

13

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



OBTENCION DE UNA RESINA DE
FENOLFORMALDEHIDO PARA LA
INDUSTRIA SILVICOLA

CARLOS ENRIQUE DOMINGUEZ ANAYA

INGENIERIA QUIMICA

1978 1977



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.

TESIS 1978

AD _____
REG. M. 128 1309
FECHA _____
PREC. _____
S. _____

125



JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA

PRESIDENTE : PROF. JULIO TERAN ZAVALA
VOCAL : PROF. ANTONIO REYES CHUMACERO
SECRETARIO : PROF. FERNANDO ITURBE HERMANN
1er. SUPLENTE : PROF. ROLANDO BARRON RUIZ
2º SUPLENTE : PROF. MARGARITA GONZALEZ TERAN

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: PLANTA DE ADHESIVOS, S. A.
Km. 6.5 DE LA CARRETERA SN. MARTIN
TLAXCALA.

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL SUSTENIANTE : _____
CARLOS ENRIQUE DOMINGUEZ ANAYA.

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA: _____
PROF. JULIO TERAN ZAVALA.

DEDICO ESTE TRABAJO A

Con mi más ferviente gratitud a mis padres quienes me -
dieron la llave de mi vida :

Mi Carrera

A mi tío Carlos por su orientación y cooperación tan desu
interesada, agradeciéndole todo.

A mis Hermanos y Hermanas.

A Lulú (Mi Esposa) por su entusiasmo y estímulo para la
culminación de mi carrera.

I N D I C E

I.- INTRODUCCION

II.- GENERALIDADES

APLICACION DE LAS RESINAS PLASTICAS
DESARROLLO CRONOLOGICO
QUIMIOTECNICAS DE LAS RESINAS FENOLICAS
RESOLES Y NOVOLACAS
RESINAS FENOLICAS PARA MOLDEO
RESINAS FENOLICAS PARA VACIADO
LAMINADOS FENOLICOS
ADHESIVOS FENOLICOS
REVESTIMIENTOS
APLICACIONES DIVERSAS

III.- MATERIAS PRIMAS

A) .- FORMALDEHIDO

ANTECEDENTES HISTORICOS
OBTENCION A PARTIR DE METANOL
MECANISMO DE LA REACCION
DESCRIPCION DEL PROCESO PARA LA
OBTENCION DEL FORMALDEHIDO EN ADHESIVOS, S.A.
CARACTERISTICAS COMERCIALES DEL FORMALDEHIDO
PROPIEDADES FISICAS
TOXICIDAD: RIESGOS FISIOLÓGICOS Y PRECAUCIONES
PROPIEDADES QUIMICAS DEL FORMALDEHIDO
PRINCIPALES USOS

B) - FENOL

ANTECEDENTES HISTORICOS
PROPIEDADES FISICAS
ESTRUCTURA MOLECULAR
PROPIEDADES QUIMICAS
FUENTES DE OBTENCION
ESPECIFICACIONES Y NORMAS
TOXICIDAD: RIESGOS FISIOLÓGICOS Y
PRECAUCIONES
PRINCIPALES USOS

IV.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

OBTENCION DE LA RESINA
FORMULACION PARA PEGADOS CON RESINA
FENOLICA
METODO DE PEGADO
CONCLUSIONES
ESPECIFICACIONES DE LA RESINA FENOLICA

V.- APENDICES

ESPECIFICACIONES DEL FORMOL 37.7
ANALISIS DE SOLUCIONES DE FORMALDEHIDO
TEMPERATURAS MINIMAS DE ALMACENAMIENTO
PARA SOLUCIONES DE FORMALDEHIDO
ESPECIFICACIONES DE LA RESINA FENOLICA
RIESGOS EN EL MANEJO DE MATERIALES
EQUIPO DE PROTECCION PERSONAL

CAPITULO I

INTRODUCCION

C A P I T U L O I
I N T R O D U C C I O N

Siendo México un país en vías de desarrollo, requiere - de la colaboración de todos sus habitantes para su progreso - material, social y económico, superándose así las metas que - hasta ahora se han alcanzado.

Las antiguas técnicas tradicionales con las que el mexicano venía labrando su porvenir están siendo desechadas por métodos más modernos, y aunque en apariencia son sumamente -- costosos, es indudable que al cabo del tiempo se logran mayores beneficios.

En esta lucha incesante hay un factor preponderante que no puede pasar inadvertido y que es la investigación que se - lleva a cabo por parte de la industria química en busca de -- nuevas técnicas y métodos para la obtención de productos útiles al hombre, ya sea por el solo hecho de investigar ó por - encontrarle una aplicación inmediata a dichos descubrimientos.

Tal es el caso de este trabajo en que se tratará de en--contrar un nuevo producto para agregarlo a la línea que Adhesivos, S. A. tiene en existencia en el mercado de los pegamentos para triplay y tablero aglomerado.

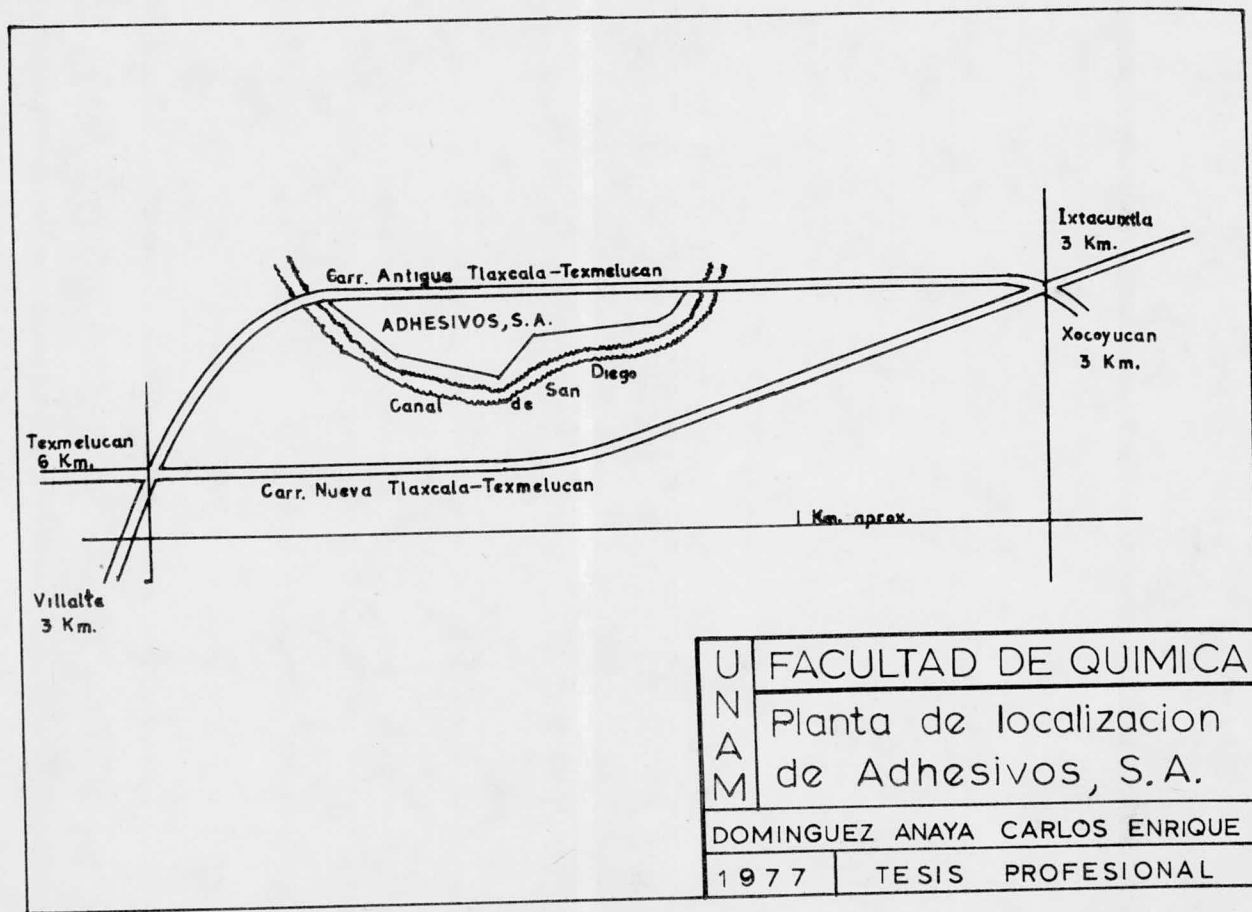
Este nuevo producto será una resina de Fenol - Formaldehído para fabricar triplay resistente al agua y a la intemperie, el triplay marino como se le conoce en el mercado.

El desarrollo de esta resina, se llevará a cabo en las - instalaciones de la Planta de Adhesivos, S. A., localizadas en

el Kilómetro 6.5 de la antigua carretera Texmelucan-Tlaxcala.

CAPITULO II

GENERALIDADES



CAPÍTULO II

GENERALIDADES

Entre las industrias más importantes en México, destaca notablemente la de los Plásticos. Esta industria es la que más desarrollo relativo ha tenido en los últimos años y se ha tomado en algunos casos como parametro para considerar la importancia industrial de un país.

El descubrimiento e industrialización de los materiales plásticos han incrementado la economía, el comercio y la técnica en todo el mundo. Los industriales dedicados a la producción de estos materiales tienen en sus manos la industria del futuro.

Existe la necesidad de estar informado sobre el desarrollo de nuevas fórmulas, equipos y sistemas para la fabricación y producción de artículos plásticos, sobre todo, proveniente de países que marchan a la cabeza en los procesos de fabricación en todo el mundo.

También surge la necesidad de capacitar a obreros y técnicos que realmente sean especialistas en manejo y producción de los materiales plásticos.

Los materiales plásticos se pueden clasificar en términos generales en termofijos ó termoestables y termoplásticos.

Los termofijos son formados mediante calor y con ó sin presión, resultando un producto que es permanentemente duro. El calor ablanda primeramente al material, pero al añadirle más calor ó sustancias químicas especiales (catalizadores), se endurecen permanentemente por un cambio químico conocido como polimerización. Una gran ventaja que tienen sobre los termoplásticos es su estabilidad dimensional bajo condiciones de altas temperaturas.

Los compuestos termoplásticos son moldeados mediante - la aplicación de calor volviéndose suaves, hasta que endurecen por enfriamiento. No sufren cambios químicos durante el moldeo y se les puede fundir repetidamente por aplicaciones sucesivas de calor.

APLICACIONES DE LAS RESINAS PLASTICAS

El enorme crecimiento de la industria del plástico se - deriva de una variedad de factores. En algunos casos los plás - ticos han abierto nuevos mercados, en otros se ha comprobado que para ciertas aplicaciones son superiores a los materiales naturales, tales como la madera y el papel.

No es posible obtener una medida directa de la forma en que los plásticos han irrumpido en el campo de los metales, pe - ro si es posible tener una idea al respecto, en base a los gra - dos de crecimiento.

El aumento del grado de utilización de tuberías y acceso - rios de plástico es un barómetro de la manera en que los plás - ticos están sustituyendo a los metales.

Dentro de los plásticos existen una variedad de Resinas - plásticas desarrolladas por el hombre.

Se ha dado el nombre de Resinas a los productos de las - sustancias de secreción de algunas plantas, estos productos son de apariencia vítrea, transparentes, amorfos y quebradizos, que se funden a altas temperaturas, insolubles en agua la mayoría - de las veces, pero solubles en algunos solventes orgánicos. -- Cuando se hacen incisiones en la corteza de muchos árboles (Pi - no, Cedro, etc.) exudan una sustancia pegajosa que endurece y forma una cubierta protectora. Estas son sustancias de las que se obtienen principalmente Resinas Naturales, la más común se -

obtiene por destilación de la trementina cruda, que proviene de diversas especies de Pino. La parte líquida y volátil -- que se destila es el aguarrás, la Resina que se obtiene se llama Colofonia y se usa mucho en la fabricación de pinturas y barnices, así como la elaboración de jabón para uso doméstico.

Las Resinas sintéticas son productos de gran semejanza con las naturales solo que han sido obtenidos en procesos desarrollados por el hombre, por medios sintéticos, pero aun-- que son semejantes a las naturales en aspecto y contextura, son muy diferentes en su composición química.

A continuación hay una lista de los materiales plásticos más comunes y sus aplicaciones :

T E R M O F I J O S

FENOL-FORMALDEHIDO.- Fabricación de materiales para re vestimiento, agentes aglutinantes para metal y vidrio, ruedas de es meril, gabinetes para radio y muchas otras partes eléctricas, Resinas solubles en agua para fabri cación de Triplay Marino.

FENOL - FURFURAL.- Cajas para instrumentos, balatas para frenos, aglutinantes para -- abrasivos, partes eléctricas y -- barnices para impregnar laminados.

MELAMINA.- Aparatos telefónicos, interrupto-- res, cubiertas para mesas (Formaj cas) y Esmaltes.

RESINAS EPOXY.-

Ingredientes para pinturas y Adhesivos; combinadas con fibra de vidrio para tableros de circuitos - impresos, estampas para prensas y partes que requieran alta resistencia eléctrica ó química.

SILICON.-

Los hules de silicón se usan como materiales para absorción de impactos, aislamiento de componentes electrónicos tales como diodos y transistores; el fluído de silicón se usa para recubrimiento protector de altas temperaturas.

T E R M O P L A S T I C O S

ACETATO DE CELULOSA.- Envases de exhibición, juguetes, plumas, tableros de radio, cepillos dentales.

ACRILONITRILÓ-BUTADIENO- ESTIRENO.- Ductos para humo, tuberías, aparatos telefónicos, equipo de oficina y artículos domésticos.

RESINAS ACRILICAS.- Puertas para baño, lentes y todo tipo de cubiertas que requieran visibilidad de las operaciones.

- RESINAS VINILICAS.- Sellos, bases para lacas, suelas para calzado, tanques de almacenamiento, tuberfa extruida y aislamientos.
- POLIESTIRENO.- Aislamientos eléctricos, cajas para acumulador, tapones para botellas.
- POLIETILENO.- Bolsas, películas para envoltura, mangueras, recipientes.
- POLIPROPILENO.- Engranés, tuberfa, partes para bombas resistentes a la corrosión.
- POLIAMIDA (NYLON).- Fabricación de medias, hilaturas, rodillos, cables y partes que requieran gran estabilidad dimensional.
- FLUOROCARBONO (TEFLON).- Tuberfa química, impulsores para bombas, recubrimientos antiadhesivos, asientos de válvulas en condiciones corrosivas.
- POLIURETANO.- Cojines, asientos para automóvil, piel sintética, recubrimientos y como aislante térmico.

DESARROLLO CRONOLOGICO

En 1890, mezclando leche agria y formaldehido, el Alemán Dr. Adolfo Spitteler obtuvo el clásico plástico blanco, así descubrió que el cuajo de la caseína de la leche se endurece y puede formar una lámina pulida y uniforme. Así surgieron una gran cantidad de Adhesivos a base de caseína, siendo ésta despues de la cola, la que primero se usó para contrachapear madera.

En 1903 F. G. Perkins encontró que el almidón de tapioca se podía convertir en un líquido, por medio de una solución caústica ligera, que era estable en la temperatura del cuarto. Esto hacía posible la producción económica de madera terciada.

Durante y poco después de la I Guerra Mundial, las proteínas volvieron a ganar el liderato como Adhesivos para la madera. Se desarrollaron colas de caseína, semejantes a los almidones, que podían usarse a la temperatura ambiente, pero que tenían una resistencia algo mayor al agua. El U. S. Forest Products Laboratory encontró que la albúmina sanguínea producía ligaduras que tenían una resistencia superior al agua, pero la madera terciada (Triplay) tenía que ser prensada en caliente.

El Fenol - Formaldehido, descubierto por el Dr. Leo H. Baekeland y que patentó en 1909, fué la primera Resina totalmente sintética. Sin embargo, su aplicación en gran escala, en la industria de la madera, no se desarrolló sino hasta 1930. La película fenólica se introdujo en Alemania por T. Goldschmidt y en los Estados Unidos por Resinous Products, ahora Rohm and Haas Co. Es una ayuda en las li-

gas de chapeados delgados ó de gran dibujo, y en la manufactura de grandes estructuras de madera, por poder unir entre sí piezas más chicas. También tienen gran uso las Resinas - fenólicas líquidas y en polvo. Cuando se curaron con calor y presión, los fenólicos produjeron las primeras ligaduras - que podían soportar los ataques de los cambios de clima en - el exterior.

También en la década de 1930, I. G. Farbenindustrie, - presentó un Adhesivo para madera a base de Formaldehido-Urea. Aunque le faltaba la resistencia al agua de los fenóli--cos se podía curar a temperaturas más bajas, era algo más barata y proveía de una veta de goma incolora. Su principal - aplicación está en los muebles y en la madera terciada dura para uso en interiores y para la fabricación de tablero aglo--merado. Las más costosas resinas de melamina - Formaldehido, introducidas poco después por Ciba, han servido para superar la durabilidad de las resinas de Urea.

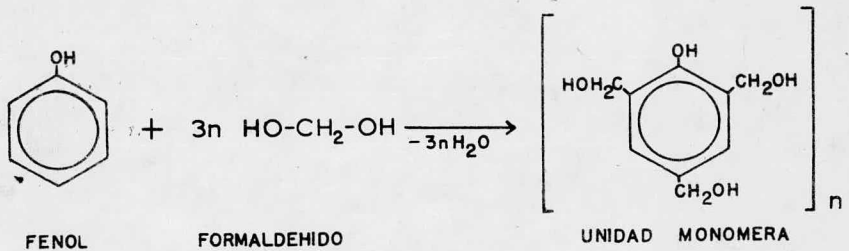
Las resinas de resorcinol-formaldehido fueron ofrecidas por primera vez durante la II Guerra Mundial por la Pennsylv--vania Products Co.; aunque más costosas, estas resinas curan a la temperatura ambiente ó a temperaturas ligeramente más - elevadas para proveer de ligaduras a prueba de agua. Las --mezclas de resinas fenólicas y de resorcinol se han convertido en bases para la producción de maderas terciadas para el exterior y maderas estructurales.

Después de la II Guerra Mundial las emulsiones de acetato de polivinilo empezaron a suplantar a las escasas colas animales en muchas aplicaciones de trabajo de madera. Las - Resinas de acetato de polivinilo se aplican en frío y se so--lidifican por la pérdida de agua para producir una línea de

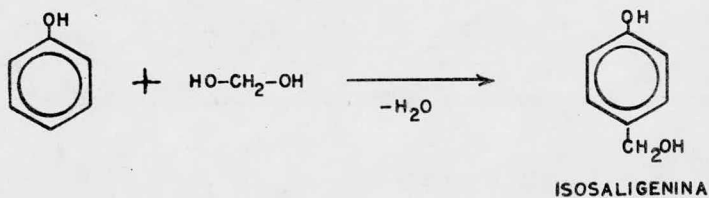
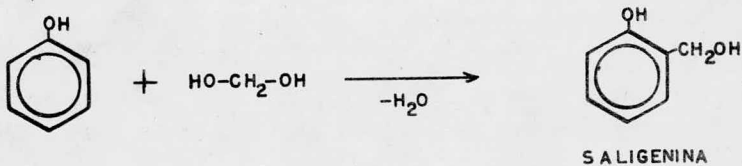
goma incolora.

QUIMIOTECNICAS DE LAS RESINAS FENOLICAS

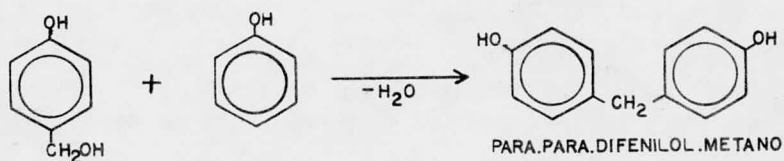
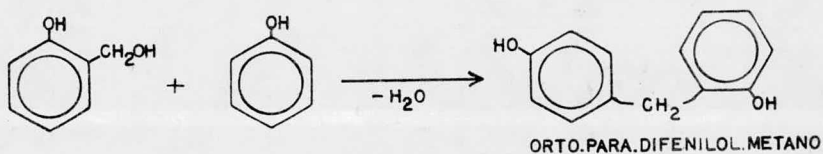
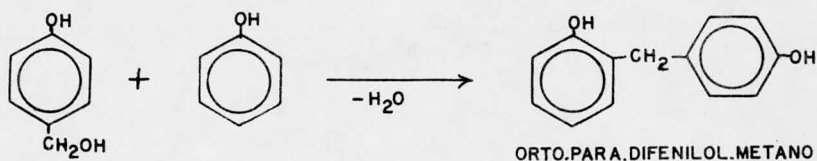
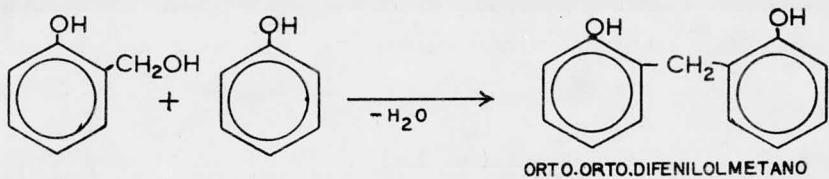
La reacción general de formación de la unidad monómera de las Resinas Fenólicas es la siguiente :



Se ha determinado que la reacción entre el Fenol y el - Formaldehido inicialmente forma dos compuestos debido al --- poder orientante del Hidroxilo fenólico hacia orto y para -- del anillo bencénico :



La saligenina se produce en un 66 % y la isosaligenina tiene un 33 % de posibilidades de formación. Posteriormente estos productos siguen reaccionando con otras moléculas de Fenol :



Consecuentemente, al finalizar la polimerización, se tendrán en los resoles una variedad de uniones orto-orto, orto - para y para - para respecto al hidroxilo fenólico y en el caso de las novolacas predominarán las uniones orto - orto.

La formación de resoles ó novolacas dependerá del tipo de catálisis usada en la reacción entre el Fenol y el Formal

dehido. Existen dos tipos de catálisis para la formación de las resinas Fenólicas : Catálisis Acida y Catálisis Alcalina.

