

70

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
FACULTAD DE QUÍMICA



DESARROLLO DE UN PROCESO PARA LA PRODUCCIÓN  
DEL ÁCIDO 1,2,4-BENCENTRICARBOXÍLICO  
A NIVEL LABORATORIO.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A

HERNÁNDEZ SÁNCHEZ ALDO

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



MÉXICO D.F. EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA

2002



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.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Aldo Hernández Sánchez

FECHA: 5 de noviembre 2002

FIRMA: Aldo Hernández Sánchez

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA.

NOO RIGHT  
UNIVERSITY OF CALIFORNIA

## **JURADO ASIGNADO.**

**PRESIDENTE:** Profa. Rosa Luz Cornejo Rojas.  
**VOCAL:** Prof. Jaime Medina Oropeza.  
**SECRETARIO:** Prof. Modesto Javier Cruz Gómez.  
**PRIMER SUPLENTE:** Prof. Eduardo Marambio Dennett.  
**SEGUNDO SUPLENTE:** Profa. Elena Ivanovna Klimova.

**LUGAR DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:**  
**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA, CONJUNTO "E"**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**  
**LABORATORIO 212.**

Asesor:



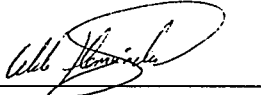
Dr. Modesto Javier Cruz Gómez.

Asesor técnico:



I.Q. Mirian Guzmán Espinoza.

Sustentante:



Hernández Sánchez Aldo.

**¡A mi Mamá!**

**Nada de lo que pueda hacer,  
podrá compensar en algo tanto trabajo  
y amor que me brindaste.**

**¡A mi Papa!**

**Aunque no he logrado entenderte,  
Tu también trabajaste mucho,  
y cuando mas te necesite,  
nunca me dejaste solo.**

A la Universidad, a todo lo que ella significa, a los que la sostienen y con ello permiten que el sueño tenga los medios para lograrse.

Deseo agradecer al Dr. M. Javier Cruz Gómez por su apoyo y la oportunidad brindada, realmente me hecho la mano, y después de este proyecto me permitió continuar aprendiendo con su grupo de trabajo, siga trabajando Dr.

¡A ti Araceli!, llegaste a mi solitario camino y me siento muy, muy feliz.

¡A mi amado Joshua quien es un hermoso motivo para continuar con todo!, hijo la vida requiere de esfuerzo, dedicación y tiempo, no te compliques aprende de tus errores.

Desde luego gracias a la I.Q. Miriam Guzmán y al I.Q. Fernando Pérez por su valioso apoyo en la revisión de este trabajo.

Gracias al Dr. Néstor López por sus tips y supervisión de la parte experimental.

A Julio y Arturo gracias por su gran amistad, aunque el tiempo transcurra y sigamos cada quien nuestro camino siempre será igual entre nosotros.

Obviamente al grupo del laboratorio 212, Israel, Fermín, Hugo, Fernando, Reynaldo, Jess, Claudia, Edgar, la C.P. Claudia, Alfredo, Ramón, Sonia, el difícil Jahaziel, Nila, Claudia, Raúl, Arturo, Kika y Miguel R. M.

**INDICE.**

	Página
<b>I.- INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>II.- ANTECEDENTES</b>	
<b>II.1.- El pseudocomeno.</b>	3
II.1.1.- Obtención	3
II.1.2.- Usos y aplicaciones.	3
<b>II.2.- Anhídrido trimelítico.</b>	4
II.2.1.- Usos y aplicaciones.	4
II.2.2.- Derivados	5
II.2.3.- Propiedades físicas y químicas.	6
II.2.4.- Manufactura y procesado.	6
<b>II.3.- Salud y factores de seguridad.</b>	7
<b>II.4.- Radical libre.</b>	10
II.4.1.- Ruptura térmica.	11
II.4.2.- Ruptura fotoquímica.	11
<b>II.5.- Auto-oxidación</b>	12
<b>II.6.- Catálisis</b>	13
II.6.1.- Catálisis heterogénea.	14
II.6.2.- Catálisis homogénea.	14
<b>II.7.- Oxidación catalítica.</b>	15
II.7.1.- Mecanismo	16
II.7.2.- Oxidación catalizada por cobalto.	17
II.7.3. Efecto del ión bromuro.	19
II.7.4.- Factores que afectan la actividad del catalizador.	20
<b>II.8.- Catalizadores</b>	
II.8.1.- Acetato de cobalto (II).	21
II.8.2.- Acetato de cobalto (III).	22
II.8.3.- Acetato de manganeso (II).	22
II.8.4.- Acetato de manganeso (III).	23
II.8.5.- Bromuro de sodio.	23
II.8.6.- Óxido de zirconio (IV).	23



<b>III.- DESARROLLO EXPERIMENTAL.</b>		
<b>III.1.- Equipo</b>		
III.1.1.- Descripción del equipo.	25	
<b>III.2.- Procedimiento experimental.</b>		
III.2.1.- Preparación del catalizador.	26	
III.2.2.- Carga del reactor.	26	
III.2.3.- Operación del reactor.	27	
III.2.4.- Muestreo	28	
III.2.5.- Paro del reactor.	29	
III.2.6.- Recuperación del producto.	29	
III.2.7.- Purificación	30	
<b>III.3.- Cromatografos</b>		
III.3.1.- Método para el cromatografo de gases.	32	
III.3.2.- Método para el HPLC.	33	
<b>III.4.- Primera etapa experimental.</b>	33	
<b>III.5.- Segunda etapa experimental.</b>	40	
<b>III.6.- Tercera etapa experimental.</b>	44	
<b>III.7.- Cuarta etapa experimental.</b>	48	
<b>IV.- ANÁLISIS Y CONCLUSIONES.</b>	50	
<b>V.- APÉNDICES.</b>		
<b>APÉNDICE A</b>	<b>ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE LA REACCIÓN.</b>	52
<b>APÉNDICE B</b>	<b>POLIMETIL BENCENOS.</b>	54
<b>APÉNDICE C</b>	<b>ÁCIDOS Y ANHÍDRIDOS.</b>	55
<b>APÉNDICE D</b>	<b>HOJAS DE SEGURIDAD DE LOS REACTIVOS.</b>	
	1,2,4-TRIMETIL BENCENO.	56
	ÁCIDO 1,2,4-BENCENTRICARBOXÍLICO.	63
	ANHÍDRIDO 1,2,4-BENCENTRICARBOXÍLICO.	67
	ÁCIDO ACÉTICO.	71
	ACETATO DE COBALTO.	76
	BROMURO DE SODIO.	81
<b>REFERENCIAS.</b>		88



**ABREVIATURAS.**

ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienist. Conferencia Americana de Higienistas.
ASTM	American Standar Test of Materials. Pruebas Estándar de Materiales de Norte America.
ATM	Anhídrido trimelítico.
CAS	Chemical Abstracts System Register Number. Número de Registro del Sistema de Resúmenes Químicos.
CL <sub>50</sub>	Concentracion Letal Media.
Co	Cobalto.
[Co (II)]	Concentración de cobalto II.
[Co (III)]	Concentración de cobalto III.
DL <sub>50</sub>	Dosis Letal Media.
DMB	Dimetil benzaldehído.
DMF	Dimetil Formámda.
DMSO	Dimetil sulfóxido.
GC	Gas Chromatograph. Cromatografo de gases.
GL	Gay Lussac.
HDS	Hojas de Datos de Seguridad.
HMSI	Hazardous Material Identification System. Sistema de Identificación de Materiales Peligrosos.
HPLC	High Performance Liquid Chromatograph. Cromatografo de Líquidos de Alto Desempeño.
IPVS	Inmediatamente Peligroso para la Vida.
MeCN	Ciano metano.
Mn	Manganeso.
N.A.	Número de ácido.
NaBr	Bromuro de sodio.
NFPA	National Fire Protection Association. Asociación Nacional de Protección contra el Fuego.



---

OSHA	Occupational Safety and Health Administration. Administración Ocupacional de Seguridad e Higiene.
PEL	Permissible Exposure Level. Limite de Exposición Permisible.
PET	Poli(terefalato de etilo).
PID	Proportional Integral Derivative. Proporcional Integral Derivativo.
PMB's	Polimetil bencenos.
PVC	Poli(cloruro de vinilo).
THF	Tetrahidrofurano.
TLV	Threshold Level Valuc. Valor Umbral Limite.
T.R.	Tiempo de retención.



## I.- INTRODUCCIÓN

Cuando se tiene la necesidad de elaborar un producto ó por lo menos algún insumo o ingrediente de la fórmula del mismo, éste debe ser importado o comprado a un productor transnacional. En México pocas compañías cuentan con un grupo de investigación que se encargue de desarrollar la tecnología o mejora de los procesos disponibles, en últimos términos los empresarios compran todo un paquete a un licenciador, este paquete consta de la tecnología en desuso o poco competitiva para países más avanzados e industrializados que cuentan con los últimos adelantos científicos y sus aplicaciones. Tecnología que se debe aprender a utilizar y sin los conocimientos básicos de cómo fue creada, resulta muy difícil aprovecharla al máximo, excepto después de invertir tiempo, pero éste tiempo se convierte en pérdidas.

La mayor parte de la investigación se realiza en institutos educativos como la Universidad Nacional Autónoma de México y el Instituto Politécnico Nacional, contando con el apoyo de muy pocas compañías interesadas y los pocos fondos que el gobierno puede destinar al desarrollo de una tecnología nacional. En general nuestra situación económica y la falta de una mayor cultura han impedido la inversión en un área clave para el crecimiento y prosperidad de nuestra nación.

Ciertamente cuando se realiza una inversión se espera tener una remuneración y cuanto más pronta mejor, sin embargo no en todos los casos esto será posible, por el contrario el avance de un estudio en un campo demuestra que es necesario profundizar en las causas de un fenómeno, en la comprensión total de un proceso y sobre todo su implementación exitosa a nivel industrial, en casos dramáticos simplemente no es posible, al menos con los medios disponibles llevar a cabo un proyecto. aunque esto también pone en evidencia otros campos en los que sería necesario buscar su desarrollo.

Reconociendo la gran problemática existente (prestamos cautivos, mala administración), es muy necesario cambiar la visión actual, de lo contrario tanto nuestro país como el resto de las naciones en desarrollo seguiremos eternamente como simples fuentes de materias primas o productores intermedios, adquiriendo bienes e insumos que se podrían producir con tecnología nacional. Pero sobre todo sin aprovechar el mejor de los recursos el talento de nuestros recursos humanos.



El ácido trimelítico es un compuesto de gran importancia y muy utilizado en la industria del plástico, actualmente su producción es dominada mayoritariamente por compañías extranjeras y las nacionales tienen un volumen de competencia menor y de calidad poco competitiva. El presente trabajo aporta más información sobre su proceso de obtención y los posibles fenómenos que ocurren en el mismo, de igual manera aunque existen hojas de seguridad ya publicadas de las sustancias aquí mencionadas; en los apéndices se incluyen con el fin de completar la información de los antecedentes pues se adicionan otros datos relevantes. Tal vez alguien continúe con el trabajo y espero que le sean de utilidad.

El objetivo del presente trabajo fue el desarrollo de un proceso mediante el cual se puede obtener ácido trimelítico partir de la oxidación con aire del pseudocumeno grado industrial, utilizando como catalizador el triacetato de cobalto, a nivel laboratorio.



## II.- ANTECEDENTES

### II.1.-El pseudocumeno

El pseudocumeno pertenece a la familia de los poli metil bencenos (PMB's), compuestos aromáticos que contienen un anillo de benceno y de tres a seis grupos metilo como sustituyentes. Incluyen en éste grupo (ver la figura 1) al (1) mesitileno, (2) pseudocumeno, (3) hemimetileno, (4) dureno, (5) isodureno, (6) preheniteno, (7) pentametil benceno y el, (8) hexametil benceno.

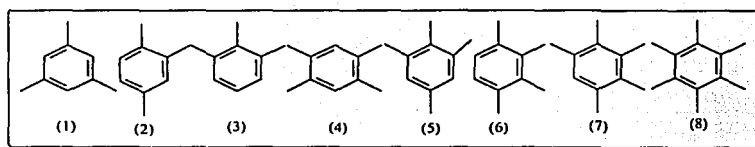


Figura 1. Poli metil bencenos.

Estos compuestos tienen como característica fundamental que el anillo aromático se activa debido a su unión con los grupos metilo por lo tanto su reactividad es mayor a la de sus homólogos menos sustituidos como el benceno, tolueno y los xilenos <sup>(39)</sup>.

#### II.1.1.- Obtención

El pseudocumeno se obtiene sintéticamente por metilación del benceno y a partir de la extracción del C<sub>9</sub> reformado por super fraccionamiento con muy alta pureza (> 98%).

