

34
29



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA

RESINAS FENOLICAS: PRODUCCION, USOS Y APLICACIONES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A:

ANGELA RUIZ GUERRERO



MEXICO, D. F.

1998

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

267433



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA

OFICIO: FESZ/JCIQ/0035/98

ASUNTO: Asignación de Jurado

C. ANGELA RUIZ GUERRERO
Presente

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para el Examen Profesional, le comunico que la Jefatura a mi cargo ha propuesto la siguiente designación:

Presidente: I.Q. Eduardo Loyo Arnaud
Vocal: Q. Francisco Silva Flores
Secretario: Q.F.B. Enriqueta Castrejón Rodríguez
Suplente: Q. Patricia Sánchez García-Figueroa
Suplente: Q.F.I. Ma. del Carmen Niño de Rivera

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
México, D.F., 11 de Septiembre de 1998

EL JEFE DE LA CARRERA



I.Q. ARTURO ENRIQUE MENDEZ GUTIERREZ

Irm

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a todas las personas que participaron en el desarrollo de este trabajo, especialmente al profr. Francisco Silva Flores por su apoyo y guía a lo largo de este proceso, al Ing. Juan Diego Gutiérrez por la motivación e información para realizar este trabajo, a la Lic. Martha Carmona por su valiosa cooperación en la recopilación de información bibliográfica y a la Sra. Librada González por las correcciones al documento.

CONTENIDO

TÍTULO	i
JURADO ASIGNADO	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
CONTENIDO	iv
Lista de reacciones	vii
Lista de figuras y Tablas	ix
Resumen	x
Introducción	1
Planteamiento del problema	2
Objetivos	2
Capítulo 1 Generalidades	
1.1 Resinas Sintéticas	5
1.2 Resinas Fenólicas	6
1.2.1 Desarrollo histórico	6
1.2.2 Desarrollo económico	10
Capítulo 2 Tipos de Resinas Fenólicas	
2.1 Resinas tipo Novolaca	14
2.1.1 Catalizadores Ácidos fuertes	14
2.1.2 Reacción de entrecruzamiento de Novolaca con HMTA	20
2.2 Resinas tipo Resol	21
2.2.1 Reacciones de entrecruzamiento de Resoles	28

2.3	Catalizadores Neutros	31
------------	------------------------------	-----------

Capítulo 3 Producción de Resinas Fenólicas

3.1	Materias Primas	33
3.1.1	Propiedades de las materias primas	33
3.1.2	Producción de las materias primas	36
3.2	Bases para la producción	47
3.2.1	Equipo utilizado	49
3.2.2	Lista de equipo	51
3.2.3	Controles para Equipo y proceso	52
3.3	Procesos de producción	53
3.3.1	Novolacas	53
3.3.2	Resoles	54

Capítulo 4 Usos, Aplicaciones y Formulaciones de Resinas Fenólicas

4.1	Aplicaciones en alta tecnología	57
4.1.1	Materiales de carbono y grafito	57
4.1.2	Resinas Fenólicas - Compuestos con fibras	60
4.2	Componentes moldeados	62
4.2.1	Composición de polvos para moldeo	63
4.2.2	Manufactura de partes moldeadas	67
4.2.3	Moldeo por compresión	67
4.2.4	Moldeo por inyección	68
4.3	Materiales Aislantes de calor y sonido	69
4.3.1	Fibras inorgánicas aislantes	70
4.3.2	Resinas y formulaciones	72

4.4	Usos Clásicos de las resinas fenólicas	75
4.4.1	Balatas y pastas de clutch	75
4.4.2	Abrasivos	75
4.4.3	Recubrimientos	76
4.4.4	Pinturas y tintas	77
4.4.5	Ruedas de Esmeril	77
4.4.6	Adhesivos	77

Capítulo 5 Protección al Medio Ambiente

5.1	Toxicología de los fenoles	80
5.2	Toxicología del formaldehído	81
5.3	Protección medioambiental	82
5.4	Procesos de tratamiento	85
5.4.1	Transformación microbiana y degradación	85
5.4.2	Oxidación química y reacciones de resinificación	87
5.4.3	Incineración térmica y catalítica	89
5.4.4	Procesos con carbón activado	90
5.4.5	Proceso de lavado de gases	91

Conclusiones	93
---------------------	-----------

Referencias	94
--------------------	-----------

Glosario de términos	99
-----------------------------	-----------

Lista de reacciones.

Figura 2.1	Reacción fenol – formaldehído en medio ácido.	15
Figura 2.2	Formación de resinas fenol – formaldehído.	16
Figura 2.3	Posiciones reactivas del anion fenoxi.	16
Figura 2.4	Formación de resina novolaca alquilfenol-formaldehído.	17
Figura 2.5	Formación de grupos bisfenolmetileter.	17
Figura 2.6	Formación de metildifenilo.	18
Figura 2.7	Estructura general de una resina novolaca.	18
Figura 2.8	Estructura idealizada de un material termofijo.	19
Figura 2.9	Formación de formaldehído gaseoso y seco a partir de trioxano y hexametilentetramina.	20
Figura 2.10	Enlaces de nitrógeno que se forman en la resina curada.	21
Figura 2.11	Formación del ion fenóxido.	22
Figura 2.12	Estructura general de una resina novolaca.	22
Figura 2.13	Substitución nucleofílica del metilen glicol.	23
Figura 2.14	Posibles constantes de velocidad para la metilolación de fenol.	24
Figura 2.15	Formación de dihidroxibencileter y difenilmetano.	26
Figura 2.16	Modificación con dimetilamina.	27
Figura 2.17	Interacción entre unidades con enlaces de amina e hidroxilos fenólicos.	28
Figura 2.19 a 2.21	Reacciones por curado térmico en resoles.	29
Figura 2.22	Reacción de entrecruzamiento que genera Novolaca.	31
Figura 2.23	Mecanismo propuesto para el ion metálico.	32
Figura 3.1	Fenoles utilizados en la producción de resinas.	34
Figura 3.2	Aldehídos utilizados en la producción de resinas.	34
Figura 3.4	Proceso Dow basado en oxidación.	38
Figura 3.5	Proceso de Hock, Basado en alquilación de Benceno.	38
Figura 3.6	Proceso Hock, Formación de HCP.	39

Figura 3.8	Ruta de alquilación de Tolueno	43
Figura 3.9	Formación de formaldehído a partir de metanol.	44
Figura 3.10	Reacción lateral en el proceso Formox.	45
Figura 3.12	Reacción de preparación de Hexametilentetramina.	47
Figura 3.14	Determinación de formaldehído libre.	54
Figura 4.1	Compuestos polimetilolados.	73
Figura 5.1	Degradación biológica de compuestos aromáticos.	87
Figura 5.2	Oxidación química del fenol.	88

Lista de figuras y tablas.

Tabla 2.1	Constantes de velocidad relativas para metilolación de fenol	25
Figura 2.18	Dependencia del peso molecular promedio de la conversión.	29
Figura 3.3	Origen de los materiales necesarios para la producción de resinas fenólicas.	37
Figura 3.7	Diagrama de flujo: Producción de fenol con el proceso de cumeno.	41
Figura 3.11	Diagrama de flujo para la producción de formaldehído	46
Figura 3.13	Planta de producción de resinas fenólicas	50
Tabla 4.1	Características de resoles para laminado y moldeo	61
Tabla 4.2	Composición típica de componentes de moldeo para propósitos generales.	64
Tabla 4.3	Propiedades necesarias de harina utilizada en componentes de moldeados.	65
Figura 4.4	Moldes de plástico de fibra reforzada.	74

RESUMEN.

Históricamente las resinas fenólicas son los primeros polímeros sintéticos que se produjeron en el mundo, a casi un siglo de comercializarlos, su producción y uso continua, con base en las “bondades” que estos presentan, tanto en lo que llamamos “usos clásicos”, como en novedosas áreas de aplicación tecnológica.

Aun cuando la producción de los mismos es “vieja” no deja de ser interesante conocer los procedimientos de producción mas generalizados al igual que el de las materias primas empleadas. Recientemente se ha desarrollado el conocimiento de la química que existe detrás de estos materiales, con las técnicas analíticas aplicadas a polímeros, por lo que resulta interesante una revisión de los mecanismos propuestos para las diferentes condiciones en que se pueden llevar acabo las reacciones para producir estos materiales. Por otra parte las materias primas empleadas en la producción de resinas fenólicas y residuos son tóxicos por ello es necesario realizar una revisión de los procesos reportados para reducir materiales contaminantes.

Esta es una revisión bibliográfica de aproximadamente los últimos 20 años, tanto de patentes, revistas científicas y de tecnología, libros especializados, así como de manuales y enciclopedias, además de bases de datos en red.

INTRODUCCIÓN.

Este trabajo está encaminado a la descripción de resinas fenólicas, tipos y características que presentan, materias primas a partir de las cuales se producen, así como a la descripción de los procesos de producción y algunos de los tratamientos que pueden ser utilizados con los deshechos para cubrir restricciones ecológicas vigentes.

Hoy en día las aplicaciones de las resinas sintéticas (polímeros) se encuentran dirigidas a las industrias de moldeo, adhesivos, abrasivos, pinturas, recubrimientos, tintas, etc., sin embargo, la investigación científica y tecnológica para el desarrollo de nuevos procesos, y el uso de nuevas materias primas en esta área, se encuentra aún con grandes expectativas de crecimiento.

La industria de los polímeros (resinas) es actualmente uno de los sectores más dinámicos de la industria química, ello se debe en gran parte a los esfuerzos de investigación que se continúan haciendo en todo el mundo, para cubrir las necesidades que la humanidad requiere satisfacer.

Es indudable que en un campo tan diversificado como el que nos ocupa, la actualización es de primordial importancia y sólo de esta forma se puede mantener el avance de la industria de las resinas sintéticas, cuyo futuro es promisorio en lo que respecta al desarrollo y especialización.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Actualmente la información publicada referente a polímeros es amplia, se divulgan una buena cantidad de artículos en revistas de alto nivel científico, adicional al número de ediciones especializadas (manuales, patentes y libros) que existen, gran parte de esta información está encaminada a la descripción de nuevas técnicas y rutas de síntesis, aplicación de técnicas analíticas, además de las más recientes teorías que soportan el comportamiento físico-químico de estos materiales. Pese a esto la información referente a resinas fenólicas se encuentra dispersa y en muchos casos en publicaciones que no se recuperan fácilmente en nuestro país, en este trabajo se pretende recabar esta información y organizarla en un compendio de forma tal que sea posible conocer los fundamentos básicos para la fabricación y uso de estos materiales.

Actualmente las resinas fenólicas se utilizan ampliamente y en algunas ocasiones de manera insustituible aún cuando aparecen en el mercado nuevos polímeros, con base en este estudio monográfico se espera recabar la información necesaria para mostrar la vigencia que continúan teniendo estas resinas.

OBJETIVOS:

1. Justificar por qué las resinas fenólicas no han sido desplazadas en determinadas áreas de aplicación.
2. Describir los procesos de producción, algunas áreas de aplicación y formulaciones de las resinas fenólicas.
3. Enfatizar los usos actuales y clásicos de las resinas fenólicas.
4. Describir cinco procesos para reducir la contaminación ambiental durante la fabricación de las resinas fenólicas recuperados en bibliografía.

CAPITULO 1

GENERALIDADES.

Por definición los polímeros son grandes moléculas (macromoléculas) que se constituyen por la repetición de una unidad más simple llamada mero¹ o monómero. Es difícil tratar de definir esta palabra con mayor amplitud con el fin de incluir el gran número de especies que se pueden tratar y la gran gama de los que se pueden excluir.

Para clasificar a los polímeros en categorías y hacer generalizaciones, la industria ha dado diferentes términos a éstos basado en alguna característica especial del material; es usual escuchar nombres como "resinas", "plásticos", "elastómeros" y "hules"; el primero se utiliza para designar cualquier material polimérico puro, esto es, sin aditivos o cargas, el segundo se aplica a productos finales listos para comercializarse (polietileno, policloruro de vinilo, poliestireno, etc.), excepto para fibras textiles que tienen cierta característica de rigidez a temperatura ambiente y no se emplea en ellas este término, los dos restantes se aplican a los materiales que tienen flexibilidad y elasticidad a temperatura ambiente. En el estudio de cualquier materia tan basta y compleja como lo es la de los polímeros es conveniente definir algunos *términos* que son de utilidad:

¹ Mero del latín *merus* que significa puro, simple, que no tiene mezcla de otra cosa.

- a) En la industria de los plásticos su comportamiento a alta temperatura constituye un factor importante; el término *termoplástico* se aplica a aquellos materiales que se ablandan y fluyen por la aplicación de calor y presión y son solubles en disolventes orgánicos. Así la mayoría de los materiales termoplásticos pueden remodelarse varias veces aunque la degradación química llegará a limitar el número de ciclos de moldeo. La ventaja consiste en que una pieza que se rechazó o se rompió después de moldearse, se puede volver a moldear. La desventaja es que hay una temperatura límite para el material, arriba de la cual estos materiales no pueden usarse para elementos estructurales.
- b) Por otro lado la palabra *termofijo* se aplica a los materiales que una vez calentados y/o con la adición de un catalizador (puede ser a temperatura ambiente), reaccionan irreversiblemente, de manera que las aplicaciones subsecuentes de calor y presión no originan que se ablanden y fluyan, además son insolubles en disolventes orgánicos. En este caso una pieza que se haya rechazado o que se haya roto, no se puede volver a moldear. Por otra parte, la temperatura que limita su uso es considerablemente más alta que la del moldeo termoplástico [6]. También la estabilidad química es limitada.
- c) Uso final. Las diferentes industrias que consumen polímeros tienen la tendencia de considerar un material nuevo como un *adhesivo*, una *fibra textil*, un *hule*, un *plástico* o un *recubrimiento* aun cuando este material pueda adaptarse a todas esas aplicaciones.

1.1 Resinas Sintéticas.

La industria de las resinas sintéticas se remonta a un siglo aproximadamente [8], sin embargo las resinas que actualmente se consumen han sido introducidas al mercado en los últimos cincuenta años aproximadamente, éstas satisfacen una gran parte de las necesidades de la humanidad sustituyendo materiales naturales o clásicos como papel, cartón, vidrio, metal, madera, caucho, brea y varios minerales con grandes ventajas en su funcionamiento y costo; es importante señalar que el enfoque de aplicación que se le da a las resinas varía de un país a otro.

La primer resina sintética, fue la nitrocelulosa. Esta fue desarrollada por químicos tanto en América como en Europa, quienes al realizar pruebas encontraron nuevos usos para la celulosa, la sustancia básica de la madera y el algodón. Ellos continuaron con la síntesis de nuevos químicos mediante el tratamiento de fibras de algodón con ácido nítrico. En 1870, un joven impresor llamado John Hyatt y su hermano añadieron alcanfor a la nitrocelulosa para formar la primer resina sintética comercialmente utilizada la cual fue llamada celuloide. El nuevo material se utilizó para peines, cepillos de dientes, película fotográfica, lacas, primitivas ventanas para automóvil y vidrios de seguridad. Pero el celuloide tenía dos debilidades inherentes, las cuales restringían en forma múltiple su uso en tiempos modernos: es altamente inflamable y en forma de película clara ésta se amarillea rápidamente.

El segundo polímero sintético que apareció en el mercado fue llamado bakelita. Esta fue desarrollada por el Dr. Leo Baekeland en 1909. Baekeland, realizó investigación para un material de recubrimiento sintético para reemplazar el *shellac*, el cual era un derivado de secreciones de goma laca de insectos. Él realizó muchos experimentos con dos reactivos, fenol y formaldehído, combinando ambos con catalizadores para formar el nuevo material.

Posteriormente, se utilizó en barnices y lacas; la bakelita también se empleó para moldeo, fundición y vaciado, como adhesivo de enlace y aislante eléctrico.

1.2 Resinas Fenólicas.

1.2.1 Desarrollo histórico.

A. Von Bayer encontró en 1872 mientras estudiaba tintas fenólicas, que el fenol reaccionaba con el formaldehído para convertirse en una resina desprendiendo calor [12]. Su primera noticia fue que una masa resinosa de color café-rojizo se producía durante la reacción de aceite de almendras con olor rancio y ácido pirogálico. Sin embargo no se realizó algo con este material resinoso.

Ter Meer A. y Claus E. Trainer continuaron experimentando, obteniendo un material resinoso mediante dos moles de fenol por cada mol de formaldehído y ácido clorhídrico. El fenol que no reaccionó fue destilado, se obtuvo una resina soluble en solventes aromáticos con "punto de fusión" de 100 °C. Sin embargo ellos tampoco tuvieron ideas de la aplicación para este material y reportaron desilusionadamente: "No es posible la cristalización de este material resinoso".

Claisen y Kleeberg continuaron experimentando después de que la compañía Merklin introdujera el formaldehído al mercado en 1889. Kleeberg obtuvo un entrecruzamiento resultando una resina insoluble utilizando un exceso de formaldehído, fenol y ácido clorhídrico en una vigorosa reacción, sin encontrar provecho en el producto obtenido.

Spier obtuvo un material de resorcinol soluble, usando fenol, formaldehído y como catalizador amoniaco el cual podía ser utilizado como antiséptico. Spier, Smith y Luft fueron los primeros

en llamar la atención para las aplicaciones técnicas de las resinas fenólicas *curables*².

Smith en particular enfatizó las propiedades de los materiales obtenidos, entre las que se encuentran: no pueden fundir, resultan un estupendo material aislante y podían utilizarse como un sustituto de la ebonita y madera.

Luft experimentó sobre la flexibilidad del material quebradizo obtenido por Smith, mediante la adición de solventes, glicerina y ácidos orgánicos. Él recomendaba las siguientes aplicaciones para su resina fenólica plastificada: recubrimientos para fabricar impermeabilizantes contra agua, fibras que eran carbonizadas en películas para bombillas, recipientes resistentes a ácidos y álcalis, bolas de billar, botones, manijas, imitación de ámbar y corales mediante la adición de cargas minerales y colorantes.

Al mismo tiempo, la compañía Louis Blumer aplicó una patente para la producción de resinas sintéticas como sustitutos para Shellac. Las resinas fenólicas solubles y sólidas catalizadas con ácidos orgánicos fueron las primeras resinas fenólicas en el mundo producidas a escala comercial con el nombre de Laccain. En febrero de 1903, Henschke continuando los experimentos de Manasse y utilizando hidróxidos alcalinos como catalizadores para la reacción *fenol - formaldehído*, obtuvo una resina insoluble.

Futuras mejoras para la preparación de resinas fenólicas fueron hechas por Fayolle y Story. Story trabajó sin catalizadores [5]. Laire experimentó encontrando un sustituto en la resina de Copal y Damar mediante calentamiento de alcoholes fenólicos, obtuvo productos de alto punto de fusión, los cuales no eran solubles en

² Curable, en las resinas fenólicas este término es utilizado para describir la capacidad que algunas de ellas presentan para transformarse de termoplásticas a termofijas durante la operación de moldeo, al mezclarse con un "catalizador" normalmente hexametilentetramina.

alcoholes de bajo punto de ebullición, pero podían disolverse en trementina y alcanfor.

Al iniciar sus estudios de resinas fenólicas en 1905 Leo H. Baekeland conocía las siguientes características de éstas:

- Los fenoles y el formaldehído eran convertidos a un producto resinoso en presencia de catalizadores ácidos y alcalinos, pudiendo ser permanentemente *fusibles* y solubles en solventes orgánicos o curables al calor dependiendo de las condiciones de preparación.
- Las resinas fenólicas eran por completo un sustituto del shellac, la ebonita y celuloideas. Estas se coloreaban, podían mezclarse con cargas minerales y bajo la influencia del calor formaban productos moldeados dentro de partes sólidas.

Sin embargo, la producción de partes de moldeo no era ni aun así económicamente posible.

El 13 de julio de 1907, Baekeland se dio a conocer por su patente "Calor y Presión" para el procesamiento de las resinas *Fenol – Formaldehído* [5]. Esta técnica hizo posible la aplicación mundial del primer polímero totalmente sintético (únicamente derivados de celulosa eran conocidos).

La patente de "Calor y Presión" se convirtió en un punto de partida, indicando claramente la importancia económica de las técnicas de proceso para un mercado aceptable. "*Backelita*" fue el nombre que recibieron las resinas fenólicas las cuales mezcladas con cargas minerales podían endurecerse a presiones bajas y temperaturas arriba de los 100 °C en un tiempo considerablemente corto sin formación de burbujas o ampollas.

En febrero de ese mismo año, de acuerdo con una patente de aplicación de Lebach, productos de condensación insolubles e *infusibles* utilizados como materiales plásticos podían ser obtenidos

si el fenol reaccionaba con un exceso de formaldehído utilizando como catalizadores sales neutras o básicas. En el mismo año Baekeland también patentó un proceso para la preparación de resinas fenólicas utilizando catalizadores alcalinos, preferentemente amoniaco, hidróxido de sodio o carbonato de sodio. Esta patente le fue permitida en U.S.A. pero no así en Alemania, ya que se consideró que carecía de innovación basados en una publicación previa de Henschke. Sin embargo, en esta patente, se describió por primera vez la manufactura de la resina tal como se lleva a cabo hoy en día [2]:

- La reacción se realiza en un recipiente cerrado con un condensador para mantener un reflujo y prevenir la pérdida de materiales volátiles.
- La reacción debe ser detenida cuando el avance deseado de la misma se logra.
- Se realiza una destilación con vacío hasta un producto sólido el cual es aún soluble en alcoholes.

Entre 1907 y 1909 Baekeland realizó pruebas en pequeña escala con algunos componentes industriales y como resultado, patentó numerosas aplicaciones para resinas fenólicas en 1909.