RESOLES Y NOVOLACAS

RESOLES.- Se producen cuando la catálisis es alcalina, al reaccionar una Mol ó más de Formaldehido con una Mol de Fenol. Ya iniciada la reacción continua sin adiciones posteriores de material hasta que la masa llega a ser insoluble e infusible. Estas resinas se conocen como de un paso ó Resoles.

Entre los catalizadores alcalinos se tienen la sosa caústica, el amoníaco, las aminas primarias y secundarias, el carbonato de sodio y las soluciones amoniacales.

La naturaleza de los condensados varfa de acuerdo al catalizador alcalino usado. Por ejemplo, el amoníaco introduce nitrógeno a la molécula del polímero, dando condensados de poca solubilidad en el agua. En la producción de Resoles duros se usan diferentes catalizadores sucesivamente.

a) PROPIEDADES .- En todos los casos de producción comercial, la reacción se controla en puntos predeterminados, la Resina se retira del reactor y se enfría para retardar la reacción final y permitir la preparación de ella según la aplicación ó uso determinado que tendrá. En esta etapa los Resoles son líquidos de diversos grados de viscosidad ó Resinas sólidas duras de acuerdo a la formulación empleada.

RESINAS LIQUIDAS

| | |
|-----------------|----------------|
| Color | Rojizas - Café |
| Peso Específico | 1.150 - 1.300 |

| | |
|------------------------|-----------------|
| Valor pH | 6 - 10 |
| Viscosidad, cps. | 35 - 5.000 |
| % Sólido | 55 - 75 |
| % Fenol Libre | 5 - 20 |
| % Formol Libre | 2 - 5 |
| Curado a 150°C , Segs. | 30 - 720 |
| Tolerancia al Agua | Cero a Infinito |

RESINAS SOLIDAS

| | |
|--|----------------|
| Color | Rojizas - Café |
| Flujo en Plato Inclinado a 150°C , mm. | 5 - 150 |
| Punto de fusión, Tubo Capilar, °C | 55 - 85 |
| Tiempo de curado a 150°C, seg. | 35 - 360 |
| % Fenol Libre | 5 - 15 |

b) ESTABILIDAD .- Los Resoles no son estables pues la reacción de condensación tiende a continuar hasta que la Resina polimeriza completamente. Por lo que puede ser material de horas ó meses dependiendo de la formulación usada en su producción y de la temperatura de almacenaje.

c) CURADO .- El tiempo de curado final que se desea tener en la Resina se logra con una elevación de temperatura, cambio de pH ó ambos. Se puede agregar la catálisis cuando se desea velocidad en la reacción de producción.

d) CONFIGURACION QUIMICA .- Debido al exceso de Formal--

dehido, las cadenas del polímero formado se presentan en varias direcciones ó planos, muchas veces su formación es caótica.

NOVOLACAS .- Si una Mol de Fenol se condensa con menos de -- una Mol de Formaldehido en medio ácido, la reacción se lleva a cabo rápidamente formando un producto insoluble. En la -- práctica, la reacción de condensación se hace entre una Mol de Fenol y 0.883 Moles de Formaldehido, en este caso la --- reacción produce una Resina que necesita que se adicione más grupos metilénicos, ó sea Formaldehido, para que llegue a -- una etapa insoluble e infusible, por lo que el uso del término " RESINA DE DOS PASOS " se aplica a esta clase de producto y el producto de la primera etapa se llama usualmente NOVOLACAS.

El catalizador ácido más usado es el ácido sulfúrico por su bajo costo, volatilidad mínima y su fácil manejo, existen -- otros como el ácido oxálico, ácido fórmico, clorhídrico y -- fosfórico.

Los catalizadores ácidos se neutralizan cuando la reacción -- de condensación se completa, pero la presencia de una sal en la Resina no es conveniente para ciertas aplicaciones.

Las Novolacas se consideran termoplásticas pero son demasiado quebradizas para usarse en la práctica como tal, pero es un producto intermedio en la producción de Resinas termofijas y gran cantidad de productos Químicos.

Se preparan para usos posteriores adicionando agentes endurecedores, el más común es Hexametilentetramina ó urotropina.

a) ESTABILIDAD .- Las Novolacas son bastante estables. No se registró cambio alguno después de almacenarlas durante cuatro años a temperatura ambiente y en otro caso, después de mantenerlas una semana a 160°C. Sin embargo, Hoyt demostró


que si una Novolaca es fabricada con un catalizador no volátil como ácido sulfúrico ó fosfórico y un residuo de éste permanece en el producto, dicha Novolaca no es estable a ---
150°C ó más.

b) PROPIEDADES .- Son ligeramente higroscópicas y deb--
ben almacenarse en lugares secos. Luego de agregar la hexa--
metilentetramina, la importancia de su almacenamiento en lu--
gar seco es mayor, pues la humedad favorece la reacción con
la urotropina y la Resina en polvo endurece.
Las Novolacas son polvos blancos, rosados, amarillos ó de co--
lor canela de acuerdo al catalizador usado en la condensación,
el metal del reactor, el añejamiento de la Resina, la pureza
del Fenol usado y el tiempo de contacto al aire.

| | |
|----------------------------------|---|
| Punto de fusión, tubo capilar °C | 65 - 95 |
| Tiempo de curado a 150°C, seg. | 45 - 110 |
| Flujo en plato inclinado, mm. | 15 - 60 |
| % de Nitrógeno | 5 - 7 |
| % de Hexametilentetramina | 7.5 - 17.5 |
| Valor pH | 6 - 9 |
| % de Fenol libre | 8 - 11 |
| Solubles en | Alcoholes, Cetonas, Es-- teres y Soluciones Al-- calinas. |

c) CONVERSION .- Una Novolaca puede reaccionar con For--
maldehído adicional en presencia de un álcali y formar un Re--
sol. La reacción es detenida antes de la etapa final de con--
densación.

d) CONFIGURACION QUIMICA .- Las Novolacas presentan -- una estructura lineal en el espacio y tienen de 6 a 8 nú----- cleos bencénicos unidos por radicales metilénicos, su forma-- ción lineal no necesita de catalizadores tipo orientante.



RESINAS FENOLICAS PARA MOLDEO

Una gran proporción de Resinas Fenólicas se destina a la manufactura de productos de moldeo, pues este proceso es el que se adapta mejor a la fabricación en gran escala de -- artículos plásticos termoestables de distintas formas y dise-- ños.

PROCESOS DE MANUFACTURA .- La manufactura de Resinas Fenóli-- cas para moldeo se efectúa por el proceso " HUMEDO " ó por - el proceso " SECO ". El proceso seco hace uso de paraformal-- dehido, hexametilentetramina ó similares productos sólidos, como fuente de aldehido, mientras que el proceso húmedo se - opera con soluciones acuosas de formaldehido. Por su costo más alto, el proceso seco se utiliza cuando se desean Resi-- nas transparentes ó de colores claros, y relativamente se -- usa poco este proceso. El proceso húmedo se realiza en una ó dos etapas. En el proceso de una etapa, se agrega a la -- mezcla de reacción inicial todo el formaldehido necesario para la resinificación y el endurecimiento (formación de un Re-- sol). En el proceso en dos etapas, se agrega el formaldehi-- do en dos pasos separados. Primero se forma una Resina per-- manentemente fusible (NOVOLACA), que se cura luego por adi-- ción de suficiente cantidad del agente endurecedor, hexameti-- lentetramina. En general, el proceso en dos etapas da pro-- ductos más uniformes y se controla más fácilmente.

PROCESOS DE MOLDEADO .- Las Resinas Fenólicas se moldean -- principalmente por compresión y en moldes por transferencia. El moldeo por inyección y la extrusión se usan en pocas aplicaciones.

El moldeo por compresión se efectúa generalmente a temperaturas de 132-182°C y presiones que varían de 140-350 Kg/cm² .

En este proceso se obliga al polvo de moldeo a fluir en cavidades de moldes por la presión ejercida entre dos piezas de un molde caliente, por lo general calentando por vapor.

En el moldeo por transferencia se somete el material termoestable a calor y presión en una cámara externa de la que se - obliga a salir mediante un émbolo que le fuerza a entrar en un molde cerrado, donde se cura. El moldeo por transferencia tiene varias ventajas, entre ellas la ausencia de tensiones súbitas ó excesivas sobre las piezas moldeadas ó por las clavijas insertas. Se pueden moldear secciones gruesas uniformemente y obtenerse piezas más complicadas por este método que por el moldeo por compresión.

PROPIEDADES Y USOS .- Las propiedades del artículo moldeado dependen ante todo de la naturaleza del relleno y de la Resina. En piezas que han de resistir temperaturas altas, se -- usa como relleno fibra de asbesto (Asas de utensilios para cocina). En artículos que necesitan alta resitencia al --- choque, como cabezas de bastones de golf, se puede usar pasta de papel. Cuando se desean propiedades dieléctricas y -- buen aislamiento eléctrico, para interruptores, cajas de radio y televisión, etc., el relleno adecuado es mica en pol--vo.

RESINAS FENOLICAS PARA VACIADO

Los primeros trabajos con Resinas de Fenol-Formaldehído daban productos de color oscuro demasiado duros y quebradizos para ser labrados a máquina. Pollak y Ostersetzer, en Viena, idearon la producción de fenólicos para vaciados de colores claros ó con transparencia de agua y todos los matices y grados de translucidez y opacidad. Se concedió una patente básica en 1932, y los derechos americanos amparados por esa y otras patentes son propiedad de la Catalin Corporation of America.

Los Fenólicos de vaciado difieren de las fórmulas de moldeo en el hecho de que no se necesita presión para dar fluencia a la fórmula. Las Resinas se vierten en moldes y toman la forma de la cavidad de éste con aplicación de calor ó sin él. Como este método de manufactura no se presta bien a la producción en gran escala, los productos Fenólicos vaciados suelen ser más caros que los moldeados.

PROPIEDADES .- La propiedad más notable de las Resinas de vaciado es su fácil labrabilizado, pero su estabilidad dimensional no es tan buena como la de las Resinas Fenólicas de moldeo. Su resistencia a la tracción, a la flexión y a la compresión son altas y la resistencia al agua es tan buena como en los artículos de moldeo. Las Resinas Fenólicas vaciadas son inodoras, insípidas, no inflamables, resistentes a los aceites y grasas y prácticamente no frágiles.

USOS .- Los Fenólicos para vaciado se fabrican en forma de barras, hojas y tubos. Por su color claro, las Resinas de vaciado permiten una amplia gama de colores para bisutería y

objetos de arte. El uso de estas Resinas está indicado particularmente cuando se necesita una cantidad relativamente pequeña de artículos de formas diversas. Se emplean mucho en la manufactura de botones y hebillas. Se usan en el campo de la decoración y en la industria para el diseño de herramientas.

L A M I N A D O S F E N Ó L I C O S

Los laminados están formados por impregnación de capas de una hoja del relleno, llamada base de refuerzo, con un aglutinante de Resina y por moldeo del material con calor y bajo presión en la forma deseada, generalmente en láminas. Como base de refuerzo pueden usarse papel, tejidos y fibras orientadas; la función de la base es semejante a la del relleno en las fórmulas de moldeo. Entre los tejidos, se usan algodón, tela de asbesto, nylon y fibras de vidrio tejidas, éstas cuando se desea gran resistencia. La madera contrachapada (Triplay) unida con Resina se puede considerar también como un laminado sintético, pues las capas de madera se unen con Resinas Fenólicas en hojas alternativas a través y a lo largo de la veta, para obtener mejor resistencia en todas las direcciones.

Es costumbre distinguir entre laminación a presión alta y laminación a presión baja, con $35 \text{ Kg} / \text{cm}^2$, tomados arbitrariamente como cifra divisoria. Presiones más altas dan resistencias algo mejores; pero la laminación a presión baja resulta particularmente indicada cuando se necesitan moldeados grandes (como en la manufactura aeronáutica). Además, los laminados a baja presión se hacen en matrices más baratas y requieren prensas menos caras.

Las Resinas usadas para laminados son similares a las de las fórmulas de moldeo. Sin embargo, casi invariablemente las Resinas de laminados se fabrican en una etapa con catalizadores básicos, como álcalis ó aminas. En casos en que se necesitan propiedades eléctricas muy buenas, se usan ácidos cre-sílicos en vez de Fenol. La solución de Resina se hace con una Resina termoestable de una etapa, que después de la deshidratación se corta directamente con alcohol para que cuaje en la caldera de reacción con una consistencia que permita la impregnación fácil. La solución resultante se lleva a -- artesas por las cuales se pasan las hojas de tejido ó de papel, procedentes de rodillos.

Las hojas ya impregnadas se secan lentamente con aire caliente ó con serpentines de vapor. La relación Resina / relleno es inferior al caso de los polvos de moldeo, el promedio es de 40 %. Para unas pocas aplicaciones especiales, de grado eléctrico, se aconseja 60 % de Resina. Las hojas impregnadas de Resina, una vez secas, se enrollan en un rodillo y se cortan en láminas de tamaño estándar. En muchos casos, particularmente para fines decorativos, se usan láminas con la superficie tratada especialmente, de diversos dibujos y diseños formadas por hojas impregnadas de Resina de melamina (Formica).

La compresión de las hojas se hace en las prensas de laminación entre planchas de acero pulimentado. La prensa contiene varias platinas para poder moldear a la vez varios laminados. El prensado se efectúa a temperaturas de 121-177°C a presiones hasta de $700 \text{ Kg} / \text{cm}^2$; pero de ordinario son de 70-120 Kg / cm^2 .

Los laminados se fabrican en forma de planchas, barras, tubos y formas moldeadas.

PROPIEDADES .- Las propiedades de los laminados Fenólicos dependen mucho de la clase de relleno. El papel es el material de uso general para aislamiento eléctrico. Los laminados Fenólicos tienen densidad uniforme, son tenaces, resilientes y ligeros. No son absorbentes y tienen poca conductividad calorífica y coeficiente de dilatación bastante pequeño. Su resistencia dieléctrica es excelente y Químicamente son inertes a los aceites, las salmueras, muchos ácidos, álcalis débiles y muchos disolventes. En el aspecto estructural, -- son fuertes bajo tracción, compresión, flexión y choque; se labran fácilmente y absorben el sonido.

USOS .- Los usos principales de los laminados Fenólicos son como laminados de engrane, de aislamiento eléctrico, estructurales y decorativos, como tableros de mesa y decorados de interior, puertas interiores de refrigeradores, piezas de -- automóviles y aviones, equipo textil y algunas sustituciones de los metales.

A D H E S I V O S F E N O L I C O S

Los Adhesivos Fenólicos alcanzaron importancia desde 1934 - 1935, al ser introducidos en la industria de la madera contrachapada. Antes, la mala resistencia de las colas -- industriales al agua y a los hongos había restringido mucho las aplicaciones de la madera contrachapada para exteriores.

Las Resinas para aglutinantes se preparan con 1.1 A 2.0 moles de formaldehido por 1 mol de Fenol en presencia -- de catalizadores alcalinos.

Las Resinas se obtienen usualmente en forma de emul-- sión, polvo, película y solución. La Resina se cura con --

aplicación de calor (alrededor de 138 - 160°C). La compresión de las chapas impregnadas con la Resina se efectúa en las platinas de una prensa hidráulica calentadas con vapor. En general, se usan Resinas en forma de líquido ó barnices para la producción de formas curvas de madera contrachapada.

Otro método de fabricación de madera contrachapada unida con Resina utiliza el curado a temperaturas ordinarias de una solución de Resina Fenólica por un catalizador apropiado. En este proceso son particularmente notables los adhesivos a base de resorcinol.

Las Resinas de Fenol-Formaldehido se pueden modificar con aceite de colofonia ó aceites no secantes y por otros componentes de Resinas, como resorcinol, furfural ó cardanol. Además, también se mezclan con otros tipos de Resinas, como las de Urea - Formaldehido, alquídicas y muchas otras. Son también de interés los adhesivos fenólicos modificados con caucho sintético.

PROPIEDADES .- La vida de almacenamiento de los adhesivos de Resinas Fenólicas es relativamente corta; pero puede prolongarse si se conservan a bajas temperaturas (Unos 10°C).

USOS.- Los adhesivos Fenólicos se usan extensamente en la unión de la madera contrachapada por su notable resistencia a los agentes atmosféricos y a los hongos, y al agua en la línea de cola. La resistencia de unión de estas Resinas suele exceder de 210 Kg / cm². Un uso importante de la madera contrachapada plana es la construcción de formas para hormigón y de paneles para paredes de interiores. Además de su aplicación en estos paneles planos, se usan adhesivos fenólicos en materiales de madera contrachapada curvos ó moldeados,

como en botes y aviones. Otros usos de estos adhesivos en la tecnología de la madera comprenden piezas estructurales y laminados en que todas las vetas son paralelas, en ebanistería y en la madera impregnada de Resina con aglutinación subsiguiente.

Se usan también muchos adhesivos Fenólicos en laminados de madera compuestos, en los que se combinan las propiedades de la madera con las de otros componentes, como papel impregnado de Resina, metal y laminados decorativos. Los laminados de madera compuestos se hacen generalmente de madera contrachapada con un recubrimiento de papel impregnado de Resina, generalmente de melamina - Formaldehído. Estos laminados son muuy útiles, en particular cuando se desean propiedades superiores de adherencia de la pintura y de resistencia a los agentes atmosféricos.

R E V E S T I M I E N T O S

Los primeros ensayos en el uso de Resinas Fenólicas como revestimientos pretendían sustituir a la laca y no tuvieron mucho éxito. Este fracaso se debió principalmente a la dificultad de disolver las Resinas de Fenol - Formaldehído - en aceites secantes. En 1910, Albert y Berend, descubrieron que la adición de colofonia producía solubilidad en los aceites secantes. Estos productos " ALBERTOLES ", que aparecieron hacia 1913, se preparaban por reacción de colofonia con Fenol y Formaldehído, seguida de esterificación con glicerol para reducir la acidez. Luego se vió que con aceite - de Tung se obtenían barnices que dejaban de ser pegajosos a las cuatro horas, por lo que podían competir con las lacas - de nitrocelulosa. En 1928 se introdujeron en la industria -

Resinas Fenólicas solubles en aceite, sin modificar con Resinas naturales. La solubilidad en aceite se conseguía usando - Fenoles sustituidos, como el p. terbutil. Fenol y el p. fenil. fenol. Desde entonces ha sido muy rápido el desarrollo de las Resinas Fenólicas en la producción de pinturas, barnices, esmaltes y tintas de imprenta.

Las Resinas Fenólicas solubles en aceite para recubrimientos se dividen en dos grupos principales :

Las no modificadas ó "PURAS" (100 %) y las modificadas. Además, se pueden usar como lacas sin aceite soluciones de Resinas Fenólicas solubles en alcohol.

RESINAS FENOLICAS PURAS O NO MODIFICADAS. Los Fenoles más importantes para fabricar Resinas solubles en aceite son :

p. cresol, p. etil. fenol, p. terbutil. fenol, p. teramil. fenol, p. teroctil. fenol, p. fenil. fenol, di. isobutil. fenol y "BISFENOLES", como el Bisfenol A (4,4' . isopropilideno. difenol). Se usan generalmente los isómeros para, pues los orto tienden a producir manchas en el recocado ó por exposición a la luz solar, probablemente a causa de la formación de quinonas.

La condensación de estos Fenoles sustituidos con el Formaldehído se efectúa en medio ácido ó alcalino. Si se usa un catalizador alcalino, se interrumpe la reacción en una etapa intermedia, para producir una Resina soluble en aceite reactiva al calor. El endurecimiento por el calor se hace en la caldera del barniz con el aceite secante. Por el uso de un catalizador ácido, se forman Resinas del tipo novolaca, que son permanentemente fusibles. Las Resinas Fenólicas de catálisis ácida dan recubrimientos más flexibles que los de catálisis alcalina.

PROPIEDADES .- Las propiedades de las Resinas y barnices Fe-

nólicos dependen mucho de la estructura del Fenol usado, en la Tabla 1 se da un resumen de las Tablas elaboradas por -- Turkington y Allen.

La incorporación de estas Resinas en aceites secantes reduce considerablemente el tiempo de secado. Los principales aceites usados son : El de tung, linaza, ricino deshidratado, sosa y perilla. No se conoce bien el mecanismo de las reacciones que ocurren durante el calentamiento de las Resinas Fenólicas con aceites secantes.







USOS .- Resinas obtenidas por catálisis alcalina: Se aplican en esmaltes de recocido industriales y en recubrimientos químicamente inatacables.

Resinas obtenidas por catálisis ácida: Se usan para barnices de secado al aire y también en combinación con otras, como la Resina de esterres, nitrocelulosa y acetato de celulosa. Su efecto es aumentar la resistencia al agua y a los productos químicos, la adherencia y la duración en exteriores.

RESINAS FENOLICAS MODIFICADAS .- Las Resinas Fenólicas modificadas fueron introducidas primero para la manufactura de -- los llamados barnices y esmaltes de cuatro horas. Se hace -- uso del hecho de que el Fenol, sus homólogos y el Formaldehido se dispersan en las Resinas naturales, como copal ó colofonia, y forman productos solubles en aceite. De ordinario, se agrega a la colofonia una Resina Fenólica de etapa baja y se continúa la condensación por calentamiento. Otros modificadores importantes de las Resinas Fenólicas son los ácidos grasos, en particular los de los aceites secantes, ó estos mismos y últimamente, el anacardol.

