cultivos agrícolas debido a su bajo tiempo de desintegración.

OBJETIVOS

La práctica consiste en ver la diferencia de velocidad de reacción, de la energía de activación y de la semivida, cuando la muestra de carbaril se somete a diferentes valores de pH y de temperatura.

Además se pretende con esta práctica que los alumnos sean capaces de manejar un espectrofotómetro UV-visible.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Dado que en la práctica se va a jugar con diferentes temperaturas, será necesario realizar un montaje como el que se muestra en la figura 1, que garantice tener la disolución a la temperatura deseada, en este caso 44°C.

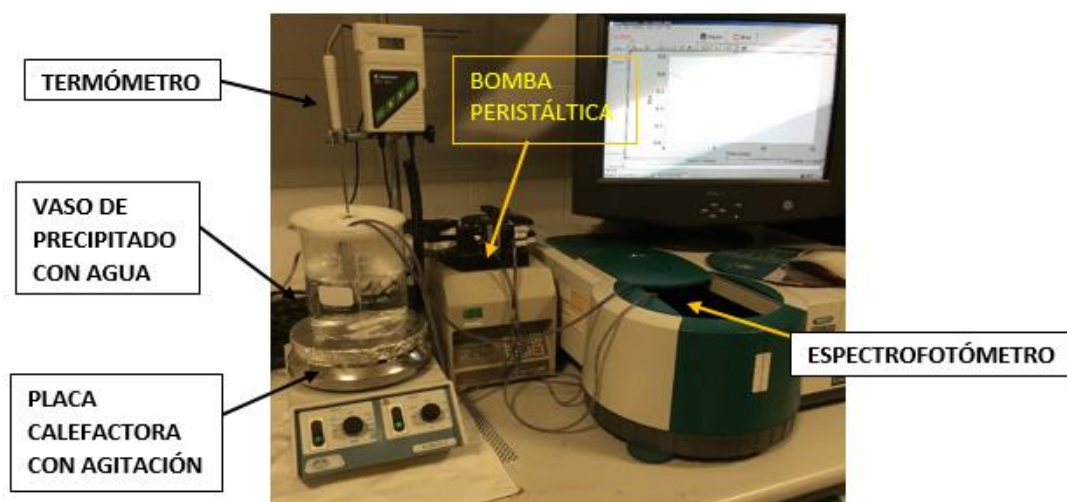


FIGURA 1. MONTAJE

Cuando el montaje esté listo, se deja el agua circulando para alcanzar la temperatura deseada y se procede a la preparación de las disoluciones necesarias, hay que preparar una disolución madre de carbaril y tres disoluciones a diferentes pH, desde pH 10 hasta pH 12, actuando de la siguiente manera:

- **DISOLUCIÓN MADRE DE CARBARIL (500 ppm) EN METANOL**
Se pesan 0.025 gramos de carbaril y se enrasan en un matraz aforado de 50 mL con metanol. Es necesario realizar una dilución 1:25, para ello se toman 40mL de la disolución preparada y se enrasan en un matraz aforado de 1 L con agua.
- **DISOLUCIONES DE Ph 10,11, 12**
Preparamos primero la disolución de pH 12, para ello se pesan 0.4 gramos de NaOH y se diluyen en un vaso de precipitado, posteriormente se enrasa en un matraz aforado de 1 L con agua.
Para preparar la disolución de pH 11, basta con hacer una dilución 1:10 de la disolución de pH 2. Para ello se toman 100 mL de la disolución de pH 12 preparada y se enrasan con 1 L de agua destilada.
Para la disolución a pH 10, se toman 100 mL de la disolución de pH 11 y se vuelven a enrasar con 1 L de agua destilada.

Se comprueba con el pH-metro que los pH son correctos y si es necesario se pueden ajustar con unas gotas de HCl.

Una vez que tenemos listas las disoluciones, es el momento de medir en el espectrofotómetro. Para ello con la ayuda de una micropipeta, tomamos 1.5 mL de la disolución de carbaril y 1.5 mL de la disolución de pH 12, se mezclan en la cubeta de cuarzo y se mide su absorbancia durante 15 minutos con el espectrofotómetro en modo cinético. Se repite el proceso para las disoluciones de pH 11 y 10.

Una vez tomados los datos de las disoluciones a 44°C, se desmonta el montaje realizado, para repetir el mismo proceso pero esta vez a temperatura ambiente, que rondará los 25°C, y se vuelven a tomar las medidas.

CÁLCULOS Y EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS

1. Trazar una gráfica con los datos de absorbancias recogidos por el espectrofotómetro en los diferentes valores de pH.
2. Realizar un ajuste por mínimos cuadrados para calcular la absorbancia a tiempo infinito y hacer una representación gráfica según la expresión

$$\ln (A_t - A_\infty) = \ln (A_0 - A_\infty) - kt$$

3. A partir de los resultados obtenidos en el apartado dos, calcular la constante de velocidad en los seis casos y compararla.
4. Calcular la energía de activación y compararla a los diferentes valores de pH y temperaturas.

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

5. Calcular la semivida y compararla a los diferentes valores de pH y temperaturas.

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$$

6. Extraer conclusiones.