El 5 de febrero de 1909, en una presentación ante la sección de Nueva York de la American Chemical Society, Baekeland reportó por primera vez los resultados completos de sus estudios en resinas fenólicas, a las cuales llamo "Bekacite". Sus reportes fueron recibidos con entusiasmo por la gran audiencia. Estableció en su teoría que la reacción entre fenoles y formaldehído en presencia de catalizadores se realiza en tres fases [5]:

- 1) La formación inicial de un producto de condensación soluble, el cual es un líquido viscoso o un sólido que llamó "A".
- 2) La formación de un producto intermediario de condensación sólido al que se le destila solvente y que fue denominado "B"
y

3) La formación de un producto "C" insoluble e infusible.

Ese mismo año, Lebach sugirió llamar a la resina líquida curable "resol", al material de la fase B "resitol" y a la resina fenólica dura "resite", al mismo tiempo Aylsworth recomendó el nombre de "condensite", finalmente Baekeland propuso la designación de "Novolaca" para la resina termoplástica fusible, indicando la substitución del shellac.

En aquella presentación Baekeland sugirió usar la resina líquida o en solución en la producción de laminados de papel y tubos laminados de papel; la manufactura de ruedas dentadas silenciosas, cementos y pegamentos para varios materiales. Se mencionó la baja reactividad del *orto-* y *para-cresol* y se recomendaron como principal retardador para endurecimiento e incremento de plasticidad en la reacción. La alta reactividad del *meta-cresol* ya había sido antes mencionada. Se recomendó el uso de fenil y cresilol fosfato para la preparación de resinas *fenol - formaldehído* más flexibles y el aceite de Tung fue recomendado como un aditivo plastificante.

Posteriormente en 1915 el proceso para la manufactura de resinas fenólicas aglutinantes de fibras fue patentada por él mismo.

1.2.2 Desarrollo Económico.

Después de estos afortunados estudios preliminares llegó la oportunidad de poner todo lo aprendido en práctica. Posterior a una visita hecha por Baekeland a Alemania en junio y julio de 1909, las compañías Rutgerswerke A.G., y Knoll & Co., unidas con Baekeland, fundaron la "Bakelite Gesellschaft mbH" en Erkner cerca de Berlín el 25 de mayo de 1910. Esta fue la primera compañía en el mundo que produjo resinas sintéticas [2].

En 1910 Baekeland fundó la General Bakelite Company, en U.S.A. y después otras compañías en Inglaterra, Francia, Japón y Canadá. El 22 de marzo de 1922 la "Beckalite Corporation" se

fundó, al fusionarse con Redmanol Chemical Products Company y Condensite Company. Esta corporación cambió de giro a Union Carbide & Carbon Corporation en 1939. Los primeros clientes de la General Bakelite Company fueron las grandes industrias eléctricas. Estas principalmente utilizaban el shellac para la manufactura de laminados de papel.

Hoy en día la bakelita es llamada Resina Fenólica, siendo uno de los productos sintéticos más populares en el mundo entero, este material al mezclarse con cargas como harina de madera (madera molida), asbestos, fibras de celulosa y fibras de vidrio, genera materiales de revestimiento resistentes a temperatura y vapor que pueden utilizarse en el moldeo de piezas de autos, aviones, cámaras fotográficas, gabinetes de control de radios y televisores, cajas de interruptores eléctricos; todos son muy resistentes a los esfuerzos cortantes y en algunos casos flexibles (los derivados de anacardo), estables a agentes atmosféricos y además son excelentes bases aglutinantes para materiales abrasivos.

Las resinas fenólicas catalizadas con amoníaco en solventes orgánicos son utilizadas para barnices y recubrimientos de recipientes para alimentos, revestimientos en madera y como adhesivos para revestimientos exteriores.

Es evidente que el desarrollo de la industria de resinas sintéticas ha sido diferente en distintas parte del mundo, en México se ha caracterizado por un comportamiento dinámico, dada la variedad de aplicación de los productos químicos que de ella resultan. Así mientras que para el año 1994 se produjeron 8,870 toneladas de resina fenólica, para el año 1995 se produjeron 13,108 toneladas [32].

CAPITULO 2

TIPOS DE RESINAS FENÓLICAS.

Las resinas fenólicas representan una completa y clásica familia de polímeros con una capacidad de uso que hacen de ellas ahora, como en el pasado, los materiales de ingeniería de elección para cubrir una gran variedad de necesidades.

Las resinas fenólicas se obtienen mediante polimerización por condensación de monómeros bifuncionales (aldehídos) con monómeros de funcionalidad¹ mayor o igual a dos (fenoles); al emplear una funcionalidad de dos se obtienen materiales termoplásticos, mientras que una funcionalidad mayor permite obtener materiales termoplásticos o termofijos, dependiendo de la concentración de los reactivos; si el número de moles del monómero bifuncional es menor o igual que el del monómero trifuncional se obtienen materiales termoplásticos, en tanto que, si el número de moles del monómero bifuncional es mayor que la del trifuncional se obtendrán materiales termofijos. Los fenoles como monómeros poseen una funcionalidad de 1 a 3 dependiendo de la substitución

¹ Funcionalidad: Se refiere al número de grupos funcionales disponibles capaces de participar en una reacción.

que presenten, reiterando que la funcionalidad útil en la polimerización es mayor o igual a dos. En la práctica se ha encontrado que la funcionalidad disminuye cuando aumenta el peso molecular, esto se atribuye al fenómeno de protección “molecular”. Las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo la reacción, principalmente de temperatura y pH, tienen una profunda influencia sobre las características del producto obtenido. Tres secuencias en la reacción deben ser consideradas: adición del formaldehído al fenol, crecimiento de cadena o formación de prepolímero y finalmente entrecruzamiento o reacción de curado. La velocidad de la reacción fenol-formaldehído en un rango de pH de 1-4 es proporcional a la concentración de ion hidrógeno, arriba de pH 5 es proporcional a la concentración de ion hidroxilo marcando el cambio en los mecanismos de reacción; dos tipos de prepolímero se obtienen dependiendo del pH Novolaca o bien Resol.

La polimerización finita o progresiva [7] que es normalmente llamada reacción de curado o simplemente curado, se distingue por el entrecruzamiento de las cadenas lineales principales acompañado de la gelación en un estado intermedio en la reacción de polimerización. En el punto de gel el sistema pierde fluidez, ya que el gel es insoluble en todos los solventes aun a elevadas temperaturas; el gel corresponde a la formación de una red infinita en la cual las moléculas del polímero entrecruzado son transformadas en moléculas macroscópicas. La porción no gelada del polímero permanece soluble, de esta forma cuando la polimerización se dirige hacia el punto de gel el tamaño del gel va aumentando a expensas de la solubilidad.

El puente de metileno es termodinámicamente el puente de entrecruzamiento más estable y el que prevalece en las resinas fenólicas curadas; teóricamente 1.5 moles de formaldehído son necesarias para completar un entrecruzamiento tridimensional por cada mol de fenol, figura 2.8, sin embargo conforme el oligómero

aumenta en tamaño, no todos los sitios reactivos son accesibles para el formaldehído debido a razones estéricas o protección molecular; generalmente un exceso de formaldehído es empleado en la manufactura de resinas para alcanzar los requisitos individuales del producto o especificaciones.

2.1 Resinas tipo Novolaca.

Las resinas tipo Novolaca son obtenidas mediante la reacción de fenoles y aldehídos en la región fuertemente ácida de pH, en general la reacción se lleva a cabo en una relación molar de 1 mol de fenol por 0.75-0.85 moles de formaldehído (ver figura - 2.7); estas son comúnmente productos lineales o ligeramente ramificados de condensación enlazados por puentes de metileno con bajo peso molecular de 500-5000. Estas resinas son solubles en solventes aromáticos y aceites vegetales, así como poco solubles o insolubles en solventes alifáticos, además permanentemente fusibles, esto es termoplásticas y son curadas únicamente por la adición de un endurecedor, como puede ser hexámetilentetramina HMTA, haciendo los productos insolubles e infusibles, esto se debe a que bajo la influencia de calor y presión el producto (resina) reacciona con HMTA y forma un material termofijo.

2.1.1 Catalizadores Acidos fuertes

Los catalizadores ácidos utilizados en la fabricación de resinas tipo Novolaca son el ácido sulfúrico, el ácido para-toluensulfónico, el ácido oxálico y ocasionalmente el ácido fosfórico. El ácido clorhídrico fue ampliamente utilizado y ha sido abandonado por la posible formación de subproductos tóxicos de clorometileter. En un medio ácido la reacción de fenol con formaldehído corresponde a una sustitución aromática electrofílica.

Para la elaboración de resinas tipo Novolaca se parte de soluciones acuosas de formaldehído, el cual está presente como metilen glicol, los ácidos fuertes acortan ligeramente el promedio de vida de estos compuestos o mejor dicho el metilen glicol es convertido a su correspondiente ion carbonio hidratado, el cual reacciona en las posiciones orto o para del fenol formándose una mol de agua, como se muestra en la figura 2.1.

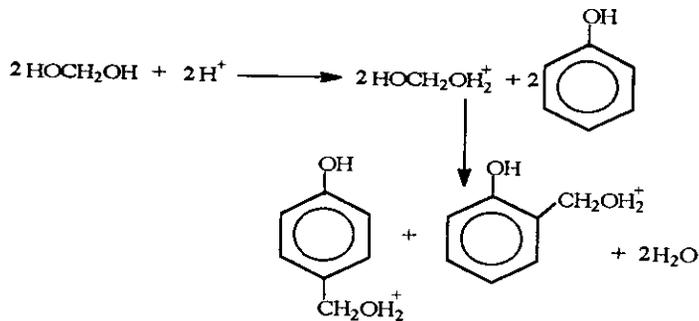


Figura 2.1 - Reacción Fenol - Formaldehído en medio ácido.

Estos compuestos intermedios (iones de carbonio fenólico) pueden reaccionar con otra molécula de fenol o bien otro intermedio de acuerdo con la figura 2.2, formando bisfenoles unidos por metileno.

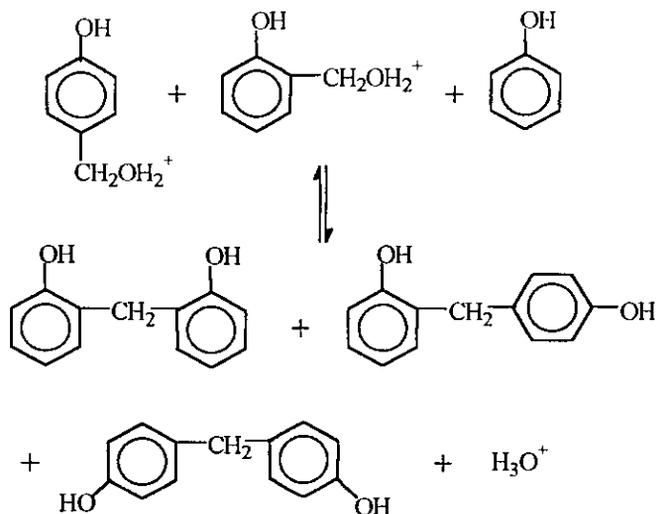


Figura 2.2 - Formación de Resinas Fenol - Formaldehído.

Al continuar la reacción se obtienen novolacas con peso molecular de hasta 5000, las resinas ácido catalizadas contienen entre un 50 y 75% de enlaces 2,4' (posiciones reactivas del fenol *orto y para*); en éstas la velocidad de reacción es proporcional a las concentraciones de catalizador, formaldehído y fenol e inversamente proporcional a la concentración de agua.

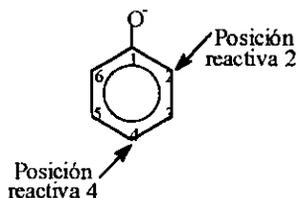


Figura 2.3 - Posiciones reactivas del anion fenoxi

En el caso de sustituir fenoles por alquifenoles (una posición reactiva del anillo aromático está ocupada) el polímero formado tiene una estructura lineal, como se ilustra en la figura 2.4.

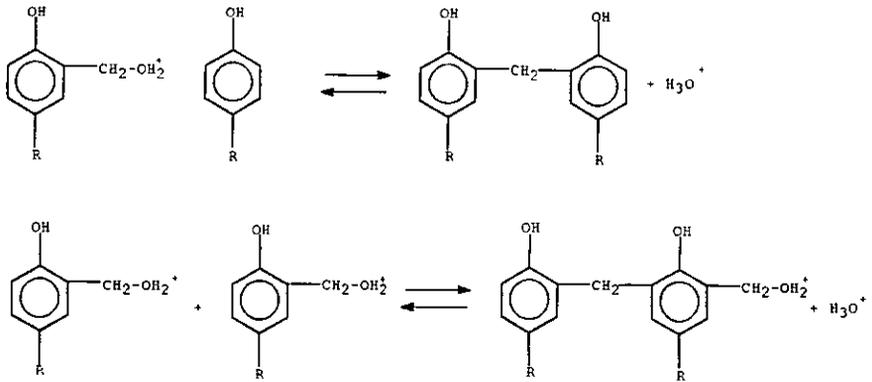


Figura 2.4 - Formación de Resinas Novolacas Alquilfenol-formaldehído.

Un subproducto es el grupo bisfenolmetileter, formado cuando la reacción se efectúa a temperaturas menores a 90°C , figura 2.5.

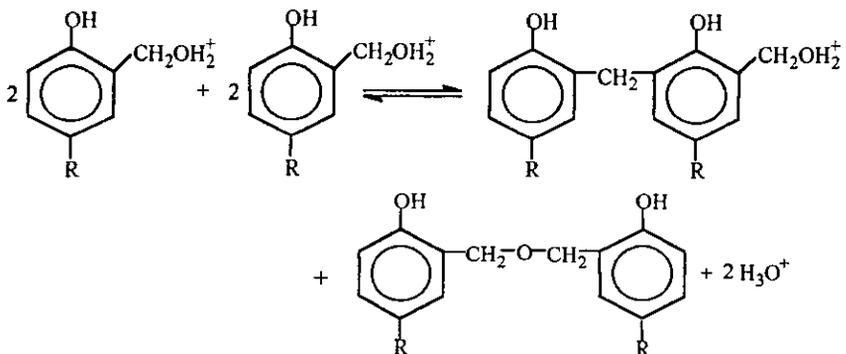


Figura 2.5 - Formación de Grupos Bisfenolmetileter.

Estos compuestos se descomponen por efecto de calor y forman un puente metildifenol y formaldehído como subproducto.

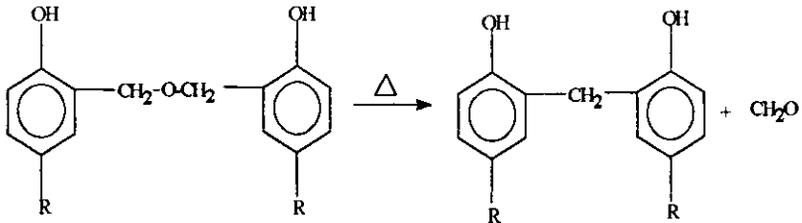


Figura 2.6 - Formación de Metildifenilo.

De manera que, una resina novolaca tiene una estructura general formando puentes dihidroxidifenilmetano de acuerdo a la figura 2.7.

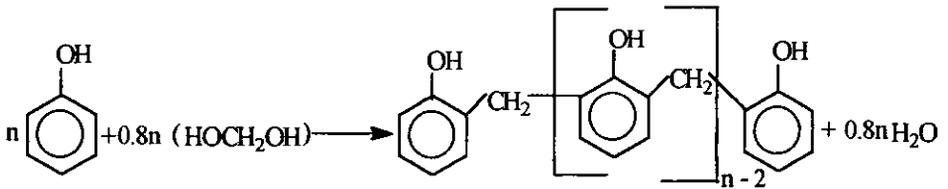


Figura 2.7 - Estructura general de una resina novolaca.

En la literatura se encuentra reportada la siguiente formulación y procedimiento para elaborar una resina novolaca a nivel laboratorio [5].

En un kettle (reactor de vidrio) de 1000 ml cargar 130g de fenol (1.38 moles), 13 ml de agua, 92.4g de formaldehído en solución acuosa al 37%w (1.14 moles) y un gramo de ácido oxálico dihidratado; la mezcla se agita y calienta hasta temperatura de reflujo, manteniéndose por 30 minutos. Se adiciona un gramo extra de ácido oxálico dihidratado y se mantiene el reflujo por otra hora; en este punto se adicionan 400 ml de agua para enfriar la muestra. Se deja el material en reposo durante 30 minutos para separar las fases; la fase superior del agua es decantada o removida a través de un sifón. Se inicia nuevamente el calentamiento con un sistema que tenga el condensador modificado para destilación a vacío. El agua

se destila a 50-100 mm Hg de presión hasta que la temperatura del recipiente alcance 120°C o hasta que la muestra de la resina se vuelva quebradiza a temperatura ambiente, se obtienen aproximadamente 140g de resina.

En esta fórmula la relación molar, el tipo de catalizador así como las operaciones de agitación, transferencia de calor (reflujo y enfriamiento), separación (destilación a vacío) concuerdan con lo establecido para este tipo de resinas.

Las resinas Novolacas pueden reaccionar con formaldehído en un medio alcalino con la formación de grupos metilol, los cuales pueden condensar, bajo la influencia de presión y calor, con lo que el material pasa de ser termoplástico a termofijo.

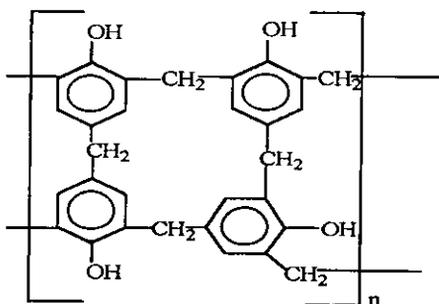


Figura 2.8 – Estructura idealizada de un material termofijo

El exceso de formaldehído que se adiciona para hacer termofija a la resina no se añade en forma de solución acuosa, debido a que se formaría una pasta húmeda que en el momento de aplicarse calor lanzaría chorros de agua y formaldehído, impidiendo el proceso de moldeo². Como donadores de formaldehído gaseoso y seco se emplean trioxano y más frecuentemente

² El proceso de moldeo se trata con mayor detalle en el capítulo 4.

hexametilentetramina, que con la temperatura que se aplica libera los vapores de formaldehído seco y gaseoso.

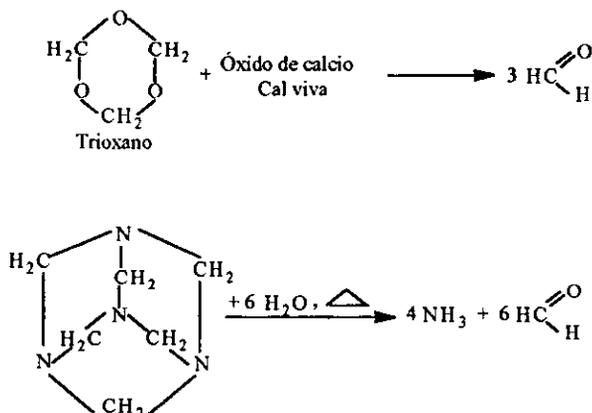


Figura 2.9 – Formación de formaldehído gaseoso y seco a partir de trioxano y hexametilentetramina.

2.1.2 Reacción de entrecruzamiento de novolaca con HMTA

El proceso curado³ en resinas novolaca termoplásticas requiere la adición de un compuesto de entrecruzamiento, normalmente hexametilentetramina (HMTA), ocasionalmente paraformaldehído o trioxano. Las novolacas preparadas con fenol y formaldehído en una relación de 1:0.8 son curadas mediante la adición de 8-15% de HMTA, el mejor desempeño se logra con una carga de 9-10%. Las propiedades de los compuestos ya curados, son determinadas en gran medida por la relación de los reactantes.

Se sugiere que las trazas de agua presentes en las novolaca hidrolizan la HMTA convirtiéndose en α -amino alcoholes; debido a la naturaleza ácida del fenol los α -amino alcoholes se transforman

³ Curado: Cambio de las propiedades de la resina por una reacción química que puede ser de condensación o adición.

en iones carbonio los cuales reaccionan con el fenol para formar bencilaminas secundarias y terciarias. La reacción de fenol con formaldehído ocurre en paralelo, catalizada por hidroxibencilamina con la formación de compuestos metilol. La reacción de entrecruzamiento es acompañada por la liberación de una considerable cantidad de gas, la que consiste de al menos 95% de amoniaco. La resina entrecruzada (curada) contiene hasta un 6% de enlaces con nitrógeno, figura 2.10.

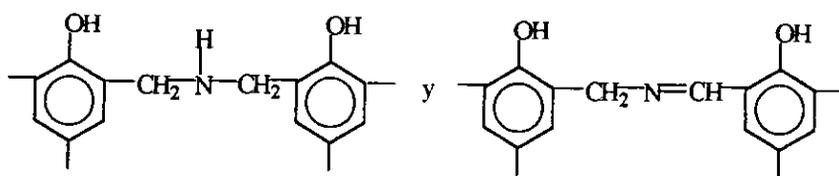


Figura 2.10 - Enlaces de nitrógeno que se forman en la resina curada.

2.2 Resinas tipo Resol.

Estas resinas se obtienen a través de la reacción de fenoles y aldehídos en un medio alcalino, la relación molar en estos materiales puede ser de dos tipos: a) fenol/formaldehído = 1, o bien, b) una relación fenol/formaldehído < 1. Los catalizadores alcalinos comúnmente utilizados son el hidróxido de sodio, el hidróxido de calcio e hidróxido de bario, algunos otros como Amoniaco, hexametilentetramina, Carbonato de sodio, y aminas terciarias.