Si se agregan los modificadores durante la manufactura -

TABLA 1. PROPIEDADES DE RESINAS Y BARNICES PREPARADOS CON COMPUESTOS FENOLICOS Y ALDEHIDOS.

| NOMBRE Y FORMULA DEL COMPUESTO FENOLICO | CONDICIONES DE REACCION | | | | PROPIEDADES DE LA RESINA | | PROPIEDADES DEL BARNIZ ² | | | | | |
|--|-------------------------|---|----------------|-------------|--------------------------|------------------------|-------------------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------|----------------|-------------------------|
| | CATALIZADOR | RELACION MOLAR CH ₂ O-FENOL | TIEMPO HRS. | TEMP. °C | TIPO ^a | p.t. ^b , °C | COLOR | RESISTENCIA A LA LUZ | SOLUBILIDAD EN ACEITE | GELACION HRS. | SECADO HRS. | ESTABILIDAD DE COLOR |
|  p.CRESOL | ACIDO | 1:1 | 3 | 100 | P.F. | 104 | CLARO | REGULAR | SOLUBLE | 24 | 5 | REGULAR |
| | ALCALI | 4:1 | 48 | 25 | E.C. | CRISTALES | CLARO | BUENA | SOLUBLE | — | 6 | BUENA |
|  p.ETIL.FENOL | ACIDO | 1:1 | 3 | 100 | P.F. | 86 | AMARILLO CLARO | REGULAR | SOLUBLE | 27 | 6 | REGULAR |
| | ALCALI | 2:1 | 24 | 25 | E.C. | CRISTALES | AMARILLO CLARO | BUENA | SOLUBLE | — | 6 | BUENA |
|  p.ter.BUTIL.FENOL | ACIDO | 1:1 | 12 | 100 | P.F. | 96 | AMARILLO CLARO | REGULAR | SOLUBLE | 34 | 5 | REGULAR |
| | ALCALI | 2:1 | 40 | 25 | E.C. | LIQUIDO | CLARO DE AGUA | BUENA | SOLUBLE | 35 | 6 | BUENA |
|  p.ter.AMIL.FENOL | ACIDO | 1:1 | 17 | 100 | P.F. | 88 | AMARILLO CLARO | REGULAR | SOLUBLE | 32 | 5.5 | REGULAR |
| | ALCALI | 2:1 | 46 | 25 | E.C. | LIQUIDO | AMARILLO CLARO | BUENA | SOLUBLE | 26 | 6 | BUENA |
|  p.iso.OCTIL.FENOL | ACIDO | 1:1 | 13 | 100 | P.F. | 91 | LIGERAMENTE AMARILLO | REGULAR | SOLUBLE | 39 | 6 | REGULAR |
| MEZCLA DE ISOMEROS DEL DI.iso.BUTIL.FENOL | ACIDO | 1:1 | 11 | 100 | P.F. | 88 | AMARILLO | REGULAR | SOLUBLE | 31 | 6 | REGULAR |
|  p.FENIL.FENOL | ACIDO | 1.5:1 | 3 | 130 | P.F. | 110 | AMARILLO CLARO | REGULAR | SOLUBLE | 24 | 3 | REGULAR |
| | ALCALI | 3:1 | 24 | 35 | E.C. | CRISTALES | AMARILLO CLARO | BUENA | SOLUBLE | 16 | 4 | BUENA |

^a P.F., PERMANENTEMENTE FUSIBLE; E.C., ENDURECIMIENTO POR EL CALOR.

^b LOS PUNTOS DE FUSION SE DETERMINARON POR EL METODO DE LA BOLA Y EL ANILLO.

^c TODAS LAS PROPIEDADES DEL BARNIZ SE DETERMINARON A BASE DE 100 PARTES DE RESINA POR 200 PARTES DE ACEITE DE TUNG; LOS ENSAYOS DE GELACION FUERON A 250°C; EL TIEMPO DE SECADO ES EL TIEMPO APROXIMADO EN ALCANZAR LA ETAPA DE "NO IMPRESION".

de las Resinas Fenólicas, se obtienen productos solubles en aceite.

En la Tabla 2 se dan algunas propiedades y usos de Resinas Fenólicas modificadas y puras solubles en alcohol.

Se fabrican lacas termoendurecibles con Resinas Fenólicas usando como disolventes alcoholes ó cetonas y sin aceites secantes. Estos laqueados tienen buenas propiedades de resistencia mecánica y aislamiento, tienen buena resistencia al agua, aceites y disolventes. El uso principal de estas Resinas es el revestimiento de equipo Químico y eléctrico.

A P L I C A C I O N E S D I V E R S A S

Bajo este título se coloca un grupo de Resinas Fenólicas que frecuentemente se llaman " RESINAS INDUSTRIALES ". Incluyen variedad de Resinas fabricadas por diferentes métodos y que encuentran usos muy diversos.

Entre sus aplicaciones se cuentan las Resinas para aislamiento e impregnación, aglutinantes, cementos, pegamentos y otros muchos usos.

Los discos de papeles abrasivos se fabrican con papel, tela ó fibra vulcanizada impregnados de Resina Fenólica y unidos a las partículas del abrasivo por curado de la Resina aglutinante Fenólica. Las ruedas de pulir abrasivas se fabrica con una mezcla de Resina Fenólica líquida y partículas del abrasivo que se mezclan con una Resina de dos etapas en polvo y un relleno; la mezcla se comprime y cura en el tamaño de una rueda. Las balatas de frenos, de discos de embragues y otros materiales de fricción se obtienen con Resinas Fenólicas líquidas, barnices y fórmulas de Resinas de los tipos modificado por aceite y sin modificar.

TABLA 2.- PROPIEDADES Y CLASIFICACIONES DE RESINAS FENOLICAS MODIFICADAS Y PURAS SOLUBLES EN ALCOHOL.

| TIPO DE LA BASE PLASTICA | CLASIFICACION POR EL SECADO ^a | DISOLVENTES O AGENTES DE DISPERSION ^b | CLASIFICACION DE LA RESISTENCIA A ^c | | | | | | | | ADECUADO PARA USO EN REVESTIMIENTOS ^c | | | | | | | | | | USOS TÍPICOS |
|---|--|--|--|---------|------|-------------|-------|------|--------|-------|--|---------|-----------|--------|-------|----------|--------|----------|---------|--|--------------|
| | | | ACIDOS | ALCALIS | AGUA | DISOLVENTES | CALOR | FRIO | HONGOS | METAL | PAPEL | TEJIDOS | PLASTICOS | MADERA | CUERO | CERAMICA | VIDRIO | HORMIGON | ALAMBRE | | |
| DE FENOL-FORMALDEHIDO MODIFICADAS Y COMBINACIONES DE ACEITES SECANTES (INCLUYE RESINAS DE p-FENIL-FENOL-FORMALDEHIDO Y RESINAS DE ALQUILFENOLES). | A, C, F | A, E, H, I, C | E | E | E | B | B | B | R | E | B | B | E | E | B | E | E | B | E | REVESTIMIENTOS INTERIORES DE LATAS Y TAMBORES, BARNIZ DE BOBINAS, ESMALTES DE MUEBLES E INTERIORES, BARNICES AISLANTES, PISOS, HORMIGON, ACABADOS EXTERIORES, CIERRE DE MADERAS. | |
| RESINA PURAS DE FENOL-FORMALDEHIDO (TIPOS SOLUBLES EN ALCOHOL, "RECTIVOS AL CALOR"). | A, C, F | A, E, H, I, C, N | E | P | E | E | E | E | E | E | E | E | B | B | M | E | B | M | B | LATAS DE CERVEZA, REVESTIMIENTOS INTERIORES DE TAMBORES, LATAS DE ALIMENTOS, EQUIPO DE DESECACION DE ALIMENTOS, MUEBLES, REVESTIMIENTOS PARA EQUIPO DE PROCESO QUIMICO, REVESTIMIENTO DE TUBERIAS, PIEZAS ESTRUCTURALES RIGIDAS, REVESTIMIENTOS DE CARROS-TANQUES. | |

^a A, SECADO AL AIRE; C, COCCION AL HORNO; F, SECADO FORZADO A 40-65 °C.

^b A, ALCOHOLES; E, ESTERES; H, HIDROCARBUROS AROMATICOS; I, HIDROCARBUROS ALIFATICOS; C, CETONAS; N, NITROALCANOS.

^c E, EXCELENTE; B, BUENA; R, REGULAR; P, PASABLE; M, MALA.

Las Resinas Fenólicas son muy importantes en uniones - aislantes. Filamentos de lana mineral, de escoria ó de vidrio obtenidos por fusión se tratan con una solución acuosa de una Resina Fenólica. Los materiales se prensan, se curan en horno y se cortan en bloques del tamaño deseado. La espuma Fenólica, de estructura celular rígida y ligera, se obtiene con Resinas Líquidas y un espumante para provocar la dilatación de la Resina hasta 150 veces su tamaño original. Las espumas Fenólicas se usan para aislamiento térmico y acústico.

Una aplicación más es la producción de moldes de arena para fundiciones, en los cuales se combinan mezclas de arena y de la Resina Fenólica aglutinante en el colado del metal. Las Resinas Líquidas se usan a satisfacción en lugar de los aceites para núcleos, pues se cuecen con mayor rapidez. En el proceso Croning, se hace uso de delgados moldes de arena aglutinada con Resinas Fenólicas en polvo. Este proceso dá revestimientos más lisos y tolerancias más estrechas. También se pueden aglutinar con Resinas Fenólicas, polvos de hierro magnético para uso en bobinas eléctricas en aplicaciones de alta frecuencia e instalaciones de radio.

Los productos Fenólicos en pasta encuentran día a día mayor acogida en el mercado. Por el uso de preformas de Resina en pasta, esto es, una masa de Resina que contiene pasta lista para moldeo, se fabrican productos en que el núcleo contiene un alto porcentaje de fibra y poca cantidad de Resina, mientras que las capas de la superficie tienen más Resina, lo que les confiere mayor resistencia al desgaste y a la corrosión. Cuando en las preformas se usa pasta muy fibrosa, se obtienen productos con mayor resistencia que los productos con las fórmulas Fenólicas corrientes de moldeo de la misma compo

sición.

También se han usado Resinas Fenólicas como Resinas de intercambio iónico para la purificación ó la alteración de - soluciones acuosas.

CAPITULO III

MATERIAS PRIMAS

CAPITULO III

MATERIAS PRIMAS

Estas Resinas Fenólicas se obtienen mediante una reacción de polimerización por condensación entre el Formaldehído y el Fenol.

Siendo Adhesivos, S. A. una planta productora de Formaldehído, se darán datos obtenidos en nuestra planta de Formol.

A) FORMALDEHIDO

ANTECEDENTES HISTORICOS

La Química del Formaldehído es complicada por el hecho de que, si bien el Formaldehído es conocido en la forma de sus soluciones acuosas y polímeros sólidos, se encuentra muy raramente en su forma monomérica pura. Las sustancias en las que el Químico debe dividir su estudio son principalmente dos grupos :

- 1) Compuestos con la fórmula tipo $(CH_2O)_n$
- 2) Compuestos de adición ó solvatados, de los cuales los más importantes son el hidrato simple, el metilenglicol $(HO-CH_2-OH)$ y el polímero hidratado lineal ó polioximetilenglicol cuya fórmula tipo es $HO-(CH_2O)_n-H$.

El grupo 1 incluye el monómero de Formaldehído, Trioxano Tetraoxano y los polioximetilenglicoles de alto peso molecular.

El grupo 2 incluye a : a) Al Metilenglicol y los Polioximetilenglicoles de bajo peso molecular presentes en las soluciones de Formaldehído, b) La mezcla de Polioximetilenglicoles sólidos conocida comercialmente como paraformaldehído, y c) Los

llamados Alfa-Polioximetilenos, $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$, en los cuales n es mayor a 100 .

Con la publicación de la investigación de Liebig sobre el Acetaldehído en 1835, los cimientos para la comprensión - de la naturaleza Química de los Aldehídos fué claramente adelantada. En los años siguientes otros Aldehídos Alifáticos fueron descubiertos y fácilmente reconocidos como pertenecientes a este grupo de compuestos Químicos : El Propionaldehído, Butiraldehído e Isovaleraldehído, entre otros, fueron descubiertos antes de 1860. Sin embargo, el Formaldehído permaneció desconocido. La facilidad con la que el metanol pasaba, oxidándolo, de Formaldehído a ácido fórmico y de ahí a dióxido de carbono y agua hicieron muy difícil el aislamiento de Formaldehído.

Butlerov fué el primero que preparó el Formaldehído en 1859, como el producto de un intento de sintetizar metilenglicol ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{OH}$). La preparación se llevó a cabo por la hidrólisis del acetato de metilo previamente obtenido por la reacción entre el yoduro de metilo y el acetato de plata. - Notó el olor característico de la solución así obtenida de Formaldehído, pero fué incapaz de aislar el glicol inestable el cual se descomponía para dar Formaldehído gaseoso y agua. Butlerov preparó también un polímero sólido de Formaldehído por la reacción entre el yoduro de metilo y el oxalato de plata. El lo mostró como un polímero de oximetileno (CH_2O), pero falló en el intento de su despolimerización. También obtuvo un polímero nuevo por la reacción entre el yoduro de metilo y óxido de plata. Demostró que formaba un producto --- cristalino al reaccionar con el amoníaco (formaba la Hexametilentetramina).

En 1868, August Wilhelm Von Hoffmann preparó Formaldehído

do haciendo pasar una mezcla gaseosa de metanol y aire sobre una espiral de platino calentada y definitivamente lo identificó. Este procedimiento fué el antepasado directo de los modernos métodos de manufactura del Formaldehido. Para --- Hoffmann, el maestro, le pareció mala pedagogía que el pri--- mer miembro de la familia de los Aldehidos hubiera permane--- cido desconocido y por consiguiente suministró la informa--- ción que hacía falta.

Hoy en día, el Formaldehido es producido principalmente a partir de metanol pero se está incrementando la cantidad -- producida como derivado de la oxidación directa de los gases Hidrocarburos.

El proceso a base de metanol dá esencialmente Formaldehido puro conteniendo algo de metanol con trazas de ácido -- fórmico como productos primarios, mientras que los procesos - de la oxidación de Hidrocarburos dan una mezcla de Aldehidos, Alcoholes, Cetonas, Acidos grasos y otros productos, los cuales deben ser refinados para la venta del Formaldehido.

Procedimientos para la producción simultanea de Formaldehido, ácido fórmico y ácido acético por la oxidación catalí--- tica en fase líquida de acetona con oxígeno elemental han sido patentados por la Sociéte Des Usines Chimiques Rhone-Pou--- lenc.

Aunque estos y otros métodos miscelaneos para producir Formaldehido incluyen la Hidrogenación de óxidos de carbono, la descomposición pirolítica de formiatos, etc., que han sido descritos en la literatura ó revelados en patentes, no han -- llegado a tener gran importancia comercial salvo el proceso - de oxidación con aire del metanol.

OBTENCIÓN A PARTIR DEL METANOL

Consiste en hacer pasar una mezcla sobrecalentada de metanol - aire a través de un catalizador estacionario, aproximadamente a presión atmosférica y enfriando los gases de salida con agua para obtener Formaldehído acuoso.

Los procesos que se practican actualmente incluyen dos métodos generales :

- a) El primero, usando como catalizador plata metálica ó cobre y empleando una mezcla enriquecida de metanol en aire. Los gases de salida contienen del 18 al 20 % de hidrógeno libre y menos del 1 % de oxígeno y cantidades menores de CO_2 , CO y CH_4 .
- b) El segundo método utiliza un catalizador oxidante, por ejemplo, fierro - óxido de molibdeno y empleando una mezcla pobre de metanol en aire. Se obtiene una solución sustancialmente libre de metanol y los gases de salida no contienen oxígeno reactivo y despreciables cantidades de hidrógeno.
- c) Un tercer método desarrollado consiste en la acción de oxígeno libre sobre metanol líquido a 25°C , en presencia de un complejo de nitrato cúprico - morfolina.

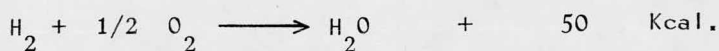
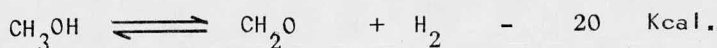
Se están reportando métodos para la conversión de metanol a Formaldehído por la acción de irradiaciones gamma, ultrasonidos y material fisiónable.

M E C A N I S M O D E L A R E A C C I O N

La formación del Formaldehído partiendo del metanol se pensó primeramente que era un proceso de oxidación en fase gaseosa según la siguiente ecuación:



Se estima que esta reacción se lleva a cabo usando catalizadores oxidantes. Sin embargo, usando un catalizador metálico se considera que la síntesis del Formaldehído se logra por una reacción de deshidrogenación seguida por una oxidación del hidrógeno liberado. Las ecuaciones que representan esto son :



como se ve, se presentan una combinación de reacciones de -- Deshidrogenación y oxidación. La reacción de oxidación suministra el calor necesario para provocar la deshidrogenación del metanol y permite mantener la actividad del catalizador para el equilibrio de la reacción de deshidrogenación desplazarlo hacia la derecha.

Los estudios realizados por German hacen evidente que el proceso con catalizador de plata depende exclusivamente de la deshidrogenación y que la naturaleza de la reacción es endotérmica.

Como resultado de sus estudios indica que el control de la temperatura del catalizador de plata es determinante en los rendimientos más que la exacta relación de mezcla metanol aire. Esta se demuestra además por el hecho de que si la temperatura de reacción es elevada precalentando los gases de alimentación, el rendimiento se aumenta sustancialmente, en forma equivalente a si se empleara oxígeno adicional para incrementar la reacción con el hidrógeno libre de la reacción. Sin embargo, estas condiciones de temperatura están limita--

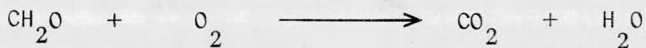
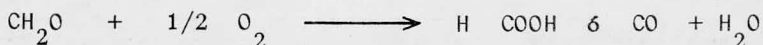
das ya que debe evitarse que un exceso provoque una sustancial descomposición del metanol y del Formaldehído. Por lo tanto, el cálculo del rendimiento con este proceso es una función del ajuste de temperatura y hacen impredecible establecer un rango de los rendimientos del proceso.

Para obtener altos rendimientos se deben evitar las reacciones indeseables, controlando la temperatura de reacción y otros factores como :

a) Descomposición Pirolítica del Formaldehído



b) Reacciones posteriores del Formaldehído que produzcan ácido fórmico, óxidos de carbono y agua



La formación de formaldehído por deshidrogenación del metanol es una reacción reversible y de la ecuación de equilibrio se puede calcular teóricamente que la deshidrogenación del metanol será de un 50 % a 400°C, 90 % a 500°C y 99 % a 700°C (temperatura muy próxima a la de fusión de la plata).

En la práctica, los factores determinantes que fijan los rendimientos de deshidrogenación son : La eficiencia del catalizador y la temperatura de reacción. Las mediciones para el control de estas condiciones se logran analizando los gases de salida.

DESCRIPCION DEL PROCESO PARA LA OBTENCION DEL FORMALDEHIDO EN ADHESIVOS, S. A.

Una mezcla de Metanol - Aire, a una concentración en volumen por encima del límite explosivo superior*, es precalentada y pasada a través de una cama catalítica a 500°C de temperatura lo que provoca la deshidrogenación y oxidación del Metanol produciendo Formaldehido y desprendiendo hidrógeno libre.

El hidrógeno libre reacciona con el oxígeno del aire formando agua. Esta reacción es exotérmica y libera la energía necesaria para provocar la deshidrogenación del Metanol. que es una reacción endotérmica.

Los vapores resultantes (Formaldehido, Metanol, Agua, Monóxido y Dióxido de Carbono, Hidrógeno, etc.) de la reacción son enfriados por la inyección de agua y la mezcla llevada a través de un condensador del que se obtiene Formaldehido en solución acuosa con metanol, ácido fórmico y trazas de otros compuestos químicos y una mezcla de gases no condensados e incondensables.

Ambas mezclas, tanto la de gases como la condensada, se llevan a una columna de destilación y rectificación calentada en su parte inferior por vapor de agua. En la parte inferior de la columna se obtiene Formaldehido acuoso con cierta cantidad de metanol y de la parte superior se extrae una -

* Límites explosivos del metanol en aire, al nivel del mar :

| | |
|---------------------------|----------------|
| Límite explosivo superior | 36.5 % Volumen |
| Límite explosivo inferior | 6.0 % Volumen |

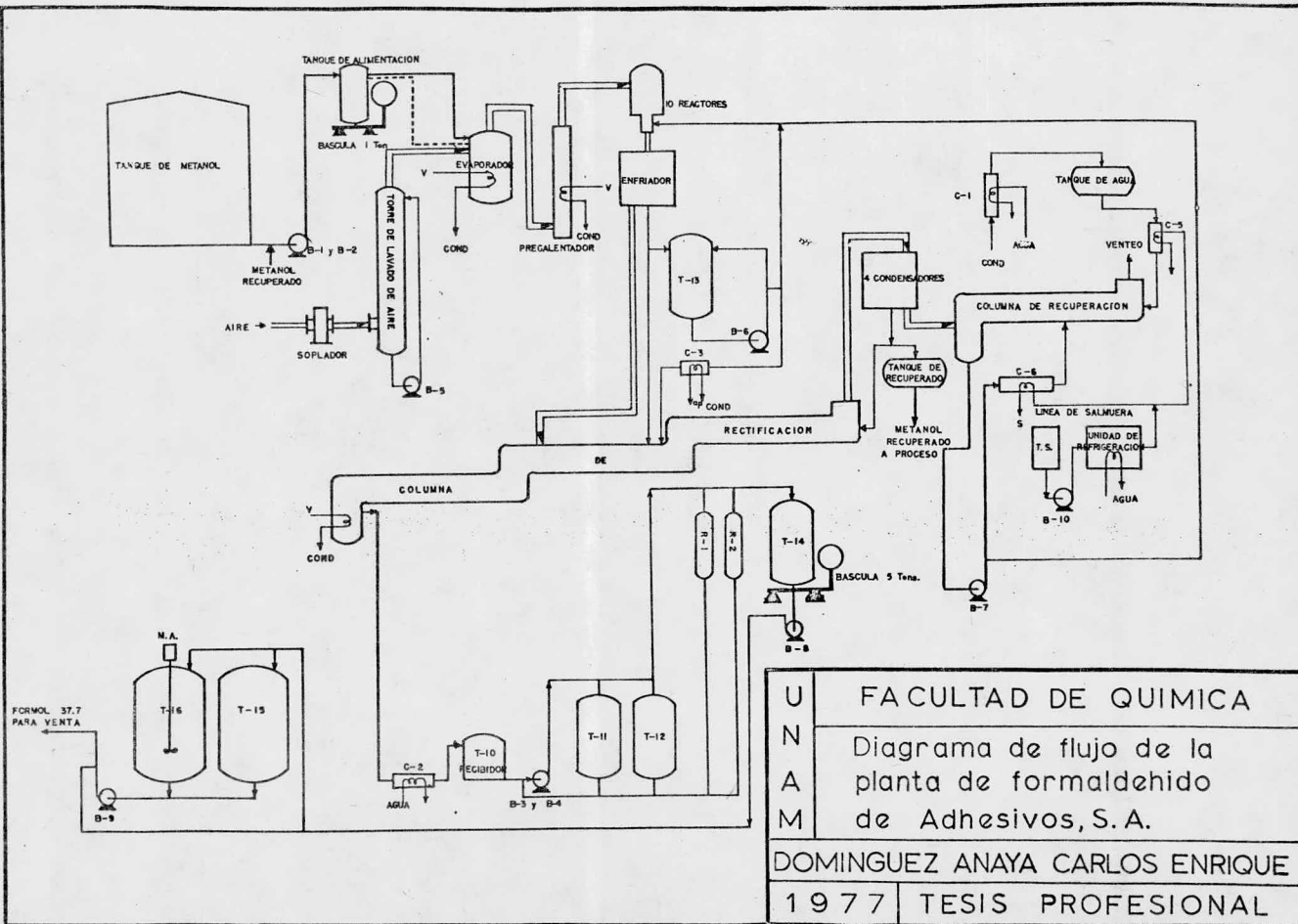
mezcla de gases con metanol y aire enrarecido que se hace pasar a través de un banco de condensadores. El metanol que logra condensarse se recibe en un tanque colector, desde donde una parte se usa como reflujó en la columna de destilación y el resto se regresa al evaporador que es donde se dosifica el metanol para su entrada al proceso.