El productor de mayor importancia en los Estados Unidos de Norteamérica es Koch Chemical Company. Los PMB's producidos en forma considerable por esta compañía son el pseudocumeno, dureno, mesitileno, y hemimetileno.

Las propiedades físicas y químicas del pseudocumeno, así como para su transportación y manejo se incluyen en el apéndice B y principalmente en el D <sup>(30)</sup>.

#### II.1.2.- Usos y aplicaciones.

Suele utilizarse en mezclas de solventes para análisis clínicos, pero cuando se le oxida en fase líquida se forma ácido trimelítico (ver la figura 2) el cual es deshidratado a anhídrido trimelítico (ATM).



## II.2.- Anhídrido trimelítico.

El principal uso del ácido trimelítico es precisamente convertirlo en ATM, compuesto que tiene gran diversidad de aplicaciones y debido a sus cualidades, compite con el anhídrido ftálico. Amoco Chemical es el mayor productor en E.U.A. de ATM con una planta en Joliet Illinois, Lonzen de Italia es el único productor de ATM en Europa, y en Asia destaca Mitsubishi Gas Chemical Co, con una planta en Mizushima <sup>(38)</sup>.

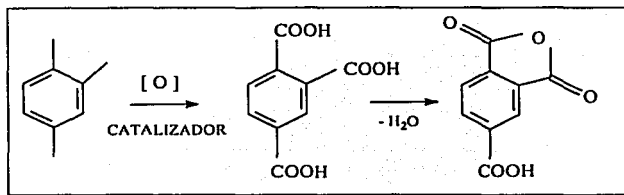


Figura 2. Obtención del anhídrido trimelítico.

### II.2.1.- Usos y aplicaciones.

El anhídrido trimelítico es usado como intermediario (ésteres) en la preparación de plastificantes para PVC, poliésteres, solubilizantes alquílicos, resinas de poliamida-imida, adhesivos, tintas, y colorantes.

En muchos casos los productos hechos a partir del anhídrido trimelítico exhiben propiedades superiores a aquellos fabricados con el anhídrido ftálico. Por ejemplo los ésteres del trimelitato son usados como plastificantes para PVC (en forma de triésteres de alcoholes alifáticos) donde se requiere una gran permanencia, especialmente en altas temperaturas. Por consiguiente son usados en la fabricación de aislantes térmicos y aplicaciones tales como interiores de automóviles. Otros usos importantes del anhídrido trimelítico están en recubrimientos resistentes al agua y a solventes, recubrimientos en polvo, en esmalte para cables usados en motores eléctricos y generadores de corriente alterna; estos tres mercados constituyen el 95% del uso del anhídrido. Además también se le incluye en la formulación de resinas alquídicas, polímeros amida-imida, endurecedores epóxicos, como acelerador de curado de gomas (hule), tinta electrostática para impresora y como agente de entrecruzamiento del vinilo en forma de trialil trimelitato.



Los trimelitados usados como plastificantes del poli (cloruro de vinilo) son triésteres de alto peso molecular hechos con tres moles de alcohol alifático monohídrico y un mol de anhídrido trimelítico. El tamaño de alcoholes de los plastificantes incluye típicamente de 7 a 13 átomos de carbono. Los trimelitados son aproximadamente un 40% mayores en peso molecular que los correspondientes ftálatos debido a la presencia de tres grupos éster. Por lo tanto los trimelitados son menos volátiles y menos solubles en agua que los ftálatos, esto les permite ser usados en una variedad de aplicaciones especiales tales como esmalte de alambres electromagnéticos para desempeñarse en altas temperaturas (90 a 105° C), esmaltes para cable con la característica de flexibilidad y la resistencia dieléctrica para funcionar como un aislante, algunos ejemplos de polímeros que se utilizan en esta última aplicación son: poli(amida-imida)s, poli(éster-imida)s, poli(amida-imida-éster). Otras aplicaciones incluyen recubrimientos de vinilo blanqueable, juntas de refrigeradores y congeladores, mejorador de la combustión como un anti-explosivo para automóviles y manufactura de recubrimientos para pisos.

La característica tri funcional del anhídrido trimelítico ha permitido sintetizar polímeros que pueden ser usados en pinturas y recubrimientos base agua <sup>(30), (32), (38)</sup>.

### II.2.2.- Derivados

Los derivados del anhídrido trimelítico incluyen: ésteres de ácido, cloruros de ácido, amidas, amida-imidas. Los ésteres trimelitato son los derivados más importantes. El ácido 1,2-anhídrido,4-cloro carbonil trimelítico (9) es usado en la preparación de ésteres y polímeros amida imida. El trialil trimelitato (10) se utiliza como un agente entrecruzante o agente co-curador para los hules y plásticos derivados del etileno <sup>(37)</sup> (ver la figura 3).

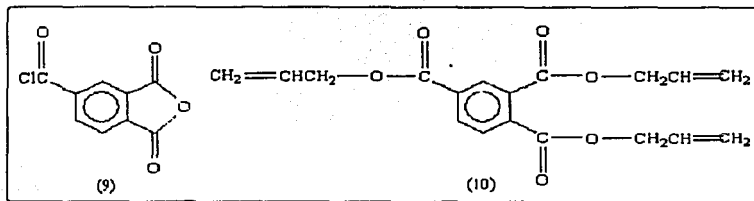


Figura 3. Derivados del anhídrido trimelítico.



### II.2.3.- Propiedades físicas y químicas.

El ácido trimelítico y el anhídrido trimelítico (ATM) son sólidos cristalinos de color blanco y con poco olor, en su forma pura. El ácido es razonablemente estable por encima de su punto de fusión, donde ocurre la deshidratación al anhídrido. El anhídrido reacciona con la humedad atmosférica a temperatura ambiente para formar el ácido. Se incluye en el apéndice D la hoja de seguridad de ambos compuestos y un cuadro comparativo en el apéndice C para el ATM.

### II.2.4.- Manufactura y procesado.

Desde la década de los 60's se aprovecha al ácido trimelítico, al principio se ensayaron comercialmente dos métodos, la oxidación del pseudocumeno con ácido nítrico y una oxidación combinando aire y ácido nítrico en fase líquida. Pero se abandonaron debido a la baja conversión y al exceso de subproductos, lo cual dificultaba la purificación.

Por otra parte la oxidación en fase vapor del pseudocumeno también resulta en poco rendimiento de anhídrido trimelítico,

El proceso Amoco (figura 4) consiste en la oxidación con aire del pseudocumeno en fase líquida usando ácido acético como solvente y un sistema catalítico basado en cobalto, manganeso y bromuro. El proceso es muy parecido al utilizado con el ácido tereftálico. El ácido trimelítico es recuperado a partir del efluente del reactor de oxidación por los medios adecuados y el ácido acético es enviado a una torre para eliminar el agua de reacción y reciclarlo. El ácido trimelítico es deshidratado térmicamente para formar el anhídrido trimelítico y posteriormente purificarlo.

Desde 1986, Mitsubishi Gas Chemical Co. de Japón inicio la producción de anhídrido trimelítico en Mizushima Works con una capacidad de 15000 ton/año. El proceso Mitsubishi (ver la figura 5) se basa en la producción del anhídrido trimelítico a partir del m-xileno. Primero se hace una carbonilación con monóxido de carbono en presencia de trifluoruro de boro y ácido fluorhídrico formando el 2,4-dimetilbenzaldehído. El 2,4-dimetilbenzaldehído es descomplejado con los ácidos purificados y oxidado a ácido trimelítico. La oxidación con aire se lleva a cabo en fase líquida con agua como solvente y catalizada por bromuro de manganeso y con ácido hidrobromico como promotor. El ácido trimelítico se recupera del efluente del reactor, se sujeta a la deshidratación y pasos de purificación para obtener un anhídrido trimelítico de alta calidad.



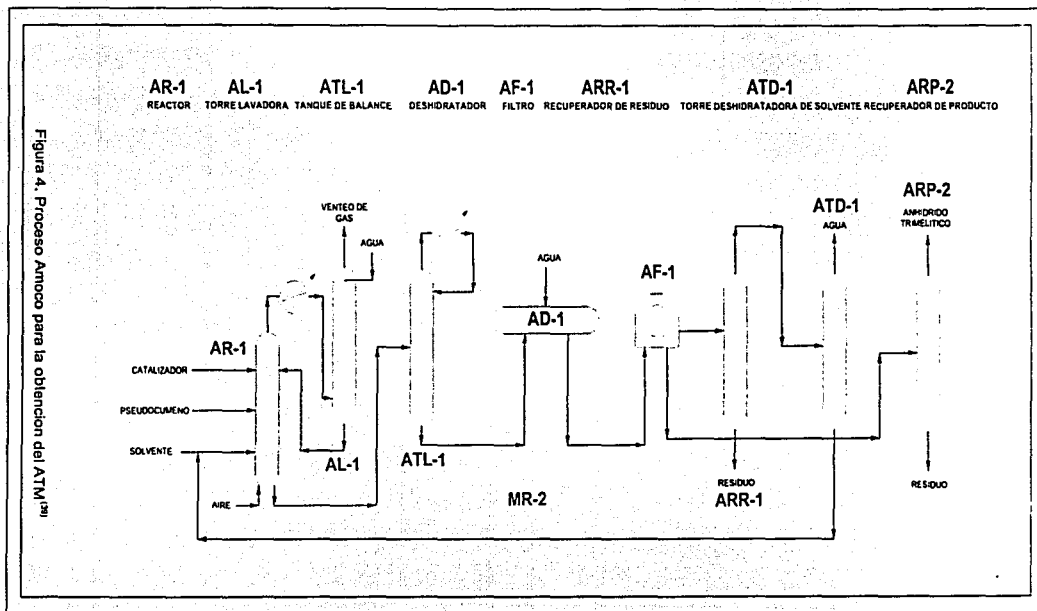


En 1991, Alusuisse Italia anunció la construcción de una unidad productora de 20000 ton/año de anhídrido acético en Bergamo, Italia y comenzó la producción en 1994. Alusuisse utiliza una patente europea, la cual sugiere un método muy similar al de Amoco utilizando metales pesados y bromuro como catalizadores y oxidando pseudocumeno con aire en fase líquida <sup>(39), (40)</sup>.

### **II.3.- Salud y factores de seguridad.**

Tanto el pseudocumeno, como el ácido acético y los productos (ácido trimelítico y ATM) tienen un cierto nivel de toxicidad, por lo cual el trabajo experimental requirió del uso de bata, guantes de nitrilo, goggles, cubre boca y campana de extracción, para el trabajo con el reactor se utilizaban además un par de guantes de piel para su manipulación y otro par para protección térmica tanto con el reactor como con los procesos de destilación que se emplearon.

En el apéndice D se incluyen algunos límites establecidos que deben tomarse muy en serio para trabajar con seguridad tanto para el pseudocumeno, como con el producto, el solvente y los catalizadores.







En las siguientes secciones se profundiza en los temas que fijan las bases para el desarrollo del presente trabajo.

#### II.4.- Radical libre.

Un radical libre puede ser definido como una especie que contiene uno o más electrones sin aparear. Esta definición incluye algunas moléculas inorgánicas estables como el NO y el NO<sub>2</sub>, así como muchos átomos individuales, como el NaCl.

Al igual que los carbocationes y los carbaniones, los radicales libres son sumamente reactivos, sus tiempos de vida son relativamente cortos en solución, pero se pueden mantener por periodos de tiempo relativamente largos congelados en redes cristalinas de otras moléculas.

Como los tiempos de vida de los radicales dependen no solo de su estabilidad, sino también de las condiciones a las que fue generado, se emplean dos diferentes términos persistente y estable. Un radical estable es inherentemente estable, mientras que uno persistente tiene un tiempo de vida largo bajo las condiciones en las que se generó aunque no sea estable.

La estabilidad de los radicales libres se incrementa junto con las posibilidades de resonancia; algunos radicales pueden mantenerse indefinidamente. Los radicales bencílicos o alílicos para los que existen varias formas resonantes son más estables que los radicales alquílicos, aunque siguen teniendo un tiempo de vida muy corto en condiciones normales, Otro punto que cabe señalar es que el impedimento estérico puede ser una causa de su estabilidad (ver la figura 6).

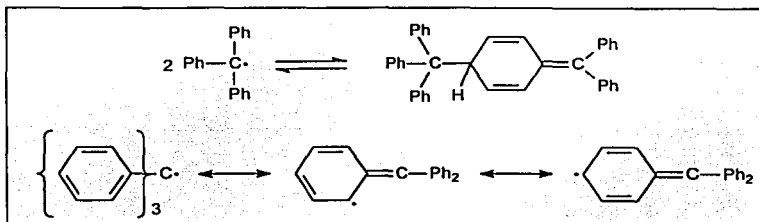


Figura 6. Estabilidad de radicales libres.