Mientras que las novolacas tienen un número limitado de estructuras y propiedades, los resoles cubren un mayor espectro, estas últimas pueden ser sólidas o líquidas, solubles o insolubles en agua, alcalinas o neutras, de curado lento o muy reactivas.

En la formación de Resoles la primer etapa de la reacción consiste en la formación de un ion fenóxido figura 2.11, el cual es formado por la deslocalización de la carga negativa en las posiciones *orto* y *para*.

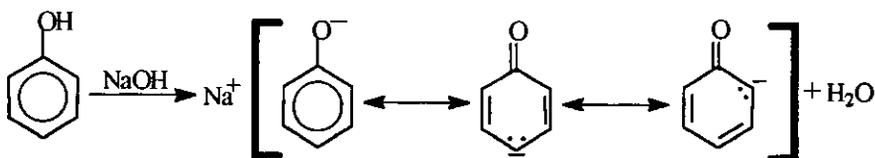


Figura 2.11 - Formación de ion fenóxido.

Los catalizadores alcalinos son también efectivos en la polimerización-depolimerización del metilen glicol, una concentración de NaOH 0.045 N reduce hasta 10 veces el tiempo de vida promedio de estas especies comparado con condiciones neutras, debido a lo anterior, el formaldehído necesario o metilen glicol deberá ser rápidamente adicionado al medio de reacción.

Se ha propuesto que el mecanismo de adición del formaldehído al ion fenóxido involucra la contribución de hemicetales fenólicos, de acuerdo con la reacción de la figura 2.12.

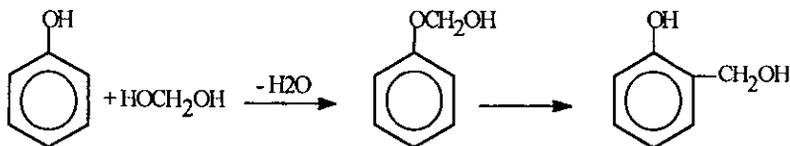


Figura 2.12 - Formación de hemicetales fenólicos.

Otros mecanismos proponen aniones de metilen glicolato HOCH₂O⁻, sin embargo dado que el metilen glicol es un ácido más

débil que el fenol ($\text{PKa} = 13$ Vs $\text{PKa} = 10$) esto no parece probable debido a las bajas concentraciones de metilen glicolato.

El estudio de la velocidad de las reacciones catalizadas con bases muestran que éstas son de segundo orden y dependen de las concentraciones de metilen glicol y fenolatos (a excepción de las catalizadas con amoniaco que corresponden sorprendentemente a reacciones de primer orden).

El mecanismo de reacción más probable involucra la sustitución nucleofílica del metilen glicol en el grupo fenóxido (fenolato), con el radical hidroxilo como grupo saliente.

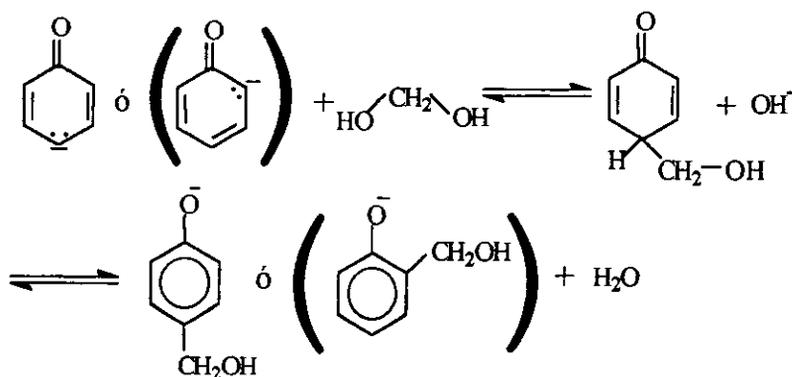


Figura 2.13 - Sustitución nucleofílica del metilen glicol.

La reacción de sustitución en posiciones *orto* y *para* depende de la naturaleza del catión y del pH. Los cationes K^+ y Na^+ y un alto pH favorecen la sustitución en *para*, mientras que la sustitución *orto* es favorecida con un menor pH y por cationes divalentes, tales como Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} .

Se han reportado diferentes estudios de la cinética de polimerización de fenol con las reacciones mostradas en la figura 2.14. Una comparación de las velocidades de reacción se da en la

tabla 2.1; en cada uno de los estudios se utilizó NaOH como catalizador, mostrando un acuerdo parcial a pesar de la diferencia en la concentración de las soluciones, temperaturas y métodos de análisis.

Las constantes de velocidad aumentan con la sustitución de tipo metilol. De hecho los fenoles sustituidos con dimetilol reaccionan con formaldehído de 2 a 4 veces más rápido que el fenol. Esto da como resultado que el fenol residual en las resinas de tipo resol sea alto aun cuando la proporción formaldehído - fenol sea 3:1.

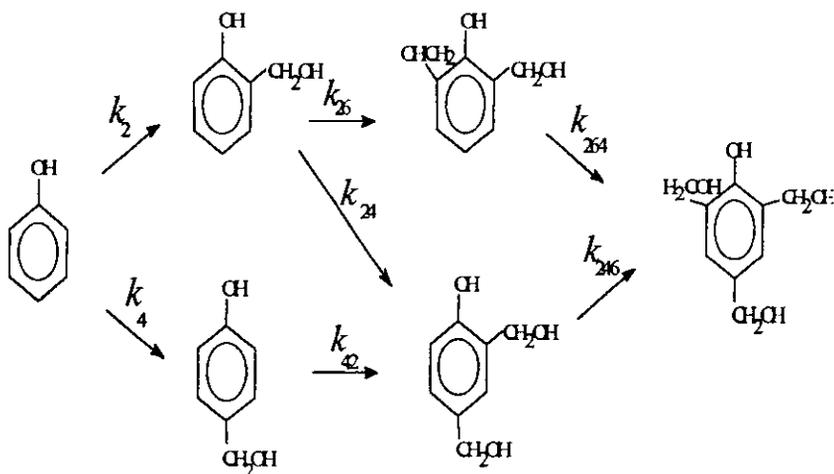


Figura 2.14 - Posibles constantes de velocidad para la metilolación de fenol

Constante de velocidad	Ref. ¹	Ref. ²	Ref. ³
k_2	1.00	1.00	1.00
k_4	1.18	1.09	1.46
k_{26}	1.66	1.98	1.75
k_{24}	1.39	1.80	3.00
k_{42}	0.71	0.79	0.85
k_{246}	1.73	1.67	2.04
k_{264}	7.94	3.33	4.36

Tabla 2.1 -Constantes de velocidad relativas para metilolación de fenol.

Aun cuando los fenoles metilolados monoméricos se emplean en el tratamiento de papel, pues con los bajos pesos moleculares de la resina la celulosa puede ser impregnada (penetrada), en otras aplicaciones generalmente son necesarias resinas de mayor peso molecular. El peso molecular se aumenta por una posterior condensación de los grupos metilolfenoles, algunas veces después de que el pH inicial ha sido reducido. La formación de dihidroxidibencileter y difenilmetano se muestra en la figura 2.15. La formación de puentes de difenilmetano es favorecida arriba de 150 °C y bajo fuertes condiciones alcalinas. La formación de dihidroxidibencileter es favorecida a bajas temperaturas 130-150°C y cerca de pH neutro o condiciones ligeramente ácidas.

¹ Freeman y Lewis 1954

² Zsavitsas y Beaulieu 1967

³ Eapen y Yeddanapalli 1968

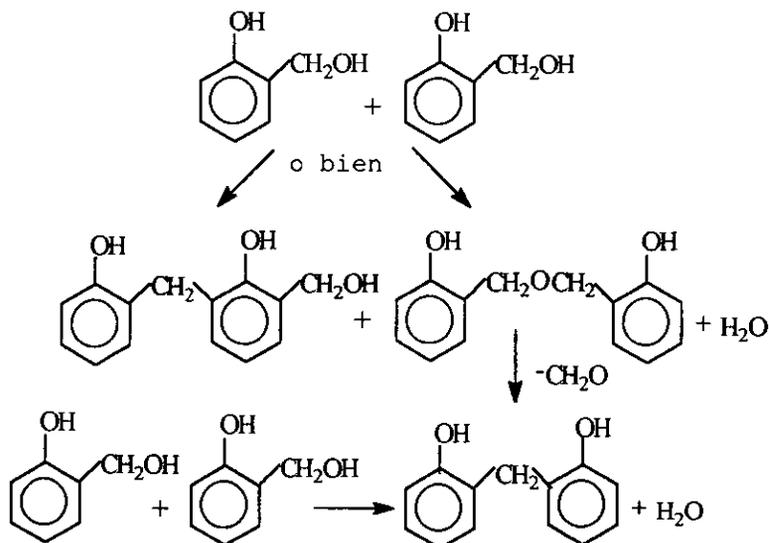


Figura 2.15 - Formación de dihidroxidibencileter y difenilmetano.

Se recomienda el siguiente procedimiento para producir un resol a nivel laboratorio que se encuentra indicado en la literatura [5]:

Instalar un kettle de 500 ml (reactor de vidrio) con condensador para reflujo, agitación y termómetro; además un tubo sifón conectado a una trampa para coleccionar muestras durante el proceso. En el recipiente se colocan 94g de fenol destilado (1 mol) y 123g de formaldehído acuoso al 37% en peso (1.5 moles) y 4.7g de hidróxido de bario octahidratado. La mezcla del recipiente se agita y calienta en un baño de aceite a 70°C por dos horas; al detener la agitación se forman dos fases, aquí añadir suficiente ácido sulfúrico al 10% para reducir el pH a un valor entre 6 y 7. posteriormente se aplica vacío para lograr extraer el agua (la presión se regula entre 30 y 50 mbar); con anterioridad el sistema debió ser modificado a través del condensador para la destilación. La temperatura no debe exceder 70°C. Las muestras son extraídas cada 30 minutos a través del aparato de sifón con vacío y analizadas, a estas muestras se les determina el punto de gel con una espátula en una parrilla a 150°C.

La relación molar, el tipo de catalizador, así como las operaciones realizadas para llevar a cabo esta reacción a nivel laboratorio coinciden con lo establecido para este tipo de productos.

Algunos resoles especiales son obtenidos con catalizadores de tipo amina, los cuales afectan las propiedades químicas y físicas debido a la incorporación de la amina (excepto las terciarias) dentro de la resina. Por ejemplo la reacción de fenol, formaldehído, y dimetilamina es cuantitativa.

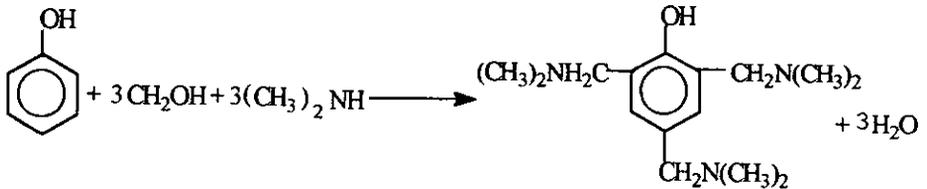


Figura 2.16 - Modificación con dimetilamina.

En la práctica, el amoníaco es más frecuentemente utilizado. Con hexametilentetramina, los pasos iniciales de la reacción difieren pero las resinas tipo resol son idénticas, pues contienen el mismo número de nitrógenos y grupos $-\text{CH}_2$.

Al comparar las propiedades físicas de una resina tipo resol preparada con hexametilentetramina como catalizador contra otra catalizada con NaOH , ésta presenta un mayor peso molecular, menos fenol libre, menor solubilidad en agua y una mayor temperatura de transición vítrea, T_g , como consecuencia de la interacción del enlace de hidrógeno entre las unidades de amina (parte funcional) y los hidroxilos fenólicos.

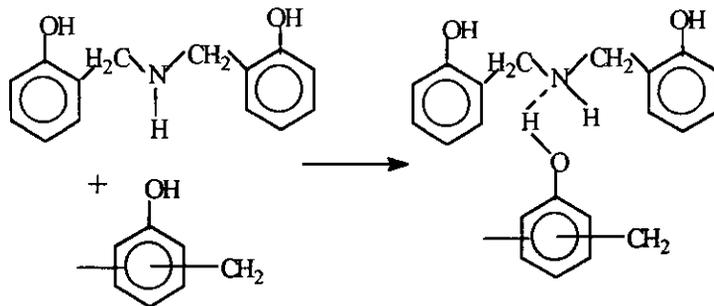


Figura 2.17 - Interacciones entre unidades con enlaces de amina e hidroxilos fenólicos

Tomando en cuenta estas características, la HMTA y el amoníaco han sido frecuentemente utilizados para producir resinas tipo resol sólidas, insolubles en agua, que serán trituradas y utilizadas para componentes de moldeo.

2.2.1 Reacciones de entrecruzamiento de Resoles

El curado por calentamiento es el proceso de entrecruzamiento más importante de resoles, se lleva a cabo a temperaturas entre 130-200°C, ya que ésta es una reacción de policondensación, el peso molecular aumenta con la conversión mostrando diferentes pesos moleculares conforme crece la conversión.

Debido a que las reacciones de entrecruzamiento ocurren bajo diferentes condiciones comparado con la formación de prepolímeros en soluciones acuosas, son posibles diversos mecanismos de reacción, esto se confirma con la composición de las unidades de enlace (puentes) presentes en los resoles curados. El puente de metileno prevalece, ya que es el más estable termodinámicamente.

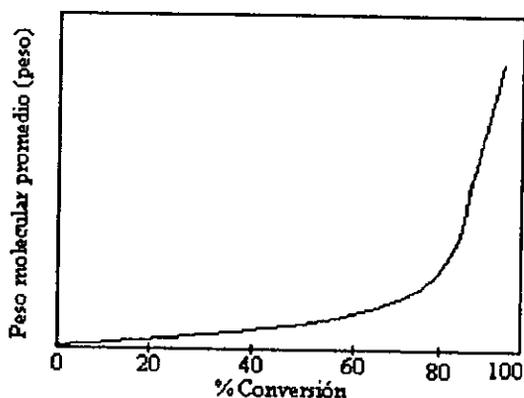


Figura 2.18 - Dependencia del peso molecular promedio de la conversión.

A través de estudios de RMN C^{13} se ha propuesto una reacción directa del grupo hidroxilo de los fenoles en el curado, figura 2.19, así como una condensación de los puentes de metileno con el grupo hidroximetilo, figura 2.20, además el entrecruzamiento de puentes de metileno con el formaldehído liberado durante la misma etapa de curado, figura 2.21.

Figura - 2.19 a 2.21 Reacciones por curado térmico en resoles

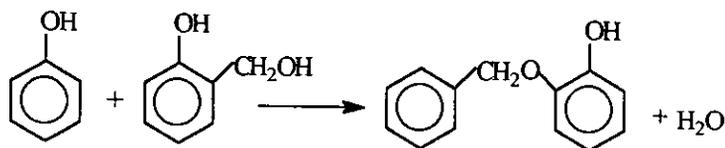


Figura 2.19

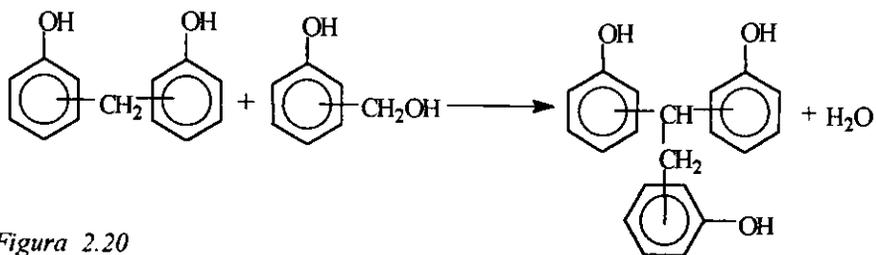
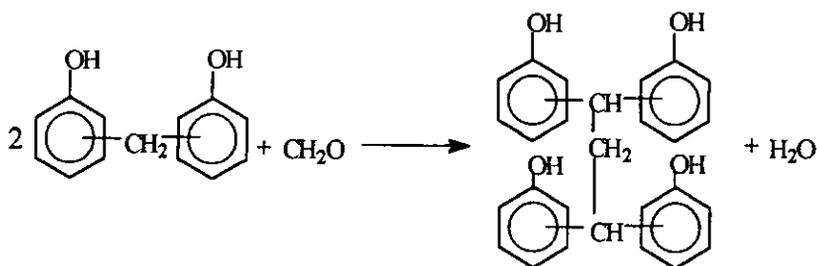


Figura 2.20

Figura 2.21



El curado de los resoles en medio ácido tiene cierta importancia comercial, especialmente en espumas fenólicas, recubrimientos y laminados. Los resoles pueden ser curados por la adición de una variedad de ácidos orgánicos e inorgánicos fuertes a temperatura ambiente. Los ácidos orgánicos sulfónicos como el toluen-sulfónico y el fenol sulfónico son utilizados debido a su excelente compatibilidad y anticipada incorporación dentro de la microestructura del polímero. La incorporación del ácido dentro de la resina entrecruzada minimiza la migración del ácido y los subsecuentes problemas de corrosión. Se ha encontrado que las estructuras de hidroximetilfenoles bajo condiciones ácidas generan derivados de dihidroxidiarilmetano. Este mecanismo de reacción corresponde al segundo paso en la hidroximetilación en medio ácido como en la formación de novolacas.

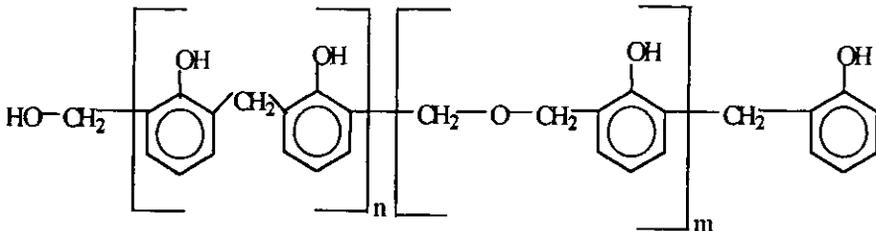


Figura 2.22 - Reacción de entrecruzamiento que genera Novolaca.

2.3 Catalizadores Neutros.

En un rango de pH de 4 – 7 es posible la sustitución de formaldehído en el anillo fenólico, utilizando como catalizadores metales divalentes que contengan Zn, Mg, Mn, Ca, Cd, Co, Cu o Ni [2]. Se requieren carboxilatos orgánicos como aniones para lograr obtener suficiente solubilidad de los catalizadores en el medio de reacción, así como para proporcionar una base débil. Los acetatos son los más convenientes y económicos, aunque el acetato de plomo es realmente efectivo por sus propiedades de solubilidad, ha sido abandonado por la toxicidad del plomo. Las sales de zinc y calcio son los catalizadores más empleados.

Las resinas producidas con estos catalizadores presentan un alto contenido de unidades 2,2' de metileno y pueden ser novolaca sólida o resol líquido, dependiendo de la relación fenol/formaldehído empleada. Estas resinas, con alto contenido de material en la posición *orto-orto*, muestran un curado mucho más rápido que el resto de sus isómeros con hexametilen tetramina debido a la accesibilidad de la posición *para* vacante, disponible para enlazarse. El mecanismo propuesto para el efecto directo sobre orto involucra la formación de un compuesto quelante de la unidad fenólica con el ion del metal.

La segunda etapa se produce de un 50 a un 75% de material enlazado en la posición *orto-orto*, figura 2.15, además se obtiene una cantidad pequeña de unidades metileter con temperaturas de reacción moderadas.

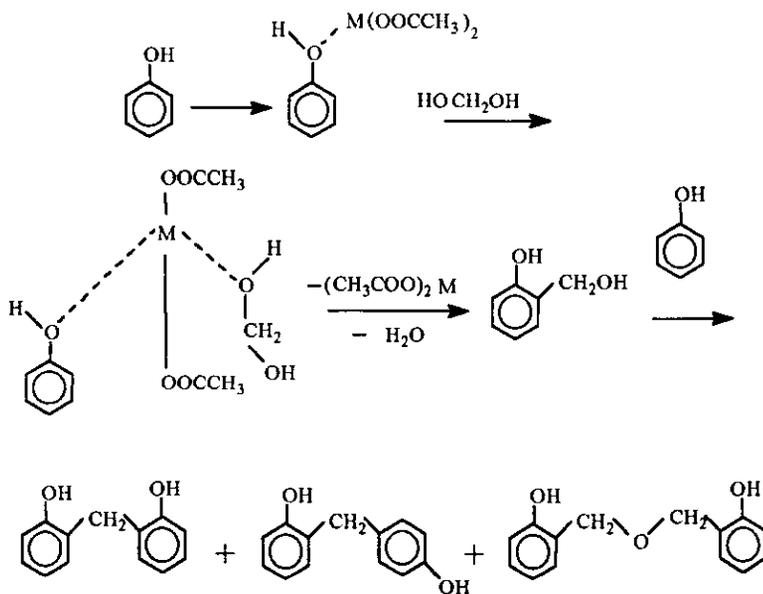


Fig. 2.23 - Mecanismo propuesto para el ion metálico

CAPITULO 3

PRODUCCIÓN DE RESINAS FENÓLICAS.

3.1 Materias Primas.

3.1.1 Propiedades de las Materias Primas.

Las materias primas usadas en la fabricación de resinas fenólicas son los aldehídos y el fenol así como sus homólogos y derivados, de los cuales el cresol es el de mayor uso.

De las materias primas el fenol es la mas empleada [22], por la presencia de los tres átomos de hidrógeno activos en los carbonos 2,4 y 6 de la molécula, lo cual explica su tendencia a las reacciones de resinificación o entrecruzamiento.