Los gases que salen del banco de condensadores conteniendo todavía un poco de metanol incondensado se llevan a la columna de recuperación de metanol en la que estos gases se hacen burbujear a contracorriente con agua fría de condensado. Por la parte inferior de esta columna de rectificación se separa una mezcla líquida metanol-agua que se retorna al proceso inyectándose después de la cama catalítica y por la parte superior de la columna se tiran a la atmósfera los gases incondensables que llevan todavía rastros de metanol.

Los controles de temperatura de la columna de destilación se fijan en forma tal que se obtenga la mezcla deseada de Formaldehído, agua y metanol.

El Formaldehído acuoso con metanol, producto del proceso, se recibe en los tanques de turno en donde se realizan los análisis químicos necesarios para hacer los ajustes de calidad necesarios mediante el empleo de un equipo auxiliar de Resinas intercambiadoras de iones del tipo Amberlite 45 ó un equivalente. Una vez verificadas las concentraciones y ajustada la acidez con el equipo de Resinas antes mencionado, el Formaldehído se almacena en tanques para su envío a clientes ó su utilización posterior en la síntesis de Resinas ureicas y Fenólicas.

El material de todo el equipo que está en contacto con las materias del proceso debe ser de acero inoxidable y/o aluminio. La razón de esto es la de evitar la contaminación con fiebro y el pronto deterioro del equipo, consideran



U FACULTAD DE QUIMICA

N Diagrama de flujo de la
A planta de formaldehído
M de Adhesivos, S.A.

DOMINGUEZ ANAYA CARLOS ENRIQUE

1977 TESIS PROFESIONAL

S I M B O L O G I A

- B - 1 BOMBAS DE METANOL
- B - 2
- B - 3 BOMBAS DE FORMOL
- B - 4
- B - 5 BOMBA DE AGUA T. DE LAVADO
- B - 6 BOMBA DE RECIRCULACION DE
TANQUE TRANSFER
- B - 7 BOMBA DE RECIRCULACION DE AGUA Y
ALIMENTACION
- B - 8 BOMBA DE FORMOL A ALMACEN
- B - 9 BOMBA DE FORMOL A VENTA
- B - 10 BOMBA DE RECIRCULACION DE SALMUERA
- C - 1 CAMBIADOR DE CALOR CON AGUA
- C - 2 FRIA
- C - 3 CAMBIADOR DE CALOR CON VAPOR
- C - 5 CAMBIADORES DE CALOR CON
- C - 6 SALMUERA

COND VAPOR CONDENSADO

- R - 1 TANQUES DE RESINA CAMBIADORA
- R - 2 DE IONES
- S SALIDA DE SALMUERA
- T - 1 TANQUES DE TURNO
- T - 2
- T - 3 TANQUE TRANSFER
- T - 4 TANQUE PESADOR
- T - 5 TANQUES DE ALMACENAMIENTO
- T - 6

V ENTRADA DE VAPOR
T. S. TANQUE DE SALMUERA
M. A. MOTOR CON AGITADOR

do que se trabajan a muy altas temperaturas y que por gran parte del equipo circulan gases ácidos y otros altamente corrosivos como el CO y CO_2 , además se procura evitar cualquier contaminación de materiales que como consecuencia de las condiciones de operación pudiese provenir del material de que está construido el equipo. Es recomendable el empleo del acero inoxidable 316 ó 318, sin embargo, por lo costoso de estos tipos, puede aceptarse un tipo 304. Estos equipos operan a la intemperie normalmente.

El equipo de la planta de Formaldehido de Adhesivos, S. A., está diseñado para un flujo de materiales en sentido vertical, aprovechando la gravedad. Presenta las innovaciones siguientes :

- a) Se han reemplazado los cambiadores de calor de película de agua por cambiadores de tubos aleteados enfriados por aire forzado por sopladores ó abanicos. La superficie de estos cambiadores debe ser aproximadamente 10 veces mayor que la requerida con uno de tipo película de agua, que es la proporción en que decrece el coeficiente de transferencia de calor de fases líquido-gas a gas-gas. El exceso de superficie requerida, para evitar el tamaño exagerado del equipo, se da aleteando los tubos.
- b) Para el enfriamiento del agua de condensado para la recuperación del metanol en la columna de agotamiento de metanol se usa un equipo de enfriamiento con salmuera.
- c) Las columnas de destilación y recuperación ó agotamiento son horizontales, lo que facilita los controles de operación y evita el manejo de materiales a grandes alturas.
- d) Para la inyección de agua al proceso, después de la cama catalítica, se emplea un sistema de vénturis aprovechando la velocidad de los gases para crear un sifón y arrastrar el agua

dentro del proceso. En la práctica se ha visto que estos --
 vénturis no funcionan adecuadamente y se adaptó una bomba pa
 ra la inyección del agua al proceso.

CARACTERISTICAS COMERCIALES DEL FORMALDEHIDO

El Formaldehido puro es un material inestable que tien
 de a polimerizarse si no se le consume en poco tiempo, para
 evitar esto se emplean estabilizadores y el metanol resulta -
 ser el más económico de los investigados hasta ahora. La no-
 minación de los diferentes tipos de Formaldehido que se pro-
 duce viene dada por el contenido de Formol y Metanol que ten-
 ga la solución

| <u>Nominación</u> | <u>% Formaldehido</u> | <u>% Metanol</u> | <u>% Agua</u> |
|-------------------|---------------------------|----------------------|-------------------|
| 37.1 | 37.0 | 1.0 | 62.0 |
| 37.5 | 37.0 | 5.0 | 58.0 |
| 37.10 | 37.0 | 10.0 | 53.0 |
| 45.1 | 45.0 | 1.0 | 54.0 |
| 50.1 | 50.0 | 1.0 | 49.0 |

En literatura técnica se ha publicado recientemente --
 que en E. E. U. U. se están produciendo los tipos de Formalde
 hido siguientes :

| <u>Nominación</u> | <u>% Formaldehido</u> | <u>% Metanol</u> | <u>% Agua</u> |
|-------------------|---------------------------|----------------------|-------------------|
| 37.7 | 37.0 | 5 - 7 | 58-56 |
| 37.12 | 37.0 | 12 - 15 | 51-48 |
| 37.0 | 37.0 | 0 | 63 |
| 44.1 | 44.0 | 1 | 55 |

La producción de estos distintos tipos de Formaldehido está orientada por los usos a los que se les destine y por las distancias a que haya que transportarlos para sus usos industriales.

En México se producen Formaldehidos de distintas nominaciones, siendo el más comercial, por la estabilidad en el envío a clientes a grandes distancias y por los tiempos prolongados de almacenamiento sin alterarse, el 37.7 que contiene de 5 a 7 % de metanol como estabilizador. Este tipo de Formaldehido es el que se obtiene en la planta de Adhesivos, S. A.

PROPIEDADES FÍSICAS

| <u>Estado Físico</u> | <u>Gas</u> | <u>Solución Acuosa</u> |
|----------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| Concentración | 100% Formaldehido (no comercial). | 30-55% en peso |
| Límites Explosivos | 7.0-7.3% en Vol. | El vapor puede inflamarse en aire. |
| Punto de Ebullición | -19.3°C (-3°F) | |

| <u>Estado Físico</u> | <u>Gas</u> | <u>Solución Acuosa</u> |
|--|---|---|
| Temperatura de Auto- evaporación (37 % - Formaldehido conteni <u>e</u> do 15% Metanol). | | 50°C (122°F) |
| Temperatura de Auto- ignición. | 430°C (806°F) | |
| Color | Incoloro | Incoloro |
| Olor | Picante, Irritante, a altas con- centraciones es intolerable. | |
| Reactividad | Reacciona con Fenol, Urea ó Sol- ventes exotérmicamente. | |
| Peso Específico | 0.815 | Varios (depen- diendo de la con- centración de For- mol y Metanol). |
| Densidad del Vapor (Aire = 1) | 1.075 | 1.03 Aprox. |

El Formaldehido es altamente tóxico por inhalación y -
por ingestión oral. Los vapores son muy irritantes a los --
ojos y a las vías respiratorias. La solución de Formaldehido
tiene buenas propiedades preventivas debido a su olor ca-
racterístico y a su fuerte efecto irritante sobre los ojos y
vías respiratorias. A elevadas temperaturas las soluciones
de Formaldehido liberan vapores inflamables.

T A B L A 1.- PROPIEDADES FISICAS DEL FORMALDEHIDO EN SOLUCION ACUOSA.

| | | | | | |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| CH ₂ O , % Peso | 37.0 | 37.0 | 37.0 | 45.0 | 50.0 |
| CH ₃ OH , % Peso | 1.0 | 5.0 | 10.0 | 1.0 | 1.0 |
| Temperatura de Ebullición | | | | | |
| °C | 98.8 | 97.7 | 96.6 | 99.4 | 99.4 |
| °F | 210.0 | 208.0 | 206.0 | 211.0 | 211.0 |
| Densidad a 18°C | | | | | |
| lb/gal | 9.29 | 9.29 | 9.09 | 9.47 | 9.70 |
| g / ml | 1.113 | 1.101 | 1.089 | 1.135 | 1.150 |
| Coef. de Expansión | 0.0005 | 0.0006 | 0.0006 | 0.0006 | 0.0006 |
| Temperatura de Explosión | | | | | |
| (copa cerrada) °C | 85.0 | 77.2 | 63.8 | 80.5 | 79.4 |
| °F | 185.0 | 171.0 | 147.0 | 177.0 | 175.0 |
| Calor Específico, | | | | | |
| cal / g.°C | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.6 | 0.6 |

TABLA 2.- TEMPERATURAS MINIMAS APROXIMADAS DE ALMACENAMIENTO PARA SOLUCIONES DE FORMALDEHIDO COMERCIAL (TEMPERATURAS NECESARIAS PARA 1 A 3 MESES)

| CONCENTRACION FORMALDEHIDO (% PESO) | CONCENTRACION METANOL (% PESO) | TEMPERATURA | |
|---|--|-------------|---------|
| | | (°C) | (° F) |
| 30 | ---- | 7 | 45 |
| 37 | 1 | 35 | 95 |
| 37 | 7 | 21 | 70 |
| 37 | 10 | 7 | 45 |
| 37 | 12 | 6 | 43 |
| 45 | 1 | 55 | 131 |
| 50 | 1 | 65 | 149 |

TABLA 3.- EFECTO DE LA CONCENTRACION DE METANOL EN LA PRECIPITACION DEL POLIMERO EN SOLUCIONES DE FORMALDEHIDO AL 37 % PESO DESPUES DE 24 HORAS DE ALMACENAJE.

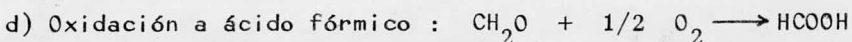
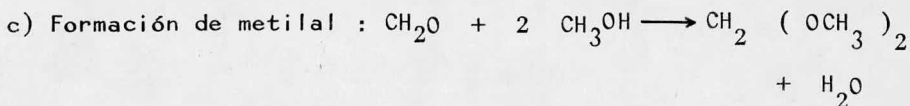
| CONCENTRACION METANOL (% PESO) | TEMPERATURA APROXIMADA DE PRECIPITACION DEL POLIMERO. | |
|--|--|---------|
| | (° C) | (° F) |
| 0 | 20 | 68 |
| 2 | 18 | 64 |
| 4 | 16 | 61 |
| 6 | 13 | 55 |
| 8 | 9 | 48 |
| 10 | 5 | 41 |
| 12 | 0 | 32 |

Los principales cambios que le ocurren al Formaldehido durante su almacenaje son los siguientes :

a) Polimerización y Precipitación del polímero. Los factores principales que determinan la precipitación del polímero (Paraformaldehido) son :

- 1.- Concentración del Formaldehido.
- 2.- Concentración y tipo de solución estabilizadora.
- 3.- Tiempo de Almacenamiento.
- 4.- Temperatura de almacenamiento.

b) Reacción de Cannizzaro. Involucra la oxidación de una molécula de Formaldehido a ácido fórmico y reducción A una de metanol.



e) Condensación a hidroxialdehidos y azúcares.

TOXICIDAD : RIESGOS FISIOLÓGICOS Y PRECAUCIONES

Las soluciones y vapores de Formaldehido son altamente irritantes para las membranas mucosas de ojos, nariz y parte superior del sistema respiratorio y también producen irritaciones cutáneas. Sin embargo, si se toman razonables precauciones, no se encuentran mayores dificultades en el manejo del Formaldehido comercial y los riesgos para la salud bajo condiciones propias de trabajo no son serios. El Formaldehido está clasificado en muchos estados de la Unión Americana como un " VENENO ECONOMICO ", pero hoy en día no se considera un veneno en los reglamentos de la Interstate Commerce Commission. Es recomendable un examen médico periódico para -

los trabajadores que manejan Formaldehido.

Como el Formaldehido es manejado muy a menudo en la forma de su polímero sólido, el paraformaldehido, y este producto presenta los mismos riesgos potenciales que el Formaldehido, la siguiente discusión es igualmente aplicable para su manejo seguro.

La toxicidad del Formaldehido se manifiesta en su inhalación, contacto con la piel ó membranas mucosas e ingestión oral.

Una concentración dañina en el aire se hace evidente -- por su acción irritante sobre los ojos y nariz. La concentración máxima permisible en el aire aceptada por la American Standards Association en 1944 fué de 10 ppm por volumen ó 0.012 mg / litro a 25°C y a la presión atmosférica. Esta concentración se concedió como permisible para exposiciones no mayores de 8 horas diarias. La American Conference of Industrial Hygienist en Detroit, Michigan el 12 de abril de 1961 - dió un valor de 5 ppm a 25°C y 760 mm de Hg. de presión, lo que equivale aproximadamente a 6 mg / M³ de aire.

El mínimo olor detectable de Formaldehido está reportado como 0.8 ppm y la concentración más baja que causa irritación en la garganta como de 5 ppm. Hagard reporta un valor de 20 ppm como la concentración que es ya insoportable.

Los primeros síntomas que se notan en la exposición a pequeñas concentraciones de vapores de Formaldehido son ardor de los ojos, lloriqueo e irritación de los conductos respiratorios superiores. Concentraciones mayores producen tos, contricción del pecho y una sensación de presión en la cabeza. La inhalación de una gran cantidad de gas puede causar somnolencia, un sentimiento de debilidad y palpitaciones en el corazón. En algunos casos, la inhalación de Formaldehido puede

afectar el sistema nervioso, causando una condición similar a la intoxicación alcohólica.

El Formaldehído actúa sobre las proteínas de las células del cuerpo como un agente irritante y curtiente, esto causa endurecimiento de la piel, secreción disminuída y en algunos casos dermatitis, usualmente descrita como eczema húmedo. Aunque la dermatitis se desarrolla solamente despues de una exposición prolongada. La dermatitis causada por el Formaldehído deberá ser tratada por un especialista.

En general, el efecto del Formaldehído sobre la piel -- puede describirse como un enrojecimiento e infiltración las -- cuales pueden incluir la formación de vesículas con superfi-- cies muertas ó nódulos así como agrietamiento de la superfi-- cie endurecida de la misma. En suma, las uñas se pueden convertir en blandas y fibrosas y una dolorosa inflamación del -- arranque de la uña también puede producirse.

La ingestión oral de Formaldehído causa severa irritación en la boca, garganta y estómago. Los síntomas son intenso dolor, vómito y algunas veces diarrea, todo lo cual puede venir seguido por vértigo, estupor, convulsiones e inconsciencia.

PROPIEDADES QUIMICAS DEL FORMALDEHIDO

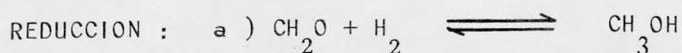
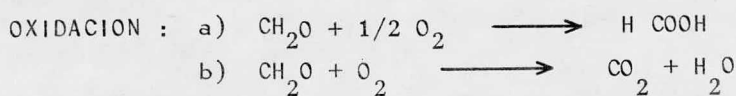
El Formaldehído es uno de los agentes orgánicos más reactivos, diferenciándose en reactividad y en muchos otros aspectos de compuestos que contienen también el grupo carbonilo. - Estas diferencias son debidas a su estructura Química única. - En las cetonas el grupo carbonilo está unido a dos átomos de carbono; en otros aldehídos está unido a un átomo de carbono y a un átomo de hidrógeno; en el Formaldehído, el grupo carboni-

lo está unido a dos átomos de hidrógeno, como resultado, las propiedades características del grupo carbonilo en el Formaldehído no son modificadas por la presencia de otros radicales. Los átomos de hidrógeno en posición alfa y el tautomerismo --ceto-enol son automáticamente rechazados.

La reactividad insólita del Formaldehído está reflejada en el hecho que aunque otros aldehídos son manejados normalmente en su estado monomérico puro, el Formaldehído no aparece --comercialmente en esta forma. En vez de eso el Formaldehído --se maneja como una solución combinada Químicamente con agua ó como un polímero sólido. Afortunadamente, el efecto neto de --las reacciones en que toma parte el Formaldehído es usualmente el que se esperaría si se empleara Formaldehído en forma de monómero.

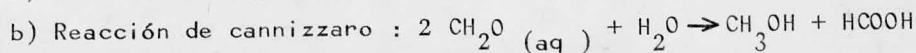
Las principales propiedades Químicas del Formaldehído son las siguientes :

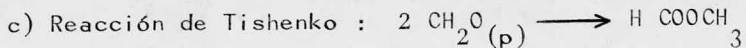
Oxidación y reducción.- Mediante oxidación y bajo condiciones controladas el Formaldehído puede convertirse en ácido --fórmico y bajo condiciones más severas puede oxidarse hasta ---dióxido de carbono y agua. Por reducción el Formaldehído se --convierte en metanol :



REACCIONES DEL FORMALDEHIDO CON FORMALDEHIDO .-

a) Reacciones de polimerización

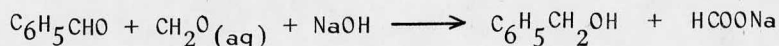
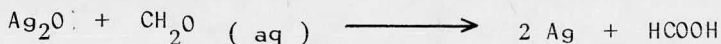




d) Condensaciones de tipo aldólico.

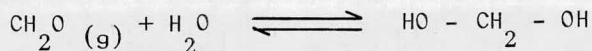
REACCIONES DEL FORMALDEHIDO CON OTROS COMPUESTOS .-

a) Reacciones de reducción

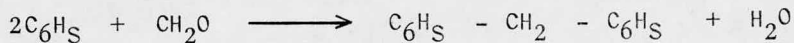


b) Reacciones de adición ó condensación.

FORMACION DE DERIVADOS METILOLES .-



FORMACION DE DERIVADOS METILENICOS .-

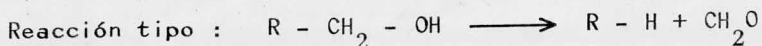


c) Reacciones de polimerización .- La propiedad para formar productos Resinosos en reacción con otros reactivos Químicos es una de las características más sobresalientes del Formaldehido y es la base de su inmensa importancia en la industria de las Resinas sintéticas. Bajo condiciones adecuadas, las moléculas de muchos compuestos se eslabonan con grupos metilenos - cuando se someten a la acción del Formaldehido. Las Resinas -

de Fenol y Urea - Formaldehido son compuestos polimetilénicos de este tipo.

REACCIONES DE LOS DERIVADOS METILOLES.

a) Descomposición con liberación de Formaldehido.



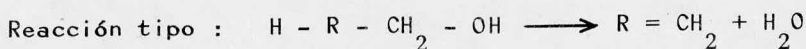
b) Transhidroximetilación

c) Policondensación : Análoga a la formación de Polioximetilenglicoles.

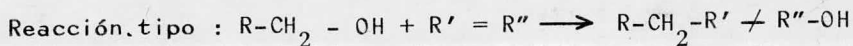
d) Condensación con otros compuestos.



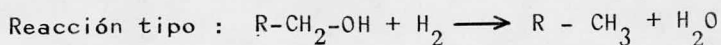
e) Deshidratación a derivados metilénicos



f) Reacciones de adición.