Nota: el punto que acompaña a las estructuras denota que tienen un electrón sin compartir, son radicales libres, en todas las reacciones un punto equivale a un electrón.



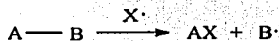
Se ha postulado que la estabilidad de los radicales libres es aumentada con la presencia en el centro radical de dos grupos, uno donador y otro aceptor de electrones. A este efecto se le conoce como efecto de captura y donación de electrones.

Los radicales se forman cuando hay una ruptura homolítica en los enlaces, de forma tal que cada fragmento retiene un electrón.



La energía necesaria para romper el enlace se puede suministrar de dos maneras diferentes, térmicamente o en forma fotoquímica <sup>(24), (26) y (57)</sup>.

Otra manera de formar radicales es por reacción de moléculas con otros radicales libres:



La sustracción de un átomo de hidrógeno de una molécula por parte de otro radical libre también formará un radical libre.

#### II.4.1.- Ruptura térmica.

Someter a una molécula en fase gaseosa a un aumento de temperatura puede generar una ruptura homolítica. Dos ejemplos comunes de este tipo de ruptura son los peróxidos y los azocompuestos (figura 7).

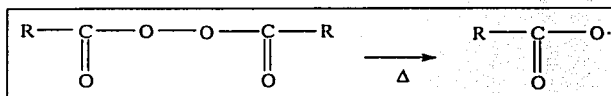


Figura 7. Ruptura homolítica o térmica.

#### II.4.2.- Ruptura fotoquímica.

La luz con longitud de onda de 600 a 300 nm al incidir sobre un enlace-covalente, puede ocasionar la ruptura fotoquímica del mismo, un ejemplo son: el cloro y las cetonas (figura 8).

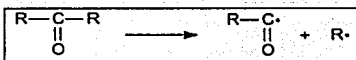


Figura 8. Ruptura fotoquímica.



Se considera al mecanismo de reacción por radical libre como una secuencia de reacciones, tal y como se muestra a continuación

- 1) Reacción de iniciación de los radicales libres.
- 2) Reacción de propagación de los radicales libres.

Se trata del proceso "reacción en cadena" ó ciclo mediante el cual un radical libre da lugar a la formación de muchos otros radicales libres y cada uno de los ya formados a su vez repite el fenómeno.

- 3) Terminación de la reacción de radicales libres.

En el momento en que se forman radicales estables o no reactivos se rompe el ciclo de propagación de los radicales libres <sup>(25), (26)</sup>.

### II.5.- Auto-oxidación.

Cuando se permite a un hidrocarburo permanecer en presencia de aire y de un iniciador de radicales, como un peróxido se formará lentamente un hidroperóxido, ROOH. Este proceso se denomina auto-oxidación (figura 9):

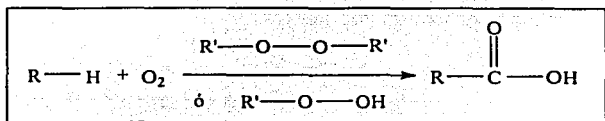


Figura 9. Reacción de auto-oxidación.

En una auto-oxidación el producto puede actuar como catalizador y a medida que éste se acumula se acelera la reacción.

La rotura de un enlace peroxido O-O genera radicales alcóxilo. Estos radicales pueden extraer átomos de hidrógeno de los hidrocarburos, formando alcoholes y radicales alquilo, proceso importante en la generación de radicales alquilo como intermediarios (figura 10).

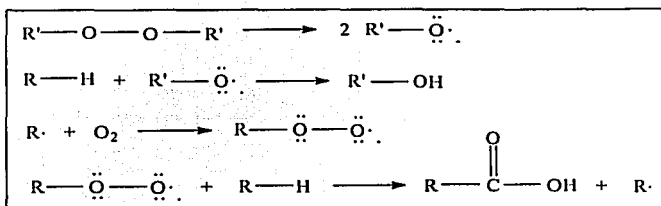


Figura 10. Proceso de formación de radicales alquilo.

Los hidrógenos metílicos y bencílicos son oxidados selectivamente, ya que existe una fuerte tendencia a atacar los átomos de hidrógeno situados en posición  $\alpha$  con respecto al oxígeno de un carbono. La auto-oxidación de los aldehídos transcurre de manera muy rápida, formando ácidos carboxílicos y peroxoácidos (figura 11) <sup>(24), (27), (28) y (57)</sup>.

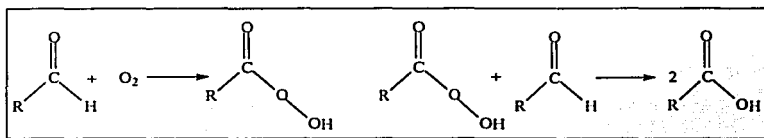


Figura 11, auto-oxidación de aldehídos.

Las sales de ciertos metales, como el cobalto, catalizan el proceso de auto-oxidación.

### 11.6.- Catálisis

La catálisis es un recurso muy antiguo de la humanidad y el cual le ha permitido obtener nuevos satisfactores (por ejemplo la elaboración del vino, queso y pan) en forma fácil y rápida a partir de materias primas.

En un principio se añadía una pequeña cantidad del lote anterior al que se encontraba en proceso, hasta que Berzelius descubrió en 1835 que pequeñas cantidades de ciertas sustancias eran capaces de alterar el curso de una reacción química, habilidad por la que se nombró a esas sustancias como catalíticas. Para 1894, Ostwald amplió la explicación, definiendo catalizador como aquella sustancia que acelera la rapidez de las reacciones químicas sin ser consumido en



ellas. Un catalizador usualmente cambia la rapidez de reacción promoviendo distintos pasos moleculares ("mecanismo") para la reacción, sin afectar el equilibrio. <sup>(23), (24) y (25)</sup>

En el mundo se han destinado muchos recursos a la investigación para desarrollar catalizadores que permiten mejorar los procesos existentes o implementar procesos nuevos y más competitivos, el objetivo es abaratar costos y mejorar tanto la conversión como el rendimiento, esto determina los avances tecnológicos que hacen a un país autosuficiente o dependiente.

La catálisis por lo tanto también será el objeto de estudio en el presente trabajo, presentado como un proceso de oxidación catalítica.

#### **II.6.1.- Catálisis heterogénea.**

Este proceso involucra más de una fase, usualmente el catalizador es un sólido y los reactivos y productos se encuentran en forma líquida y/o gaseosa. Cuando ocurre una reacción catalítica el proceso se lleva a cabo en la interfase sólido-líquido, si se tiene una gran área interfacial esto ayuda a alcanzar una rapidez de reacción muy significativa. En muchos catalizadores el área la provee una estructura porosa, pues el sólido contiene múltiples y muy finos poros, siendo el área del interior de los poros la que sumada proporciona la tan necesaria superficie de contacto.

En algunas ocasiones la mezcla reaccionante se encuentra tanto en la fase líquida como en la gaseosa. La catálisis heterogénea es el tipo más común, debido a la simple y completa separación del producto fluido del medio de reacción y el catalizador sólido la hace muy atractiva, especialmente por el gran valor que tienen los catalizadores, lo cual demanda su reutilización <sup>(13), (23)</sup>

#### **II.6.2.- Catálisis homogénea.**

Es un proceso en el cual un catalizador es soluble al menos en uno de los reactivos. Un ejemplo de catálisis homogénea es el proceso Oxo, aplicación industrial muy conocida, catalizada por un complejo de cobalto y que actualmente permanece como uno de los procesos más importantes. Los procesos catalíticos homogéneos son muy ventajosos en el campo de los químicos finos, donde algunos factores, tales como la necesidad de poco catalizador, selección de materias primas, recuperación de energía, etc., son mucho más importantes que en el caso de la producción de grandes volúmenes de petroquímicos. Los requerimientos más importantes en la

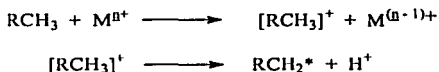




transformación de moléculas orgánicas complejas son una alta selectividad y alta especificidad; los dos factores se satisfacen con la catálisis órgano metálica (complejos de metales de transición) homogénea. En años muy recientes la atención centrada en las transformaciones estéreo específicas han dado grandes resultados, por este motivo la catálisis homogénea se encuentra muy bien situada y se ha incluido en métodos electroquímicos que han revolucionado la síntesis orgánica <sup>(13), (23)</sup>.

### 11.7.- Oxidación catalítica.

En fase acuosa las moléculas de hidrocarburos pueden ser activadas por la abstracción de un hidrógeno resultando en la formación de radicales libres, los cuales participan en una reacción en cadena. La generación de radicales libres puede ser acelerada por la presencia de metales de transición en forma de cationes, como se muestra en la siguiente reacción.



Los radicales libres interactúan con el oxígeno presente en la fase gaseosa para formar radicales peróxido:



los cuales se introducen en la reacción en cadena para formar perácidos, ácidos, aldehídos y óxidos de carbono:



Este es el proceso llamado auto oxidación de hidrocarburos. La facilidad con la que se forma el catión al transferir el electrón de la molécula de hidrocarburo hacia el metal, tiene relación con el potencial de ionización del sustrato orgánico y el poder de oxidación del catión metálico. El bajo potencial de ionización es una característica de los alquil bencenos.

Algunos complejos órgano-metálicos tienen la habilidad de activar el oxígeno y hacer que reaccione con los sustratos orgánicos. El oxígeno molecular en su estado basal es un triplete por lo tanto reacciona con los compuestos orgánicos, los cuales son singuletes, estando restringidos por la regla de conservación del espín. Esto propicia que el oxígeno se adicione al complejo órgano-metálico. Si se trata de una adición reversible entonces servirá para transportar el oxígeno.

Nota: el signo (+) indica que la especie se encuentra cargada positivamente, y el asterisco (\*) denota un radical libre.



La interacción del oxígeno con los complejos puede conducir a sucesivas transferencias de electrones a partir de los orbitales del metal, resultando en complejos superoxo y peroxo <sup>(23)</sup> (ver la figura 12), el signo + indica que se añade la especie.

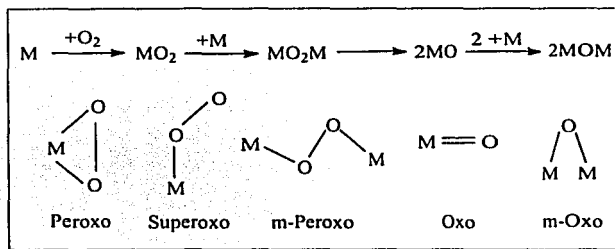


Figura 12. Formación de complejos superoxo y peroxo.

### II.7.1.- Mecanismo

En el primer paso el oxígeno molecular y el sustrato llegan coordinados a el mismo metal en dos sitios adyacentes. El sustrato es entonces insertado dentro de un enlace metal oxígeno formando un peroxo metalociclo. Que posteriormente se descompone evolucionando en un sustrato oxigenado y un complejo oxo metálico, el cual será reducido al estado inicial para cerrar el ciclo catalítico. De esta manera para regenerar el metal reducido a partir del complejo oxo metal se requiere un agente coreductor. Este agente puede ser un donador de hidrógeno, comienza a producirse agua en el curso de la reacción y el sustrato mismo puede ser oxidado, (ver figura 13).

Uno de los casos más importantes de donadores individuales de oxígeno ampliamente utilizado en síntesis orgánica son el peróxido de hidrógeno y los hidroperóxidos. Sus reacciones catalizadas por iones metálicos pueden dividirse en dos grupos, procediendo con diferentes mecanismos. El primer grupo incluye los homolíticos, los cuales son procesos de un electrón en los que los radicales libres aparecen como intermediarios. El segundo grupo heterolítico, es un proceso de dos electrones, el metal opera como catalizador por incremento de las propiedades electrófilas del peróxido <sup>(23)</sup> y <sup>(24)</sup>.

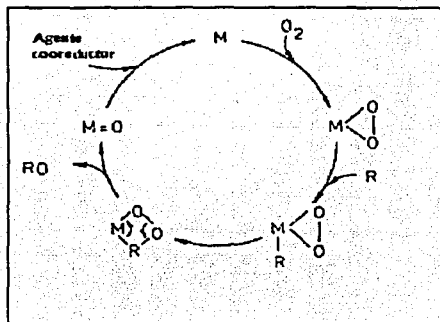


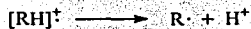
Figura 13. Mecanismo de oxidación catalítica homogénea.