En el caso de los cresoles, el *meta*-cresol tiene las mismas posibilidades que el fenol, de lo cual se deriva la importancia de su contenido en las mezclas de cresoles; mientras que el *orto* y *para* -cresol sólo tienen dos átomos de hidrógeno libres, pudiendo formar únicamente moléculas cíclicas o de cadena cerrada.

Entre los aldehídos el formaldehído es el más utilizado, disminuyendo su reactividad con las substituciones, sin embargo también se emplean otros como el acetaldehído, el paraformaldehído y el furfural.

El fenol y el formaldehído son las materias primas que con mayor frecuencia se emplean para la producción de resinas fenólicas, sin embargo, también se producen las resinas fenol-furfural, cresol-formaldehído y otras similares.

A continuación se muestran las estructuras químicas de los fenoles y aldehídos comúnmente utilizados.

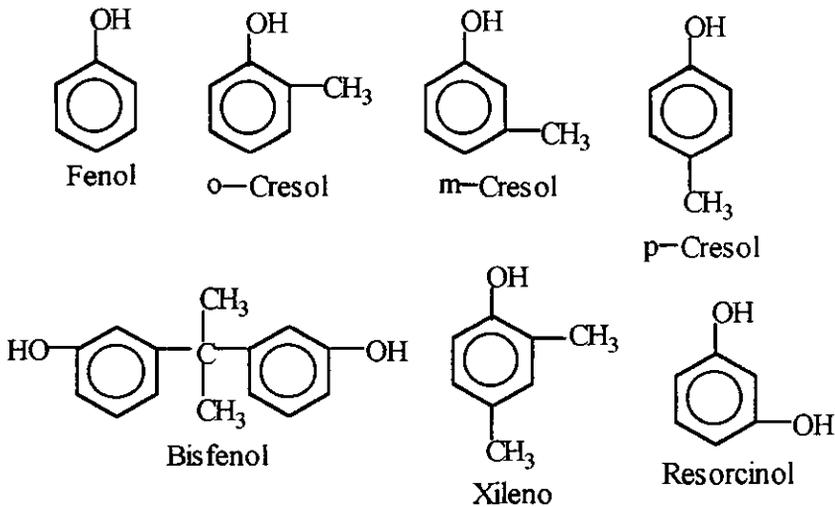


Figura 3.1- Fenoles utilizados en la producción de resinas

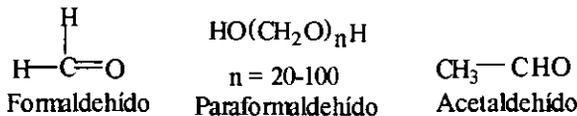


Figura 3.2- Aldehídos utilizados en la producción de resinas.

Además de las resinas fenólicas sin modificar, se tienen resinas fenólicas modificadas las cuales contienen resinas naturales como colofonia (brea) y sus esteres.

A continuación se muestran las propiedades físico-químicas de las materias primas utilizadas como son el fenol y el formaldehído.

FENOL

- Nombres Químicos: Fenol, Monohidróxilbenceno
- Nombres Comunes: Fenol
- Fórmula: C_6H_5OH
- Pureza y concentración: Sólido de grado USP y soluciones acuosas del 82% al 92% contienen cresol.

Propiedades y características del fenol grado USP

- Estado Físico: Líquido o Sólido
- Limite de inflamabilidad: Aproximadamente 1.5%
Punto de inflamación:
- Medio abierto: 85 °C (185 °F)
- Medio cerrado: 79 °C (174 °F)
- Punto de ebullición: 180-182 °C (@ 760 mm Hg.)
- Color: Incoloro
- Delicuescente: Si
- Higroscópico: Si
- Temperatura de ignición: 715 °C (1319 °F)
- Sensibilidad a la luz: Se oscurece ligeramente al exponerse a la luz.
- Punto de fusión: 40 a 41°C (104 a 106 °F)
- Olor: Dulce
- Reactividad: Estable en recipiente oscuro y cerrado
- Solubilidad en agua: 6.7 gm/100 ml. a 16°C (61°F), a 66°C (151°F) en todas las proporciones. También es soluble en alcohol.
- Gravedad Específica: Sólido (25°C/4°C) 1.071
Líquido (50°C/4°C) y 1.049

FORMALDEHIDO

- Nombres Químicos: Formaldehído
- Nombres Comunes: Formaldehído, Formol, Oxido de Metileno
- Fórmula: HCOH
- Propiedades Grados: Libre de *meta* nol y Estabilizado en *meta* nol
- Formalmente Reactivo U.S.P.
- Pureza y concentración: En solucione acuosa contiene del 30 al 50% en peso de formaldehido.
- Características:
- Edo. Físico

Gas.	Solución Acuosa
100%	30 - 50% en peso
no es posible comercializarlo	
- Punto de inflamación 50°C (122°F) 37% Formaldehído con 15% de *Meta* nol.
- Punto de ebullición -19.5°C (-3°F)
- Color: Incoloro
- Temperatura de ignición 430°C (806°F)
- Olor Penetrante e irritante a alta concentracion intolerable.
- Reactividad: Reacciones con fenol exotérmicas.
- Gravedad Específica 0.815 (a -20°C referida al agua)
- Densidad del vapor 1.067 (aire =1.000).

3.1.2 Producción de las Materias Primas.

Dado que la producción de resinas fenólicas depende de fenol y formaldehído resulta conveniente conocer los procesos de fabricación de estos materiales.

FENOLES

Para la producción de fenol existen varios procesos de síntesis, de los cuales el de cumeno es el más utilizado [3], los materiales en este proceso son benceno y propileno. La dependencia que el precio de las resinas fenólicas tienen respecto a la situación comercial del petróleo puede verse en la figura 3.3.

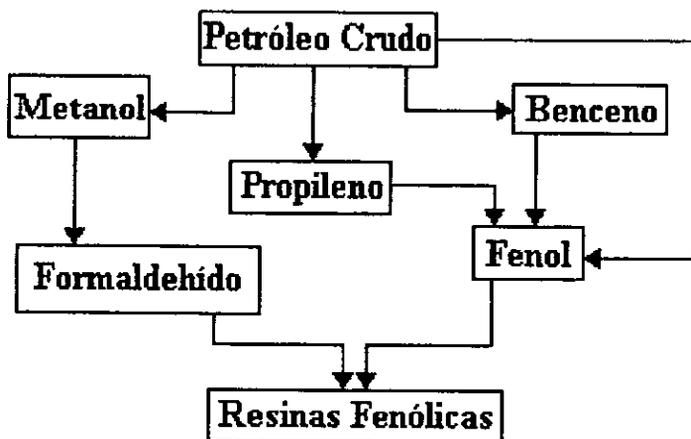


Figura 3.3 - Origen de los materiales necesarios para la producción de resinas fenólicas.

PROCESOS DE OXIDACION (Dow Chemical)

Como se mencionó el proceso de síntesis más importante para el fenol es el de cumeno, probablemente el 90% de fenol producido en el mundo utiliza este método.

El proceso utiliza dos pasos de oxidación y fue desarrollado por Dow Chemical; Kalama Chemical en USA y DSM en Holanda se basan en él para producir

fenol; el cual consiste en la siguiente secuencia de reacciones.

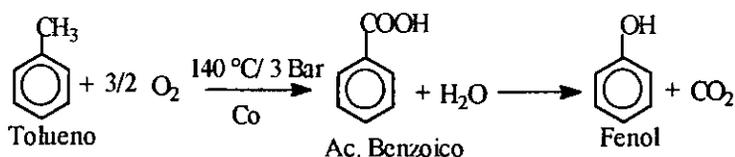


Figura 3.4 - Proceso Dow basado en oxidación.

El proceso de sulfonación, el mas viejo de todos, no tiene importancia en nuestros días.

PROCESO DE CUMENO (Proceso Hock)

En Alemania, La síntesis del fenol basada en cumeno fue descubierta por H. Hock y publicada por él mismo y Sho Lang.

Inmediatamente después de terminada la Segunda Guerra Mundial la primer planta fue construida conjuntamente por Rütgerswerke y Berwerksgesellschaft Hibernia con la asesoría de Hock. La producción comercial fue inicialmente desarrollada por la Distallers Co. (En Gran Bretaña) y por Hercules (en USA).

El cumeno (propilbenceno) requerido en el proceso Hock es producido por la alquilación de benceno con propileno utilizando un catalizador sólido de ácido fosfórico.

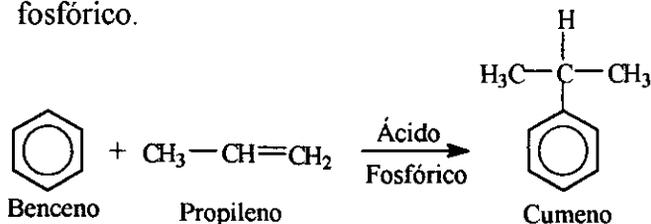


Figura 3.5 - Proceso de Hock, Basado en alquilación de benceno.

El cumeno es oxidado con el oxígeno del aire en fase líquida a hidroperóxido de cumeno (HPC) de acuerdo con la reacción 3.6, obteniéndose como subproductos pequeñas cantidades de alcohol dimetilbencilico y acetofenona.

El HPC, un componente líquido con baja presión de vapor, es estable a temperatura y condiciones normales, pero se descompone muy rápidamente bajo condiciones ácidas y altas temperaturas.

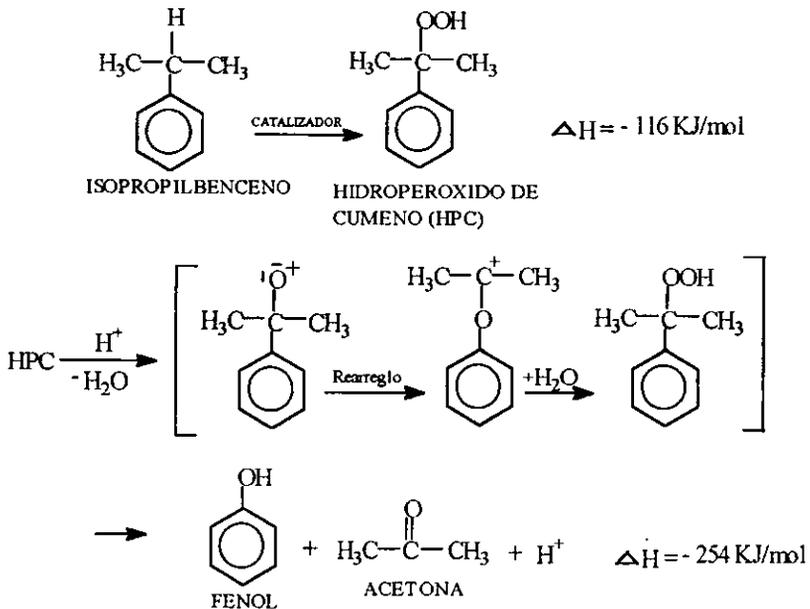


Figura 3.6 - Proceso Hock, Formación de HPC

Durante la segunda etapa del proceso, se realiza la concentración de HPC y separación de cumeno que no reaccionó. El HPC concentrado se convierte en una planta de hidrólisis, mediante el uso de ácido sulfúrico como catalizador a una mezcla de fenol y acetona, la cual contiene α -metilestireno como subproducto, posteriormente se llevan acabo varias etapas de purificación (destilación); el α -metilestireno puede ser regresado al proceso después de ser hidrógenado.

El HPC es un material potencialmente peligroso [28] ya que como otros peróxidos pueden prenderse violentamente a altas temperaturas (se induce la descomposición de la capa externa del peróxido lo que produce “fuegos pesados”) por esta razón son necesarios sistemas de control en el proceso así como normas y equipo de seguridad instalado en tales plantas de producción [21].

La primer planta de fenol basada en cumeno fue puesta en operación en Montreal, Canadá, en 1952. A continuación se muestra el diagrama de flujo para la producción de fenol a partir de cumeno.

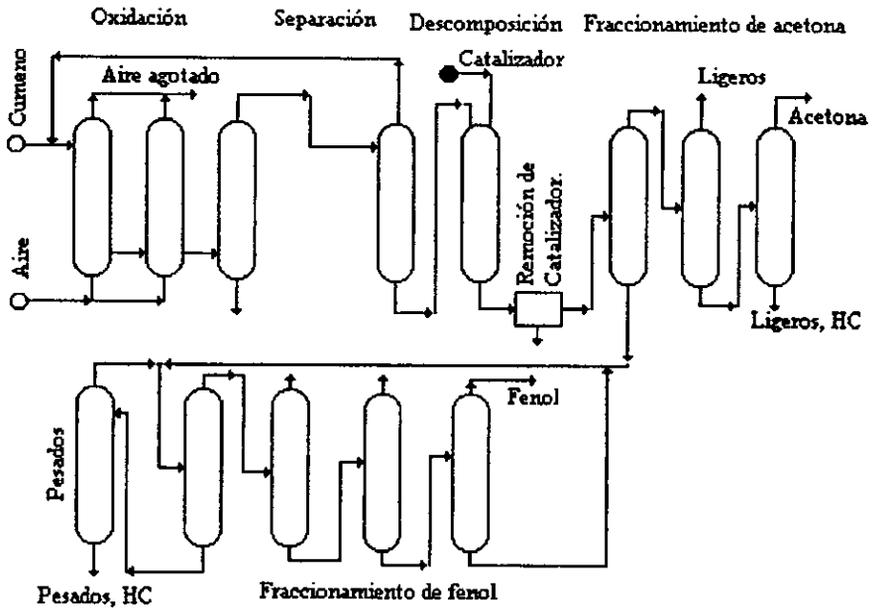


Figura 3.7 - Diagrama de flujo: Producción de Fenol con Proceso de Cumeno

CRESOLES Y XILENOS

Los cresoles, hidróxilos derivados del tolueno, designados comúnmente como metilfenoles existen en tres isómeros dependiendo de la posición relativa del metilo con respecto al grupo hidróxilo. La principal fuente de cresoles fue originalmente alquitrán de hulla. Hoy día sin embargo, dominan los procesos de síntesis, basados principalmente en tolueno y fenol. Iniciando con tolueno, los cresoles son obtenidos tanto por sulfonación, como por alquilación con propileno o clorinación. En el proceso de sulfonación, el producto principal es el derivado en posición *para* junto con el derivado *orto*. En el proceso de clorinación el isómero *meta* prevalece (alrededor del 50%) con una relación aproximadamente igual de los isómeros *orto* y *para*. La química de la alquilación del tolueno es muy similar al proceso de cumeno con diferencias en el paso de oxidación; el tolueno reacciona primero con propileno en presencia de tricloruro de aluminio u otro catalizador para obtener una mezcla de cumenos. En estos procesos la relación de los isómeros *meta/para* es aproximadamente 2:1, sin embargo se han reportado cantidades menores al 5% de *orto*-cumeno.

Mitsui y Sumitomo construyeron plantas industriales en Iwakuni y Ohita respectivamente, cada una con capacidad de 10000 Toneladas por año.

Un gran número de procesos de síntesis para Cresoles y Xilenos están basados en la alquilación de fenol con metanol. En el proceso en fase gaseosa (Koppers and Pitt-Consol, USA; CRM en Gran Bretaña), los vapores de fenol y metanol reaccionan con un catalizador de óxido de aluminio a aproximadamente

350°C. La eficiencia del proceso en fase gas es de más del 90% con respecto al fenol utilizado y más del 85% respecto al metanol.

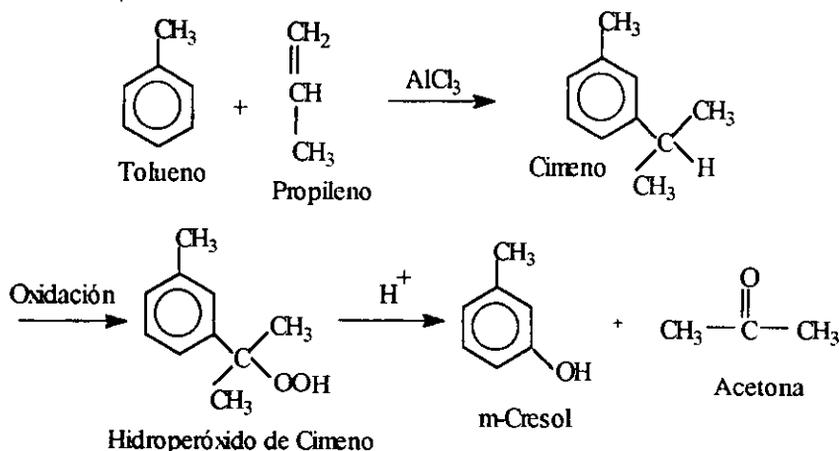


Figura 3.8 - Ruta de alquilación de Tolueno.

Otros procesos operados por Chemische Werkw Lowi y UK-Wesseling, son llevados acabo en fase liquida. El proceso Lowi se realiza a 300-350°C a una presión de 40.5-71 atm, utiliza metilato de aluminio como catalizador, se obtiene principalmente *o*-cresol. El proceso UK-Wesseling produce *orto* y *para* cresol con 99% de pureza, 2-6 Xilenol con 98% de pureza y 2-4 Xilenol de 92% de pureza utilizando bromuro de Zinc como catalizador.

BISFENOL-A

Bisfenol-A es el nombre común de 2,2Bis(4-hidroxifenil) propano. En 1923 la producción comercial de esta materia prima fue introducida por Chemische

Werke Albert en Alemania, mediante la adición de acetona al fenol usando ácido clorhídrico como catalizador. Hoy en día, su uso principal es en la producción de resinas epóxicas (65% aprox.) y policarbonatos. En la industria de recubrimientos las resinas incoloras fabricadas con Bisfenol-A son de gran importancia.

Mientras que la pureza del Bisfenol-A producido mediante el proceso con ácido sulfúrico es satisfactorio para su uso en resinas fenólicas, para la producción de resinas epóxicas se requiere una mayor pureza.

ALDEHIDOS.

El formaldehído es uno de los componente usuales para la síntesis de resinas fenólicas. Se pueden producir resinas especiales con otros aldehídos, por ejemplo acetaldehído, furfural o glioxal, pero no tienen aplicaciones técnicas importantes.

FORMALDEHIDO.

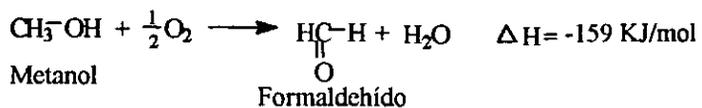


Figura 3.9 - Formación de formaldehído a partir de metanol.

Cuando se utiliza un catalizador de plata, la mezcla de reacción de metanol y aire es preparada hasta tenerla por abajo de los límites de inflamabilidad; el efluente del reactor pasa a un tren de absorción donde se recuperan el formaldehído y otros condensables. La solución de formaldehído es entonces purificada mediante la eliminación de metanol que no reaccionó. La

concentración del formaldehído es analizada y en su caso ajustada regulando la cantidad de agua adicionada en la columna de absorción o por diluciones subsecuentes en los tanques de almacenamiento. Es necesario adicionar inhibidor, que puede ser metanol, para retardar la formación de paraformaldehído en el almacenamiento.

El proceso formox trabaja con una mezcla de óxido de hierro y óxido de Molibdeno como catalizador; la reacción se realiza a una temperatura entre 250-400°C, parte del formaldehído producido es oxidado a monóxido de carbono y agua siendo esta una reacción lateral no deseada.



Figura 3.10 - Reacción lateral en el proceso Formox

En los procesos de BASF y Monsanto se utiliza un catalizador de cristales de plata, en general el metanol es parcialmente oxidado y deshidroxigenado a 330-450°C. El proceso de BASF utiliza una mezcla de vapor-metanol-aire. La conversión es alta, 90% aproximadamente.

PARAFORMALDEHIDO.

El paraformaldehído es un sólido blanco, siendo un producto de policondensación de metilenglicol de bajo peso molecular, con el olor característico del formaldehído, el grado de polimerización se encuentra en un rango de 10 a 100.

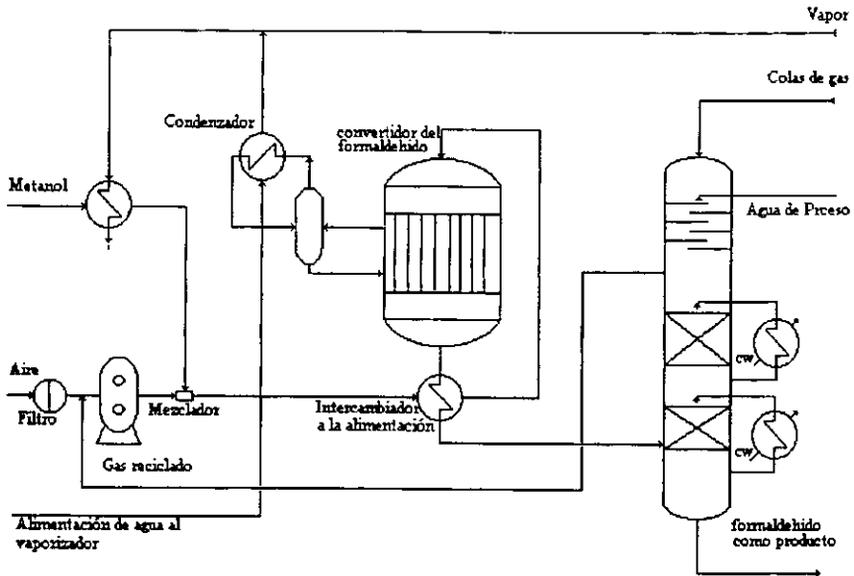


Figura 3.11 - Diagrama de flujo para la producción de formaldehído.