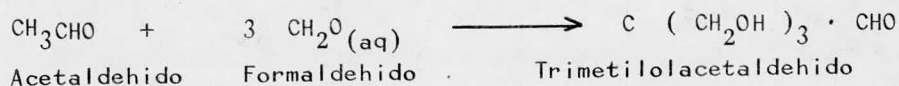


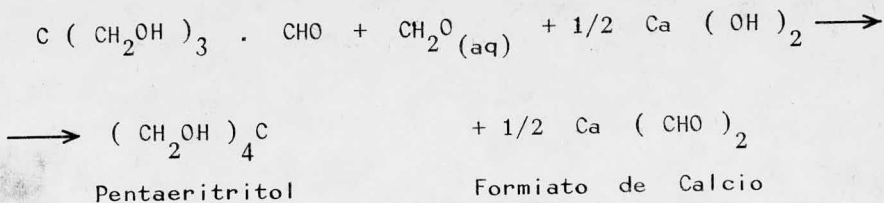
g) Reducción a Metil - Derivados.



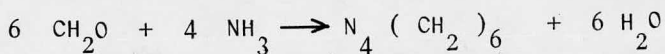
h) Reacciones que involucran dos ó más tipos :

El Formaldehido reacciona a menudo involucrando dos ó más tipos de reacciones de las que ya han sido descritas anteriormente. Por ejemplo, la formación de Pentaeritritol por la acción del Formaldehido sobre acetaldehido en presencia de álcalis, se encontró que involucra la formación de un derivado metilol y una reacción de Cannizzaro mixta :





i) Reacción con amoníaco : El Formaldehido reacciona con -- amoníaco para formar la Hexametilentetramina ó Urotropina.



Urotropina

PRINCIPALES USOS

Las propiedades que hacen al Formaldehido de un gran valor son debidas principalmente a su gran reactividad Química su naturaleza incolora, su estabilidad y la pureza de sus formas comerciales. Desde el punto de vista de su uso, se ha hecho manifiesta su utilidad como agente Resinificante, agente sintético, endurecedor, curtiente, desinfectante, bactericida y preservador.

En México la capacidad nacional instalada es de 55,000 toneladas anuales de Formaldehido, siendo ésta la capacidad nominal y la capacidad real es del 85 %, de la cual se usa en nuestro país como sigue :

| | |
|--|-------|
| Producción de Resinas de Urea-Formol | 40 % |
| Producción de Resinas de Fenol - Formol | 20 % |
| Producción de Hexametilentetramina | 16 % |
| Pinturas, Curtidurfa, Pentaeritritol, Etilenglicol | 24 % |
| | 100 % |

A continuación se da una lista de los principales usos del Formaldehído en los E. E. U. U. :

| <u>PRODUCTOS</u> | <u>PORCENTAJE</u> |
|-------------------------------------|-------------------|
| Resinas Fenólicas | 22.6 |
| Resinas Urea - Formaldehído | 20.8 |
| Resinas Melamina - Formaldehído | 7.5 |
| Etilenglicol | 16.0 |
| Pentaeritritol | 11.0 |
| Hexametilentetramina | 5.0 |
| Soluciones Fertilizantes (UF) | 4.3 |
| Trimetilolpropano y Trimetiloletano | 1.6 |
| Resinas Acetalicas | 0.3 |
| Exportación | 0.6 |
| Misceláneos | 10.3 |
| T O T A L : | 100.0 |

FUENTE : Oil, Paint and Drug Reporter (4. 16. 62)

Como se ve, más del 50 % se usó para la fabricación de Resinas sintéticas. Por otro lado, los varios campos de aplicación se indican a continuación :

- Resinas Acetalicas
- Análisis.
- Agricultura.
- Cosméticos y Productos Relativos.
- Deodorización.
- Colorantes.
- Embalsamamiento y Preservante.

Explosivos.
Insecticidas.
Estabilizadores.
Textiles.
Industria Maderera.
Modificación de Proteínas y muchos más.

B) FENOL.

A N T E C E D E N T E S H I S T O R I C O S

Fenol es el nombre específico del Monohidroxibenceno, C_6H_5OH , y el nombre genérico de cualquier compuesto que contiene uno ó varios Hidroxilos unidos a un anillo aromático.

El Fenol fué aislado del alquitrán de Hulla por primera vez por Runge en 1834, quien le dió el nombre de " ACIDO - CARBOLICO ", nombre que todavía se usa algunas veces. Posteriormente, Laurent lo obtuvo en forma cristalina en 1841, determinó composición y le dió el nombre de " ACIDO FENOLICO ", Gerhardt fué el que introdujo el nombre de " FENOL ". Antes de 1888, casi todo el Fenol se obtenía a partir del Alquitrán de Hulla y su principal uso era como desinfectante. En la última década del siglo XIX, el derivado trinitrado del Fenol - (Acido Pícrico) adquirió importancia como explosivo. Después de la 1 Guerra Mundial el Fenol adquirió importancia para la fabricación de Resinas Fenólicas y la producción natural de Fenol fué sustituida por la de síntesis.

PROPIEDADES FÍSICAS DEL FENOL

| | |
|-----------------------------------|---------------------------|
| Fórmula Química | C_6H_5OH |
| Peso Molecular | 94.11 |
| Estado Físico | Líquido ó Sólido |
| Color | Incoloro ó Lig. Rosa |
| Delicuescente | sí |
| Higroscópico | sí |
| Olor | Característicamente Dulce |
| Punto de Solidificación | 40.9 °C |
| Temp. de Ebullición (760 mm Hg) | 181.7 °C |
| Temp. de Ignición | 719 °C |
| Punto de Destello | |
| Copa Cerrada | 79 °C |
| Copa Abierta | 85 °C |
| Peso Específico | |
| Sólido 24/4 °C | 1.071 |
| Líquido 42/4 °C | 1.058 |
| Líquido 50/4 °C | 1.049 |
| Punto Crítico | |
| Temp. Crítica | 419 °C |
| Presión Crítica | 60.5 ATM |
| Calor Específico (Cal / °C) | |
| Sólido 4°C | 0.306 |
| Sólido 22.7 °C | 0.338 |
| Líquido 70-74 °C | 0.548 |
| Calor de Fusión | 27.5 cal/g |
| | 49.5 BTU/lb |
| | 25.3 Kcal/mol |
| Calor de Combustión | 7778 cal / g |
| | 14000 BTU/lb |
| | 732 Kcal/mol |

| | |
|--|--------------------|
| Calor de Vaporización | 114.3 cal / g |
| (En el Punto de Ebullición) | |
| Viscosidad (cps) | |
| Líquido a 45°C | 4.0 |
| Tensión Superficial tomada en el | |
| Punto de Solidificación | 37.9 dinas/cm |
| Constante dieléctrica a 48°C | 9.9 |
| Índice de Refracción a 40.6 °C | 1.54247 |
| Solubilidad | |
| Alcohol Etílico | Infinita |
| Cloroformo | Infinita |
| Tetracloruro de Carbono | Infinita |
| Disulfuro de Carbono | Infinita |
| Eter Etílico | Infinita |
| Glicerina | Infinita |
| Acetona | Infinita |
| Benceno | Infinita |
| Agua a 15 °C | 8.2g/100g |
| Agua a 25 °C | 9.5g/100g |
| Agua a T > 65°C | Todas Proporciones |
| Solubilidad Limitada en Hidrocarburos Alifáticos | |

El Fenol es altamente tóxico cuando se maneja inapropiamente. Ejerce localmente una fuerte corrosión en el tejido del cuerpo y produce severas reacciones sistemáticas después de la absorción a través de la piel y las membranas mucosas, - la región gastrointestinal ó los pulmones.

Tiene buenas propiedades de advertencia debido a su olor característico y a la irritación que causa a la piel y a las membranas mucosas.

El Fenol teniendo un punto de autoinflamación de 185°C

es seguro su manejo a temperatura ambiente, pero desprende -- vapores tóxicos inflamables que a elevadas temperaturas pue-- den incendiarse.

ESTRUCTURA MOLECULAR

Debido al anillo aromático, el Fenol presenta un carácter resonante, incrementado por la unión del grupo Hidroxilo al ciclo.

Esto da por resultado que se observen los fenómenos de mesomerismo y tautomerismo.

El fenómeno mesomérico es provocado por la unión del -- Hidroxilo al ciclo, ya que genera una deslocalización de la nu**be** electrónica que se encuentra en el ciclo, dando por resultado un desdoblamiento de electrones de los orbitales p, rom--- piéndose simultáneamente la unión de tipo π en el ciclo, formando estructuras resonantes intermedias. Estas estructuras -- intermedias son de baja energía.

PROPIEDADES QUIMICAS

Químicamente el Fenol se caracteriza por la influencia -- mutua del grupo Hidroxilo y el grupo Fenilo, lo que comunica -- una ligera acidez, por consiguiente el Fenol reacciona con las bases fuertes para formar sales llamadas Fenóxidos, Fenolatos ó Fenatos. El grupo Hidroxilo puede esterificarse fácilmente. El acetato de Fenilo, el fosfato de trifenilo y el salicilato - de fenilo (Salol) son ésteres comerciales del Fenol.

El Fenol es fácilmente oxidado y convertido en gran variedad de productos, entre ellos derivados Dihídricos y Polihídricos, como el Pirocatecol, Pirogalol, Hydroquinona, etc. y deri-

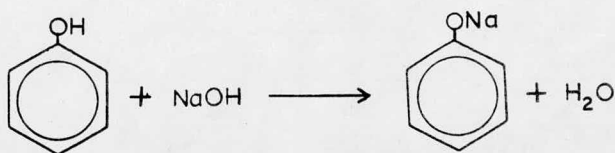
vados de Difenilo, Oxido de Difenileno según el agente oxidante y las condiciones de reacción. La reducción del Fenol por destilación con Zinc dá benceno; la Hidrogenación catalítica se utiliza para la fabricación de ciclohexanol, materia prima para la fabricación de caprolactama, base del Nylon.

Las reacciones del Fenol se dividen en dos grupos :

1) Reacciones del grupo Hidroxilo y 2) Reacciones de sustitución en el núcleo aromático.

1) REACCIONES DEL GRUPO HIDROXILO

FORMACION DE SALES : Reacciona solamente con los álcalis fuertes para formar sales orgánicas.



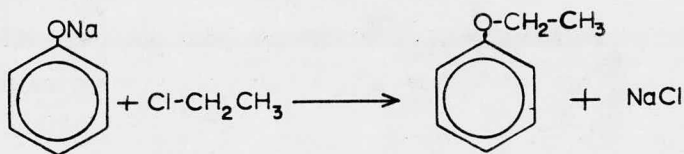
OXIDACION : El Fenol es fácilmente atacado por los oxidantes. El paso inicial es la separación de un átomo de Hidrógeno del Hidroxilo con formación de un radical Fenoxi, que existe en equilibrio con el Fenol :



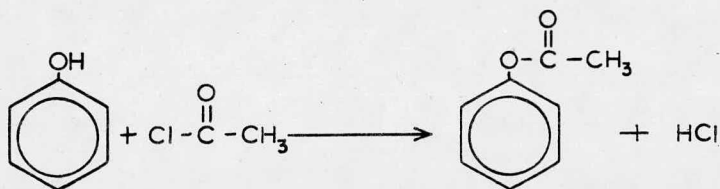
El radical es ordinariamente inestable y se descompone irreversiblemente en muchos productos secundarios.

REDUCCION : El Fenol puede reducirse a benceno por destilación con polvo de Zinc . La reducción catalítica a alta presión del Fenol sobre un catalizador de níquel da un rendimiento excelente de ciclohexanol.

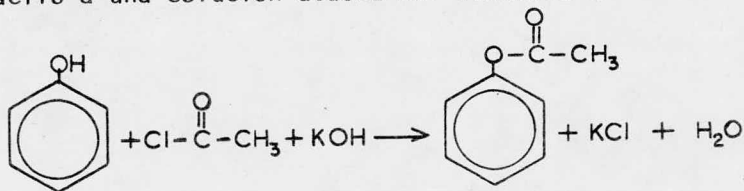
FORMACION DE ETERES (Síntesis de Williamson) : Reacción -
de Haluros de alquilo ó sulfatos con Fenóxidos alcalinos :



FORMACION DE ESTERES : Reacción con Anhídridos de ácido ó
cloruros de acilo :



En el método de Schotten - Baumann, se añade el cloruro de --
acilo a una solución acuosa del Fenóxido :



2) REACCIONES DE SUSTITUCION EN EL NUCLEO AROMATICO

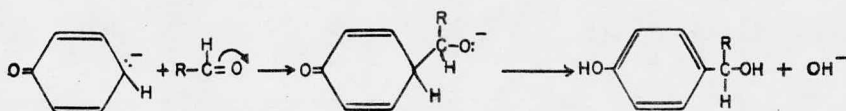
El grupo Hidroxilo en el Fenol comunica gran reactivi--
dad al grupo Fenilo. Por consideraciones de resonancia, es
evidente que las posiciones orto y para del Fenol y su anión -
son centros de una densidad electrónica elevada. Por consiguien--
te, los reactivos que buscan electrones (Electrófilicos) --

atacan al Fenol en esas posiciones activadas. Cuando el reactivo es una especie catiónica cargada, como R^+ , NO_2^+ o SO_3H^+ , el ataque puede producirse sobre el Fenol neutro. Así, el paso inicial en la nitración (En presencia de ácido sulfúrico) es el ataque de un ión nitronio NO_2^+ , derivado del ácido nítrico, en las posiciones orto y para del Fenol :



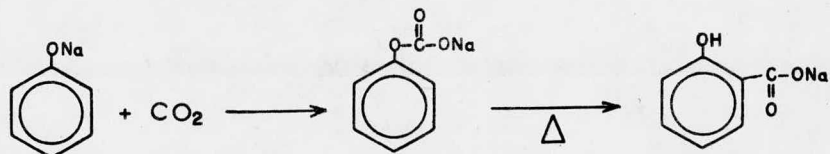
En la alquilación y en la sulfonación interviene un mecanismo análogo. La halogenación sigue un curso diferente y más complicado. En las reacciones de copulación del diazonio, el reactivo catiónico (Cation Diazonio) ataca al ión Fenóxido y no a la molécula neutra.

En casi todas las reacciones en que intervienen reactivos electrofílicos descargados, es el ión Fenóxido el que interviene y no la molécula neutra. La condensación del Fenol con aldehidos es una reacción típica de esta índole, en la cual el ión Fenóxido funciona como un carbanión :

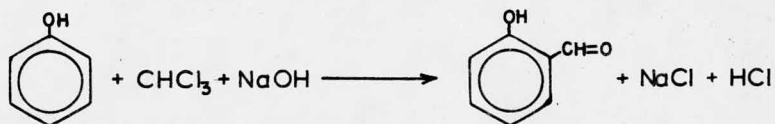


En esta misma categoría están incluidas las reacciones de Kolbe y Reimer - Tiemann.

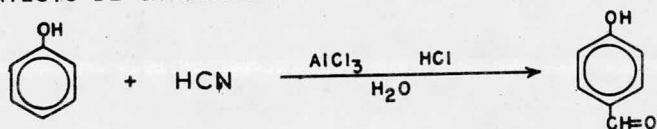
CARBOXILACION (Síntesis de Kolbe) : El Fenol puede ser carboxilado introduciendo dióxido de carbono en Fenóxido de sodio seco a temperaturas y presiones moderadas :



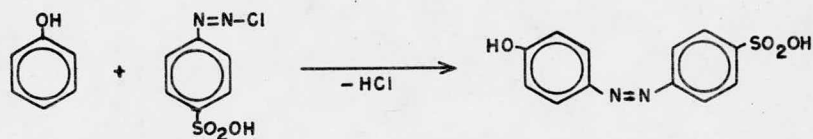
PREPARACION DE ALDEHIDOS FENOLICOS (Reacción de Reimer - - - - - Tiemann)



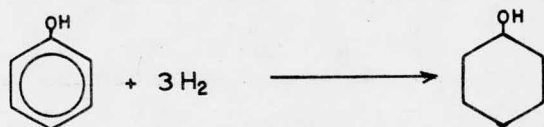
SINTESIS DE GATTERMANN :



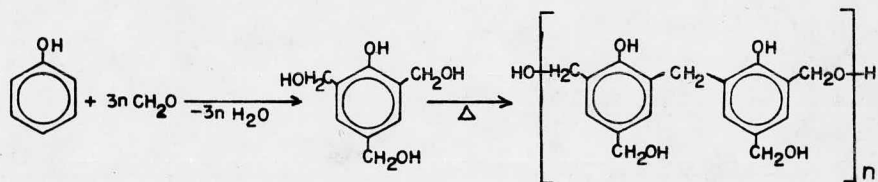
REACCIONES DE COPULACION. DIAZOTACIONES



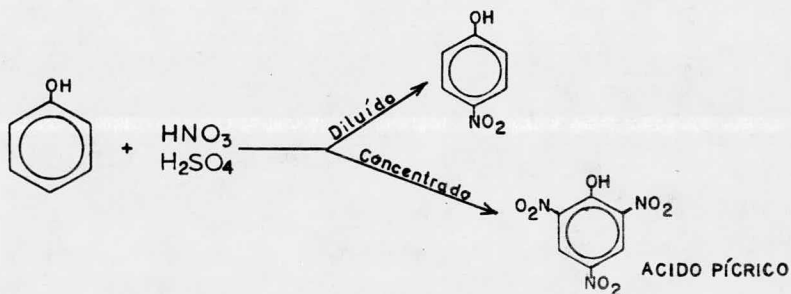
HIDROGENACION :



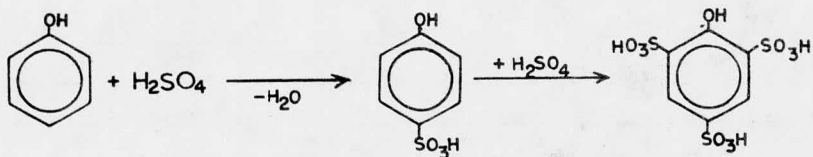
CONDENSACION CON FORMALDEHIDO : Esta reacción de condensación es la más importante del Fenol desde el punto de vista industrial, porque sirve de base para la fabricación de las Resinas del tipo Bakelita :



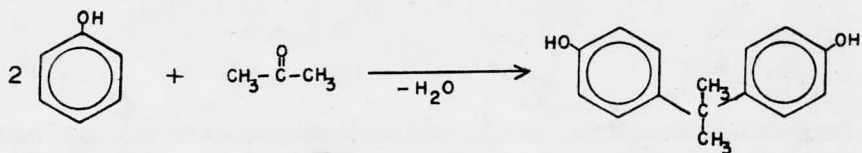
NITRACION : (En presencia de ácido sulfúrico)



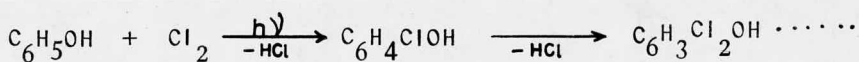
SULFONACION :



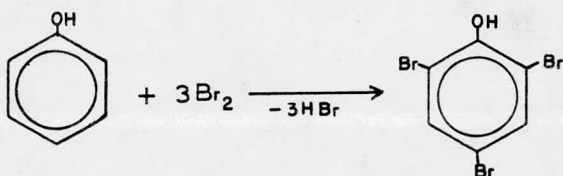
CONDENSACION CON CETONAS PARA OBTENER BISFENOLES :



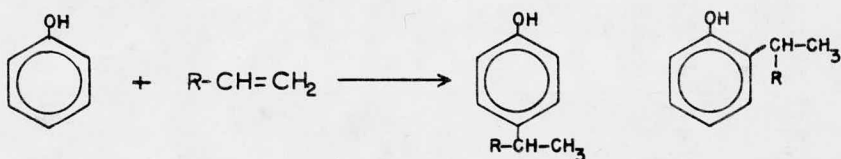
CLORACION PARA LA OBTENCION DE CLOROFENOLES : Se suelen obtener Mono, Di, Tri, Tetra y Pentaclorofenoles :



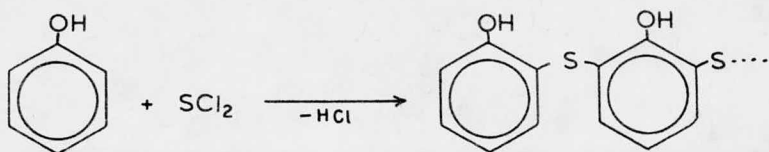
BROMACION : La reacción es cuantitativa y es usada para propósitos analíticos :



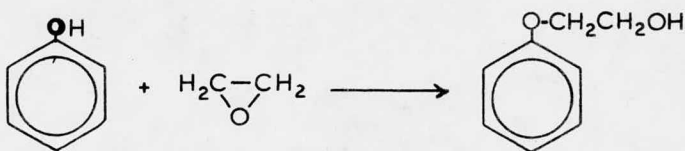
ALQUILACION : En esta reacción se suelen obtener isómeros -- además de di y trialquilfenoles, dependiendo de las relaciones entre los materiales y las condiciones de reacción :



SULFURIZACION :



CONDENSACION CON COMPUESTOS EPOXI : En condiciones controladas, los óxidos de alquileo, como el óxido de etileno, se unen con el Fenol para producir alcoholes Fenoxietílicos :



Algunos de estos éteres poseen alto grado de actividad superficial y son útiles como detergentes y como agentes remojantes. Algunos éteres poliméricos Resinosos (Resinas Epoxi) se forman por esta reacción.

F U E N T E S D E O B T E N C I O N

El Fenol es formado en la descomposición de muchos compuestos oxigenados. Se encuentra entre los productos de la descomposición natural de las proteínas y de la descomposición térmica de la Hulla, la madera y los esquistos Bituminosos. Muchos aceites de la pirólisis del petróleo contienen Fenol y en la producción de aceites por Hidrogenación de la Hulla se forma Fenol en cantidad considerable.

La descomposición de las cadenas laterales de un Fenol sustituido, bajo la influencia de hidrógeno, dá Fenol. La --

acción de la mayoría de las sustancias oxidantes sobre el -- benceno pueden dirigirse para formar Fenol. La hidrólisis -- de bencenos sustituidos, como bencenos halogenados, ácido -- bencensulfónico, etc., forma Fenol.

Aunque el Fenol puede prepararse partiendo de diversos materiales, todas las síntesis industriales que hoy se conocen parten del benceno como materia prima. Anteriormente la única fuente de Benceno era la Hulla, obteniéndose éste a -- partir del gas de los hornos de Coke ó del Alquitrán de --- Hulla. Actualmente se obtienen cantidades considerables de Benceno por vía petroquímica.