### 11.7.2.- Oxidación catalizada por cobalto.

El método clásico para llevar a cabo las oxidaciones catalíticas involucra que los hidrocarburos fueran por sí mismos el solvente y se agregaban trazas de un complejo metálico soluble como catalizador, por ejemplo: estearatos, naftenatos, o acetilacetatos. En estas reacciones se tenían bajas conversiones y una excesiva formación de subproductos. La catálisis involucra reacciones redox del metal catalizador con hidroperóxidos como intermediarios. Recientemente el proceso incluyó el uso de solventes polares, ahora consta de la materia prima disuelta en ácido acético y con presencia de una mayor cantidad del metal catalizador, el cual será un acetato metálico; este tipo de reacción se caracteriza por altas velocidades de oxidación, alta conversión y una oxidación del sustrato más completa. Indudablemente ocurre una reacción directa del metal catalizador con el sustrato y/o con los subproductos de reacción.

Los mecanismos para la formación del radical libre son:

- a) Transferencia de electrón.



- b) Sustitución electrofílica.

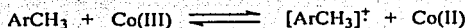




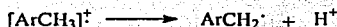
En ambos ocurre una reducción del metal (gana 1 electrón). La fácil oxidación de hidrocarburos por transferencia de electrón se relaciona con los potenciales de ionización. Las especies alifáticas tienen potenciales entre los 9 y 13 eV que son mayores a los aromáticos (que rondan entre los 7 y los 10 eV).

Observando la catálisis con el bromuro de potasio, bajo ciertas condiciones de reacción se forman bromuros de alquil arilo como intermediarios siguiendo una acetólisis a los correspondientes acetatos.

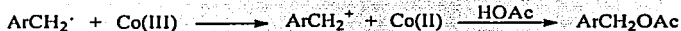
Oxidación de hidrocarburo por transferencia de electrón catalizada por cobalto:



En el siguiente paso los radicales bencilo son formados a partir del radical catión con la pérdida de un protón:



Los productos son derivados de las reacciones subsiguientes del radical bencilo con el acetato de cobalto (III),



ó bajo condiciones de auto-oxidación, con oxígeno,



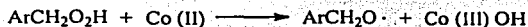
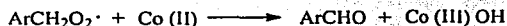
Los autores sugieren que la pérdida del electrón es controlada por consideraciones estereo electrónicas y no por la estabilidad termodinámica del producto <sup>(12), (13)</sup>.

A pesar de la abrumadora evidencia a favor del mecanismo de transferencia de electrón en la oxidación de hidrocarburos aromáticos catalizada por cobalto, aún existen ciertos desacuerdos en cuanto al mecanismo, especialmente por la poca reactividad de los alquil aromáticos. Varios estudios cinéticos muy detallados se han llevado a cabo tanto en presencia como en ausencia de oxígeno. La cinética de estas reacciones son complicadas por el hecho de que el acetato de cobalto es una especie dimerica  $\mu$ -hidróxo, la cual se ha formulado como  $(\text{AcO})_2\text{Co}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{OAc})_2$  <sup>(2), (3), (6), (8)</sup>.



Se ha encontrado que cuando  $[\text{Co (III)}] = [\text{Co (II)}]$  se forma un dímero  $\text{Co (III) - Co (II)}$  que es inactivo. De igual forma se encontró que al oxidar tolueno con acetato de cobalto (III) en ácido acético el proceso es fuertemente retardado por otros acetatos metálicos tales como el  $\text{Mn (II)}$ ,  $\text{Mn (III)}$ ,  $\text{Ce (IV)}$ , y  $\text{Cu (II)}$ .

El oxidante puede ser regenerado por reacción de  $\text{Co (II)}$  con radicales peróxido o hidroperóxidos. Estas reacciones tienden a la formación de aldehídos aromáticos, los cuales son los productos primarios de la oxidación de los metilbencenos <sup>(12), (23)</sup>.

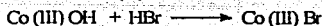


El aldehído es subsecuentemente oxidado al ácido correspondiente vía el peroxiácido.

### II.7.3.- Efecto del ión bromuro.

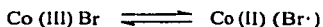
La presencia de iones haluros refuerza notoriamente las velocidades de oxidación de hidrocarburos aromáticos. Los iones bromuros tienen un efecto sinérgico muy pronunciado sobre las auto-oxidaciones catalizadas por cobalto y manganeso, las cuales sin la presencia del bromuro serían muy lentas.

El efecto de refuerzo en la rapidez de reacción se debe a la formación de átomos de bromo vía oxidación por transferencia de electrón del ión bromuro a el cobalto (III).





En presencia del ión bromuro aparentemente no hay reacción directa del cobalto (III) con el hidrocarburo, en contraste se llevan a cabo las auto-oxidaciones catalizadas por cobalto en ausencia del bromuro. En presencia del ión bromuro, las reactividades relativas son consistentes con un mecanismo que involucra un ataque a los átomos de bromo pero no incluye la transferencia de electrón. Las discrepancias en selectividades entre el átomo de bromo y las especies activas en el sistema  $\text{Co}(\text{Oac})_2 - \text{NaBr}$  son atribuidas a un complejo bromado:



de reactividad intermedia. El ión cloruro tiene un efecto similar al bromuro pero es muy lento <sup>(19)</sup>  
(12), (23).

#### II.7.4.- Factores que afectan la actividad del catalizador.

##### a) Influencia del complejo metálico.

El potencial redox del metal es un factor muy importante. Generalmente la velocidad de oxidación se incrementa conforme al potencial redox del metal.

##### b) Temperatura

El proceso en cadena se desarrolla a temperaturas lo suficientemente altas. A bajas temperaturas las velocidades de las oxidaciones catalizadas son bastante diferentes de las no catalizadas. Sin embargo cuando la temperatura es muy elevada la velocidad de reacción decrece.

##### c) Efectos del solvente y propiedades fisicoquímicas del catalizador metálico en solución.

Los catalizadores metálicos generalmente se añaden en forma de sales de ácido carboxílico (estearatos, acetatos, naftenatos). En un solvente polar las sales se disocian en iones, pero en ácido acético muy pocas sales se disocian en pares iónicos. Las mediciones de conductividad corroboran que no hay disociación en solventes orgánicos. Incrementar la concentración de sales de ácido carboxílico en solventes no polares conlleva a la formación de miscelas. El solvente también puede influenciar las velocidades de varios pasos de la auto-oxidación en diversos grados.

Un fenómeno comúnmente observado en las auto-oxidaciones es una elevación de la velocidad hasta un valor máximo seguida de un subsecuente, posiblemente llegue a cero en algunos casos.



Los efectos se deben a menudo a la desactivación del catalizador y esto es consecuencia de diversos factores: formación de sales insolubles del catalizador con ciertos ácidos carboxílicos que son formados como productos secundarios.

e) Efectos de los productos de oxidación.

Los productos de oxidación pueden tener un marcado efecto sobre las velocidades de reacción. El efecto más dramático puede ser causado por la formación de aldehídos.

f) Efectos de ligante.

Los ligantes coordinados al átomo metálico central pueden afectar su actividad de muy diversas maneras:

- 1) El ligante puede simplemente influenciar la solubilidad del catalizador en el medio de reacción.
- 2) Puede afectar el potencial redox del ión metálico.
- 3) Los ligantes pueden afectar la formación de complejos entre el sustrato y el catalizador.

g) Mezcla de catalizadores metálicos, sinergismo y antagonismo.

Cuando el efecto combinado de varios catalizadores (o inhibidores) sobre la velocidad de reacción es más grande que el que se espera con la adición individual de cada catalizador, la acción es referida como sinergismo. Si el efecto es menor que el que se suponía tendría la combinación de los efectos separados, esto será descrito como un antagonismo. Salvo en muy pocos casos es muy difícil asignar explicaciones cuantitativas a estos efectos. Muchos metales son usados en procesos industriales en forma de mezclas de más de un metal <sup>(12), (16), (24)</sup>.

## II.8.- CATALIZADORES

### II.8.1.- Acetato de cobalto (II).

$\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Se presenta como delicados cristales monoclinicos de color rosa (celda:  $a = 0.847 \text{ nm}$ ,  $b = 1.190 \text{ nm}$ ,  $c = 0.482 \text{ nm}$ ,  $\beta = 94^\circ 18'$ ), contiene 23.68% de cobalto. Preparado por reacción de carbonato o hidróxido de cobalto en solución con ácido acético, por reflujo de soluciones de ácido acético en presencia de óxido de cobalto II, o por oxigenación de soluciones



de ácido acético sobre cobalto metálico. El tetrahidrato es soluble en agua, alcohol y soluciones acidificadas. La deshidratación de los cristales ocurre cerca de los 140° C, entre 100 – 120° C por 12 a 15 horas sí se hace a vacío. Se utiliza como agente blanqueador, decolorante en la industria de cerámicas, pigmento para paño secador en tintas y barnices, en catálisis, agricultura y en la industria del anodizado. El anhídrido puede manejarse bajo una atmósfera de nitrógeno para mantenerlo en su estricta condición anhídrido, ya que es higroscópico, se debe mantener en desecador con flujo de Ni, además por su característica irritante deberá ser manejado con mascarera <sup>(35), (43), (46)</sup>.

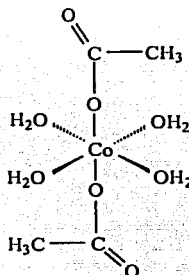


Figura 14. Diacetato de cobalto.

### II.8.2.- Acetato de cobalto (III).

Catalizador en polvo, de color verde oscuro,  $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ , agente oxidante para aromáticos e hidrocarburos alifáticos, halogenación oxidativa, oxidación de alcoholes y ácidos. Hidrolizable en agua; soluble en ácido acético, etanol, DMSO, DMF, y MeCN, ligeramente soluble en THF, éter dietílico,  $\text{CHCl}_3$  y acetona. Se prepara oxidando acetato de cobalto II con ácido acético en solución. Para este propósito se pueden utilizar varios oxidantes ozono, perácido, peróxido, y oxígeno. También existe un proceso electroquímico. Sólido o en solución se mantiene estable por tres meses. Es un poderoso oxidante (un electrón) en medio ácido <sup>(35), (43), (46)</sup>.

### II.8.3.- Acetato de manganeso (II).

$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , cristales rosados de estructura tetragonal  $\mu_{\text{eff}} = 5.56\mu_{\text{B}}$  (292 K) forma una red cristalina y la estructura contiene  $\text{MnO}_6$  y  $\text{cis-MnO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$  octaédrico, es soluble en agua, metanol, y etanol y AcOH, insoluble en  $\text{Me}_2\text{CO}$ . Los compuestos se deshidratan entre los 80°C y





los 130°C y se descompone a los 350° C a  $Mn_2O_3$ . Los aniones forman complejos  $[Mn(Oac)_4]^{2-}$ . Se produce industrialmente a partir del carbonato de manganeso, óxido de manganeso, manganeso metálico (electrolítico) y ácido acético. Muy usado como catalizador (solo o en combinación con cobalto) se le sugiere como un co-catalizador, en oxidación con aire en fase líquida de hidrocarburos a ácidos carboxílicos, aunque en ciertos casos como en la obtención de ácido benzoico no se usa, se supone que su inclusión afecta el equilibrio en el reactor generando benzaldehído, se le utiliza en trans-esterificación, en la producción de poli(tereftalato de etileno) PETP, a partir de dimetil tereftalato para formar poliéster <sup>(43), (44)</sup>.

#### II.8.4.- Acetato de manganeso (III).

$Mn(CH_3COO)_2$ ,  $C_6H_9MnO_6$ , P.M. = 232.09 g/mol.

$Mn(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O$ ,  $C_6H_{13}MnO_8$ , P.M. = 268.13 g/mol.

Comercialmente es aprovechable como un dihidrato color café canela. La estructura del cristal del anhídrido forma un trimero oxo-centrado con acetatos como puente. Es soluble en ácido acético, etanol, y una gran variedad de solventes desproporcionados en agua. Se prepara haciendo reaccionar acetato de manganeso (II) con permanganato de potasio en reflujo con ácido acético, el anhídrido se prepara con ácido acético y anhídrido acético <sup>(43), (44)</sup>.

#### II.8.5.- Bromuro de sodio NaBr.

Cristales cúbico poco coloridos, poco olorosos, también se presenta en polvo es higroscópico, sintetizado por neutralización de NaOH o  $Na_2CO_3$  con HBr acuoso, inicialmente como un dihidrato [ 13466-08-5 ], cristal monoclinico que pierde las dos moléculas de agua a 140° C, muy aprovechado comercialmente, fuente de ión bromuro, nucleófilo; precursor de electrófilos bromados. Muy soluble en agua, metanol, y etanol. También se le utiliza para aplicaciones que requieran la sal anhídrido. Puede tomarse directamente del horno cuando se requiera en seco. Es poco tóxico.

#### II.8.6.- Óxido de zirconio (IV).

Dióxido de zirconio  $ZrO_2$ , es un compuesto muy importante, existe en cuatro fases sólidas: monoclinico, tetragonal, ortorrómbico, y una estructura de fluorita cúbica. La fase monoclinica es estable arriba de los 1100° C, y se transforma en tetragonal cuando la temperatura se



incrementa a 1200° C. La proporción de las fases es dependiente de la temperatura, exhibe una gran histéresis, y la transición de tetragonal a monoclinico ocurre entre 1000 y 850° C.