La preparación del paraformaldehído se realiza por la destilación de soluciones acuosas 30-37% de formaldehído. De acuerdo a las condiciones de temperatura, tiempo y presión, se obtienen diferentes tipos de paraformaldehído. Este producto es poco usado en la fabricación de resinas ya que su precio es alto comparado con las soluciones de formaldehído, además de los problemas asociados con el calor generado por exotermia al fabricar resinas fenólicas. En casos muy especiales cuando se requieren resinas con un bajo contenido de agua, o bien altos sólidos, suele emplearse.

HEXAMETILEN TETRAMINA.

La HMTA, es utilizada para el entrecruzamiento de resinas novolaca, siendo preparada mediante formaldehído y amoniaco de acuerdo a la reacción:

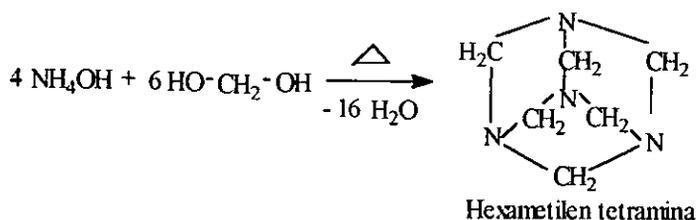


Figura 3.12 - Reacción de preparación de HMTA.

La reacción es reversible. La HMTA se descompone a altas temperaturas, generalmente arriba de 250 °C dependiendo del medio. En solución acuosa es fácilmente hidrolizada, es soluble en agua, ligeramente soluble en cloroformo y menos soluble en metanol y etanol. La solución acuosa muestra una acción ligeramente alcalina con un pH entre 7 y 10.

3.2 Bases para la Producción.

Las características finales de una resina fenólica varían dramáticamente entre termoplástica y termofija o entre sólida y líquida dependiendo de las condiciones de reacción, principalmente temperatura y pH sobre las cuales las reacciones son llevadas a cabo, así como de las variables del proceso, listadas a continuación:

- Tamaño del Reactor
- Capacidad de enfriamiento
- Sistema de Agitación

- Relación molar fenol - formaldehído
- Clase y cantidad de catalizador
- Tiempo y temperatura de reacción
- Contenido de agua y fenol residual libre (Destilación)
- Modificaciones con otros aldehídos y/o fenoles substituidos
- Modificación con otros compuestos (por ejemplo brea de pino)

La producción de resinas fenólicas se realiza en procesos discontinuos, se han descrito procesos continuos en la literatura de patente pero aparentemente éstos no se han aplicado debido a la multitud de especificaciones en las resinas demandadas por el mercado y por supuesto, la producción no uniforme hace que los procesos continuos no sean rentables.

Un problema esencial de la producción "discontinua" de resinas fenólicas es el calor generado por la reacción lo cual limita el volumen del lote; hoy en día algunos países cuentan con reactores de capacidad de hasta 60 m³, especialmente en la producción de resinas novolaca. La generación de calor por unidad de tiempo y temperatura máxima dependen de las condiciones de producción y la relación molar utilizada.

El uso de formaldehído acuoso, que generalmente se emplea, presenta la ventaja de que absorbe una buena cantidad del calor liberado por la reacción (el agua en donde se solubiliza), logrando mantener la temperatura del reactor y también el calor requerido en la etapa de destilación; este método previene de una reacción incontrolable o explosiva; el peligro de estas reacciones es serio cuando cierta parte de la solución de formaldehído es substituido por paraformaldehído, para lograr un aumento en la velocidad de reacción así como reducir el consumo de energía y tiempo durante la destilación.

Tres fases de la reacción tienen que ser consideradas: adición de formaldehído al fenol, crecimiento de cadena o formación de prepolímero a temperatura menor a 100°C y finalmente reacción de entrecruzamiento a temperaturas arriba de 100°C.

3.2.1 Equipo Utilizado.

Los procesos discontinuos para la mayoría de las resinas fenólicas emplean el equipo mostrado en la figura 3.13. Los reactivos líquidos son medidos al ser cargados al reactor con agitación a través de tanques báscula, mientras que los reactivos sólidos tal como el bisfenol-A y el $\text{Ba}(\text{OH})_2$ se agregan pesados en sacos.

Los servicios que deben ser proporcionados para llevar a cabo la reacción son vacío y gas inerte.

Los reactores son recipientes cerrados, de doble pared, divididos en varias secciones de calentamiento y enfriamiento, estos equipos cuentan con agitador, el cual permite una distribución uniforme de los reactivos, mejora la velocidad de reacción y garantiza una buena distribución del calor en el seno de la masa, generalmente requiere contar con velocidad variable; es necesario contar con baffles para romper la espuma que se genera durante la reacción, disco de seguridad, entrada hombre, líneas de carga para ingredientes líquidos y línea de suministro de gas inerte. Tanto los recipientes como las instalaciones auxiliares utilizadas son de acero inoxidable, algunas veces los recipientes están recubiertos de níquel ya que éstos no causan decoloración en las resinas. El cobre y sus aleaciones también exhiben una buena resistencia al fenol, pero generan decoloración. La corrosión de los recipientes es mayor en la fase líquida que en la fase gaseosa, las velocidades de corrosión aumentan muy rápido al disminuir el pH. Aun pequeñas adiciones de ácidos carboxílicos aumentan la corrosión.

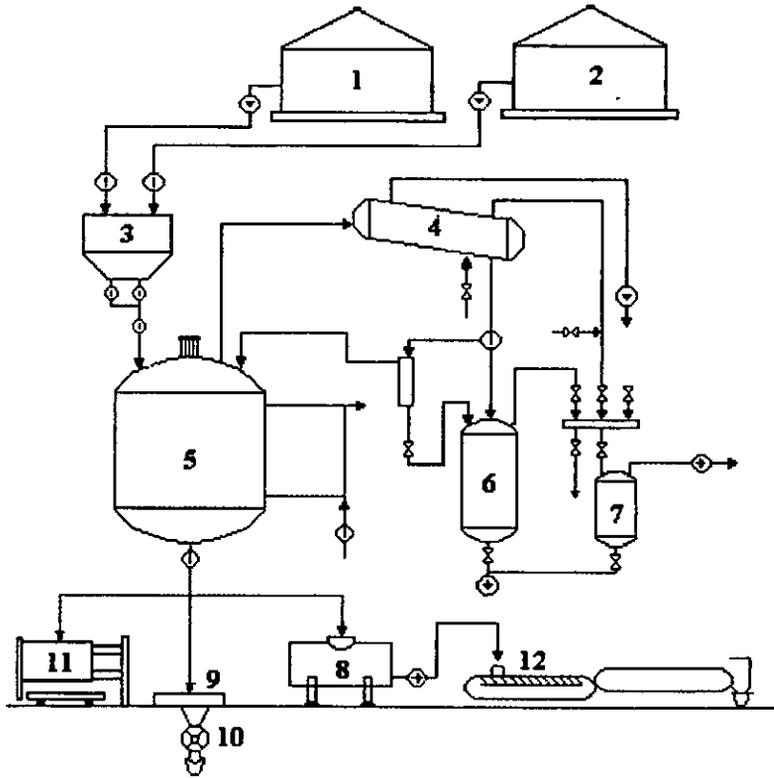


Figura 3.13 - Planta de Producción de Resinas Fenólicas.

1 Fenol, 2 Formaldehído, 3 Tanque báscula, 4 Condensador, 5 Reactor, 6 Tanque de condensados, 7 Tanque para vacío, 8 Tanque para resina, 9 Canal de resina, 10 Molino, 11 Transportador-enfriador, 12 Cinturón-enfriador.

El agua tiene una considerable influencia en las velocidades de corrosión. Por otro lado para lograr descargar los productos de los reactores se cuenta con sistemas de descarga, los cuales son de dos tipos:

- a) Una descarga en el fondo, la cual es utilizada para resinas sólidas reactivas. El producto debe ser descargado en grandes superficies frías.
- b) También se puede contar con descargas a cinturones y tambores, las cuales son automáticas, sin embargo sólo se pueden utilizar para resinas menos reactivas.

Las resinas novolaca fundidas aún calientes son almacenadas manteniéndolas sobre tanques de nitrógeno, ya que estas resinas son utilizadas principalmente con hexametilentetramina y aditivos, se prefieren procesos que incluyan cinturones de transporte con alimentación directa a un sistema de molienda y mezclado.

Los líquidos y soluciones de las resinas tipo resol se enfrían en el reactor utilizando las chaquetas de enfriamiento y reflujo a vacío. Los productos descargados son filtrados y bombeados a refrigeración, aquí se debe de contar con áreas de manejo para envasado y también embarque. La estabilidad de los productos líquidos tipo resol varía enormemente de producto a producto e invariablemente ésta depende de la temperatura de almacenaje y el tiempo.

3.2.2 Lista de Equipo.

- Tanques de almacenamiento de materia prima.
- Reactor diseñado para operar desde 30 mmHg (0.04 atm.) de vacío hasta 500 psi (34.01 atm) de presión interna, con agitador de velocidad variable, baffles, disco de seguridad, entrada hombre, y líneas de suministro de gas inerte.
- Columna para reflujo de vapores.
- Condensador total.
- Tanque separador para solvente decantado y/o destilado.

- Tanque lavador de vapores.
- Sistema de Calentamiento (Chaquetas).
- Sistema para Enfriamiento (Chaquetas).
- Sistema de vacío.
- Equipo de filtración.
- Equipo adicional para descarga.

3.2.3 Controles para Equipo y Proceso

Es indispensable que el equipo cuente con un sistema de control de temperatura y presión, además esta instrumentación debe ser revisada periódicamente. El contar con un laboratorio donde se realicen pruebas tanto de las materias primas como de los productos en etapa de producción es de suma importancia para asegurar el control de los procesos.

Los equipos eléctricos utilizados deben ser a prueba de explosión (motores, encendedores y otros), el disco de ruptura del reactor debe estar diseñado para aliviar una sobrepresión de 2 (1.94 atm) a 3 kg/cm² (2.9 atm) y poder descargar a un lugar seguro para evitar que los vapores y producto expulsado se inflame y cause daño al personal. El equipo debe estar provisto de una línea de descarga de energía estática. Medidores y alarmas de bajo flujo y presión, deben ser instalados en el sistema de agua de enfriamiento al condensador.

La tapa de la entrada-hombre debe estar asegurada, de lo contrario el disco de seguridad no funcionará y cualquier incremento de presión puede ocasionar salida de vapores inflamables o líquidos en el área de operación.

Los ingredientes activos (100% sólidos) nunca deben exceder el 45% del volumen total del reactor, y la carga total (ingredientes

activos e inactivos) no deben exceder el 75% del volumen total del mismo; en otras palabras el 25% debe estar libre.

Antes de realizar una carga verificar las condiciones mecánicas del equipo a utilizar (Válvulas de descarga del reactor, bombas de adición, básculas, servicios de vapor, energía, agua, aire de instrumentos, motorreductores, motores eléctricos, etc.).

3.3 Procesos de Producción.

3.3.1 Novolacas.

Resinas novolaca: En un proceso convencional de resinas novolaca, el fenol fundido es introducido al reactor, seguido de una cantidad precisa de catalizador ácido. La solución de formaldehído es adicionada cerca de los 90°C en una relación molar formaldehído - fenol 0.75-0.85. Por razones de seguridad una adición continua "ligera" o discreta de formaldehído es más conveniente que una carga en un solo paso. La entalpía de reacción ha sido reportada arriba de 80 KJ/mol (19 Kcal/mol). El calor de reacción es eliminado mediante el reflujo del agua contenida en el formaldehído o mediante el uso de pequeñas cantidades de un solvente volátil tal como el tolueno. El tolueno y el xileno son utilizados para destilación azeotrópica retornando el solvente al reactor de manera continua.

La reacción se termina después de 6-8 horas a 95°C entonces el agua es removida a presión normal, posteriormente se emplea vacío y calentamiento (140-170°C) para remover de fenol residual, tan pronto como el punto de fusión deseado se alcanza, la resina es transferida a un recipiente que puede ser calentado y después descargado en pequeños trozos con forma de escamas en un cinturón de enfriamiento continuo o bien en charolas de acero inoxidable enfriadas con agua circulante. Ambos agua y fenol libre

afectan el curado y las propiedades finales de la resina, las cuales son monitoreadas en pruebas rutinarias de control de calidad mediante diversas técnicas tal como cromatografía de gases. En caso de utilizar ácido oxálico (1-2 partes por 100 partes de fenol) no es necesaria una neutralización, ya que se descompone en CO_2 y agua; además éste ácido produce reacciones moderadas y resinas de bajo color. Los ácidos sulfúrico y sulfónico son catalizadores fuertes y requieren neutralización, menos de 0.1 parte de ácido sulfúrico por 100 partes de fenol es empleado.

Para lograr establecer el avance de la reacción se recomienda basarse en el consumo de formaldehído, es decir el formaldehído libre es convertido cuantitativamente en su correspondiente oxima mediante la adición de clorhidrato de hidroxilamina, durante la reacción una cantidad equivalente de ácido clorhídrico se forma y determina mediante una titulación ácido-base.

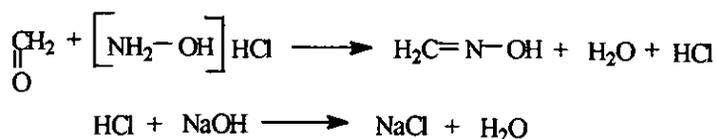


Figura 3.14 - Determinación de formaldehído libre.

3.3.2 Resoles.

Resinas tipo resol: al igual que los procesos de resinas novolaca, un proceso típico de resol consiste de reacción, deshidratación y ajuste final, solo que en este caso el aldehído se utiliza en exceso. El fenol y la solución de formaldehído se cargan en un sólo paso al reactor, en una relación molar de formaldehído a fenol de 1.2-3.0 / 1 normalmente. El catalizador se carga al reactor y el pH se analiza y ajusta en caso necesario. La concentración del catalizador puede ser de 1-5% para NaOH, 3-6% para $\text{Ba}(\text{OH})_2$ y 6-12% para hexametilentetramina. Se utiliza una temperatura de reacción de 80-95°C que se controla con reflujo a vacío. La alta concentración de

agua y la baja entalpía comparadas con las resinas novolaca permite un mejor control de la exotermia. En la fase de reacción la temperatura puede mantenerse a 80-90°C con reflujo a vacío por 1-3 hr hasta obtener el formaldehído libre deseado. Las resinas sólidas y ciertas resinas líquidas son deshidratadas tan rápidamente como es posible para prevenir una sobre reacción o gelación. El punto final es encontrado mediante la determinación manual del punto de gelación de la resina o bien con un tiempo específico de curado, el cual se determina en un plato de curado (plancha caliente); tanto el punto de gelación como el tiempo de curado disminuyen conforme avanza la resinificación.

Una vez logradas las características deseadas en la resina, ésta se enfría rápidamente a temperatura ambiente y es descargada lo más rápido posible. Estos materiales son reactivos, por lo que requieren refrigeración durante el almacenamiento con el fin de garantizar su vida útil.

Si el punto exacto de la descarga se sobrepasa, la temperatura y el peso molecular del material se incrementarán debido a las reacciones de condensación, formándose un material amorfo rígido y duro, el cual únicamente podrá ser removido del reactor mediante el empleo de un martillo neumático.

Un amplio rango de composición se obtiene en los resoles dependiendo del tipo de catalizador, la relación molar utilizada, así como las condiciones de reacción. Los resoles líquidos de bajo peso molecular se emplean para impregnar (aglomerar) papel en laminados, sin embargo en pegamentos para madera el peso molecular debe ser considerablemente mayor, lo que se logra con una postreacción.

Los resoles de alto punto de fusión elaborados con fenol y cresol empleando amoniaco como catalizador son muy importantes para la manufactura de laminados y recubrimientos.

CAPITULO 4

USOS, APLICACIONES Y FORMULACIONES DE RESINAS FENÓLICAS.

En general las propiedades de los plásticos fenólicos dependen en gran parte de la presencia de agentes modificadores, rellenos y diluyentes, sólo una relativamente pequeña proporción de resinas fenólicas son utilizadas en su estado original. “Los agentes modificadores” se combinan químicamente con las resinas, su función es mejorar propiedades como resistencia química, adherencia, durabilidad a la intemperie, entre estos se incluyen resinas naturales, glicerol, ácidos grasos y ciertas resinas tales como alquidales; estas últimas son particularmente usadas en pinturas y barnices.

Por otra parte los rellenos y diluyentes se emplean formando compuestos mecánicamente mezclados, estos mejoran la resistencia térmica, resistencia a impactos y estabilidad de los materiales, además al ser menos costosos abaratan la mezcla. Los rellenos son utilizados en materiales de laminación y moldeo; por su parte los diluyentes, como resinas y gomas, ayudan a mejorar las propiedades y características físicas de las resinas fenólicas.

De hecho las resinas fenólicas de tipo Novolaca, son polímeros lineales solubles en aceites, ya que la resina ácido-catalizada no tiene terminales OH, por lo tanto aunque son solubles en aceite no reaccionan con éste. Las resinas tipo Resol alcali-catalizadas tienen

terminales OH que reaccionan con los aceites liberando agua, por ello al hornear un barniz fabricado con resina fenólica reactiva con aceite es necesario tener cuidado de la cantidad de espuma generada por el agua liberada.

4.1 Aplicaciones en alta tecnología (high tech).

En las últimas décadas el desarrollo de la alta tecnología ha adoptado la participación activa de las resinas fenólicas en áreas como electrónica, computación, aeroespacio, biomateriales y biotecnología; desde la sofisticada tecnología del microchip en sistemas de comunicación o del delicado palpitar del corazón mantenido por el marcapasos, hasta las excesivas temperaturas ambientales en el espacio exterior, la química de las resinas fenólicas juega un papel indispensable en el crecimiento de estas áreas de alta tecnología.

4.1.1 Materiales de carbono y grafito.

El carbono elemental es un material de ingeniería único ya que es resistente a altas temperaturas (hasta 3000°C) en una atmósfera inerte, exhibe excelente resistencia a líquidos altamente corrosivos tales como ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácidos orgánicos al igual que gases corrosivos como cloruro de hidrógeno y dióxido de azufre; además de que no funde a presión atmosférica. El carbono como grafito es únicamente corroído por fuertes oxidantes químicos como ácido nítrico, ácido crómico o por flúor o vapor de azufre a altas temperaturas; esto explica su gran utilidad en aplicaciones de equipo químico (intercambiadores de calor, reactores, columnas y tuberías), como material para forro o revestimiento de altos hornos, hornos de fundición, moldes para fundidos y materiales para aislamiento de altas temperaturas.

Hoy en día las resinas fenólicas son incorporadas sistemáticamente en la tecnología del carbono y del grafito, se utilizan como resinas de impregnación para incrementar la densidad (impermeabilidad a gases) y resistencia de partes moldeadas o como precursor de carbono para la producción de carbono vidriado o polimérico y espumas de carbono. Las resinas fenólicas son utilizadas en lugar de la brea de hulla como aglutinante temporal para la producción de partes moldeadas, ya que poseen enlaces estructurales de mayor resistencia y menor permeabilidad a gases. Partículas uniformes de coque (ya sea de petróleo o alquitrán) son recubiertas con brea de hulla o resinas fenólicas (de 100-170°C), ya como una masa el material es extruido o moldeado; la preforma obtenida es posteriormente protegida del oxígeno mediante una capa de coque quemado en un horno, el agente enlazante es carbonizado y liga las partículas de carbono a un material sólido microcristalino de alta porosidad. La homogeneidad y la permeabilidad son obtenidas mediante repetidas impregnaciones con alquitrán de hulla o resinas fenólicas seguidas de un ciclo de horneado, estos ciclos requieren alrededor de 20 días; los materiales de carbón que son calentados a aproximadamente 1300°C se llaman carbonos artificiales y aquellos tratados a 3000°C son grafitos artificiales, las estructuras de grafito poseen una conductividad térmica y eléctrica considerablemente mayor.

El carbono vidriado que se obtiene por carbonización de resinas fenólicas despliega excelente impermeabilidad a gases además de resistencia química; de forma adicional a los usos convencionales como equipo de laboratorio (tubos, crisoles) se han desarrollado algunas nuevas aplicaciones. La sobresaliente biocompatibilidad del carbono polimérico ha sido efectiva en el desarrollo de biomateriales esenciales en ciertas aplicaciones médicas, tales como electrodos de marcapasos para corazón, implantes dentales y articulaciones.

Otra importante área de aplicación que ofrece oportunidades comerciales para las mezclas con carbono es la industria automotriz, un ejemplo es el impulsor de compresión de los motores turbocargados a diesel, el cual asegura un bajo consumo de energía y reduce las emisiones contaminantes.

Las espumas de carbono son obtenidas mediante carbonización de espumas fenólicas, estos materiales muestran resistencias térmicas de hasta 3000°C en atmósferas inertes o vacío, esta resistencia térmica es superior a la de los ladrillos refractarios, una aplicación de importancia para estas espumas es como aislantes de altas temperaturas, filtros para agentes corrosivos y soportes catalíticos. La preferencia de las resinas fenólicas para formar espumas de alto contenido de carbono y gran resistencia es la razón fundamental de su uso en sistemas poliméricos ablativos¹ que requieren un excelente aislamiento térmico. El fenómeno de ablación consiste de una variedad de procesos endotérmicos implementados por descomposición térmica de materiales de plomo que absorben, disipan y obstruyen el calor, los más utilizados son elastómeros modificados (ejemplo nitrilo de caucho) con resinas fenólicas reforzadas con asbestos, fibras de carbón o fibras de sílica, tales materiales poliméricos son utilizados en vehículos y naves espaciales que retornan a la atmósfera terrestre en los sistemas de navegación y propulsión.