La introducción de un grupo hidroxilo al Benceno parece relativamente sencilla, lo que ha motivado el estudio de un considerable número de procedimientos para poder lograrlo.

Los diferentes procesos industriales que actualmente -- se conocen son los que a continuación se describen, así como también el índice porcentual que se lleva a cabo en los Estados Unidos :

| | |
|--|-------|
| Ruta del Cumeno | 43 % |
| Oxicloración del Benceno (Proceso Raschig) | 19 % |
| Ruta del Clorobenceno (Proceso Dow) | 18 % |
| Proceso de Sulfonación | 16 % |
| Otros Procesos | 4 % |
| | <hr/> |
| TOTAL : | 100 % |

Como puede verse por los datos anteriores el proceso -- más importante es el del Cumeno. Es importante aclarar que en la actualidad muchos de los procesos antes enumerados, -- han sido desechados, debido en gran parte a que se suelen -- obtener muchos subproductos y que desde el punto de vista --

económico resultan demasiado costosas las Materias Primas y por otro lado el no existir un mercado para la venta de los subproductos.

En México existe una planta para la fabricación de -- Fenol por el método del Cumeno, es la Planta de Fenoquimia, S. A. situada en Cosoleacaque, Ver.

OBTENCION DEL FENOL POR EL METODO DEL CUMENO.

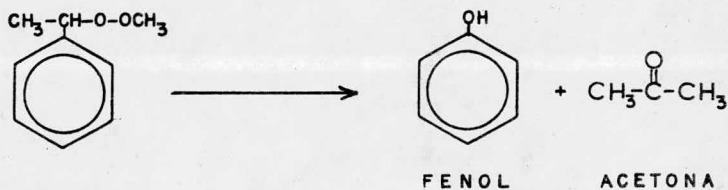
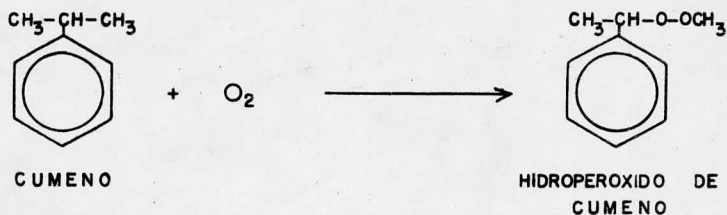
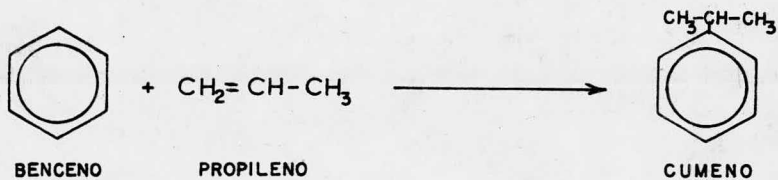
Este proceso de obtención del Fenol, se puede decir -- que único y que es una de las mejores rutas de obtención que se han pensado, ya que puede aseverarse que es el único proceso netamente petroquímico.

La reacción que sirve de base para la producción de - Fenol por el procedimiento del Cumeno es la descomposición del Hidroperóxido de Cumeno en Fenol y acetona.

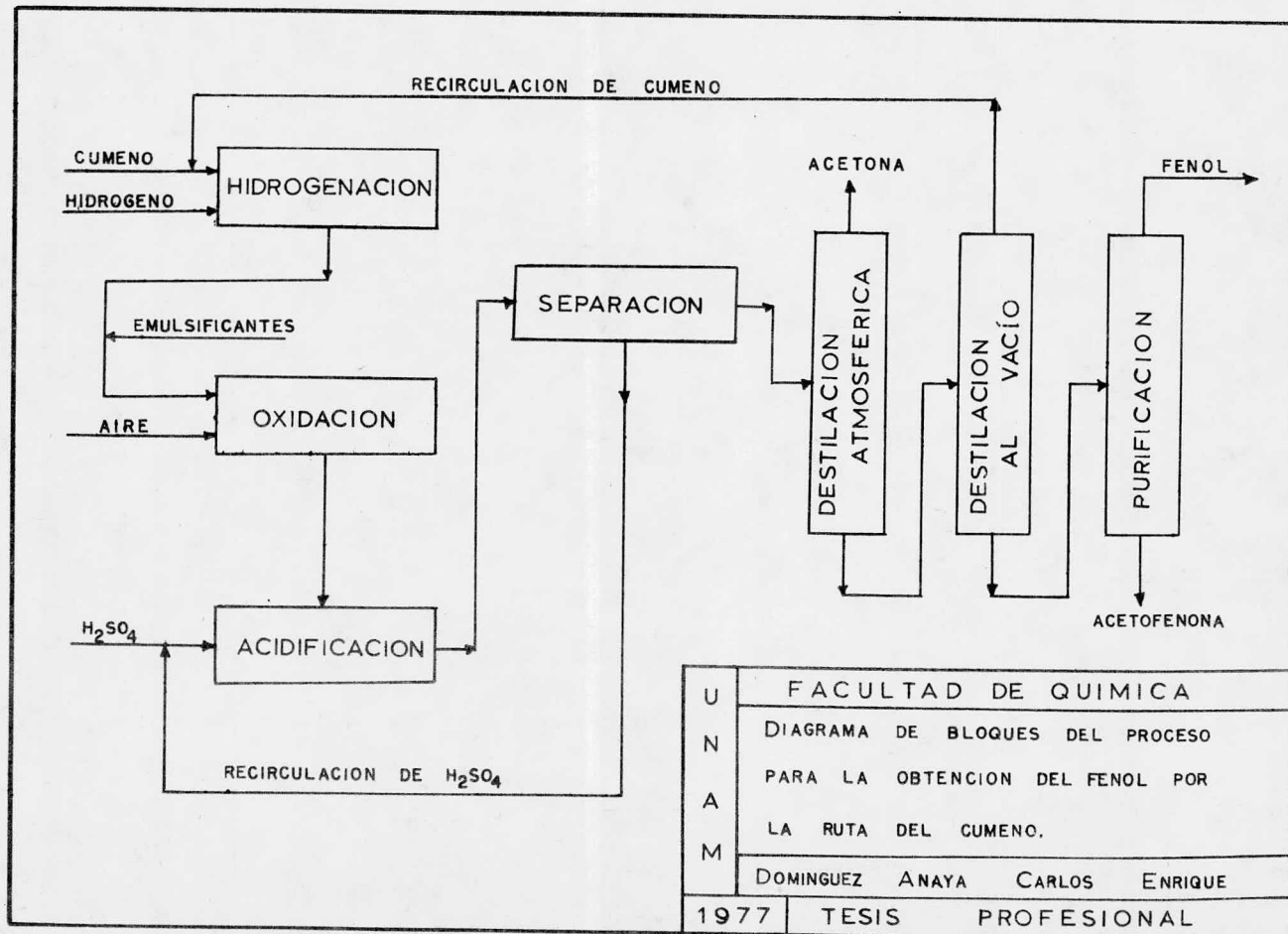
Dos adelantos tecnológicos, debidos en parte a las necesidades de la II Guerra Mundial, motivaron el descubrimiento de este proceso. El primero fué la necesidad de grandes combustibles de aviación, que condujo a la producción económica en gran escala del Cumeno por propilación del Benceno. El segundo fué la necesidad de un Hidroperóxido como sustancia Redox en la producción de Caucho frío GR-S. Era lógico extender el uso del Hidroperóxido de cumeno en la dirección adecuada para producir Fenol y acetona.

El primer investigador que descubrió por observaciones en su laboratorio este proceso fué el profesor Hock, en 1943, en Alemania. Fué industrializado por primera vez en 1952 en Inglaterra, Alemania y Estados Unidos.

REACCIONES :



| | |
|------------------------------|-------------------------------------|
| CONVERSION : | 35-50% (Paso de Peroxidación) |
| RENDIMIENTO : | 90-92% |
| MATERIALES : | BASE 1 TON. FENOL |
| | 553 Kg. ACETONA |
| CUMENO 1,542 Kg. | H ₂ SO ₄ POCO |
| AIRE 283 M ³ | EMULSIFICANTE POCO |



| | |
|------------------|---|
| U N A M | FACULTAD DE QUIMICA |
| | DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO PARA LA OBTENCION DEL FENOL POR LA RUTA DEL CUMENO. |
| | DOMINGUEZ ANAYA CARLOS ENRIQUE |
| | 1977 TESIS PROFESIONAL |

PROCESO .- La manufactura del Fenol por el proceso de la Peroxidación del Cumeno involucra la oxidación del Cumeno, en fase líquida, con aire a Hidroperóxido de Cumeno, el cual a su vez es descompuesto en Fenol y acetona por acción de un ácido caliente.

El proceso es el siguiente : Se mezclan Cumeno puro y Cumeno recuperado alimentándolos al reactor de oxidación donde son emulsificados con una solución diluida de soda ASH --- (Carbonato de Sodio). Para mantener las mejores condiciones de reacción, el Cumeno es dispersado en fase líquida a un valor pH de 8.5 a 10.5 . La relación agua - aceite puede variar de 2.0 a 5.0 . También son adicionadas pequeñas cantidades de un emulsificante, por ejemplo, estearato de sodio. La emulsión es alimentada con aire a una temperatura de ---- 130°C y del 35 - 50 % del Cumeno se convierte en Hidroperóxido de Cumeno.

Los catalizadores y promotores son usados a menudo en el paso de peroxidación y van de un 0.2 a 0.5 % del total de material presente. El catalizador puede ser cobre, manganeso ó sales de cobalto; los promotores incluyen formiatos, - aminas y ácido tereftálico.

La mezcla de crudo que sale del reactor de oxidación, cerca del 80 % de Hidroperóxido de Cumeno, es alimentada a un acidificador que contiene una solución al 10 % de ácido sulfúrico. Aquí, con una buena agitación para que las dos - fases tengan contacto íntimo, el Hidroperóxido de Cumeno es convertido en Fenol y acetona. La reacción se lleva a cabo aproximadamente a 45 - 65°C y baja presión. Un análisis típico del producto resultante es el siguiente :

| PRODUCTO | % |
|-------------------------|-------|
| ACETONA | 9.1 |
| FENOL | 15.2 |
| ACETOFENONA | 0.8 |
| α .METILESTIRENO | 1.5 |
| CUMENO | 73.4 |
| | <hr/> |
| | 100.0 |

El producto puede ser separado por destilación ó por una combinación de destilación y extracción. En el proceso mostrado en el diagrama la acetona se separa en la primera columna. Los fondos de esta columna son destilados a vacío para separar por la parte superior el Cumeno que no reacciona y α .Metilestireno. Si este Cumeno impuro se recirculara como tal, el rendimiento de la reacción de peroxidación bajaría por el metilestireno presente, de aquí que el Cumeno recirculado debe purificarse. Esto puede ser hecho por Hidrogenación catalítica del α .Metilestireno a Cumeno ó por una fraccionación cuidadosa.

Los fondos de la columna de destilación al vacío son entonces destilados para separar el Fenol de la acetofenona. El Fenol se obtiene por la parte superior de la columna.

En el proceso combinado de destilación y extracción los fondos de la columna de destilación primaria son extraídos con agua a 70 - 90°C. La mayor parte del Fenol y aproximadamente 25 % de la acetofenona son extraídos. El Cumeno residual puede ser separado de la acetofenona residual por destilación y entonces Hidrogenarlo para convertir el α .Metilestireno en Cumeno. El Fenol y la acetofenona pue--

den ser separados por extracción del Fenol con acetato de -- Butilo seguido de una destilación del extracto para obtener -- Fenol y acetato de Butilo; por destilación del residuo se ob tiene acetofenona y agua.

E S P E C I F I C A C I O N E S Y N O R M A S

SOLIDO : U.S.P. (98% Míximo), C.P. y Sintético.

LIQUIDO : Comercial (90-92% y 82-84% conteniendo algunos cresoles y agua) y Crudo.

Las calidades comerciales de Fenol natural, que contie nen, por regla general, 90 - 92 % u 82 - 84 % de Fenol, -- consistiendo el resto en cresoles y agua (" FENOL LIQUIDO") son de una importancia secundaria.

La especificación U. S. P. para el Fenol exige un con tenido de Fenol no inferior a 98 % solubilidad clara de una parte de Fenol en 15 partes de agua, temperatura de solidifi cación no inferior a 39°C y un contenido de sustancias no - volátiles no mayor de 0.05 %. Casi todo el Fenol sintético se usa y se vende con una pureza bastante superior a la es--pecificada para la calidad U. S. P. Las mejores calidades - del Fenol comercial U. S. P. exceden con mucho la especifi cación; su punto de solidificación es superior a 40.5°C y la pureza es de más de 99.5 % . El Fenol se transporta en tambores y en carros - tanque de ferrocarril.

Durante su almacenamiento, el Fenol adquiere un color - amarillo, rosado ó pardo, que hace que no pueda usarse para - algunas aplicaciones. La alteración del color es estimulada por la acción del agua, la luz, el aire y los catalizadores,

como vestigios de hierro ó cobre. Cuando se guarda en su forma sólida en los tambores originales ó en tanques de níquel, con revestimiento de vidrio ó de aluminio (éste solamente si hay por lo menos 0.3 % de agua para impedir la corrosión), el Fenol permanece incoloro durante mucho tiempo. En la forma líquida, es mucho más sensible a los cambios de color. Los tanques para almacenarlo se equipan con serpentines de calentamiento que suben a través de la masa de Fenol. Se sabe que a veces se han producido derramamientos y accidentes por querer fundir Fenol sólido por medio de serpentines que penetraban por el costado del tanque sin dejar escape para la dilatación producida por la fusión.

Una característica importante del Fenol es su punto de solidificación. El valor más exacto para el Fenol puro parece ser de 40.9°C . Para un descenso del punto de solidificación de unos cuantos grados por una impureza de peso molecular conocido, puede calcularse aproximadamente la cantidad de la impureza por la ecuación :

$$Z = (\Delta T / 73) M$$

DONDE :

Z : % PESO DE LA IMPUREZA

ΔT : DESCENSO EN EL PUNTO DE SOLIDIFICACION

M : PESO MOLECULAR DE LA IMPUREZA

Para determinar el Fenol en presencia de las impurezas usuales, esto es, cresoles y otros derivados del Hidroxibenzeno, el método más exacto es la destilación analítica.

En ausencia de sustancias consumidoras de bromo, como cresoles y alcoholes, la bromación, según Koppeschaar, es un método cómodo que dá resultados muy exactos. El método se -

base en que un exceso de bromo en solución acuosa bromo el Fenol convirtiéndolo en 2, 4, 6. Tribromofenol, $C_6H_2Br_3OH$, ó en $C_6H_2Br_3OBr$. El exceso de bromo, incluyendo el del grupo Hidróxilo, reacciona con yoduro de potasio y da yodo libre, que es valorado con tiosulfato.

La formación del precipitado de tribromofenol, p.f. $96^{\circ}C$ y las reacciones de color con diferentes sustancias pueden utilizarse para la identificación de soluciones de Fenol de baja concentración, como las que se encuentran en las aguas de alcantarilla y otros líquidos.

TOXICIDAD : RIESGOS FISIOLÓGICOS Y PRECAUCIONES

El Fenol es un veneno protoplásmico. Precipita las proteínas, y sin embargo penetra rápidamente en los tejidos y provoca quemaduras, blanqueo y finalmente necrosis de la piel. Si la exposición es fuerte, el tóxico produce notable descenso de la presión de la sangre, perturbaciones circulatorias y hace bajar la temperatura del cuerpo; la respiración se hace lenta y poco profunda y finalmente cesa. La dosis mortal para un adulto es de 8 - 15 gramos.

Además, el Fenol es un corrosivo fuerte y un veneno para los nervios. La Comisión de Comercio de Estados Unidos lo clasifica como " VENENO DE CLASE B ", para los paquetes que lo contengan prescribe etiquetas de " PELIGRO " ó " VENENO ". Es absorbido por la piel; el contacto externo con una pequeña parte de la superficie del cuerpo puede ocasionar la muerte. El primer síntoma del contacto externo con Fenol es el blanqueamiento de la piel. Un lavado de la piel con alcohol etílico ó a falta de él, con agua caliente inmediatamente después de producirse el contacto, evitará que el

accidente tenga consecuencias graves. Siempre que sea posible, debe usarse alcohol, porque la solubilidad del Fenol en este disolvente es mucho mayor.

Los ojos deben lavarse con agua caliente, no con alcohol.

Los sitios peligrosos donde se maneja el Fenol deben equiparse con botes conteniendo alcohol y duchas de seguridad.

Nunca debe entrarse en un tanque que haya sido utilizado para almacenar Fenol si antes no se ha hecho circular por él vapor de agua para expulsar el Fenol y mientras una muestra del condensado no dé ensayo negativo del tribromofenol -- con bromo.

Las personas expuestas al contacto con Fenol deben usar goggles ó protecciones para la cara, guantes de hule, ropas ó delantales de hule, según las circunstancias.

P R I N C I P A L E S U S O S

PLASTICOS, RESINAS Y PLASTIFICANTES .- Los principales usos del Fenol y sus derivados sencillos son la fabricación de -- plásticos de Fenol-Formaldehido y de Resinas de Fenol-Formaldehido para revestimiento y como agentes de unión en productos laminados. El Fenol sirve como intermediario para la fabricación de fosfato tricresílico, que es un plastificante -- útil para el acetato de celulosa, la nitrocelulosa, la etilcelulosa y los plásticos de vinilo.

PRESERVATIVOS PARA LA MADERA, DESINFECTANTES E INSECTICIDAS.- Los nitrofenoles se usan como insecticidas. Los Fenoles y -- Bisfenoles clorados son bactericidas y fungicidas activos. -- El pentaclorofenol es un importante preservativo para la madera, se usa también para suprimir las algas en los canales y --

acequias, en insecticidas y en la curtición de pieles. El 2, 4, 6 triclorofenol se usa mucho en la fabricación de herbicidas.

REFINACION DEL PETROLEO .- La extracción con Fenol como disolvente es un método importante para la refinación de aceites lubricantes. Sin embargo, la corrosión y otros problemas inherentes al uso del Fenol son inconvenientes serios y han conducido al desarrollo de procedimientos nuevos basados en disolventes distintos del Fenol.

HORMONAS VEGETALES Y DETERGENTES .- Grandes cantidades de Fenol se utilizan en la fabricación de compuestos de actividad superficial y herbicidas del tipo 2, 4 -D . Un compuesto afín, el ácido 2, 4, 5- Triclorofenoxiacético (2, 4, 5-T), y sus ésteres se usan en aplicaciones semejantes.

MEDICAMENTOS, PERFUMES Y SABORES .- La Fenolftaleína es un medicamento derivado del Fenol. El ácido salicílico derivado del Fenol por la síntesis de Kolbe es el compuesto del que se obtiene la aspirina. El salicilato de metilo (Esencia de Gaulteria) y otros ésteres del ácido salicílico se usan para sabores y perfumes. Otro derivado Fenólico destacado que tiene estas aplicaciones es la vainillina. Muchos estrógenos sintéticos son Fenoles.

COLORANTES, TRATAMIENTO DEL CAUCHO, FOTOGRAFIA Y EXPLOSIVOS.- Hay muchos usos importantes para los compuestos Fenólicos en estas industrias, a pesar de que el consumo total en cada una de ellas no es muy grande. Algunos aminofenoles son útiles -

como colorantes y reveladores fotográficos (Metol, Rhodol). El trinitrofenol (ácido pícrico) es útil como colorante y como explosivo. Los cresoles butilados son antioxidantes -- útiles para el caucho y estabilizadores para grasas no comestibles y aceites aislantes.

Otro uso muy importante del Fenol es en la obtención de la caprolactama, base del Nylon. Los porcentajes de los usos del Fenol son los siguientes :

| | % |
|---------------------------|---|
| RESINAS FENOLICAS | 50 |
| CAPROLACTAMA | 10 |
| ALKILFENOLES | 10 |
| BISFENOL A | 7 |
| MISCELANEOS Y EXPORTACION | 23 |
| | <hr style="width: 10%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/> 100 |

CAPITULO IV

DESARROLLO EXPERIMENTAL

CAPITULO I V

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El crecimiento de la industria de tableros de madera - para los próximos años, tomando como base el año de 1976 -- será del orden siguiente :

| AÑO | % |
|------|-----|
| 1976 | 100 |
| 1977 | 6 |
| 1978 | 13 |
| 1979 | 7 |

Estos incrementos son de un año sobre el anterior. El incremento del año de 1977 se supone bajo debido a que es el 1er. año del Nuevo Gobierno Federal y hay una contracción - en las operaciones.

El incremento del año 1979 se está considerando que -- existe una limitación de equipo.

Ahora bien, en la industria de los tableros de madera se hace uso de Resinas para obtener pegados normales y para - obtener pegados resistentes al agua y a la intemperie.

Para pegados normales se usan Resinas de Urea-Formol y para obtener pegados resistentes al agua y a la intemperie se utilizan dos clases de Resinas : de Melamina - Formol ó de -- Fenol - Formol.

En este trabajo se tratará de desarrollar una Resina de Fenol - Formol debido principalmente a que la Melamina es -- una materia prima de importación y con la reciente devalua-- ción de nuestra moneda se incrementó su precio enormemente;

como ya se dijo en otro capítulo de este trabajo, el Fenol - se produce en México en la Planta de Fenoquimia en Cosola--- que, Ver. y el Formol se produce en la Planta misma de ---- Adhesivos, S. A.

OBTENCION DE LA RESINA



Aunque el término " RESINAS FENOLICAS " describe una - gran variedad de productos resultantes de la reacción entre - los Fenoles y Aldehidos, en la industria de la madera se usan exclusivamente productos de policondensación entre el Formaldehido y el Fenol.

Las variables más importantes en este tipo de reacció-- nes son el tipo de catalizador (Acido ó Alcalino) y la rela-- ción molar entre el Formol y el Fenol.