Se trata de un material muy estable pero disuelve lentamente en ácido sulfúrico concentrado y en ácido fluorhídrico concentrado. Si se le divide finamente a polvo se le utiliza como dieléctrico.





### III.- DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Para el desarrollo del método es necesario conocer además de las características de la materia prima y el producto las variables temperatura, presión (que se toma como indicador de concentración de oxígeno), flujo de aire, concentración de catalizador (es), y posteriormente fue necesario analizar la posibilidad de utilizar un solvente.

El plan de trabajo fue dividido en etapas para conocer las variables ya mencionadas pues al estudiar las referencias y artículos, los autores no entran en muchos detalles sobre su trabajo experimental<sup>(1 a 22)</sup>.

#### III.1.- EQUIPO

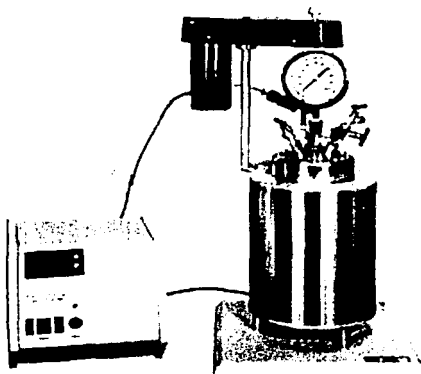


Figura 15. Reactor Parr y controlador de temperatura.

##### III.1.1.- Descripción del equipo.

Se utiliza un reactor batch de banco alto con capacidad para dos litros marca Parr modelo Series 4522, de agitador removible.

La aleación del reactor es C-276: hierro, níquel, cromo, y molibdeno, trabaja hasta una temperatura máxima de 350° C y una presión máxima de 140 bar.

El calentamiento se obtiene de una chaqueta de calentamiento con resistencia eléctrica de 115 V.



La temperatura se controla con un PID 4842 marca Parr.

### III.2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

En los siguientes apartados se describen cada uno de los pasos que se llevaron a cabo en el desarrollo experimental.

#### III.2.1.- Preparación del catalizador.

- 1) Pesar la cantidad seleccionada de  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .
- 2) Disolver en 20 o 50 ml de anhídrido acético (comprobado experimentalmente), necesario para secar el catalizador y agitar por 40 minutos.
- 3) Agregar el ácido acético, la cantidad necesaria de acuerdo al volumen que se utilizará como disolvente de la reacción, en la etapa final se opta por agregar el volumen total de ácido acético a utilizar eliminando con esto problemas de solubilidad del catalizador.
- 4) Agitar hasta disolución total en este momento la mezcla tiene un color rosado.
- 5) Con mucho cuidado añadir unas gotas (las necesarias) de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la mezcla toma un color negro verdoso y agitar por 10 minutos para oxidar el cobalto (II) a cobalto (III).
- 6) Pesar una cantidad equivalente de NaBr y añadirlos, aunque en el caso de cantidades de catalizador mayores a 1 gramo la cantidad de bromuro se mantiene fija en 0.3 gramos debido a su limitada cantidad, agitar por una hora o lo necesario para disolver la sal.

#### III.2.2.- Carga del reactor.

- 1) Se carga el volumen seleccionado de pseudocumeno grado industrial al reactor (en todas las reacciones se utilizó materia prima virgen).
- 2) Se añade el catalizador.
- 3) Si se utiliza solvente se añade la cantidad que se acordó para la reacción en turno, (aunque éste bien puede ya estar incluido en el catalizador).
- 4) Se coloca la tapa para sellar el reactor, verificando el estado del sello (teflón) y las bridas, todas las válvulas deben estar cerradas.
- 5) En la válvula de venteo se coloca la conexión para descarga del aire residual en la bureta exterior que se coloca junto al reactor (ver esquema).
- 6) Se introduce el reactor en la chaqueta de calentamiento.
- 7) Conectar el reactor al tanque de abastecimiento de aire comprimido.
- 8) Se alinea el cople del agitador.



- 9) Se coloca el termo par en su sitio.
- 10) Se coloca la salida de aire del reactor en la probeta para amortiguar los gases salientes.
- 11) Conectar las mangueras de lubricación del sello mecánico del reactor.

### III.2.3.- Operación del reactor.

- 1) Registrar la temperatura de inicio del reactor.
- 2) Presurizar el reactor antes de iniciar el calentamiento (5 bar).
- 3) Encender la bomba de lubricación del sello mecánico del agitador, (monitorear constantemente la temperatura del agua y si es necesario cambiarla pues no debe calentarse).
- 4) Encender el agitador y graduar su movimiento.
- 5) Iniciar el calentamiento, se ajusta el controlador a la temperatura deseada y se selecciona la velocidad de calentamiento (se hace en una forma constante no muy rápida y acorde a ella se gradúa el aumento de presión), para un mejor control se realiza una tabulación de datos y se grafica temperatura contra tiempo.
- 6) La temperatura de operación es lo primero que deberá quedar ajustado y finalmente la presión de operación.
- 7) Ajustar a flujo mínimo la salida del aire (cambia constantemente debido al aumento gradual de la presión en el proceso y por el calentamiento del sistema, así que se debe cuidar que no sea excesivo o se cierre la válvula), para determinar el flujo de salida y obtener un valor aproximado se recurre al siguiente procedimiento: una vez que se tienen las condiciones de presión y temperatura, se coloca en forma invertida una probeta que anteriormente es llenada con agua dentro de una palangana, se introduce en ella la descarga de aire y se toma el tiempo en que desalojan 100 ml de agua, se realizan de cinco a tres mediciones y se toma un promedio.
- 8) Se tomarán lecturas de tiempo, temperatura del reactor, presión en el reactor, y presión manométrica del tanque de aire, en intervalos de 20 minutos dependiendo de la estabilidad del sistema.

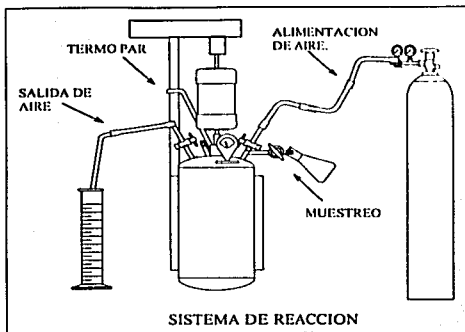


Figura 16.

### III.2.4.- Muestreo

Cada hora se realiza una toma de muestra.

- 1) Pesar un matraz de 125 ml limpio y seco.
- 2) Colocar el matraz en la válvula de muestreo, abrir en forma cuidadosa la válvula, se colecta la cantidad necesaria para un dial, una vez colectada cerrarla. La muestra del dial se analiza con el cromatógrafo de gases y con el cromatógrafo de líquidos, con lo que queda en el matraz se lleva a cabo la titulación, pesar nuevamente el matraz y registrar. Si existen sólidos disolver con un poco de alcohol etílico de 96° G.L.
- 3) Añadir 3 gotas de fenolftaleína. Para preparar la fenolftaleína se diluye el 1% en peso en etanol.
- 4) Titular con KOH etanolizado (se observa un vire hacia el rosa), anotar el volumen utilizado. Para preparar KOH 0.1 M es necesario pesar 5.6 gramos de KOH al 100% de pureza diluirlos en 100 ml de etanol y aforar a 1 litro con etanol, en nuestro caso se tenía KOH al 91% de pureza por lo cual se pesaron 6.16 gramos de KOH.
- 5) Calcular el número de ácido (N.A.). Número de ácido es la cantidad base, expresada en miligramos de hidróxido de potasio por gramo de muestra, que es requerido para titular una muestra con el punto final del indicador utilizado <sup>(56)</sup>.

$$\text{N.A.} = \frac{56.1 * V_{\text{titulante}} * \text{Molaridad}_{\text{titulante}}}{\text{Peso de la muestra}}$$

Nota: el parámetro número de ácido solamente es válido cuando se trabaja pseudocueno sin solvente, cuando se agrega ácido acético ya no se debe determinar; se puede hacer con el producto recuperado y purificado.



Donde:

$V_{\text{titulante}} [=]$  ml.

Peso de la muestra = peso del matraz lleno – peso del matraz vacío [=] gramos.

### III.2.5.- Paro del reactor.

Una vez que se han cumplido los objetivos (temperatura y presión seleccionadas en el tiempo que se fija para la duración del proceso) se procede a parar la reacción.

- 1) Se quita el calentamiento, se deja enfriar, poco a poco.
- 2) Se reduce la presión pero no mucho así evitamos que se volatilice el ácido acético, por lo tanto debe hacerse a la par que desciende la temperatura y hasta que el manómetro marque unos 5 bar de presión.
- 3) Una vez que el sistema se encuentra a una temperatura adecuada (aproximadamente 100 °C) se cierra la válvula del tanque de alimentación, se espera a que se igualen las presiones en los manómetros, se cierran todas las válvulas y se apaga el agitador.
- 4) Se desconecta la alimentación de aire del reactor.
- 5) Extraer el reactor de su enchaquetamiento se le coloca en la tarja y se enfría poco a poco con agua.
- 6) Si el reactor aún sigue presurizado se introduce la manguera en agua y se abre la válvula de venteo para permitir la salida del aire residual.
- 7) Abrir el reactor y extraer el producto y solvente.

### III.2.6.- Recuperación del producto.

#### a) Filtración.

Pesar el papel filtro seco y limpio que se utilizará. Una vez que el reactor se encuentra frío y despresurizado se abre el reactor se extraen tanto el sólido como el pseudocúmeno y catalizador residual vertiéndolos en vasos de precipitado, se procede a filtrar con el buchner y kitazato a vacío; para asegurar una buena recuperación se enfría el pseudocúmeno residual con hielo.

#### b) Destilación

Posteriormente el pseudocúmeno residual se somete a destilación para recuperarlo y nuevamente aquel producto que se encuentre disuelto y que se concentra durante la destilación, se somete a enfriamiento y filtrado.



Todo el ácido recuperado se deja secar y se realiza el procedimiento para la obtención del número de ácido. Por último se envasa y etiqueta incluyendo en la misma: nombre del producto, fecha de reacción y condiciones de reacción.

Se toman tres muestras del producto ya seco y se calcula el N.A. para lo cual se deben:

- 1) Pesar tres matraces de 125 ml limpios y secos.
- 2) Agregar una muestra en cada matraz y pesar nuevamente, si existen sólidos disolver con un poco de alcohol etílico.
- 3) Añadir 3 gotas de fenolftaleína.
- 4) Titular con el KOH (se observa un vire hacia el rosa), anotar el volumen utilizado.
- 5) Calcular el N.A. de cada muestra y obtener el promedio.
- 6) Calcular la pureza con respecto al N.A.<sub>teórico</sub>.

Para el caso en que se utiliza ácido acético como solvente se filtra en caliente, el objetivo es separar el ácido trimelítico o anhídrido trimelítico del resto de la mezcla y luego se hace el filtrado en frío.

### III.2.7.- Purificación

Los sólidos recuperados se someten al siguiente procedimiento:

- 1) Se colocan en un vaso de precipitados.
- 2) Se le añade ácido acético y se calienta.
- 3) Filtrar a vacío una parte del líquido superior (se observa que los sólidos permanecen en el filtro).
- 4) Los sólidos se dejan secar para retirar paulatinamente el exceso de catalizador y otros subproductos.
- 5) El ácido filtrado se deja reposar para que aquellos sólidos o cristales que se formen sean recuperados y sometidos nuevamente al proceso de lavado con ácido acético.
- 6) El ácido ya sin los cristales se envía a una destilación a vacío muy similar a las ya anteriormente descritas para reutilizarlo.

Este proceso se repite desde el paso 2 al 5 tantas veces sea necesario hasta lograr que la apariencia de los residuos pase de un color café oscuro al blanco.





Posteriormente, todo el ácido recuperado se deja secar y se realiza el procedimiento para la obtención del número de ácido.

Se envasa y etiqueta incluyendo: nombre del producto, fecha de reacción y condiciones de reacción.

Calcular el % de pureza con respecto al  $N.A_{\text{teórico}} = 801.4285$

$$\% \text{ Pureza} = \frac{N.A_{\text{muestra}} * 100}{N.A_{\text{teórico}}}$$

El pseudodocumeno y disolvente residual filtrados serán sometido a un proceso de destilación fraccionada a vacío con el fin de recuperar en primer lugar el ácido acético (domo de la columna), aunque también se puede utilizar una destilación a vacío con rotavapor, y el concentrado (matraz) someterlo a filtración y purificación.