Las fibras de carbón obtenidas por carbonización de fibras fenólicas son generalmente amorfas, aun las tratadas a 2000°C no resultan en estructuras de grafito ordenadas; una resina elaborada con fenol y hexametilentetramina puede ser extruida durante la fusión, produciendo fibras y materiales carbonizados que forman finas fibras de carbono cristalino (5µm) con resistencias "dúctiles" arriba de 2GNm⁻², módulos específicos de 70GN m⁻² después de un tratamiento con calentamiento de 900°C; tanto la resistencia como

¹ Materiales capaces de disipar grandes cantidades de energía en forma de calor.

el modulo específico² aumentan rápidamente cuando se disminuye el diámetro, las pirólisis arriba de 800°C para fibras de carbón proporcionan rendimientos del 95% en el contenido de carbón mientras que las realizadas a 2000°C incrementan este contenido a 99.8%.

Los compuestos de carbono-carbono, por ejemplo las fibras de carbón reforzadas con carbonos poliméricos han sido desarrolladas para su uso en tecnología de aeroespacio, tales compuestos no muestran reducción en su resistencia a esfuerzos a 2500°C (en atmósferas inertes), además de su uso para propulsión de cohetes y sistemas de reingreso son empleadas en discos amortiguadores de aviones; los resoles líquidos con un 75-80% en contenido de sólidos son preferidos para este tipo de aplicaciones aunque las resinas novolacas con HMTA también pueden ser utilizadas, la impregnación con resoles se lleva a cabo con vacío y presión. Las diferentes estructuras de resinas fenólicas (resoles o novolacas, relación de formaldehído que contienen y la densidad de entrecruzamiento) tienen únicamente un efecto moderado en el rendimiento del carbono; los grupos funcionales y otros grupos los cuales no contribuyen al entrecruzamiento son liberados como productos volátiles. La porosidad, la contracción y el proceso de carbonización en si mismos son los parámetros críticos en el desarrollo de las propiedades mecánicas óptimas del carbono polimérico.

4.1.2 Resinas fenólicas - Compuestos con fibras.

Nuevas áreas de aplicación para resinas fenólicas reforzadas con fibras han sido desarrolladas rápidamente como resultado de la resistencia a la ignición que presentan, baja generación de humo, dureza y resistencia a las altas temperaturas. Las áreas de aplicación son la industria de las naves espaciales, transportación y

² Modulo: La razón del esfuerzo a la deformación en un cuerpo elástico.

construcción. Las estructuras de fibra reforzada compuestas con resina fenólica son producidas mediante el método convencional de impregnación del material reforzante con la resina: moldeo por inyección, soplado de filamento, o por preimpregnación. Las resinas fenólicas diseñadas para procesos de laminado y moldeo en rangos bajos de temperatura son normalmente resoles de alto contenido de sólidos en medio acuoso, curadas mediante ácidos orgánicos de tipo sulfónico; las propiedades de los materiales comerciales utilizados para este propósito se muestran en la tabla 4.1.

		Para laminado	Impregnación
Caracterización	-	Resol	Resol
Contenido de sólidos	%	85	65
Viscosidad	mPas	2000 (60°C)	2500 (20°C)
Solvente		H ₂ O	MEK ³
Acidez (pH)		5.8	8.3
Fenol libre	%	5	3
Formaldehído libre	%	0.5	1.5
Tiempo de gel 30°C	Minutos	8	15
Estabilidad @ 20°C	Semanas	4	12

Tabla 4.1 - Características de resoles para Laminado y Moldeo.

El curado de los resoles en medio acuoso para laminado son preferentemente llevadas a cabo entre 60-90°C (10-15min); un tratamiento de postcurado en un horno a 80°C por 4 horas es necesario para obtener una Tg más alta, además de resistencia a la flexibilidad y remover los volátiles atrapados.

³ MEK: Metil etil cetona

4.2 Componentes Moldeados.

Los polvos de resinas fenólicas para moldeo fueron los primeros plásticos verdaderos para ingeniería, ofreciendo las siguientes propiedades de importancia:

- Resistencia a altas temperaturas.
- Modulo de retención a través de un amplio rango de temperatura
- Resistencia al arco y la flama
- Resistencia a químicos y detergentes
- Alta resistencia superficial
- Buenas propiedades eléctricas
- Bajo costo

Por todos estos beneficios, son ideales para su uso en una gama de aplicaciones tanto en enseres menores y electrodomésticos, como en ingeniería eléctrica e industria automotriz. Ejemplos típicos de electrodomésticos son los equipos de aire acondicionado, lavaplatos, cafeteras, tostadores, refrigeradores y secadoras de manos; en aplicaciones eléctricas podemos encontrar sockets, switches, componentes de transformadores de luz, ruedas de sopladores, conexiones, formas para bobinas y artículos con alambre. En la industria automotriz las fenólicas son utilizadas principalmente para componentes bajo la cubierta del motor, tales como los encapsulados del distribuidor, torres de la bobina, bloques de fusibles, fuselaje, conectores y pistones.

Hoy en día se cuenta con materiales que son utilizados en procesos de inyección, cuentan con buenas propiedades para la alimentación además de la automatización de los equipos de inyección lo que aumenta la posibilidad a mayores campos de aplicación. Las resinas fenólicas modificadas que presentan altas

resistencias a la temperatura (pueden ser empleadas a 280°C aproximadamente) son utilizadas en la fabricación de agarraderas de ollas; para evitar el peligro de manejar rellenos de asbesto se han desarrollado con éxito materiales libres de éste; las fibras de vidrio son las más utilizadas en tales formulaciones. Al emplear carbono y grafito como rellenos se han desarrollado componentes con muy baja conductividad térmica, los cuales son comparables en expansividad con el acero y otros metales. El éxito en el uso de las resinas fenólicas generalmente deriva de una combinación de reducción en el peso, ahorro en el costo y mejoras en el desempeño, por lo que los componentes moldeados con resinas fenólicas han desplazado a las partes metálicas en la industria automotriz.

Los principales competidores de los materiales plásticos fenólicos en el área de moldeo son el polipropileno, policarbonato, polietilentereftalato y los componentes moldeados de poliéster termofijo, ya que en algunos casos los pueden substituir.

4.2.1 Composición de polvos para moldeo.

Los polvos fenólicos para moldeo son componentes heterogéneos, consisten de resinas fenólicas, HMTA, rellenos, fibras de refuerzo, colorantes, pigmentos, lubricantes y ocasionalmente catalizadores. En los polvos para moldeo de usos generales se emplea frecuentemente harina de madera como relleno, la composición típica utilizada se muestra a continuación.

Los componentes de moldeo por inyección tienen un mayor contenido de resina (50%) comparados con los componentes preparados por compresión, además cada material está disponible en al menos tres calidades con respecto al flujo: bajo, medio y alto.

40%	Resina fenólica tipo Novolaca
6%	Hexametilentetramina
1%	Oxido de magnesio
50%	Harina de madera
1%	Lubricante y aglutinante de separación
2%	Colorantes y pigmentos

Tabla 4.2 - Composición típica de componentes de moldeo para propósitos generales.

Resinas fenólicas para moldeo.

El fenol es la materia prima dominante en la resina, rara vez se utilizan cresoles de grado técnico ya que retardan la velocidad de curado dependiendo de la relación *orto* y *par*-cresol; la flexibilidad de las partes moldeadas puede ser mejorada por la adición de cresoles en cierto grado. Las novolacas utilizadas como componentes para moldeo son principalmente producidas con ácido oxálico como catalizador, difícilmente se utiliza el ácido clorhídrico o fosfórico; la relación fenol/formaldehído se encuentra en el rango de 1 mol / (0.75-0.85 mol). Los resoles sólo se utilizan en aplicaciones especiales del campo eléctrico donde se requiere una alta resistencia hidrolítica. La hexametilentetramina se puede descomponer formando amoniaco en las resinas novolacas bajo la influencia de humedad y temperatura, resultando en la corrosión de las partes de cobre y latón. La resistencia a los choques térmicos de los moldes basados en resoles es mejor debido a que se genera menos gas durante el curado. Suelen utilizarse mezclas de resol/novolaca conteniendo pequeñas cantidades de HMTA.

Si se desea evitar la formación de componentes gaseosos durante el curado, el control de flujo y la mejora de la resistencia a impactos, las resinas epóxicas se utilizan como entrecruzantes en lugar de la HMTA. La harina de madera es por mucho el relleno de uso general más empleado, proporcionando un desempeño aceptable en todas las características a un relativamente bajo costo, las especies de madera suave como el pino y el abeto son las preferidas, aunque también llegan a utilizarse las harinas de madera duras ya sean solas o combinadas; con estas últimas se absorbe humedad.

Longitud de la fibra	20-140 μm
Relación	2.5 - 1
Densidad aparente	0.2 - 0.4 g/cm^3
Cenizas	< 0.4%
Acidez (pH)	4.5 \pm 0.5

Tabla 4.3 - Propiedades necesarias de la harina utilizada en componentes moldeados.

Asbestos.

Asbestos es el término genérico utilizado para silicatos fibrosos que existen principalmente en Canadá, Rodhesia, China e Italia. Debido a su estructura las fibras de asbesto poseen una alta resistencia al esfuerzo tensil con una flexibilidad aceptable, excepcional resistencia a la temperatura y químicos; estos materiales son un relleno muy importante en resinas fenólicas y se utilizan en diversas aplicaciones, por ejemplo: componentes moldeados, materiales resistentes a ácidos y bases, forros de rompimiento, etc. Para su uso en

componentes de moldeo la longitud de las fibras es de importancia, la clasificación más aceptada está de acuerdo con pruebas de graduación de Quebec, donde existen 7 grupos (del 1 al 7) que se diferencian con los subgrupos D, F, K, M, R, T, Z. Las fibras del grupo 1 son las más grandes, del 4 al 6 de menor tamaño mientras que el 7 designa polvos finos. Aun cuando estos materiales ofrecen muchos beneficios relacionados con los esfuerzos mecánicos, por otro lado son de alto riesgo a la salud, ya que las investigaciones muestran que la fibrosis es causada principalmente por fibras de entre 5 y 10 μm de longitud; los asbestos con diámetros excepcionalmente pequeños causan cáncer de pulmón ($< 5 \mu\text{m}$).

Colorantes.

La coloración limitada en la resina fenólica para moldeo es causada por la coloración amarilla de la resina ya curada; al elegir un colorante para plásticos se deben considerar criterios como resistencia al calor, estabilidad a la luz, resistencia al agua, que sea fisiológicamente inofensivo, que sea fácil de dispersar, además del costo. La coloración de los componentes se lleva a cabo en la primera fase de producción.

Lubricantes.

En la mayoría de los casos, una combinación de varios lubricantes es necesaria para obtener materiales moldeados óptimos, en el proceso la fricción es influenciada por lubricantes externos e internos; los lubricantes externos son utilizados para reducir la adherencia a metales, éstos mejoran las propiedades de alimentación del material plastificado (desarrollo de

menor calor de fricción) y actúan como agentes de desprendimiento de moldes; los lubricantes internos afectan el flujo (menor viscosidad y presión de inyección) además de mejorar la homogeneidad en el fundido, es posible que estos últimos tengan una estructura química más polar y pueden ser fácilmente solubilizados en resinas fenólicas fundidas, ejemplos de esto son alcoholes ácidos, ésteres de ácidos grasos y amidas de ácidos grasos, las sales de ácidos grasos como los acetatos de calcio y magnesio toman una posición media; los lubricantes externos deben ser de naturaleza no polar y por tanto prácticamente insolubles en resinas fenólicas, este grupo incluye ceras y parafinas.

4.2.2 Manufactura de partes moldeadas.

Los factores más importantes en la economía de un proceso son el grado de automatización y el ciclo (tiempo) de procesamiento, el tiempo de moldeo está compuesto del tiempo de calentamiento a la temperatura de moldeo y el tiempo requerido para la reacción química estos valores son 160°C y un lapso de 5 a 10 segundos. Ya que la conductividad térmica de los componentes moldeados es relativamente baja el tiempo de calentamiento es determinante, por lo que resulta razonable reducir los ciclos de moldeo mediante un precalentamiento de los compuestos fuera del molde hasta una temperatura ligeramente por debajo de la de moldeo.

4.2.3 Moldeo por compresión.

El material en forma de pequeños trozos es precalentado mediante una radiación de alta frecuencia a un máximo de 110-120°C en 60 segundos. El contenido uniforme de humedad en el compuesto a moldear es importante, ya que tiene una profunda influencia sobre su habilidad para formar pequeños trozos y del valor de la capacidad dieléctrica.

Posteriormente los componentes de moldeo previamente pesados se alimentan a un molde abierto y calentado, mientras se va cerrando se aplica simultáneamente calor y presión y así es moldeado y curado. Una ventaja del precalentado es la baja presión de moldeo necesaria, lo que resulta en un menor deterioro de la superficie del molde al desprender la pieza elaborada y por tanto un mayor uso de aquél.

El proceso de moldeo por compresión genera partes moldeadas más resistentes que los procesos de moldeo por inyección, debido a que se requiere un flujo relativamente bajo de los materiales, por lo que no existe orientación o daño de las fibras, la desventaja principal es la baja automatización del proceso convencional de moldeo por compresión; resulta difícil alimentar el material ya que debe ser medido o pesado y posteriormente colocado manualmente en el molde, por lo que la contaminación por polvo en el lugar de trabajo es alta.

4.2.4 Moldeo por inyección.

La primera máquina de moldeo por inyección para materiales termofijos fue presentada en Japón en la Segunda feria Internacional de Comercio en Tokio. El proceso real para moldeo por inyección de materiales termofijos inició a mediados de los sesenta cuando se lograron desarrollar materiales apropiados para moldeo.

La secuencia de operación en una máquina de inyección para materiales termofijos es similar al moldeo por inyección de materiales termoplásticos, el material a granel es alimentado por una tolva, calentado y plastificado por la acción cizalladora de un husillo; el calor se genera principalmente por fricción y la temperatura de operación se controla con agua caliente o bien aceite o resistencias eléctricas, el material plastificado y homogeneizado es forzado a salir con una alta presión a un molde caliente mediante el

movimiento del husillo, con el mismo flujo del material se continúa generando calor al pasar por la estrecha salida a muy alta velocidad.

Otra de las técnicas de moldeo que es utilizada se lleva a cabo por inyección – compresión, De un solo tiro el material es inyectado en el molde cuando éste no está completamente sellado, en ese momento el molde se cierra con la máxima presión que soporta y así el material es forzado a llenar la cavidad del molde; esta técnica combina las ventajas del moldeo por compresión y el moldeo por inyección reduciendo la orientación y la anisotropía de los rellenos, además el molde abierto permite un efectivo escape de los gases.

Un material típico de inyección difiere de uno utilizado en moldeo por compresión, debido al mayor contenido de resina (arriba del 50%) y un alto contenido de lubricante interno que le proporciona un mayor flujo; durante el curado el comportamiento ideal con que deberá contar es una baja reactividad a temperaturas inferiores a 110°C y rápidas velocidades de curado arriba de 140°C.

La alimentación del calor requerido en el proceso de inyección se realiza a través de una tubería de calentamiento, por la transformación de la energía de fricción en calor, mediante compresión adiabática y parcialmente mediante la entalpía de reacción de curado. La ventaja de la transformación de energía mecánica a térmica es la rapidez y el uniforme incremento de temperatura.

4.3 Materiales aislantes de calor y sonido.

4.3.1 Fibras inorgánicas aislantes.

El aislamiento térmico y acústico es uno de los mercados de las resinas fenólicas, el aislamiento térmico incluye el uso de resinas fenólicas como aglutinantes de minerales y fibras de vidrio, así como pequeños volúmenes usados en la manufactura de espumas fenólicas. Las fibras y poros absorbentes son usados en la construcción industrial para controlar el sonido y aliviar el ruido, los cuales no sólo distraen sino que son dañinos a la salud humana (arriba de 90 dBA).

De los tres procesos de transferencia de calor: convección, conducción y radiación, la transferencia por convección es disminuida mediante materiales aislantes de fibras y espumas. La circulación de aire es reducida mediante la división de áreas en pequeñas secciones, lo cual disminuye drásticamente los gradientes de temperatura.

Los aumentos en el costo de la energía y la oportunidad de reemplazar la espuma de poliestireno contribuyen al incremento en el uso de resinas fenólicas como enlazantes de fibras inorgánicas para aislamiento, la inflamabilidad de la mayoría de las espumas expandidas es considerada normalmente como el factor primordial para su reemplazo en áreas de construcción de edificios, en términos generales las propiedades deseables de los materiales para minimizar los riesgos de fuego son:

- Alta resistencia térmica y baja conducción de calor
- Alta temperatura de descomposición y baja combustión de los gases generados
- Bajo calor de combustión
- Bajas proporciones y velocidades de generación de humo

- Baja toxicidad de los gases de combustión producidos.

El aislante fibroso es aplicado en frazadas y paños con densidad de $10\text{-}250\text{kg/m}^3$ y pueden ser revestidos por un lado con membranas asfaltadas o acojinado en ambos lados, las frazadas también pueden ser revestidas con plástico o láminas de aluminio, que actúan como barreras contra vapor, la permeación de vapor de agua aumenta la conductividad, lo cual es un serio problema a bajos rangos de temperatura; las frazadas para aislamiento de tubos y contenedores pueden ser reforzadas con una malla de alambre. Las piezas para aislamiento de tuberías se producen para tubos de 20-900 mm.

Si además de aislamiento de calor en casas habitación se desea aislamiento de sonido, las frazadas pueden ser instaladas alrededor de la casa sobre paredes exteriores, mampostería, pisos, azotea y separaciones. Las corazas prefabricadas se utilizan para aislar líneas de tubería para agua caliente, vapor o aceite y en forma de frazadas para hornos industriales, reactores y contenedores; el límite de aplicación es de hasta 450°C aún cuando el aglutinante es degradado lentamente a temperaturas arriba de 250°C , el desempeño del aislante no se ve afectado. El aislamiento de sistemas fríos incluye equipo de refrigeración para almacenamiento de alimentos, plantas de licuefacción de gas, utensilios caseros, vagones frigoríficos, barcos, etc. La lana de vidrio es principalmente utilizada en la región de bajas temperaturas para propósitos domésticos, mientras que la lana mineral es empleada en áreas de mayor temperatura y en aplicaciones industriales; con relación a la cantidad (volumen) consumida de éstas, el volumen de fibra de vidrio es mayor que el de lana mineral.

Las fibras minerales son sistemas multicomponentes donde los principales materiales son SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO con puntos eutécticos medidos a 1170 , 1220 y 1345°C ; la composición química

determina la resistencia térmica así como la temperatura y velocidad de devitrificación.

4.3.2 Resinas y formulaciones.

Las resinas tipo resol adecuadas se obtienen mediante la reacción de fenol con un exceso de formaldehído a temperaturas bajas 70°C; la razón de fenol/formaldehído se encuentra entre 2.5 a 3.5, el formaldehído libre remanente se encuentra alrededor del 7% y es utilizado para enlazarse con urea. La urea no únicamente reacciona con el formaldehído, también se puede llevar a cabo una recondensación con metilol fenoles, en general los hidróxidos como el de calcio o bario y a veces hidróxido de sodio son empleados como catalizadores. Las resinas de alta calidad están libres de cenizas, los catalizadores son precipitados como sulfatos o carbonatos y removidos por filtración; una gran cantidad de formaldehído favorece altas eficiencias en las resinas, en la mayor parte de las formulaciones se adiciona urea hasta en un 40% (calculado con respecto al peso seco) para reducir costos.

La resina es aplicada en soluciones acuosas del 10 a 15% por lo que su capacidad para ser soluble en agua es un requisito importante, una resina adecuada consiste principalmente de compuestos del tipo mononuclear [27], es decir polimetilolatos, figura 4.1; las especies predominantes deben ser del tipo trimetilol fenol, la cantidad de los componentes polinucleares debe ser lo más baja posible.

Generalmente, una solución acuosa de resol es espreada en una masa de fibras calientes las cuales continúan calentándose hasta que la resina está completamente curada, debido a que el resol está muy diluido es espreado alrededor de las fibras en forma de gotas extremadamente pequeñas estando sujeto a altas temperaturas, 200°C o más, por ello una cantidad significativa de componentes del resol de bajo peso molecular se volatilizan con lo que los costos de producción se ven afectados. La emisión de fenol y formaldehído

crean un problema medioambiental, se requieren de grandes cantidades de aire en el cuarto de soplado y los tratamientos para purificar este aire no son satisfactorios.

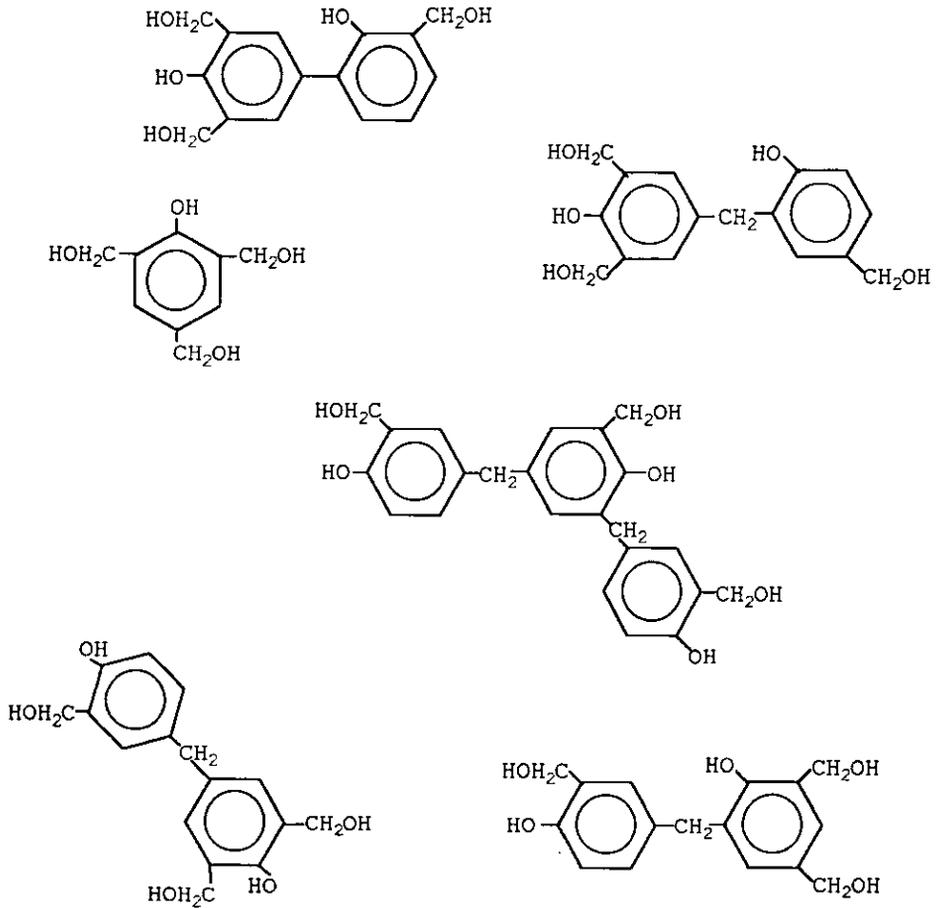


Figura 4.1 - Compuestos polimetilolados.