Para la obtención de una Resina Fenólica es necesario - tener el reactor apropiado que cuente con sistema de agita--- ción, calentamiento y enfriamiento para controlar y eliminar el calor que se desprende de la reacción, ya que este tipo de reacciones son fuertemente exotérmicas, y este es precisamen-- te el principal problema para la obtención de las Resinas Fe-- nólicas ya que si no se controla la temperatura la viscosidad de la Resina aumentará a una velocidad tan alta que no se po-- dría controlar y se gelaría dentro del reactor.

En este trabajo se obtendrá una Resina Fenólica por vía alcalina, tipo " RESOL ", lo más estable posible al almacena-- miento, con buena solubilidad en agua y un tiempo de curado - adecuado para su uso en la industria de tableros de madera -- contrachapada.

En todos los experimentos se hizo uso de un matraz de - vidrio refractario de 3 litros de capacidad, con orificios pa

ra conectar los demás aditamentos como son : Agitador de Velocidad variable, Termómetro graduado en grados centígrados y Columna de Reflujo. El matraz es calentado con un mechero de gas tipo Bunsen.

A.- METODO SEGUIDO .- A continuación se da el método general seguido para las experiencias, dando después los valores obtenidos en cada experimento :

- 1.- En el matraz de vidrio refractario se carga el Fenol y el Formaldehído al 37 %.
- 2.- Enseguida se agrega lentamente y con agitación el catalizador alcalino hasta llegar a un valor pH de 9.5-10.3 .
- 3.- Se comienza a calentar suavemente y con agitación, por medio de un mechero de gas, hasta llegar a reflujo.
- 4.- Se condensa a reflujo hasta que la temperatura de ebullición llega a 89°C .
- 5.- Se hace una segunda adición de catalizador alcalino hasta obtener un valor pH de 10.7 - 11.0 y se sigue condensando permitiendo que la temperatura baje.
- 6.- Cuando se han cumplido 45 minutos de condensación, la Resina se enfría rápidamente hasta menos de 40°C para descargar en frascos para su análisis posterior.

B.- RELACION DE REACTIVOS .- La relación de Formol a Fenol - para llevar a efecto la reacción en condiciones óptimas se hará en base a datos obtenidos en la literatura que nos indica que las relaciones moleculares de Formol a Fenol desde 2.0 a 2.5 / 1.0 son adecuadas para obtener productos con buenas propiedades.

C.- TEMPERATURA DE REACCION .- La temperatura de reacción del sistema está dada por la temperatura de reflujo hasta la --- adición de la segunda parte de catalizador alcalino, momento en el que se comienza a bajar lentamente la temperatura. Durante las experiencias se notó que la temperatura de ebullición desciende conforme avanza la condensación°

D.- EXPERIENCIAS .- Para determinar el camino más adecuado para conducir la reacción, así como para establecer la relación más conveniente de reactivos y las condiciones apropiadas para la obtención de la Resina deseada, se hicieron varios experimentos de los cuales se indican a continuación las características generales de cada uno de ellos, dando después los valores usados y obtenidos :

EXPERIMENTO 1.- En este primer experimento se fijó una relación de Formaldehido, catalizador y Fenol de 2/0.53/1, asimismo se usó urea para tratar de que la Resina fuera un poco más económica. Se llevó la mezcla de Formol, Fenol, catalizador - alcalino y urea a reflujo, manteniéndolo durante 20 minutos, - agregando más catalizador alcalino y seguir condensando hasta completar los 45 minutos. El producto obtenido fué de características malas, ya que su viscosidad final fué muy alta.

EXPERIMENTO 2.- Se aumentó la relación molecular de catali-- zador, ajustando el pH inicial a 9.8 . La relación molecular de reactivos usados fué de 2/0.85/1 (FORMOL / CATALIZADOR / FENOL). Se usó la misma cantidad de urea.

La mezcla de Fenol, Formol y Catalizador se llevó a reflujo - condensando hasta que la temperatura de reflujo bajó a 89°C , agregando más catalizador alcalino de manera de llegar a un - valor pH de 10.5 ; se siguió condensando hasta completar los

45 minutos, enfriando rápidamente y agregando la urea. El contenido de Formol libre fué muy bajo, la viscosidad obtenida no fué muy baja, la reactividad de la Resina fué muy alta ya que rebasó los 30 minutos.

EXPERIMENTO 3.- La cantidad inicial de catalizador fué mayor que en las anteriores experiencias. La relación molecular de Formol, catalizador alcalino y Fenol fué de 2.07/1.01/1 . Se empezó a calentar suavemente siendo tan exotérmica la reacción que el reflujo fué muy violento y la temperatura de ebullición llegó a 93°C . Se condensó a reflujo hasta que la temperatura de ebullición llegó a 90°C , agregando entonces la segunda parte de catalizador. La condensación se efectuó hasta cumplir los 45 minutos y entonces se enfrió rápidamente. No se usó urea, la viscosidad de la Resina fué buena pero su reactividad fué muy prolongada.

EXPERIMENTO 4.- La relación molecular de Formol y catalizador alcalino a Fenol se aumentó siendo de 2.5/1.03/1 . Se calentó la mezcla de Formol, Fenol y catalizador, suavemente y con agitación, hasta llegar a reflujo, que fué violento; Se condensó a reflujo hasta una temperatura de ebullición de 90°C , agregando más catalizador alcalino, reaccionando tan violentamente que la Resina se geló en el matraz.

EXPERIMENTO 5.- La relación molar de reactivos fué de 2.5/1/1 La cantidad de catalizador inicial fué la misma que en el ensayo anterior.

La mezcla de Fenol, Formol y Catalizador se calienta, suavemente y con agitación, hasta llegar a reflujo, llegando violentamente. Se condensa durante 30 minutos a reflujo y se agrega el resto de catalizador alcalino, condensando 15 minu-

tos más para inmediatamente enfriar a menos de 40°C . La Resina obtenida presenta buenas características de viscosidad y reactividad.

De este ensayo se hicieron 3 pruebas para controlar la llegada a reflujo y ver si los resultados eran repetitivos.

EXPERIMENTO 6.- Se usa nuevamente urea y se agrega desde el inicio de la reacción. La relación molar se disminuye a --- 2.24 / 1.08 / 1 . La cantidad inicial de catalizador se disminuye.

Se calienta suavemente la mezcla reaccionante llegando tranquilamente a reflujo, condensando durante 35 minutos y agregando más catalizador alcalino. Se condensó 10 minutos más y se enfrió la Resina a menos de 40°C .

El producto obtenido huele fuertemente a Formol sin embargo su reactividad es larga y su viscosidad muy baja.

En la siguiente hoja se muestra una tabla con los resultados y valores usados en cada uno de los experimentos.

Como puede apreciarse, el ensayo 5 es el que dió mejores resultados y además fueron repetitivos.

FORMULACIONES PARA PEGADOS CON RESINA FENOLICA

La velocidad de curado de las Resinas Fenólicas varía -- con la temperatura, el pH, la formulación de la Resina, el Formol libre y el contenido de catalizador y rellenos.

Las formulaciones y condiciones de trabajo, por lo tanto, son determinados para cada caso de acuerdo con el ó los productos finales que se desean obtener y aún, dependen del tipo de - maquinaria y proceso.

La cantidad de Resina, la cantidad de catalizador, de car

TABLA DE VALORES USADOS Y RESULTADOS

| ENSAYO | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5.1 | 5.2 | 5.3 | 6 |
|-------------------|--------------|-------|-------|-------|-------|---------|---------|---------|-------|
| MOLES | FORMALDEHIDO | 14.06 | 14.06 | 12.33 | 14.80 | 15.01 | 15.01 | 15.01 | 15.72 |
| | FENOL | 7.02 | 7.02 | 5.95 | 5.91 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 7.02 |
| | UREA | 0.83 | 0.83 | — | — | — | — | — | 0.83 |
| | CATALIZADOR | 3.72 | 6.00 | 6.00 | 6.10 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 7.60 |
| VISCOSIDAD , cps. | | 680 | 100 | 140 | G E L | 310 | 240 | 155 | 65 |
| % FORMOL LIBRE | | 5.1 | 2.2 | 4.1 | — | 5.9 | 4.6 | 5.9 | 6.2 |
| % SOLIDO | | 59.2 | 48.4 | 48.8 | — | 48.2 | 48.4 | 48.0 | 43.1 |
| VALOR pH | | 10.2 | 10.5 | 10.5 | — | 10.8 | 10.5 | 10.6 | 10.4 |
| PESO ESPECIFICO | | 1.225 | 1.189 | 1.195 | — | 1.198 | 1.208 | 1.200 | 1.176 |
| REACTIVIDAD | | > 30' | > 30' | > 30' | — | 12' 16" | 13' 46" | 13' 02" | > 30' |

gas, de tapa-poros, etc. Así como los tiempos de curado y - prensado, las temperaturas y presiones usadas, son variables que modifican grandemente las propiedades del producto final y que cada usuario va fijando de acuerdo con las normas y - características de productos, equipos, procesos, medio ambiente, sistema de trabajo, etc.

Los contrachapados se pueden pegar con la Resina sola y su catalizador, pero el pegado saldría sumamente caro y además la Resina emigraría a la superficie de la madera, las --- que se denominan " VISTAS ", y la mancharía, es por eso que - para efectuar los pegados con la Resina Fenólica se usan re-- llenos y tapaporos. Con esto se evitan las manchas en la ma-- dera además de que los pegados son mucho más económicos.

A continuación se dan una serie de formulaciones ensa-- yadas en el laboratorio con el fin de obtener la formulación óptima para el pegado con la Resina Fenólica. Además el or-- den de mezcla es muy importante para obtener una formulación bien homogénea, que no tenga grumos, lo cual daría un mal pe-- gado :

FORMULACION # 1

| | |
|-------------------|-----------|
| AGUA | 20 |
| SELLADOR AD | 20 |
| RESINA FENOLICA | 60 |
| RELLENO AD | 20 |
| RESINA FENOLICA | 40 |
| CATALIZADOR ACL25 | 4 |
| AGUA | <u>45</u> |
| TOTAL : | 209 |

Es una mezcla difícil de hacer ya que al agregar el relleno AD se vuelve una pasta sumamente espesa, lo cual atascaría el mezclador. Al agregar el resto de la Resina Fenólica, no es fácil incorporarla y la viscosidad aún es alta.

La viscosidad final de la mezcla es muy baja para el pegado.

FORMULACION # 2

| | |
|--------------------|-------|
| AGUA | 30 |
| RESINA FENOLICA | 30 |
| SELLADOR AD | 20 |
| RELLENO AD | 6 |
| RESINA FENOLICA | 70 |
| CATALIZADOR ACL-25 | 4 |
| | <hr/> |
| TOTAL : | 160 |

Mezcla fácil de preparar, se incorporan fácilmente todos los ingredientes y no se forman grumos. Al agregar el relleno AD queda una pasta bastante espesa. Su viscosidad final es muy baja.

FORMULACION # 3

| | |
|--------------------|-------|
| AGUA | 40 |
| RESINA FENOLICA | 40 |
| SELLADOR AD | 15 |
| RELLENO AD | 20 |
| RESINA FENOLICA | 60 |
| CATALIZADOR ACL-25 | 4 |
| | <hr/> |
| TOTAL : | 179 |

Esta mezcla se homogeneiza con cierta dificultad pues se forman grumos que se incorporan después de mucho agitar. La viscosidad final de la mezcla está bien para el pegado de Triplay.

FORMULACION # 4

| | |
|--------------------|-------|
| AGUA | 30 |
| RESINA FENOLICA | 30 |
| SELLADOR AD | 25 |
| RELLENO AD | 6 |
| CATALIZADOR ACS-20 | 3 |
| RESINA FENOLICA | 70 |
| CATALIZADOR ACL-25 | 4 |
| | <hr/> |
| TOTAL : | 168 |

La mezcla no es fácil de hacer pues al agregar el relleno AD queda una pasta muy espesa. Al agregar el resto de la Resina Fenólica la viscosidad baja bruscamente.

La mezcla queda bien homogénea pero de viscosidad ligeramente baja.

FORMULACION # 5

| | |
|--------------------|-------|
| AGUA | 25 |
| RESINA FENOLICA | 40 |
| SELLADOR AD | 20 |
| RELLENO AD | 6 |
| CATALIZADOR ACS-20 | 3 |
| RESINA FENOLICA | 60 |
| CATALIZADOR ACL-25 | 4 |
| | <hr/> |
| TOTAL : | 158 |

TABLA DE VALORES USADOS Y RESULTADOS

| FORMULACION | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| RESINA FENOLICA | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| CATALIZADOR ACL-25 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| SELLADOR AD | 20 | 20 | 15 | 25 | 20 | 20 |
| RELLENO AD | 20 | 6 | 20 | 6 | 6 | 6 |
| CATALIZADOR ACS-20 | — | — | — | 3 | 3 | — |
| AGUA | 65 | 30 | 40 | 30 | 25 | 40 |
| TOTAL | 209 | 160 | 179 | 168 | 158 | 170 |
| % SOLIDOS TOTALES | 41.62 | 45.62 | 45.81 | 48.21 | 48.10 | 42.94 |
| % SOLIDOS DE RESINA | 21.53 | 28.12 | 25.14 | 26.78 | 28.48 | 26.47 |

Esta mezcla es fácil de hacer ya que se incorporan fácilmente todos los ingredientes, no se forman grumos y al agregar el relleno AD no queda la pasta tan viscosa como en las otras formulaciones .

La viscosidad final de la mezcla queda bastante aceptable.

FORMULACION # 6

| | |
|--------------------|-----------|
| AGUA | 40 |
| SELLADOR AD | 20 |
| RESINA FENOLICA | 40 |
| RELLENO AD | 6 |
| RESINA FENOLICA | 60 |
| CATALIZADOR ACL-25 | 4 |
| TOTAL : | <hr/> 170 |

Esta mezcla es fácil de hacer, todos los ingredientes se incorporan fácilmente y no forman grumos. La viscosidad final de la mezcla es muy baja y la madera la absorbe rápidamente por lo que se manchan las vistas.

NOTA : La Resina Fenólica usada en estas Formulaciones está ajustada a un contenido de 45 % de sólidos y dentro de las especificaciones marcadas anteriormente.

M E T O D O D E P E G A D O

A continuación se buscará el método para el pegado de contrachapados de madera para obtener la mejor manera de regular los pegados, es decir, obtener un tablero bien pegado,

que las vistas no queden manchadas, la temperatura y presión del prensado y la formulación de la mezcla más adecuada para hacer el pegado.

Para hacer lo cual se cuenta con una pequeña prensa -- con planchas de 35 x 35 cm., calentadas por medio de resistencias eléctricas provistas de termostatos de 50 - 300°C . --- Ambas planchas tienen calentamiento. El émbolo de la prensa es de 11.5 cm. de diámetro.

Se probarán las formulaciones 2, 4 y 5 ya que fueron -- las que presentan mejores características y los ensayos 5.2 y 6 .

A.- MUESTRAS PEGADAS CON EL ENSAYO 5.2 Y LA FORMULACION 2.- LAS MUESTRAS SE PRENSARON A 85 Kg / cm². DURANTE 12 min. A 150°C .

En esta prueba se usaron muestras de pino para obtener Triplay de 5 capas; las vistas quedaron manchadas pues la madera absorbió la Resina ya que la viscosidad de la mezcla fué baja.

La presión del prensado fué alta ya que se obtuvo un - Triplay con 16 mm de espesor en lugar de los 19 mm que se deseaban obtener.

B.- FORMULACION 4 Y ENSAYO 5.2 .- En esta ocasión la presión fué de 80 Kg./cm² y la temperatura de las planchas de 130°C, prensándose durante 11 minutos.

También se usó pino para un triplay de 19 mm (5 capas). La presión aún fué alta ya que el triplay fué de 17.5 mm. Las manchas en las vistas fueron menores que con la formulación 2 ya que la mezcla quedó con viscosidad un poco mayor y la ma-- dera ya no absorbe tanto a la Resina.

TABLA DE VALORES USADOS Y RESULTADOS

| FORMULACION | | 2 | 4 | 5 | 5 | TESTIGO |
|-------------------------------------|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----------------------|
| ENSAYO | | 5.2 | 5.2 | 5.2 | 6 | RESINA DE UREA-FORMOL |
| PRENSADO | PRESION , Kg/cm ² | 85 | 80 | 70 | 70 | 70 |
| | TEMPERATURA , °C | 150 | 130 | 125 | 125 | 125 |
| | TIEMPO , min. | 12 | 11 | 10 | 10 | 3 |
| TIEMPO DE OREO , min. | | — | — | 10 | 10 | — |
| VISTA MANCHADA | | SI | SI | NO | NO | NO |
| CICLOS DE ENVEJECIMIENTO ACCELERADO | | 15 | 15 | 15 | 3 | 1 |

C.- MUESTRAS PEGADAS CON EL ENSAYO 5.2 Y LA FORMULACION 5.-

Se prensó a 70 Kg./cm^2 durante 10 min. a 125°C .

Para esta prueba se usaron muestras de pino y de caoba, siendo esta una madera más suave que el pino es más difícil evitar que la Resina manche las vistas. El espesor deseado es de 19 mm.

Al preparar la mezcla se engomaron los centros y se dejaron orear durante 10 minutos antes de prensarlos.

La presión ahora sí fué la correcta ya que se obtuvo el espesor deseado de 19 mm.

Las vistas de las muestras de pino y caoba ya no se mancharon y quedaron perfectamente pegadas las hojas de triplay.

D.- MUESTRAS PEGADAS CON EL ENSAYO 6 Y LA FORMULACION 5.- Se usan los mismos parametros que en la anterior prueba: 70 Kg./cm^2 , 10 minutos y 125°C .

Los centros, una vez engomados, se dejan orear aproximadamente 10 minutos antes de prensarlos.

También se usó caoba y pino para los prensados.

Nuevamente se obtuvo el triplay de 19 mm. y con las vistas perfectamente limpias.

E.- MUESTRAS TESTIGO PEGADAS CON RESINA DE UREA - FORMOL .

Todas las muestras quedaron bien pegadas ya que se hicieron pruebas, con un Formón para tratar de despegarlas y no --

se despegan de la unión con la Resina sino que se arranca la madera.

Para saber si las muestras resisten la acción del agua y no se despegan se someterán a una prueba de envejecimiento acelerado que consistirá en lo siguiente :

- a) Cortar pequeñas muestras de 5 x 10 cm. de cada una de las pruebas hechas, inclusive la muestra testigo pegada con Resina de Urea-Formol.
- b) Introducir en agua hirviendo las tablitas durante un período de 10 horas.
- c) Secar las tablitas en estufa a 60°C durante 14 horas.

Un ciclo constituye un período de secado y un período de hervido.

Se someterán 5 tablitas de cada una de las muestras de pegado a esta prueba de envejecimiento acelerado.

1er. CICLO .- Se metan todas las muestras a hervir.

2º CICLO .- Todas las muestras pegadas con Resina de Urea-Formol (E) ya se despegaron, las pegadas con Resina Fenólica no se ha despegado ninguna.

3er.- CICLO - Las muestras D (pegadas con la formulación 5 y el ensayo 6) se despegaron ya.

4º CICLO .- Todas las muestras continúan pegadas.

7º CICLO .- Las muestras de pino (A) muestran un ligero despegue de las vistas pero continuan pegadas.

10º CICLO .- Todas las muestras continuan pegadas. Las vistas están agrietadas pero no despegadas.

13º CICLO .- Las muestras ya presentan serios agrietamientos pero continuan pegadas.

15º CICLO .- Todas las muestras están pegadas, las chapas - de vista están completamente agrietadas pero no despegadas. Se toman varias muestras y se despegan con formón. Las muestras estaban bien pegadas pues la madera se arrancó y no se - despegó de la unión con la Resina.

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

En los ensayos se trató de obtener una Resina más económica agregando Urea a la formulación pero esto le quita resistencia al agua a los pegados.

Por lo tanto, el ensayo # 5 es el que mejores resultados dió y es el indicado para conducir la reacción así como - la relación de reactivos.

Una vez obtenida la Resina, la formulación indicada para realizar los pegados, de acuerdo con los resultados obtenidos, fué la formulación # 5, pues es la que queda con viscosidad más adecuada para el pegado; la formulación # 2 podria usarse cuando la Resina Fenólica esté en el final de su período de vida útil, ya que su viscosidad será mucho mayor y la - viscosidad final de la mezcla será adecuada para el pegado.

Finalmente, las condiciones de proceso recomendadas pa-

ra el pegado de madera contrachapada son :

Presión de Prensado 70 Kg / cm²

Temperatura de Prensado 125°C

Tiempo de Prensado 10 Min.

Además deberán orearse 10 minutos los
contrachapados antes del prensado.

ESPECIFICACIONES DE LA RESINA FENOLICA

Es una Resina con base Fenol - Formol, de color rojo - cereza y olor característico. Desarrollada para las uniones de madera contrachapada con alta resistencia al agua y a la intemperie.

| | |
|--|---------------|
| Viscosidad, a 25°C (cps.) | 200 - 400 |
| % Formol Libre | 4 - 6 |
| % Sólido | 43 - 45 |
| Valor pH | 10.7 - 11.2 |
| Peso Específico 20/20°C | 1.190 - 1.220 |
| Reactividad (min.) | 10 - 15 |
| Vida útil de almacenamiento (Máximo a 20°C) | 45 Días |

CAPITULO V

APENDICES

CAPITULO V

APENDICES

ESPECIFICACIONES DEL FORMOL 37.7

- | | |
|---|--|
| 1.- Descripción | Solución de Formaldehido, conteniendo 5-7 % de <u>Meta</u> nol como estabilizador. |
| 2.- Apariencia | Líquido claro, <u>transparen</u> te, olor irritante <u>carac</u> terístico. |
| 3.- Concentración (% Peso) | 36.8 - 37.2 |
| 4.- Contenido de Metanol (% Peso) | 5.0 - 7.0 |
| 5.- Acidez (como ácido Fórmico, en % Peso) | 0.020 máx. |
| 6.- Densidad Relativa | 1.094 - 1.1000 |
| 7.- Fierro (p.p.m.) | 5 máx. |
| 8.- Estabilidad al <u>Almacena</u> miento : | 3 meses aproximadamente a 22°C en tanques de acero inoxidable. |

ANALISIS DE SOLUCIONES DE FORMALDEHIDO

Para el análisis cuantitativo de las soluciones de Formaldehido comercial se usan varios métodos, especialmente -- aquellos de tipo volumétrico. Aquí se mencionan unos cuantos :

- (1) Método del sulfito de sodio.
- (2) Método del peróxido alcalino.
- (3) Método yodimétrico.
- (4) Método mercurimétrico.
- (5) Método del cloruro de amonio.
- (6) Método del cianuro de potasio.
- (7) Método del hidrocioruro de hidroxilamina.