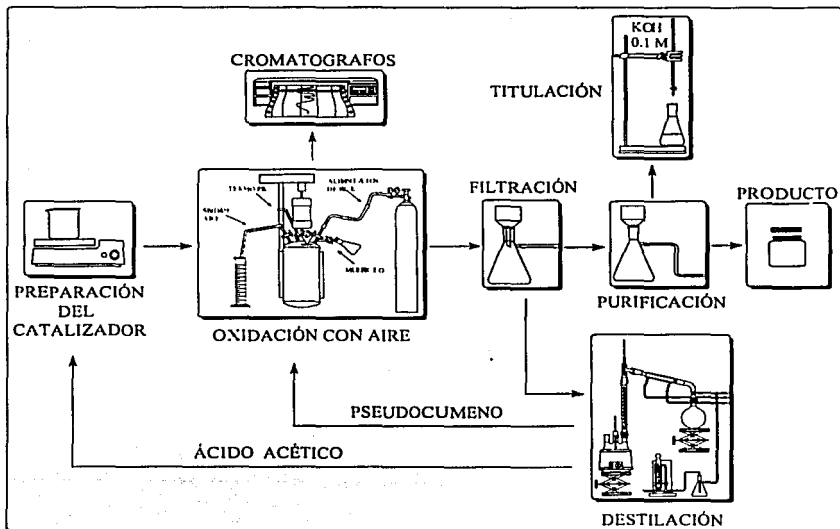


Figura 17. Diagrama del proceso.



### III.3.- CROMATÓGRAFOS

#### III.3.1.- Método para el cromatógrafo de gases.

Se trabajó con un cromatógrafo Hewlett Packard 6890 SERIES GC SYSTEM (ver la figura 18) con las siguientes características:

Columna H.P. 5 MS 5% fenil metil siloxano.

Capilaridad de 30m X 250 $\mu$ m X 0.25 $\mu$ m nominal.

Split radio 50:1, flujo 90 mL/min.

Inyección manual.

El equipo funciona a alto vacío con gas helio como eluyente con un flujo de 1.8 mL/min, a una presión de 14.5 psi.

Para las muestras se utiliza acetona como solvente, aunque en el momento que se adicionó el ácido acético no se requirió de él.

Rampa de calentamiento:

Inicia a 40° y se mantiene por 3 minutos.

Aumenta a razón de 10° C/min hasta alcanzar los 150° C.

Después a razón de 20° C/min alcanza los 300° C.

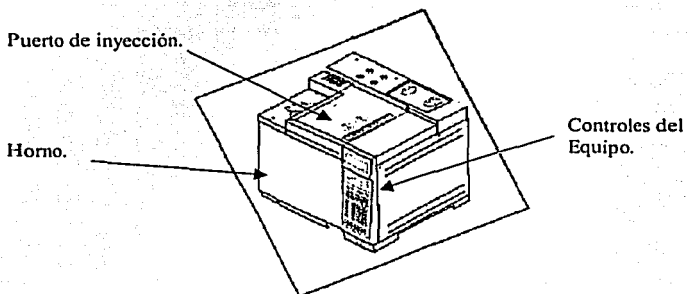


Figura 18. Cromatógrafo de gases.



### III.3.2.- Método para el HPLC.

Se requirió de un equipo Hewlett Packard Series II 1090 Liquid Chromatograph (ver la figura 19).

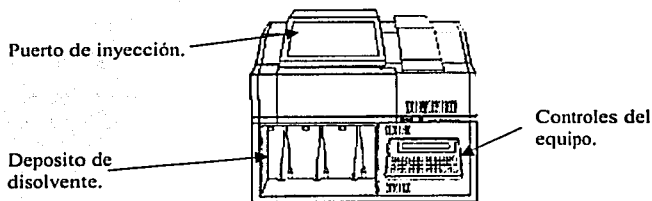


Figura 19. HPLC.

Solvente: metanol 100%, el flujo del solvente a través del equipo fue de 0.5 mL/min.

La temperatura del horno fue de 40° C.

La presión máxima de operación fue de 400 bar.

El tiempo de duración del análisis es de 16 minutos con un posttiempo de 1 minuto.

### III.4.- PRIMERA ETAPA EXPERIMENTAL.

La primera etapa de experimentaciones se diseñó con el objetivo de conocer el comportamiento del pseudocumeno, se buscaron las condiciones más adecuadas de presión y temperatura; se seleccionó un volumen de 300 ml de pseudocumeno (materia prima = 262.74 g), agregando una cantidad fija de catalizador igual a 0.15 g de acetato de cobalto y 0.15 g de NaBr, se programaron las siguientes oxidaciones:

- 1) Una reacción a 25 bar de presión y 220° C de temperatura.
- 2) Una reacción a 25 bar de presión y 200° C de temperatura.
- 3) Una reacción a 25 bar de presión y 180° C de temperatura.
- 4) Una reacción a 20 bar de presión y 220° C de temperatura.
- 5) Una reacción a 20 bar de presión y 200° C de temperatura.
- 6) Una reacción a 20 bar de presión y 180° C de temperatura.
- 7) Una reacción a 15 bar de presión y 220° C de temperatura.
- 8) Una reacción a 15 bar de presión y 210° C de temperatura.



- 9) Una reacción a 15 bar de presión y 200° C de temperatura.
- 10) Una reacción a 15 bar de presión y 180° C de temperatura.
- 11) Una reacción a 10 bar de presión y 200° C de temperatura.

Tiempo de reacción 6 horas.

Al agregar el catalizador al pseudocumeno, el medio de reacción toma un color verdoso.

Cuando se realizaron los muestreos se observó que el medio de reacción se tornaba amarillento y después se oscurece hasta un color ocre.

Los resultados del seguimiento de número de ácido fueron los siguientes:

BAR. ° C	25.220	25.200	25.180	20.220	20.210	20.180
Tiempo (minutos)	R1	R2	R3	R4	R5	R6
0	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0	0	0	0	0	0	0
60	67.687	73.234	75.829	77.237	81.298	85.291
120	68.426	74.356	76.527	81.692	83.417	89.837
180	79.115	86.769	90.371	89.946	92.491	97.352
240	85.698	93.591	99.426	96.297	101.928	105.781
300	97.202	103.257	107.211	102.399	106.774	112.316
360	99.16	104.367	110.837	107.281	113.38	120.131
Producto(g)	4.679	5.281	6.583	5.801	8.421	9.293
N.A.	485.7	502.86	493.06	472.56	572.36	588.44
Flujo (mL/s)	15.19	15.38	15.16	15.18	15.63	15.23

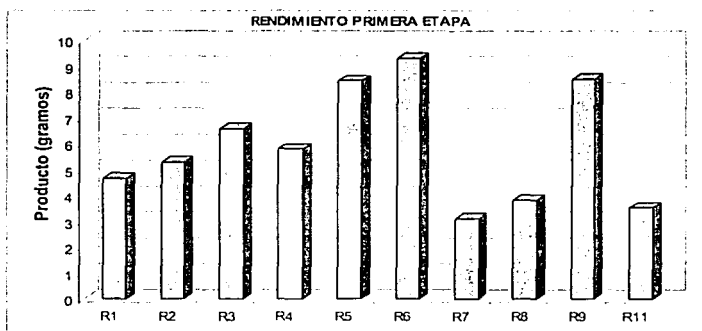
Tabla 1.

BAR. ° C	25.220	25.200	25.180	10.200
(minutos)	R7	R8	R9	R11
0	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0	0	0	0	0
60	90.0087	170.76	87.662	66
120	146.34	156.04	89.077	68.08
180	179.35	83.06	96.368	60.024
240	90.85	81.27	102.61	75.472
300	76.63	75.75	108.023	85.43
360	76.027	77.37	114.277	87.26
Producto (g)	3.102	3.824	8.501	3.527
N.A.	439.83	455.01	567.98	441.18
Flujo (mL/s)	15.45	15.14	15.53	15.25

Tabla 2.



Con los resultados obtenidos se tomo la decisión de no elevar más la temperatura, pues el producto obtenido se quema y la diferencia en cuanto a cantidad obtenida no es significativa, y tampoco se trabajó a menos de 10 bar donde se anticipaba una baja conversión ó serían necesarios tiempos de reacción más largos, además a presiones bajas el ácido acético hierve y por lo tanto se tenía que trabajar a bajas temperaturas.

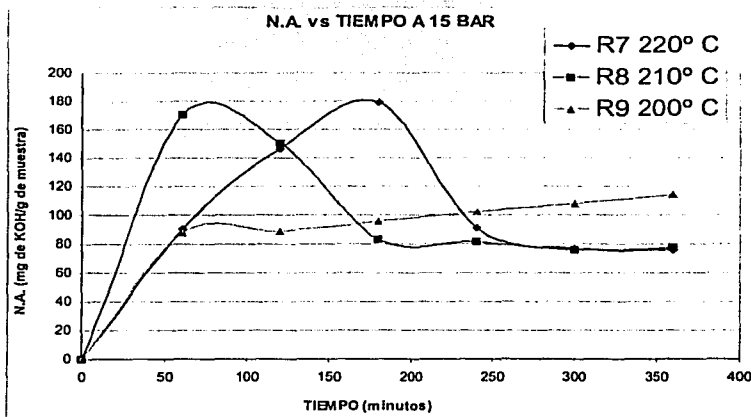


Gráfica 1.

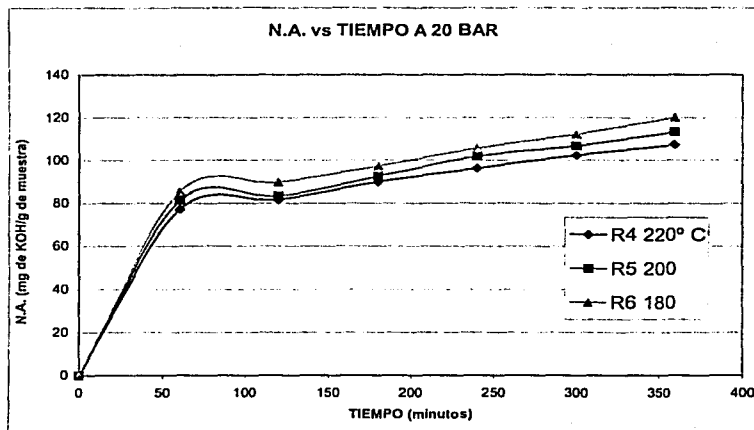
Como puede notarse los mejores resultados se obtienen con las reacciones R6, R9, R5 y R3, en orden de conversión y a presiones de 20 a 25 bar y temperaturas de 180 y 210 °C.

Si comparamos el N.A. con el estándar encontramos que los valores obtenidos son aproximadamente la mitad por lo que no se evaluó el % de pureza.

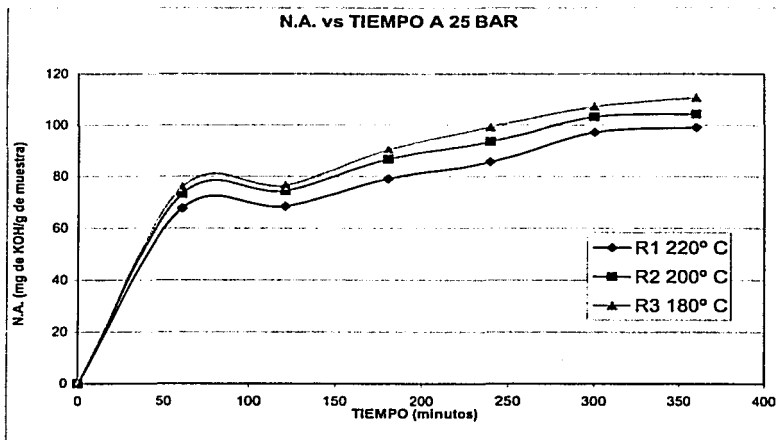
A continuación se presentan las gráficas comparativas para el seguimiento de N.A., en primer lugar aparecen considerando la presión de operación del aire que se utilizó en las reacciones, las siguientes corresponden a la temperatura de reacción. No se incluye una gráfica de desempeño de todas las reacciones pues resulta poco ilustrativa en cuanto al comportamiento general del sistema.



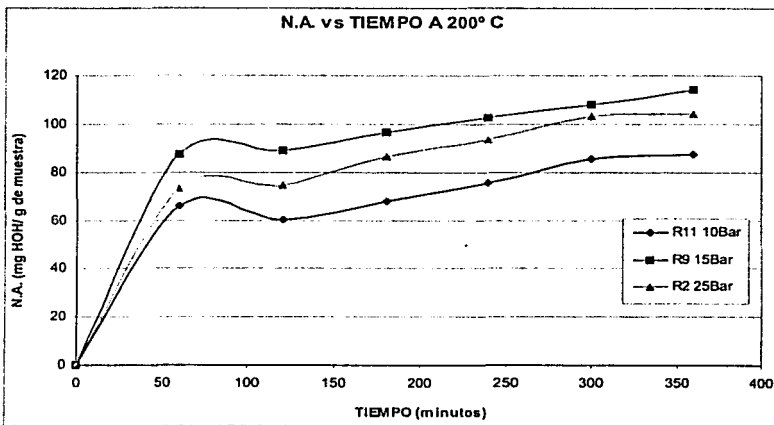
Gráfica 2.