La siguiente formulación puede utilizarse para la producción de fibras reforzadas.

Partes en peso	
100.00	Resina fenólica de tipo resol
7.00	Solución de amoniaco al
0.02	γ -aminopropiltretoisileno
0 - 800	Agua

Tabla 4.4 - Moldes de plástico de fibra reforzada.

El amoniaco sirve para enlazar el formaldehído libre y para ajustar el pH en un valor alcalino bajo, el aminosileno actúa como agente para mejorar la resistencia a la humedad y aumentar la resistencia mecánica; el contenido de resina en fibras minerales para reforzar está entre el 1 y el 5%, normalmente se emplea el 3% para fibras de vidrio, para refuerzo el contenido es mayor, entre el 5 y el 14%, normalmente se emplea el 7%. La urea se adiciona en las resinas fenólicas al final de la reacción de producción o bien inmediatamente antes de ser utilizada por quien la aplica, grandes cantidades de urea traen como consecuencia una reducción en la resistencia térmica, a la humedad y al envejecimiento; es recomendable la adición de lignina, lignosulfato de calcio, magnesio, diciandiamina o melamina para mejorar las mezclas de resina fenol – formaldehído/urea así como para reducir el costo del aglutinante.

4.4 Usos clásicos de las resinas fenólicas.

4.4.1 Balatas y pastas de clutch.

Elementos de fricción tales como balatas para camiones de pasajeros, camiones de trabajo pesado, autos y pastas de clutch tienen componentes tales como asbestos, cargas, polvos de fricción y un aglutinante que generalmente es una resina fenólica.

Para aplicaciones en donde el calor desarrollado en el uso del elemento de fricción es considerable, como en balatas de block para camiones de servicio pesado, se sugiere una resina fenólica en estado sólido (polvo) con alto contenido de hexametilentetramina; para balatas de automóviles (balatas prensadas mezcla seca) y discos de clutch, se recomiendan resinas de curado lento. Estas pueden ser fenólicas sólidas (polvo) con bajo contenido de hexametilentetramina, fenólicas en polvo modificada al aceite, para balatas roladas (mezcla húmeda) utilizadas en automóviles, normalmente se sugieren resinas fenólicas líquidas, conteniendo un alto porcentaje de aceite.

4.4.2 Abrasivos

Los abrasivos se recubren con resinas fenólicas en su manufactura, adhiriendo el grano abrasivo a un respaldo flexible como papel, tela o fibra vulcanizada. El grano abrasivo se deposita en la parte impregnada de resina fenólica parcialmente curada; una segunda capa de resina de menor viscosidad se aplica sobre este grano, efectuando el curado final se obtiene el producto deseado.

Algunas veces se utilizan Resinas Fenólicas líquidas de muy baja viscosidad, la cual se aplica en el respaldo como parte de un pretratamiento para mejorar la adherencia del recubrimiento. Este tipo de resinas son solubles en agua.

Las resinas empleadas para el primer y segundo recubrimiento son también líquidas, generalmente están más polimerizadas y son

menos solubles en agua que las mencionadas anteriormente. Las propiedades particulares que se requieren dependen del proceso de manufactura, como por ejemplo: El rociado con pistola requiere menor viscosidad que el utilizado en recubrimientos aplicados por rodillo. Se pueden utilizar diferentes resinas para hacer el primer y segundo recubrimiento o el fabricante de abrasivos podrá utilizar la misma resina para ambos pasos, ajustando la viscosidad por medio del contenido de sólidos, frecuentemente se necesita diseñar las propiedades de las resinas debido a las condiciones de operación de los fabricantes.

Debido a que las resinas fenólicas son formuladas generalmente para curado rápido, su vida de almacenamiento es limitado y necesitan refrigeración.

4.4.3 Recubrimientos.

Una importante aplicación de las resinas fenólicas es la de los recubrimientos sanitarios para tambores y envases. Las resinas para esta aplicación se emplean para recubrir superficies metálicas, protegiéndolas de la corrosión y contaminación de los productos envasados. Estos recubrimientos requieren temperaturas de horneado de 150-200°C.

Es necesaria la fabricación de una gama de resinas que cubran los diferentes requerimientos como: flexibilidad, resistencia química, tiempo de curado. Estas resinas pueden encontrarse en forma sólida o líquida, las propiedades de cada resina pueden mejorarse, al combinar las mismas con diferentes modificadores compatibles, por ejemplo al fabricar barnices sanitarios utilizando resina epóxica y fenólica, un mayor porcentaje es de resina fenólica para reducir el costo.

Algunas de las principales propiedades de estas resinas son: buena compatibilidad con vinilo (mejora la adherencia del vinilo), alta resistencia a los álcalis, excelente flexibilidad, solubles o ligeramente solubles en solventes aromáticos.

4.4.4 Pinturas y Tintas.

Con buenas propiedades antioxidantes y de resistencia a la intemperie, las resinas fenólicas son utilizadas para revestimientos químicos. Se emplean donde el color no es importante, ya que tienen una marcada tendencia al amarillamiento.

Los barnices marinos, "capas primarias", esmaltes para pisos, adhesivos, revestimientos de horneado, inhibidores de gelación y barnices resistentes a agentes químicos, todos pueden ser formulados utilizando las resinas fenólicas como base.

4.4.5 Ruedas de Esmeril.

Un gran porcentaje de las ruedas de esmeril producidas actualmente se aglutinan con resina fenólica. El grano abrasivo se recubre primero con un agente humectante líquido, el cual puede ser resina fenólica o furfural. Mientras el grano humectado está siendo agitado, se agrega paulatinamente una mezcla de resina fenólica en polvo y cargas inorgánicas. Las proporciones de los ingredientes se ajusta en tal forma que la mezcla permite una fluidez apropiada al producto, donde el grano abrasivo queda recubierto individualmente con una capa aglutinante que se cura por calentamiento programado a temperaturas de hasta 190°C.

Como agentes humectantes se emplean resinas fenólicas líquidas, las cuales son reactivas por lo que requieren refrigeración en su almacenamiento. Para la siguiente etapa se utiliza resina fenólica en polvo, que contiene hexametilentetramina como agente de curado.

Las características más importantes en estas resinas son el tamaño de partícula, contenido de humedad, tiempo de curado y viscosidad.

4.4.6 Adhesivos.

Las resinas fenólicas se utilizan como modificadores en adhesivos, en los cuales el principal ingrediente es un elastómero como neopreno o nitrilo, estas resinas fenólicas son agregadas para

mejorar propiedades como: "pegajocidad", adherencia, resistencia a la tensión, al calor y a los solventes.

Otra aplicación es como agentes para refuerzo en compuestos de hule, tales como neopreno, nitrilo, estireno-butadieno; su función es mejorar las propiedades físicas del producto ya curado.

CAPITULO 5

PROTECCIÓN AL MEDIO AMBIENTE.

Para lograr juzgar los riesgos inherentes con el manejo de las resinas fenólicas durante su manufactura y formulación o aplicación en productos finales, debe realizarse una clara distinción entre las materias primas oligómeros de resinas fenólicas y las resinas fenólicas curadas. La actividad fisiológica de los prepolímeros fenólicos depende del contenido de fenol y formaldehído libre. Las resinas fenólicas curadas son totalmente inofensivas, de hecho países como Alemania y USA permiten el uso de latas recubiertas con resinas fenólicas para uso en contacto directo con alimentos. De manera adicional a las características de composición el peso molecular (M_w) es un parámetro necesario para lograr caracterizar los efectos fisiológicos de las resinas, cuando éstas presentan un peso molecular de bajo a medio poseen un valor de fenol y formaldehído libres variable, con un alto peso molecular, primordialmente Novolacas, están libres de formaldehído y contienen poco fenol; mientras que los resoles sólidos presentan pequeñas cantidades de formaldehído y fenol.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

5.1 Toxicología de los Fenoles.

El fenol y sus derivados (cresoles, bisfenol, etc.) son muy tóxicos, causan destrucción de las proteínas y erosión de tejidos, el valor oral LD₅₀ según NIOSH¹, para ratones es de 270 mg/kg y para ratas es de 317mg/kg. La piel humana que ha estado en contacto con fenol, primero se torna blanca, subsecuentemente roja y arrugada; una fuerte sensación de quemadura es rápidamente percibida. El prolongado contacto destruye los tejidos de la piel, tanto los fenoles sólidos como líquidos son rápidamente absorbidos por la piel y causan severos daños. El contacto con grandes cantidades conduce a la muerte debido a una parálisis del sistema central nervioso. Una ingestión menor causa daños principalmente en los riñones, hígado y páncreas. Si el fenol es inhalado o ingerido ocurre una cauterización local generando dolores de cabeza, desvanecimiento, vómito, respiración irregular, dificultad respiratoria y fallas en el corazón.

El efecto destructivo del fenol en la piel humana se reduce mediante la introducción de grupos lipofílicos (metil, alquil o cloro). La actividad biológica de los fenoles es el resultado de su habilidad para alterar estructuras biológicas, por ejemplo el ataque a las membranas de las células generando una difusión del citocroma. El efecto destructivo en membranas citoplasmáticas y paredes celulares, se desarrolla según se cree por la creación de poros suficientemente grandes que permiten a los citocromas difundirse. Los cresoles son similares al fenol en estas acciones pero menos severo en sus efectos. Los clorofenoles no son utilizados para la producción de resinas.

¹ NIOSH: National Institute for Occupational safety and Health.

5.2 Toxicología del Formaldehído.

El formaldehído en solución acuosa es un veneno protoplasmático, con un efecto cauterizante y degenerativo en las proteínas; el contacto con él causa irritación en la piel, ojos, nariz, garganta o pulmones. Su uso como preservativo médico o preparativo biológico es bien conocido; se cree que puede lesionar las bacterias por la reacción con los grupos amino de las proteínas; alterando la naturaleza y actividad de los grupos. El formaldehído en el organismo es rápidamente metabolizado a dióxido de carbono y ácido fórmico y el remanente eliminado por la orina.

El formaldehído en forma de gas o aerosol (el efecto de ambos es comparable) es muy irritante para las membranas mucosas, es un material peligroso para trabajar con él y recibe la misma clasificación del fenol. El olor picante es notable aun abajo de 1 ppm. En U.S.A. la OSHA¹ ha establecido como límite de exposición en lugares de trabajo 3 ppm para ocho horas laboradas, con una concentración techo máxima de 5 ppm; en muchos países europeos el valor umbral límite (TLV) es de 1 ppm.

Las concentraciones de formaldehído arriba de 10 ppm provocan conjuntivitis en pocos minutos, así como rinitis y faringitis. Esto puede observarse cuando se utiliza hasta cierto alcance. Entre 10-15 ppm genera tos y desarrolla neumonía. Datos de NIOSH indican que el LD₅₀ para formaldehído en ratones es de 42 mg/kg y de 100 mg/kg para ratas.

¹ OSHA: Occupational Safety and Health Administration.

5.3 Protección Medioambiental.

Actualmente las políticas medioambientales de las naciones industrializadas se han modificado para reducir los daños que sobre el medio ambiente se generan, además se trabaja en nuevos procesos de producción para prevenir la contaminación, ejemplo de ello es la legislación en contra de la contaminación Medioambiental Alemana.

Algunas de estas políticas se encuentran en el "Technische-Anleitung zur Reinerhaltung der Luft" (Instrucciones Técnicas sobre mantenimiento y limpieza del aire), donde se describen los requerimientos mínimos para plantas y sus operaciones y una serie de valores límites para emisiones. De acuerdo con estos requerimientos, compuestos orgánicos de la clase I (Fenol y Formaldehído mezclados con otros de la misma clase) no deben exceder concentraciones máxicas de 20 mg/m³ o flujos máxicos de 0.1 kg/hr.

En Alemania los siguientes requerimientos deben ser cumplidos cuando el agua de desecho es arrojada al flujo de aguas locales: contenido máximo de fenoles libres 0.5 mg/l, temperatura máxima 30 °C, pH 6.5-8, además el flujo de desecho permitido en un intervalo de 24 horas es limitado a 75 m³.

El agua de desecho industrial puede ser adicionada en el flujo para plantas de tratamiento biológico gubernamental junto con aguas de desechos domésticos, para ello debe cumplir con las siguientes características: temperatura máxima 30-35 °C, pH= 6.0-9.0, contenido de fenoles o prepolímeros de fenol 100 ppm máximo; además la composición no deberá haber sido tratada en algún proceso biológico ya que las operaciones de la planta de tratamiento gubernamental pueden verse afectadas. De cualquier

forma los requerimientos locales (municipales) deben ser respetados.

Los depósitos de desechos sólidos fenólicos son también regulados por la legislación federal. Los desechos de materiales que contienen sustancias dañinas pueden ser depositados únicamente en lugares oficiales. Materiales de desecho inflamables son preferentemente destruidos en plantas con incineradores apropiados. Las resinas fenólicas mezcladas con arena pueden ser colocadas en depósitos oficiales sin problema.

Todas las resinas fenólicas que contienen más de 5% de fenol libre deben ser designadas "venenosas" para el cráneo. Las resinas fenólicas que contienen del 1 al 5% de fenol libre son consideradas detrimentes para la salud. Las resinas son consideradas no tóxicas cuando la cantidad de fenol libre es menor del 0.2%. La etiqueta en el empaque o contenedor debe mostrar también el nombre del productor y la clase de componentes tóxicos e incluir advertencias de los peligros especiales involucrados y las medidas de seguridad que deben ser tomadas.

Los niveles máximos de fenol permitidos en agua de desecho en los Estados Unidos de Norteamérica han sido establecidos por la Agencia de Protección Medioambiental (EPA) y publicados por el Registro Federal. Estas guías establecen niveles de 0.1 mg/l en el BPT (Mejor tratamiento Práctico) menores cantidades se han propuesto (0.02 mg/l) mediante BAT (Mejor Tecnología disponible) que puede ser adquirida por las compañías a partir de 1984.

Por otro lado bajas concentraciones de fenol en agua incluso abajo de 10 000 $\mu\text{g/l}$ son letales para varias clases de peces después de 1-3 días. Concentraciones menores provocan un desagradable sabor en el pescado haciéndolo inútil para el consumo humano. Los fenoles en agua clorada generan la

formación de clorofenoles, los cuales impartirán un desagradable olor al agua, algunas veces en cantidades menores a 0.01 mg/l.

Durante el manejo de las resinas fenólicas, las personas sensibles quizá sucumban por las enfermedades dermatológicas. Para prevenir esta reacción, es conveniente proteger las manos, brazos y otras partes del cuerpo que pudieran ser expuestas a las resinas fenólicas, con una crema protectora adecuada además de utilizar guantes de caucho o plástico durante el trabajo. Después del trabajo, manos y brazos deben ser lavados con jabón y nuevamente tratados con crema protectora.

Una ventilación efectiva y atención especial a las condiciones de limpieza deben ser dadas en las áreas de trabajo. La concentración máxima en el área de trabajo es de 5 ppm para el fenol y de 1 ppm para el formaldehído en Alemania.

En México la Secretaría del Trabajo y Previsión Social establece en relación con las regulaciones generales de seguridad e higiene en lugares de trabajo¹, que los niveles máximos permisibles de fenol para jornadas laborales de 8 horas diarias y 40 a la semana son: 5 ppm o bien 19 mg/m³, con la variante de 10 ppm o bien 38 mg/m³ en periodos máximos de 15 minutos hasta 4 veces en una jornada, con lapsos de tiempo entre estas exposiciones de al menos 1 hora (respetando los límites anteriores durante el resto del día).

Para el formaldehído el nivel máximo permitido en el lugar de trabajo es de 2 ppm o bien 3 mg/m³ en jornadas laborales de 8 horas diarias y 40 a la semana.

¹ Publicado en el **Diario Oficial de la Federación** el 16 de marzo de 1994.

5.4 Procesos de Tratamiento.

No existen soluciones universales para los problemas de contaminación en plantas que trabajan con fenol y resinas fenólicas. La elección del proceso óptimo requiere un análisis individual de la clase y cantidad de sustancias dañinas, infraestructura de la planta y pruebas de laboratorio que pueden ser realizadas. Ocasionalmente, una combinación de diferentes procesos puede ser conveniente; estos procesos son Degradación Microbiana, Combustión Térmica, Lavado de Gases Químico y Físico-Químico (Scrubbing), Oxidación Química o Reacciones de resinificación y Métodos de adsorción.

5.4.1 Transformación Microbiana y Degradación.

El rompimiento de compuestos aromáticos es un importante paso en el ciclo natural del carbón y muchos microorganismos: Eubacteriales, pseudomonas, actinomicetas, endomicetas y hongos mayores son capaces de degradar substratos aromáticos. El paso esencial requerido para la degradación biológica es la conversión de los componentes aromáticos en estructuras de *orto* o *para* dihidroxibenceno. Las enzimas, responsables de esta hidroxilación tienen la característica de mezcla funcional de oxidosas o dioxogenosas. Los primeros pasos de las tres posibles reacciones oxidativas de desdoblamiento de componentes *orto* y *para* dihidroxi son mostrados en la figura 5.1 [5].

En el caso de 1,2-dihidroxibenceno pueden suceder desdoblamientos en *orto* y *meta*, los ácidos *orto* y *para* hidroxibenzoico se pueden formar como intermedios durante la degradación de prepolímeros de resinas fenólicas. Los ácidos mono y dicarboxílico alifáticos formados son posteriormente convertidos a ácido 3-oxohexanodioico, el cual es tomado en el

ciclo de Krebs o a fumarato, piruvato, acetaldehído y acetoacetato. Después continúa la degradación hacia CO_2 y H_2O .

Ciertas clases de microorganismos son aptos para vivir y causar degradación en agua que contenga arriba de 1000 ppm de fenol, son más activos a temperaturas entre 25-35°C, otros requisitos esenciales son: suficiente contenido de sustancias nutritivas (N, P) y oxígeno, un pH entre 7.5 y 8.5 y la ausencia de iones de metales pesados (5 ppm máximo). Para lograr proporcionar las sustancias nutritivas, resulta una ventaja el tratar aguas contaminadas con aguas negras de uso doméstico. Frecuentemente el componente nutritivo más utilizado es el Fosfato de Amoníaco. La eficiencia de la biomasa incrementa con el tiempo hasta un límite superior, ya que acontecen procesos de selección biológica y la resistencia de algunos microorganismos aumenta. El estanque debe contar con sistemas efectivos de aereación y circulación, para lograr disolver oxígeno que debe existir siempre en exceso.

La degradación bioquímica es el proceso más utilizado y efectivo para el tratamiento de agua de desecho que contiene fenol. Se han reportado efluentes finales en el rango de 0.1 mg/l. Para lograr garantizar que la alimentación y condiciones medioambientales para los biomas sean constantes, es necesario un sistema de equalización diseñado para optimizar la eficiencia del sistema. Pueden presentarse problemas particulares si las plantas son operadas en forma discontinua o durante sólo 5 días de la semana.

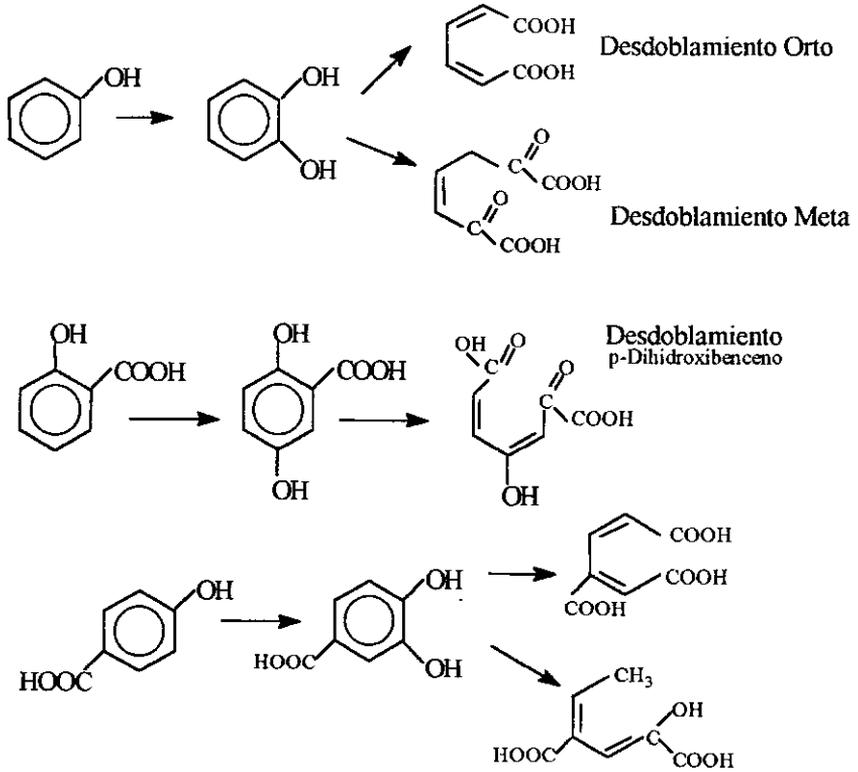
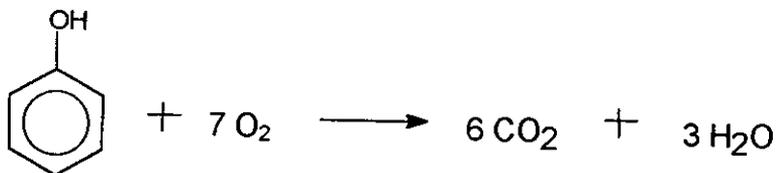


Figura 5.1 – Degradación biológica de compuestos aromáticos.