La siguiente tabla puede servir como guía para saber - que método emplear cuando se encuentre presente alguno de - los tipos de impureza mencionados :

| Tipo de Impureza | Métodos a Usar |
|--|---|
| Acidos Inorgánicos | (1) (2) (se debe <u>neutrali</u> zar primero el ácido). |
| Bases Inorgánicas (Excep to NH_3) | (1) (2) (se debe <u>neutra</u> lizar primero la base). |
| Sales Neutras | (1) (2) |
| Alcoholes | (1) (2) (4) |
| Otro Aldehido | (6) Modificación de Schulek |

| Tipo de Impureza | Métodos a Usar |
|---------------------------------|---|
| Cetonas | (1) (2) (4) (6) |
| Acidos Alifáticos y Aromáticos. | (1) (2) (se debe neutralizar primero el ácido). |
| Aminas | (1) (4) |
| Hidrocarburos | (1) (5) |
| Amidas | (1) (6) |
| Fenoles | (2) (7) |

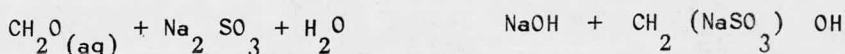
Como puede verse en la tabla anterior, los métodos más usados son el del sulfito, el del peróxido alcalino y el mercurimétrico *. A continuación se da el método del sulfito.

Otros parámetros a controlar en las soluciones comerciales de Formaldehido son el contenido de metanol y su acidez (medida como ácido fórmico). Tambien se dan métodos para su cálculo.

* Para mayor información sobre los otros métodos, consultar el libro Formaldehido de Frederic Walker, páginas. 483 a 508.

(1) METODO DEL SULFITO DE SODIO PARA LA DETERMINACION DEL --
CONTENIDO DE FORMOL EN UNA SOLUCION .

DESCRIPCION .- Este método está basado en la liberación cuantitativa de hidróxido de sodio al reaccionar el Formaldehído con el sulfito de sodio para formar un complejo de adición. - La reacción que se efectúa es la siguiente :



EQUIPO .- Balanza analítica, potenciómetro, agitador magnético, pesafiltro, vasos de precipitados de 250 ml y bureta.

REACTIVOS.- Solución del indicador timolftaleína (0.1% en alcohol), solución molar de sulfito de sodio (preparada con --- 252 g de sulfito hidratado ó 126 g de sulfito anhidro aforado a 1 litro), solución 1.0 N de ácido sulfúrico.

PROCEDIMIENTO .-

- 1.- Agregar 40 ml. de solución de sulfito de sodio en un vaso de precipitados de 250 ml. conteniendo 20 ml. de agua destilada.
- 2.- Agregar 1 ó 2 gotas del indicador timolftaleína.
- 3.- Neutralizar con la solución 1.0 N de ácido sulfúrico hasta un pH = 8.5 .
- 4.- Agregar entonces la muestra de Formol para analizar cuidadosamente pesada en la balanza analítica.
- 5.- Titular entonces con el ácido sulfúrico 1.0 N hasta el -- mismo pH=8.5 .

CALCULOS .- El % de Formol se calcula con la expresión siguiente :

$$\% \text{ Formaldehido} = \frac{M \times N \times 3.003}{P}$$

DONDE M.- Mililitros gastados de ácido en la titulación

N.- Normalidad del ácido

P.- Peso de la muestra de Formaldehido

DETERMINACION DEL CONTENIDO DE ACIDEZ EN UNA SOLUCION DE FOR
MALDEHIDO .

DESCRIPCION .- Este método nos sirve para conocer el porcen
taje de acidez, expresada en términos de ácido fórmico, que
contiene una solución de Formaldehido.

EQUIPO .- Probeta de 100 ml., vaso de precipitados de 250 ml.,
bureta y balanza granataria.

REACTIVOS.- Solución 0.1N de hidróxido de sodio e indicador ro
jo de metilo (2 g. en 100 ml de alcohol).

PROCEDIMIENTO .-

- 1.- Pese con exactitud de 50 a 60 g. de Formol en el vaso de -
precipitados.
- 2.- Agregue 2 6 3 gotas del indicador.
- 3.- Titule la muestra con la solución 0.1N de sosa hasta que -
con una gota cambie el color rojo a amarillo.

CALCULOS .-

$$\% \text{ Acido Fórmico} = \frac{M \times N \times 0.046}{P} \times 100$$

DONDE M.- Mililitros gastados de Hidróxido de sodio

N.- Normalidad del hidróxido de sodio

P.- Peso de la muestra.

DETERMINACION DEL CONTENIDO DE METANOL EN UNA SOLUCION DE --
FORMALDEHIDO UTILIZANDO EL PESO ESPECIFICO DE LA SOLUCION .

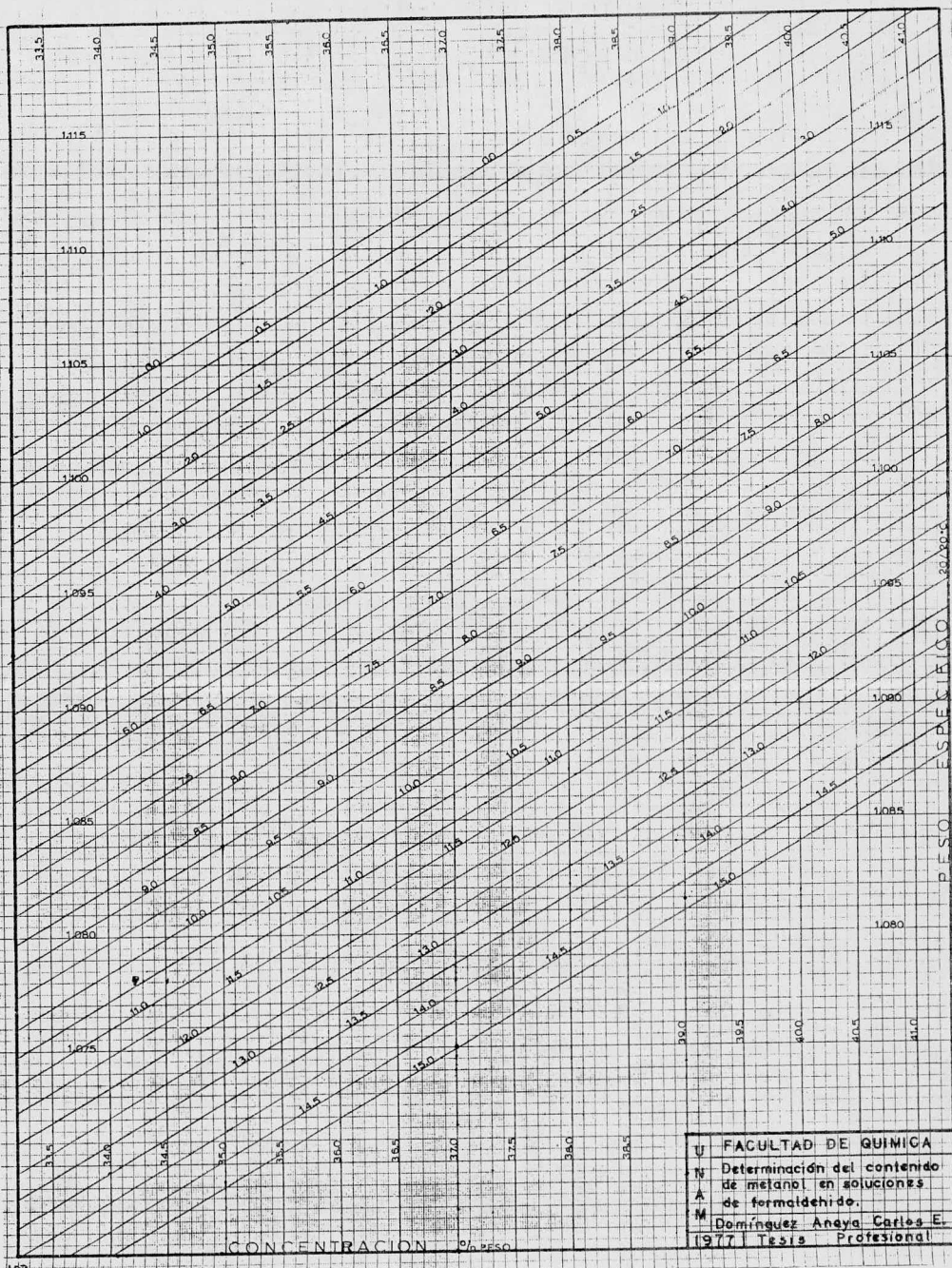
DESCRIPCION .- Este método se usa para conocer el % de metanol de una solución de Formaldehido por medio de su peso específico.

EQUIPO .- Termómetro, densímetro ó aerómetro para líquidos de 1.000 a 1.200 , probeta de 250 ml. y vaso de precipitados de 400 ml.

PROCEDIMIENTO .-

- 1.- Se lleva la muestra de Formaldehido al vaso de precipitados y se enfría ó calienta, según el caso, a la temperatura indicada en el densímetro.
- 2.- La muestra a la temperatura del densímetro se pasa la probeta y se introduce el densímetro, tomando la lectura que indica.
- 3.- Con el peso específico y con la concentración en peso de la muestra de Formaldehido se va a la gráfica y se lee el contenido de metanol.

NOTA : Para mayores datos consultar la Tabla 31 en las páginas 87 a 91 del libro de J. Frederic Walker, Formaldehyde, 3a. ED. , Reinhold Publishing Corporation.



U FACULTAD DE QUIMICA
 N Determinación del contenido
 de metanol en soluciones
 de formaldehído.
 M Domínguez Aneya Carlos E.
 1977 Tesis Profesional

TEMPERATURAS MINIMAS APROXIMADAS DE ALMACENAMIENTO PARA SOLUCIONES DE FORMALDEHIDO COMERCIAL (TEMPERATURAS -- NECESARIAS PARA 1 A 3 MESES).

| CONCENTRACION FORMALDEHIDO. (% PESO) | CONCENTRACION METANOL (% PESO) | TEMPERATURA | |
|---|-------------------------------------|-------------|-----|
| | | °C | °F |
| 30 | ---- | 7 | 45 |
| 37 | 1 | 35 | 95 |
| 37 | 7 | 21 | 70 |
| 37 | 10 | 7 | 45 |
| 37 | 12 | 6 | 43 |
| 45 | 1 | 55 | 131 |
| 50 | 1 | 65 | 149 |

Si el Formaldehido es almacenado a temperaturas inferiores a las indicadas anteriormente, ocurrirá la formación del polímero y su precipitación.

ESPECIFICACIONES DE LA RESINA FENOLICA

La Resina Fenólica es una Resina de condensación de Fenol-Formaldehído en solución acuosa obtenida por catálisis alcalina.

| | |
|-----------------------------|---------------|
| Viscosidad a 25°C (cps.) | 200 - 400 |
| Formol libre (% Peso) | 4 - 6 |
| Contenido sólido (% Peso) | 43 - 45 |
| Valor p H | 10.7 - 11.2 |
| Peso específico 25 / 25°C | 1.190 - 1.220 |
| Reactividad (mins.) | 10 - 15 |

VIDA UTIL .- En condiciones de almacenamiento adecuadas -- (a 20°C), es de aproximadamente 45 días. A temperaturas más elevadas su período de vida útil es menor ya que la viscosidad se incrementa más rápidamente.

A continuación se dan los métodos de análisis para la obtención de cada una de las especificaciones.

DETERMINACION DE LA VISCOSIDAD EN RESINAS FENOLICAS .

MATERIALES Y EQUIPO .-

- 1.- Viscosímetro Brookfield de velocidad variable.
- 2.- Vaso de precipitados de 600 ml.
- 3.- Termómetro de 0 - 100°C .

PROCEDIMIENTO .-

- 1.- Poner una muestra de aproximadamente 500 ml. en el vaso de precipitados.
- 2.- Ajustar la muestra a 25°C, es muy importante que el ajuste sea exacto.
- 3.- Introducir el husillo del viscosímetro en la muestra y poner el motor en marcha.
- 4.- Después de que el husillo haya girado unas 10 ó 12 veces tomar la lectura.
- 5.- Con la lectura y el # del husillo usado obtener el -- factor.

CALCULOS .-

- 1.- Obtener la viscosidad en centipoises con la fórmula siguiente :

$$\text{Viscosidad} = L \times F$$

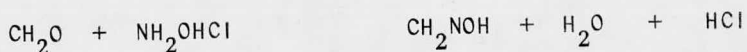
DONDE

L.- Lectura del viscosímetro.

F.- Factor del viscosímetro.

ANALISIS DEL CH₂O LIBRE EN RESINAS DE FENOL-FORMOL.

DESCRIPCION .- Este método está basado en la liberación cuantitativa de ácido clorhídrico al reaccionar el Formol libre de la Resina con el cloruro de hidroxilamina. La reacción que se efectúa es la siguiente :



EQUIPO .- Balanza granataria, vasos de precipitados de 250 ml., agitador magnético, bureta, pipetas y probeta.

REACTIVOS .- Solución del indicador azul de bromofenol, metanol, solución molar de hidróxido de sodio, solución diluida de ácido clorhídrico y solución al 10 % de clorhidrato de hidroxilamina.

PROCEDIMIENTO .-

- 1.- Agregar 10 g. de muestra en un vaso de precipitados de 250 ml., disolver con 90 g. de metanol y agregar 10 gotas del indicador azul de bromofenol, vira a rojo cereza.
- 2.- Neutralizar con el ácido clorhídrico diluido hasta vire amarillo, con agitación intensa.
- 3.- Agregar 20 ml. de solución al 10 % de clorhidrato de hidroxilamina, agitar y dejar reposar de 10 - 15 min.
- 4.- Titular con hidróxido de sodio 1.0 N hasta vire azul pardo.

CALCULOS .- El % de Formol libre se calcula con la expresión

$$\% \text{CH}_2\text{O} = \frac{M - N \times 3.003}{P}$$

DONDE M.- Mililitros gastados de sosa en titulación.
N.- Normalidad de la sosa.
P.- Peso de la muestra.

NOTA .- La titulación se hace por duplicado.

CONTENIDO SOLIDO EN RESINAS DE FENOL - FORMOL.

DESCRIPCION .- Este método está basado en la eliminación de agua por evaporación de una muestra de Resina.

EQUIPO .- Balanza analítica, charolitas de papel aluminio de 2.5 x 5 cm., estufa eléctrica con termostato de 50 - 300°C calibrada a 110°C y desecador.

PROCEDIMIENTO .-

- 1.- Tarar las charolas de aluminio y apuntar su peso (se -- pesan 3 6 4).
- 2.- Pesar, directamente en la charola, 1 6 2 gr. de muestra de Resina.
- 3.- Meter las muestras a la estufa, previamente calibrada a - 110°C, durante 2 horas.
- 4.- Después de las 2 horas, sacar las muestras y se enfrían - en el desecador.
- 5.- Se pesan nuevamente las charolas para conocer el peso de la Resina seca.

CALCULOS .-

$$\% \text{ Sólido} = \frac{S - T}{H - T} \times 100$$

DONDE

T.- Tara de la charola

S.- Peso de Resina seca c / charola

H.- Peso de Resina húmeda c / charola

DETERMINACION DEL VALOR pH DE UNA RESINA DE FENOL -
FORMOL .

MATERIALES Y EQUIPO .

- 1.- Vaso de precipitados de 100 ml.
- 2.- Potenciómetro.
- 3.- Agua destilada.
- 4.- Agitador de vidrio.
- 5.- Termómetro.

PROCEDIMIENTO .-

- 1.- Pesar 5 g. de muestra.
- 2.- Agregar 95 g. de agua destilada y agitar hasta disolver la Resina.
- 3.- Determinar el valor pH, ajustando el corrector de temperatura del potenciómetro a la temperatura de la muestra.

DETERMINACION DEL PESO ESPECIFICO DE RESINAS FENOLICAS.

MATERIALES Y EQUIPOS .-

- 1.- Aerómetro ó pesafquidos graduado de 1.100 a 1.300 .
- 2.- Termómetro graduado en °C .
- 3.- Probeta de 500 ml.

PROCEDIMIENTO .-

- 1.- Ajustar la temperatura de la muestra a la indicada en el aerómetro.
- 2.- Llenar la probeta con muestra hasta unos 450 ml. aproximadamente.
- 3.- Colocar el aerómetro y dejar que se introduzca en la Resina por su propio peso.
- 4.- Anotar la lectura correspondiente, la cual será el peso específico.

NOTA : No deberá haber burbujas en la muestra al introducir el aerómetro.

DETERMINACION DE LA REACTIVIDAD DE UNA RESINA FENOLICA

DESCRIPCION .- Este método se basa en el curado de una muestra de Resina por la acción del calor.

MATERIALES Y EQUIPO .- Cronómetro, baño maría con agua a ebullición, tubos de ensayo, pinzas para tubo de ensayo y agitador delgado de acero inoxidable.

PROCEDIMIENTO .-

- 1.- Poner aproximadamente 2 ml. de Resina en un tubo de ensayo e introducir el agitador.
- 2.- Sujetando el tubo con las pinzas introducir en el agua -- hirviendo y disparar al mismo tiempo el cronómetro.
- 3.- Agitar la muestra para homogeneizar el calentamiento.
- 4.- Parar el cronómetro cuando la muestra de Resina ya no fluya.
- 5.- Reportar el tiempo en minutos como reactividad.

RIESGOS EN EL MANEJO DE MATERIALES

FORMALDEHIDO

- 1.- Irritación de los ojos por desprendimiento de vapores.
- 2.- Quemaduras en los ojos por contacto directo.
- 3.- Quemaduras por manejo a altas temperaturas (cerca del - punto de autoinflamación).
- 4.- Incendios por liberación de vapores inflamables a altas temperaturas.
- 5.- Irritación de las membranas mucosas por inhalación de - vapores.

FENOL

- 1.- Irritación de la piel por contacto directo.
- 2.- Irritación de las membranas mucosas por inhalación de - vapores.
- 3.- Irritación de los ojos por contacto directo.
- 4.- Incendios ocasionados por elevadas temperaturas.
- 5.- Envenenamiento de la sangre por absorción a través de la piel.
- 6.- Quemaduras por vapor en la licuefacción del Fenol.

SOSA CAUSTICA

- 1.- Explosiones originadas por reacciones con compuestos orgánicos.
- 2.- Irritación de la piel por contacto directo.
- 3.- Irritaciones de las vías respiratorias por inhalación.
- 4.- Irritación de los ojos por contacto directo ó por el polvo desprendido.

EQUIPO DE PROTECCION PERSONAL

Para lograr la producción de las Resinas de Fenol-Formol, existen una serie de actividades que se deben desarrollar las cuales entrañan un riesgo a producir un accidente personal que acarreará una posible lesión, por lo que se fijara una serie de equipos de seguridad que deberán usar invariablemente los trabajadores ya sea para uso normal como para uso específico en la actividad a desarrollar :

| PROTECCION | EQUIPO DE SEGURIDAD |
|--------------------|---|
| De la Cabeza | Casco de Seguridad |
| De los Ojos | Lentes cerrados, Goggles claros u oscuros. |
| Vías Respiratorias | Medias mascarillas, filtros redondos, mascarillas completas, mascarillas con canister, <u>masca</u> rilla con aire autónomo, <u>masca</u> rilla flujo continuo. |
| Cuerpo | Canister, escafandra, equipo <u>alu</u> minizado, traje de asbesto, mandil, uniforme, overol. |
| Manos | Guantes de hule, cuero, carnaza, lona asbesto. |
| Cara | Careta de soldador, de plástico. |
| Piel | Botas de hule con casquillo, botas de seguridad. |

EQUIPO COMPLEMENTARIO .- Faja, cinturón de seguridad, cinturón de electricista, cinturón para entrada a tanques, hombre ras, polainas, piñeras, lámparas, equipo de agua.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- TRATADO GENERAL DE PLASTICOS
HERBERT R. SIMONDS
EDIT. REVERTE . BARCELONA 1953
- 2.- PHENOLIC RESINS
GOULD F. DAVID
REINHOLD PUBLISHING CO. NEW YORK. 1959
- 3.- ENCICLOPEDIA DE TECNOLOGIA QUIMICA
KIRK AND OTHMER
- 4.- FORMALDEHYDE
J. FREDERIC WALKER
REINHOLD PUBLISHING CO.
CHAPMAN AND HALL, LTD., LONDON . 1964
- 5.- SYNTHETIC RESINS AND THEIR PLASTICS
CARLETON ELLIS
THE CHEMICAL CATALOG COMPANY, INC.
NEW YORK . 1935
- 6.- REVISION BIBLIOGRAFICA DE PATENTES PARA LA OBTEN-
CION DE RESINAS DE UREA-FORMOL EN SUS APLICACIONES
ESPECIFICAS EN LA INDUSTRIA MADERERA Y TEXTIL.
INSTITUTO MEXICANO DE INVESTIGACIONES TECNOLOGICAS,
A. C.
MEXICO. 1974.

- 7.- MEMORIA DEL IX SEMINARIO
ASOCIACION NAL. DE FABRICANTES DE MADERA, A. C.
MANZANILLO, COL. MEXICO 1974
- 8.- INDUSTRIAL CHEMICALS
FAITHS - KEYES - CLARK
JOHN WILEY AND SONS. 1965
- 9.- PETROCHEMICAL MANUFACTURING AND MARKETING
GUIDE. GULF PUBLISHING CO.
AROMATICS AND DERIVATES
HOUSTON, TEXAS. 1966
- 10.- SEGURIDAD INDUSTRIAL
ROLAND R. BLAKE
EDIT. DIANA . MEXICO. 1970
- 11.- MANUAL DE ADHESIVOS
IRVING SKEIST
C. E. C. S. A.