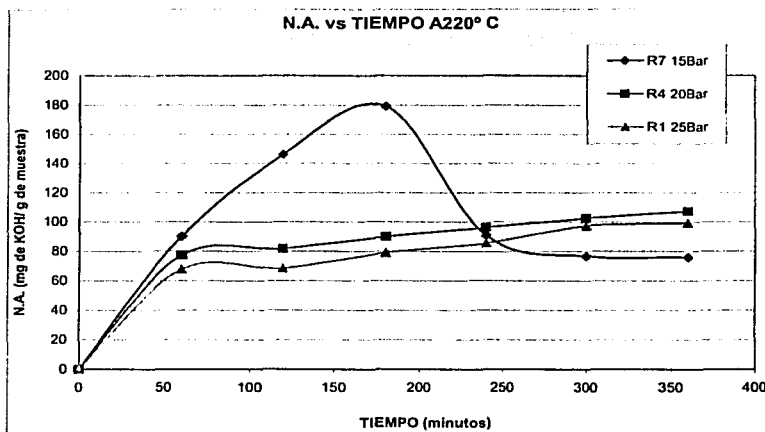
Gráfica 3.



Gráfica 4.



Gráfica 5.



Gráfica 6.

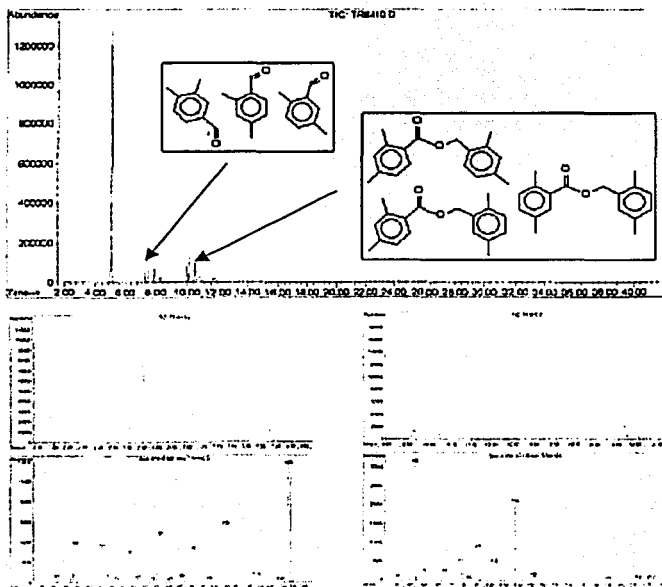
En todas se aprecia una tendencia de aumento en el N.A. sin embargo se esperaban en base a la experiencia adquirida al trabajar con otros metilbencenos, números de ácido muy altos desde el inicio de la reacción. Pero además en algunas reacciones como R7 y R8 se observa un crecimiento acelerado del N.A., también súbitamente existió una caída, signo de que el producto era consumido en algún tipo de reacción no deseada.

Al observar los cromatogramas que siguen, en el desempeño de la reacción se observa la presencia de una gran cantidad de picos, por lo tanto hay muchos subproductos algo que parece lógico tratándose de una reacción vía radicales libres; los picos más grandes corresponden a aldehídos y ésteres presentes en el medio de reacción, después de ellos ya no hay más compuestos que tengan picos suficientemente apreciables.





File : 02\ANICHEM\1\DATA\1\FIN10.D  
Operator : ALDO HERNANDEZ  
Acquired : 27 Sep 2001 16:22  
Instrument : GC/MS Ins  
Sample Name : REACCION R7  
Misc Info : MUESTRA DE HORA 4 DE REACCION  
Vial Number : 1



Cromatograma 1.

En el cromatograma 1 el pico mayor corresponde al pseudocumeno, el pico correspondiente al disolvente (acetona) se eliminó.

Adicionalmente se aprecian dos secuencias visibles cada una de tres picos, al comparar los espectros de masa para ellos se encontró una gran similitud con los de las estructuras incluidas en la parte superior. (El equipo cuenta con la base de datos Wiley 275, para comparar espectros).



El producto de todas estas reacciones es un polvo de color blanco amarillento, para recuperarlo hay que concentrar por destilación (para recuperar el pseudodocumento) pues se encuentra muy diluido en la materia prima residual.

Al evaluar los resultados, y en base a los antecedentes bibliográficos y artículos se sugirió la adición de ácido acético como disolvente, el objetivo es mantener lo más lejos posible a las moléculas para evitar que reaccionen entre sí y con ello tratar de impedir la formación de los esteres.

### III.5.- SEGUNDA ETAPA EXPERIMENTAL.

Para esta etapa se elige la cantidad de 100 ml (87.58 g) de pseudodocumento, se añaden 0.15 g de acetato de cobalto, 0.15 g de NaBr y se utilizan como rangos aceptables para las variables presión entre 15 y 25 bar, y temperatura entre 180 y 220° C. Tomando como criterio los resultados de la primera etapa donde se hace evidente la necesidad de un disolvente, el tiempo de reacción planeado fue de 6 horas .

Se realizaron los experimentos que aparecen a continuación incluyendo la cantidad de producto recuperada y el número de ácido.

Reacción	R29	R30
P. T. S	20.180.700	15.220.700
Gramos	23,8490	11,7840
N.A.	483,0160	288,4501
Flujo	15.33	15,45

Reacción	R27	R28
P. T. S	20.200.500	20.180.500
Gramos	28,0211	30,2871
N.A.	413,4709	422,9004
Flujo	15,48	15,59

Reacción	R20	R21	R22	R23	R24	R25	R26
P. T. S	25.180.300	20.210.300	20.200.300	20.180.300	15.220.300	15.200.300	15.180.300
Gramos	23,6703	21,7634	27,8405	31,5139	17,1086	24,3781	13,9702
N.A.	337,1098	325,2605	393,5041	467,1900	323,9087	340,9027	309,2053
Flujo	15,35	15,38	15,27	15,35	15,33	15,51	15,37

Tabla 3.



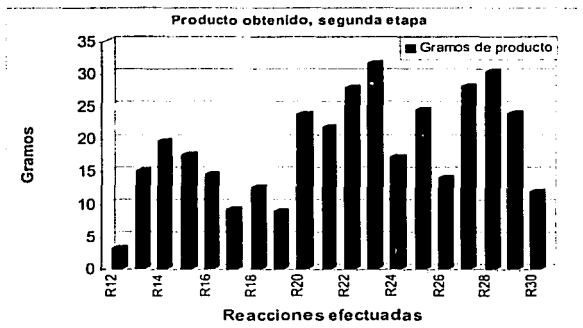
Reacción	R14	R15	R16	R13	R17	R18	R19
P. T. S	25.180.200	20.210.200	20.200.200	20.180.200	15.220.300	15.200.300	15.180.300
Gramos	19,7019	17,5016	14,434	14,9364	9,216	12,5767	8,7622
N.A.	326,9181	317,6033	305,4174	385,3282	297,5391	313,0307	286,4260
Flujo	15,14	15,26	15,28	15,39	15,41	15,47	15,28

Reacción	R12
P. T. S	20.180.100
Gramos	3,2014
N.A.	231,6627
Flujo	15,54

Tabla 4.

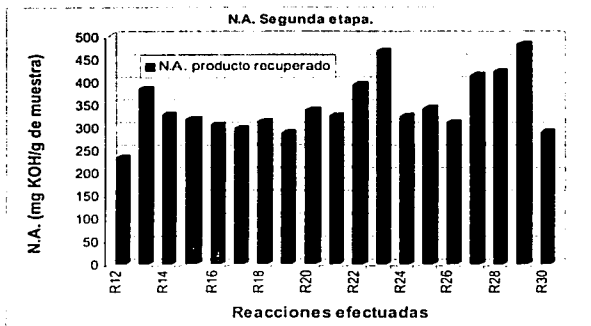
Donde P significa presión en bar, T corresponde a la temperatura en ° C, S indica la cantidad de ácido acético en mL y N.A. indica el número de ácido en mg de KOH/g de muestra.

Al extraer el producto obtenido fue muy notorio que había mayor cantidad sobre todo porque se había acumulado en el fondo del reactor, su color es ocre oscuro, de igual manera la fase líquida tiene siempre esa misma coloración (ver gráfica 7).



Gráfica 7.

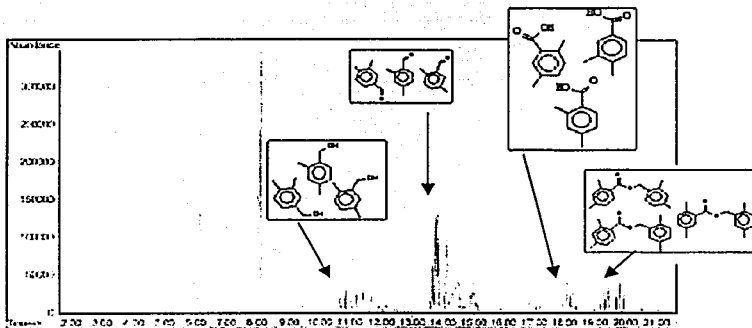
El uso de ácido acético para esta secuencia de reacciones descarta automáticamente la técnica de número de ácido para el seguimiento de la reacción, pero si se aplicó en el producto recuperado y seco, no obstante los resultados se encuentran muy lejos del N.A. teórico lo cual se debe probablemente a las impurezas. Graficando se obtiene (ver gráfica 8):



Gráfica 8.

Para aquellas reacciones que se realizaron a 22° C parte del producto presentaba una coloración mas oscura o casi negra, por lo cual se supone una ligera carbonización.

Cromatograma de la reacción R23.



Cromatograma 2.

De acuerdo con el cromatograma 2 el primer pico corresponde al ácido acético, el segundo es el pseudocumeno, en el resto del cromatograma se puede apreciar que también existe un patrón muy similar a la primera etapa cuando no se usaba disolvente, lo cual indica un sin número de



subproductos en la reacción. De igual manera cuando se analizan los espectros de los picos localizados del minuto 10 al 21 se encuentran además de los aldehídos y los ésteres, los alcoholes y monoácidos, ahora en mucho mayor cantidad de subproductos que en la etapa 1.

Para llevar a cabo el seguimiento de la reacción, y ante la dificultad de monitorear directamente los productos con los cromatógrafos, se elaboró una curva patrón de consumo de pseudocumeno.

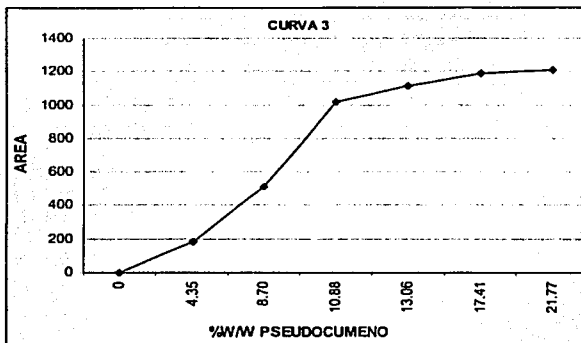
La curva se elabora atendiendo a la proporción de pseudocumeno y solvente de cada serie de reacciones:

Curva 1		Curva 2		Curva 3		Curva 4		Curva 5	
M.P. (ml)	Ac acético. (ml)	M.P. (ml)	Ac acético. (ml)	M.P. (ml)	Ac acético. (ml)	M.P. (ml)	Ac acético. (ml)	M.P. (ml)	Ac acético. (ml)
1	1	1	2	1	3	1	5	1	7
0.8	1	0.8	2	0.8	3	0.8	5	0.8	7
0.6	1	0.6	2	0.6	3	0.6	5	0.6	7
0.5	1	0.5	2	0.5	3	0.5	5	0.5	7
0.4	1	0.4	2	0.4	3	0.4	5	0.4	7
0.2	1	0.2	2	0.2	3	0.2	5	0.2	7
0	1	0	2	0	3	0	5	0	7

M.P. significa pseudocumeno.

Tabla 5.

Lo siguiente es inyectar una muestra de cada solución preparada a los cromatógrafos y elaborar la curva patrón graficando % de área vs concentración de pseudocumeno (tomando en cuenta su proporción con respecto al ácido acético), de esta manera cuando se inyectan las muestras los picos sobre los que se pone especial atención serán los correspondientes al ácido acético y pseudocumeno.



Gráfica 10.

El tiempo de retención promedio del ácido acético en el cromatografo de gases es de 2.39 minutos, mientras que el tiempo de retención promedio para el pseudocumeno es de 8.15 minutos.