5.4.2 Oxidación Química y Reacciones de Resinificación.

En los procesos de oxidación química los fenoles son normalmente transformados en compuestos intermedios no tóxicos (no se llega a CO_2 y H_2O) por lo que sólo una cierta disminución el COD¹ resultará. La eliminación de fenol puede proporcionar niveles finales menores a 1 ppm o eficiencias del 99% de acuerdo a la relación de materiales químicos empleados.

¹ COD: Demanda química de oxígeno.



COD = 2.38 mg O₂/ mg fenol

Figura 5.2 – Oxidación química del fenol.

El peróxido de hidrógeno en presencia de pequeñas cantidades de sales de hierro, manganeso, cloro y cobre es un efectivo agente oxidante de fenoles (y otros compuestos orgánicos). La temperatura tiene un pequeño efecto en la velocidad de reacción y la conversión, un pH en un rango de 3-5 es más efectivo. El peróxido de hidrógeno puede ser utilizado para tratar desechos con altas concentraciones de fenol o para reducirlo antes de un tratamiento biológico para obtener niveles de fenol bajos.

El ozono es un oxidante más efectivo que el peróxido de hidrógeno, normalmente son necesarias bajas cantidades para completar la transformación a bióxido de carbono y agua. La selectividad del ozono es baja, si se opera a valores de pH entre 11.5-11.8 se logra un resultado selectivo para la oxidación del fenol. El ozono es a menudo utilizado en un paso de tratamiento final generando niveles muy bajos de fenol (abajo de 0.1 ppm).

El hipoclorito de sodio o dióxido de cloro que es un agente oxidante, oxida los fenoles hasta benzoquinonas en un intervalo de pH de 7-8, con un pH arriba de 10, posteriores oxidaciones pueden conducir a la obtención de ácido maleico y ácido oxálico, los clorofenoles no llegan a formarse. El cloro no es usado debido a la formación de clorofenoles los cuales son más tóxicos y tienen un olor más desagradable que el fenol. El permanganato de potasio o el dicromato de potasio son también efectivos

agentes oxidantes; sin embargo, el manejo del sedimento precipitado puede ser un problema serio.

Reacciones de resinificación seguidas de una precipitación del material polimérico pueden ser empleadas para aguas de desecho que contienen fenol, los prepolímeros de fenol y formaldehído mediante la adición de ácido sulfúrico o amoniaco pueden reaccionar a alta temperatura. El cloruro férrico o sulfato de aluminio son recomendados como precipitantes. Los depósitos que se obtienen son quemados en la mayoría de los casos.

5.4.3 Incineración térmica y catalítica.

Este proceso se basa en un agotamiento de aire por oxidación (incineración térmica o catalítica) los componentes orgánicos son oxidados a bióxido de carbono, óxido de carbono y agua. La incineración catalítica ocurre a temperaturas entre 350-400°C. Los catalizadores utilizados son preferentemente óxidos de metales, sin embargo, se pueden emplear elementos de platino en diferentes soportes. Los catalizadores son muy sensibles, por lo que contaminantes como sulfuro, fosfuros, halogenuros, silicones y compuestos de arsénico, los envenenan fácilmente.

En principio, la incineración catalítica es preferida si no es posible o redituable recuperar los solventes que contiene el efluente tratado (aire), y si la concentración de sustancias orgánicas es menor a 3 g/m³, si no existen venenos para el catalizador y si el contenido de polvo en el aire es pequeño. La presencia de todos estos requisitos es muy difícil de lograr en plantas que trabajan con fenol o resinas fenólicas, de tal suerte que la incineración catalítica no tiene importancia en estas industrias. Normalmente el aire agotado es rico en materiales combustibles, debido a los solventes usados (barniz industrial) o tiene alto contenido de sólidos (producción de aglomerados de

madera). Los ésteres de ácido fosfórico que forman parte en muchas formulaciones actúan como veneno para el catalizador. Estos son transformados en pentóxidos de fosfuros, los cuales reaccionan con el soporte del catalizador (Al_2O_3 formando AlPO_4) lo que genera su desactivación. Los alcoholes fenólicos de bajo peso molecular pueden llegar a causar resinificación y formación de carbón en la superficie del catalizador. En los incineradores térmicos, los gases contaminados son quemados en una cámara metálica a $700\text{-}800^\circ\text{C}$. La actividad de los incineradores térmicos depende de la temperatura y es considerablemente mayor (contenido residual de carbón $<5\text{ mg/m}^3$ a 750°C) que los procesos catalíticos. Este proceso consume mucha energía, por lo que el uso de calor generado del gas contaminado es un factor económico necesario.

Este proceso puede ser utilizado en todas las plantas que produzcan laminados o también en los grandes equipos de secado de barniz, en ambos casos, los ésteres de ácido fosfórico y relativamente grandes cantidades de solvente son contenidas en el aire agotado. El calor de combustión es utilizado para precalentar el aire contaminado así como para calentar el aire de circulación en los procesos de secado, ocasionalmente también en el calentamiento de agua. Después de un apropiado ajuste, el aire agotado puede ser enviado directamente a un desecador.

La combustión no sólo se limita a aire contaminado, la combustión de desechos acuosos ofrece una solución económica en muchos casos. El líquido de desecho debe ser atomizado a temperaturas por debajo de 200°C y esparcido dentro de una cámara de combustión e inmediatamente quemado.

5.4.4 Procesos con carbón activado.

Se han desarrollado carbones activados para el tratamiento de aguas de desecho y gas envenenado, tienen una alta capacidad

para adsorber fenoles, alta estabilidad y resistencia a la abrasión, también se han desarrollado adsorbentes poliméricos muy efectivos en la remoción de fenol y compuestos similares en desechos acuosos, logrando efluentes con cantidades de fenol menores a 1 ppm. Otros ejemplos de adsorbentes son el Oxido de Aluminio, Silica Gel y Zeolitas. Generalmente estos procesos consisten de tres pasos. Durante el pretratamiento, el agua de desecho o aire envenenado es clarificado de sustancias sólidas; en el paso de adsorción las sustancias orgánicas son adsorbidas por una cama de carbón activado mediante un proceso puramente físico basado en interacción electrostática. El proceso de adsorción puede ser acompañado por quimisorción y condensación capilar, en el paso de regeneración, tiene lugar la desorción y reactivación de carbón activado. Tanto sosa cáustica diluida, solventes (metanol, acetona) o gas inerte (N_2) mezclado con vapor de agua son utilizados para desorber fenoles. Un tratamiento con ácido sulfúrico es recomendado para recuperar el fenol a partir de su sal de sodio. Si se utilizan los solventes el tratamiento se hace mediante destilación. La regeneración con gas inerte/vapor requiere una combustión posterior del gas envenenado.

5.4.5 Procesos de lavado de gases.

Los componentes gaseosos pueden ser absorbidos en un líquido ya sea en un proceso de solución física o mediante reacción química. Ambos mecanismos pueden ser aplicados a gas envenenado que contenga fenol, los gases pueden contener sólidos y gota. El principio de una planta de absorción en continuo es que un agente de lavado finamente dividido y el gas envenenado pasan cada uno por el absorbedor en una operación a contracorriente; el agua contaminada puede ser regenerada y regresada a la planta de resinas en un circuito cerrado. De esta

forma el problema del gas envenenado pasa a ser un problema de agua envenenada.

Este proceso es en extremo adecuado en el caso de que pequeñas cantidades de sustancias peligrosas deban ser removidas de grandes cantidades de aire. Los parámetros esenciales para la absorción son la constante de transferencia de masa, el diámetro de las gotas, el área de transferencia y el tiempo de contacto directo. Los absorbedores comunes son torres espreadoras-lavadoras, lavadoras de filtro y columnas de platos.

CONCLUSIONES

La versatilidad de las resinas fenólicas y sus propiedades como excelente aislante y base aglutinante no han permitido que alguno de los polímeros desarrollados recientemente no logren desplazarlas de áreas de aplicación tan comunes como balatas y pastas de clutch, algunos adhesivos y abrasivos como ruedas de esmeril, tintas y encerados domésticos (agarraderas de ollas, planchas, lavaplatos, tostadoras, etc.).

La información relacionada con restricciones ecológicas vigentes en nuestro país no se logra localizar y recuperar fácilmente a diferencia de las leyes gubernamentales en materia de ecología Alemanas o Estadounidenses, por lo que este trabajo al respecto es escueto. Tampoco fue posible encontrar material referente a procesos establecidos en nuestro país como apoyo a la reducción de la contaminación medioambiental, que se relacionen directamente con la producción y empleo de resinas fenólicas, así como de las materias primas empleadas para tal fin. Cualquier trabajo que en un futuro se encamine a este fin puede ser de gran utilidad, por supuesto una buena base para comenzar es lo que se encuentra publicado tanto por compañías y gobierno de los Estados Unidos de Norteamérica y Alemania (que son las fuentes en donde se logró recuperar más información para este trabajo).

El trabajo muestra las bases para la producción, formulaciones y aplicaciones de las resinas fenólicas, además de los métodos de producción más empleados en otros países para reducir la contaminación que estos materiales generan.

REFERENCIAS.

- (1) Hesse Wolfgang, Kelle Werk
Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry
Vol. A19, Phenolic Resins
5th Edition
VCH Publishers
Federal Republic of Germany (1992).
- (2) Kopf, P.W.
Encyclopedia of Polymer Science and Engineering
Vol. 11 Phenolic Resins & Supplement Volume.
2nd Edition
John Wiley & Sons
New York (1985)
- (3) Mark F.H., Othmer D.F., Overberg C.G., Seaborg T.G.
Encyclopedia of Chemical Technology
Vol. 17 Phenolic Resins
Third Edition
John Wiley & Sons
United States of America (1982)
- (4) Budavari, S., O'Neil, J. M., Smith, A., Heckelman, E. P.,
The Merck Index
An Encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals.
Eleventh edition.
Merck & Company Inc.
Rahway, N.J. (1989)

- (5) Knop, A., Pilato L. A.
“Phenolic Resins Chemistry, Applications and Performance”
Springer-Verlag
Heildemberg (1985)
- (6) Ureta, B., Ernesto.
Polímeros. Estructura, propiedades y aplicaciones.
Ed. Limusa Noriega. CIQA
México, D.F., 1989.
- (7) Billmeyer, F.W. Jr.,
Textbook of Polymer Science.
3rd edition, John Wiley & Sons
New York, 1984.
- (8) Rodriguez, Ferdinand.
Principios de Sistemas de Polímeros.
Traducción a la 2^a. Edición,
Editorial El Manual Moderno
México, D.F., 1984.
- (9) Stanley Le Sota, Editor.
Coatings Encyclopedic Dictionary.
Published by Federation of Societies for Coatings
Technology;
PA, 1995.
- (10) American Society for Testing and Materials
Annual Book of ASTM Standards 1992
Section 6: Paint, Related Coatings, and Aromatics
Volume 06.02: Paint – pigments, Resins, and Polymers;
Cellulose.
D 1979-91
Philadelphia, PA.

- (11) Gould, D. F.
Reinhold Plastics Applications Series
Reinhold Publishing Corporation
New York (1959)
- (12) Instituto Mexicano del Plástico Industrial
Enciclopedia del Plástico
Editorial Litografía publicitaria. México D.F., (1997). p
33-41
- (13) Moreno, Carlos.
“Moldeo por Inyección de Plásticos”
2ª Edición
Editorial Corso S.A. de C.V.
México D.F (1993). p72-77
- (14) Bodini, Gianni., Cacchi Pessani F.
**“Moldes y máquinas de inyección para la
transformación del plástico”, Tomo 1.**
2ª edición, McGraw Hill.
México D.F. (1992). p 72-75.
- (15) Tsuruta Natsuhi (Oshika Shinko Co. Ltd)
Adhesive Composition for Wood, U.S.
5 223 587, 29 Jun 1993
927,246 7 August 1992
- (16) Whittemore Charles (Georgia-Pacific Resins, Inc.)
Fast Curing Phenolic Resin for making plywood, U.S.
5 079 332, 7 Enero 1992
338, 615 17 Abril 1989
- (17) European Paint and Resin News, Vol. 32, No. 2, 6-7
(1994).

- (18) European Paint and Resin News, Vol. 32, No. 6, 6-7 (1992).
- (19) Truettner J., "Baking Phenolics". **Journal of Protective Coating & Lining**, Vol. 13, No. 3, 47-54 (1996)
- (20) Zagornaya, N.B., Denis, A. D., Grozdyak, P.I., nikonenko V.U. "Microbiological Purification of Resins-Production Effluent". **Soviet Technology** , No.2, 71-75 (1990).
- (21) Fleming, J. B., Lambrix, J. R., Nixon, J. R., "Safety in phenol-from-cumene process". **Hydrocarbon Processing**, 185-196, January 1976.
- (22) Bourlier, K., "Phenolic-Resins: Revisiting an established Technology". **Journal of Coatings Technology**, Vol. 68, No.853, 59-62 (1996).
- (23) Prane W.J., "Phenolics: Now and Future". **Adhesive Age**, Vol.37, No.3, 52-54 (1994).
- (24) Compère C., Hechler J.J. & Cole K., "Behavior of Phenolic - Coated steel in concentrated sulfuric acid". **Progress in Organic Coatings**, Vol. 20, No.2, 187-198 (1992).
- (25) Pizzi A., Stephanou A., "On the Chemistry, behavior and cure acceleration of phenol - formaldehyde resins under very alkaline conditions". **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 49, No.12, 2157-2170 (1993).
- (26) Casçaval C.N., Rosu D., and Mustată F. "Synthesis and Characterization of some para-nonylphenol formaldehyde resins". **European Polymer Journal**, Vol. 30, No.3, 329-333 (1994).

- (27) Kumpinsky E., "A study on Resol-Type phenol-Formaldehyde runaway reactions" **Ind. Eng. Chem. Res.**, Vol. 33, 285-291 (1994).
- (28) Walrod, H. D., Gimbarski G. R., "**Safe Handling and use of organic peroxides**"
Lucidol Division, **Penwalt Corporation**.
1740 Military Rd., Buffalo, New York 14240
- (29) **Brochure: the Freedonia Group, Inc.** "Phenolic Resins in North America", Study No. 782, April 1996.
- (30) **Uniform Resource Location (URL)**
- DGN (Dirección General de Normas)
<http://www.secofi.gob.mx/dgn1.html>
 - INEGI (Instituto Nacional de estadística, Geografía e Informática)
<http://www.inegi.gob.mx>
 - <http://cronos.cta.com.mx/cgi-bin/normas.sh/cgis/desplega.p?NOM-010-STPS-1994>
 - <http://cronos.cta.com.mx/cgi-bin/normas.sh/cgis/desplega.p?NOM-009-STPS-1994>
- (31) MICROMEDEX, Environmental Health & Safety, Series I
LOLI The regulated Chemicals List of List
DATA-BASE By Chem ADVISOR[®], Inc.
CD-ROOM.
- (32) Anuario Estadístico de la Industria Química Mexicana.
Edición 1996, ANIQ.
- (33) Parker, P.S. Editor in chief,
Dictionary of Scientific and Technical terms,
4th edition, Mc Graw Hill.
New York, 1989.

INDICE DE ABREVIACIONES Y GLOSARIO DE TERMINOS

Acetaldehido: CH_3CHO . Líquido de bajo punto de ebullición (21°C).

Acetatos: Sales metálicas derivadas del ácido acético. Interacción del ácido con óxidos metálicos, hidróxidos o carbonato.

Acetofenona: $\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$. Disolvente con punto de ebullición de 202°C , punto de fusión 20°C . Sinónimos fenil metil cetona o acetilbenceno.

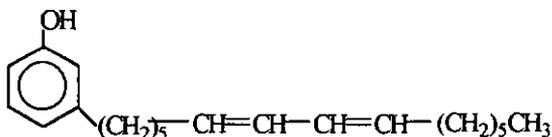
Adhesivos: Sustancia capaz de mantener unidos diferentes materiales mediante una unión de superficies.

Agente

Quelante: Agente secuestrante o acomplejante que en solución acuosa, atrapa iones metálicos inactivos a través de la formación de estructuras de anillos inertes con el ion.

Ambar: Resina fósil, encontrada principalmente en tierra azul al este de Prusia. Es principalmente la exudación del *pinus succinifera*.

Anacarado: Líquido aceitoso extraído de la cáscara de la nuez de la India, su principio activo es el ácido anacárdico.



Bar: Medida de presión que equivale a un millón de dinas por centímetro cuadrado.

Brea: Resina natural que se obtiene del pino (*oleoresin*), de manera posterior a la remoción de la fracción de materiales volátiles. Sinónimo Colofina.

Cargas (fillers): También conocidos como rellenos:
Cualquier compuesto generalmente seco, en forma de polvo, adicionado en una cantidad substancial para lograr, aumentar calidad y reducir costo. Las cargas tienen varios efectos, algunos son inertes y lo que proporcionan es una reducción en el costo; otros como el carbón tienen un efecto de refuerzo con una mejora en la resistencia a la abrasión.

- Celulosa:** $(C_6H_{10}O_5)_n$ Polisacárido que se encuentra en la naturaleza, lo contienen la mayoría de las plantas; está constituido principalmente por unidades de glucosa.
- COD:** Chemical Oxygen Demand.
Es una medición de equivalentes de oxígeno necesarios para la oxidación de una muestra de materia orgánica, empleando un oxidante fuerte.
- Cresoles:** Materiales designados como metilfenoles, existen tres posibilidades: a) *o*-cresol, p. fusión 30°C, p. ebullición 191°C; b) *m*-cresol, p. fusión 4°C, p. ebullición 205°C; c) *p*-cresol, p. fusión 36°C, p. ebullición 201°C; normalmente se encuentran juntos.
- Curado:** También llamada reacción de curado. Polimerización progresiva o finita, mediante el uso de calor, radiación o reacción con aditivos químicos. Cuando se realiza, acontece un cambio de propiedades del sistema polimérico hacia condiciones más estables y útiles.
- Furfural:** C_4H_3OCHO . Aldehído líquido con punto de ebullición de 161°C y punto de fusión de -36.5°C.

- Gelación:** Formación de una red infinita en la cual las moléculas del polímero entrecruzado son transformadas en moléculas macroscópicas.
- Hemicetal:** Grupo funcional derivado de carbonilo, modificado por la adición de una molécula de alcohol; estructura general $-C-OH-OR-$.
- HMTA:** Abreviación de hexametilentetramina $N_4(CH_2)_6$.
- LD₅₀:** (Oral Lethal Dose).
Cantidad de cualquier sustancia alimentada por la boca que puede matar en un período de 14 días la mitad (50%) de los animales expuestos a la prueba.
La dosis es medida en miligramos por kilogramo de peso del animal sometido a la prueba.
- LTV:** Threshold Limit Value.
Se refiere a la concentración de sustancias en el aire, y representa las condiciones bajo las cuales casi todos los trabajadores pueden exponerse repetidamente, día tras día, sin efectos adversos.
- MEK:** Abreviación del disolvente metiletil cetona.
- Monómero:** Del latín *merus* que significa puro, simple, que no tiene mezcla de otra cosa.

- NIOSH:** Abreviación que recibe la National Institute for Occupational Safety and health, de USA.
- Nitrocelulosa:** Nombre que recibe el nitrato de celulosa.
- OSHA:** Abreviación de Occupational Safety and Health Administration. Es el departamento norteamericano encargado de establecer los límites máximos permitidos de diversas sustancias químicas en áreas de trabajo.
- Oxirano:** C_2H_4O . Átomos de oxígeno del anillo epóxido (óxido de etileno).
- Prepolímero:** Polímero con un grado de polimerización intermedio entre los monómeros empleados y el polímero en el producto final.
- Recubrimiento:** Término genérico para pinturas, lacas, esmaltes, tintas de impresión, etc.
- Resina Epóxica:** Resina basada en la reactividad de los grupos epóxidos u oxiranos.
- Shellac:** Resina de color naranja, soluble en alcoholes. Es la secreción de la hembra de insecto *Laccifer laca*, se encuentra en grandes cantidades en India e Indochina; aparece como incrustación en las ramas de ciertos árboles. Se emplea como adhesivo por sus propiedades de termofija.

- Termofijo:** Material que puede o ha reaccionado químicamente por la acción de calor, un catalizador o luz ultravioleta, pasando a un estado infusible.
- Termoplástico:** Material capaz de ablandar en repetidas ocasiones por la aplicación de calor y endurecer mediante enfriamiento.
- Tg:** Temperatura de transición vítrea. Temperatura a la cual la porción no cristalina de un polímero se transforma de un material elástico a uno quebradizo (como un material cristalino).