### III.6.- TERCERA ETAPA EXPERIMENTAL.

En base a los resultados se decide incrementar la cantidad de catalizador, de ésta manera se evaluó otra variable muy importante, tal vez y de acuerdo con algunas referencias sería posible que la reacción llegara al producto deseado con más facilidad y cantidad apreciable. El tiempo de reacción se mantuvo también en cinco horas.

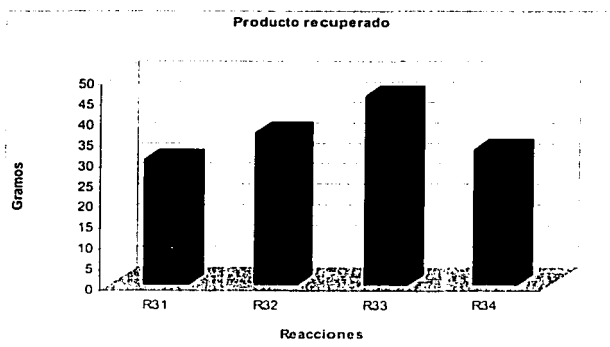
4 GRAMOS DE ACETATO DE COBALTO  
0.45 GRAMOS DE NaBr  
300 mL DE ÁCIDO ACÉTICO

Reacción	R31	R32	R33	R34
P. ° C. S	25.180.300	20.200.300	20.180.300	15.200.300
Gramos	30,172	36,849	45,768	32,722
N.A.	312,0279	325,0181	375,2019	336,7809
Flujo (mL/s)	15,19	15,57	15,36	15,24

Tabla 6.

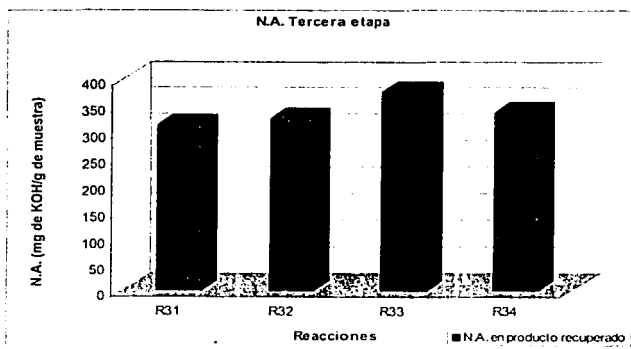


El producto recuperado es menor en N.A. esto se debe a que se encuentra muy sucio, por lo tanto el proceso de purificación es prolongado y difícil. Si se grafican estos resultados obtenemos la gráfica siguiente, en donde la reacción R33 es la de mayor producto obtenido.

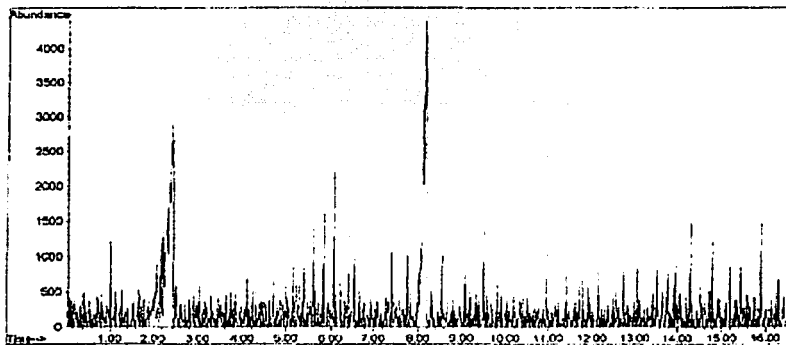


Gráfica 11.

Y graficando sus respectivos N.A, obtendremos que la pureza del producto no es muy alta. El producto recuperado directamente después de la reacción se encuentra muy sucio, esto se debe al catalizador.

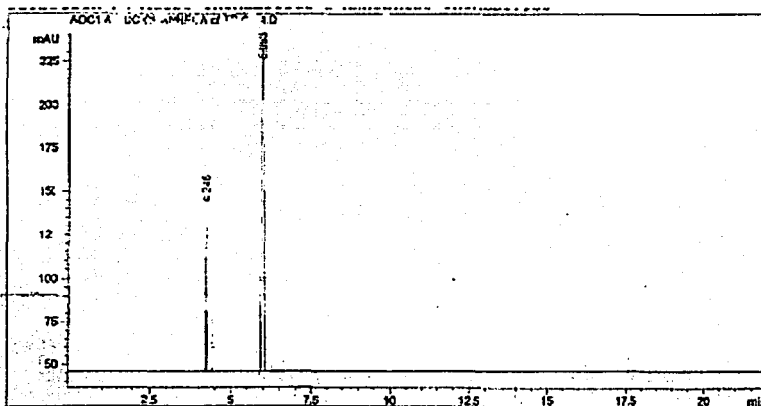


Gráfica 12.



Cromatograma 3, obtenido con la técnica de cromatografía de gases perteneciente a R33.

El cromatograma 3 de la reacción R33 a la cuarta hora, si se compara con los cromatogramas de las etapas 1 y 2 se aprecia que la cantidad de especies en el medio de reacción aumenta, esto se debe a la presencia de una mayor cantidad de catalizador y disolvente.



Cromatograma 4, obtenido con la técnica HPLC para la reacción R33.

En el cromatograma 4, se aprecia el tiempo de retención del ácido acético es de 4.24 minutos y el del pseudocumeno que es de 6.96 minutos.







### III.7.- CUARTA ETAPA EXPERIMENTAL.

La necesidad de evaluar el comportamiento de una mezcla más compleja de catalizadores motivó a repetir los cuatro experimentos de la etapa 3 y así comparar los efectos y resultados.

La carga al reactor junto con los resultados se describen en la tabla 7.

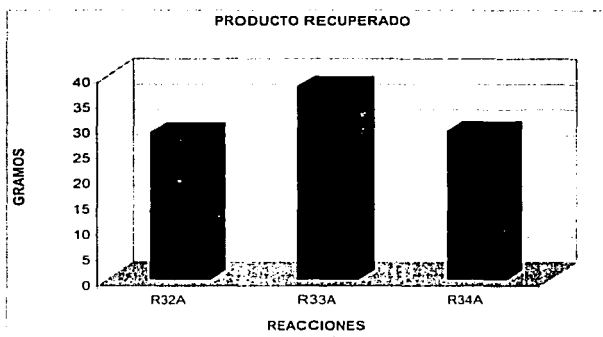
4 GRAMOS DE ACETATO DE COBALTO  
0.45 GRAMOS DE NaBr  
0.15 GRAMOS DE ACETATO DE MANGANESO  
0.15 GRAMOS DE OXIDO DE ZIRCONIO  
300 mL DE ÁCIDO ACÉTICO

Reacción	R32A	R33A	R34A
P. ° C. S	20.200.300	20.180.300	15.200.300
Gramos	28,746	37,872	29,054
N.A.	317,423	362,871	329,197
Flujo (mL/s)	15,5	15,32	15,29

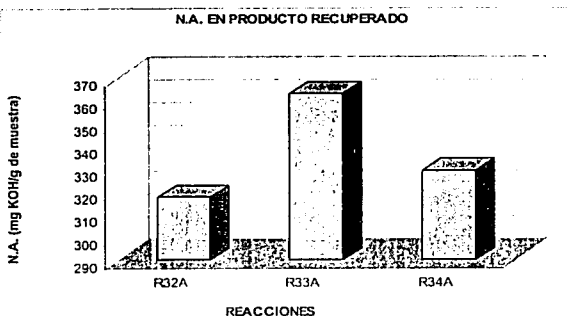
Tabla 7.

La forma en que se prepara el catalizador es similar a la enunciada en el punto III.2.1, pero el cobalto y el manganeso se preparan juntos y al final se agrega el zirconio.

Como se puede apreciar las cantidades recuperadas son menores (ver grafica 13), al igual que el número de ácido, es decir, el producto recuperado tiene bastantes impurezas.



Gráfica 13.



Gráfica 14.

No se programó una quinta etapa por escases de acetato de manganeso y oxido de zirconio, en la cual de realizarse; se recomienda según las referencias aumentar la cantidad de acetato de manganeso sin exceder más allá del 70% en relación con el acetato de cobalto, pues resultaría contraproducente <sup>(2), (3), (16), (20), (23)</sup>.

Tal vez se obtengan buenos resultados combinando las cualidades oxidantes de ambos, se utilizó el oxido de zirconio pues también se le menciona como benefactor de la oxidación <sup>(23)</sup>.



#### IV.- ANALISIS Y CONCLUSIONES.

De la primera etapa se puede concluir que dada la poca cantidad de producto obtenida es necesario siempre el uso de un disolvente con el fin de evitar que los productos interactúen entre sí y que esto sea causa de baja conversión.

Se encuentra una tendencia a mejorar la oxidación si la presión se encuentra entre 15 y 25 bar de presión y las temperaturas se encuentran entre los 175 y 210° C, combinando preferentemente alta presión con baja temperatura .

Una temperatura elevada afecta la solubilidad del aire en el medio de reacción aún y cuando la presión sea alta, la cinética se verá afectada en forma desfavorable, se supone que los radicales generados ante la escasa cantidad de oxígeno disuelto tienden a otros subproductos.

Tal vez se requiera de un proceso continuo y no por cargas (batch), para retirar poco a poco el ácido trimelítico (ó el anhídrido trimelítico) y recircular el producto restante y sin reaccionar, o bien, el producto que ha reaccionado parcialmente.

Al interpretar los cromatogramas (todos son parecidos al ejemplo mostrado) se hace evidente que sin solvente solamente la etapa de oxidación aldehído perdura lo suficiente el hecho que se presenten los esteres indica el consumo de productos refiriéndonos a los ácidos (ya sea mono ácidos o diácidos) y la etapa alcohol.

Los cromatogramas de la segunda etapa hacen evidente lo anterior pues el solvente permite que las especies sobrevivan un poco más, sin embargo no lo suficiente para seguir oxidándose hasta el triácido, ni siquiera a los 700 mL, es decir, una relación 1 a 7 mejora la situación. Ahora bien que aunque las reacciones con proporción de disolvente 1:7 tuvieron duración de 5 horas no alcanzaron a generar una cantidad de producto satisfactoria, además de que el producto extraído se encontraba mucho más sucio.

Las relaciones 1:1 y 1:2 se deben descartar pues no benefician al sistema, las relaciones 1:3 y 1:5 dan buenos resultados en cuanto a la conversión y calidad del producto, la relación 1:7 no se recomienda, el producto obtenido tiene bastantes impurezas.



A temperaturas que sobrepasen los 210 °C se corre un riesgo de carbonización del producto obtenido. Y no se debe utilizar una presión menor a 10 bares si se seleccionan temperaturas arriba de 150° C, pues el disolvente cambia a fase vapor, dato comprobado experimentalmente y que se pudo observar en la probeta de venteo que forma parte del sistema de reacción.

Algo que se aprecia cuando se añade el ácido acético como disolvente, es que el catalizador ensucia bastante al producto, si se incrementa la cantidad de catalizador tanto más impuro será el mismo y se dificultará su recuperación, aunque sí es un hecho que a mayor cantidad de catalizador mejora la conversión.

La adición del acetato de manganeso en la etapa cuatro indica un efecto contraproducente en cuanto a la conversión, algo que algunas referencias anticipaban (referencias 38 y 39), desgraciadamente no se pudieron hacer más ensayos aumentando la proporción de acetato de manganeso como sugieren otras fuentes (referencia 23) ya que se dispone de poca cantidad en el laboratorio.

Se concluye que un sistema de oxidación con temperatura de 180° C, una presión que puede variar de 15 a 25 bares, con un tiempo de reacción de 6 horas tiene una conversión aceptable para un proceso batch, más allá de las 6 horas la conversión varía muy poco.

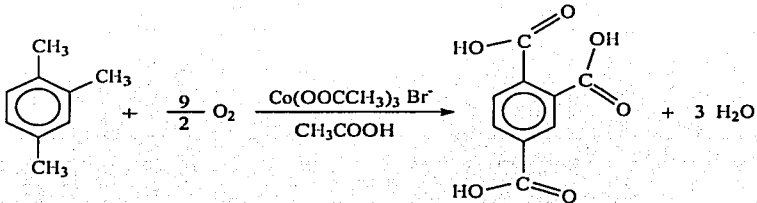
Se prepara el catalizador en relación al 1% en peso con los reactivos, para 100 mL de pseudocumeno se utilizan 4 gramos de acetato de cobalto (II) y 0.45 gramos de bromuro de sodio.

Sí experimentalmente se inició con 100 mL de pseudocumeno equivalentes a 87.58 gramos, que también equivalen a 0.7286 mol iniciales y suponiendo en caso ideal (aclarando que forzosamente existirán subproductos) que se deben obtener 153.12 gramos, en la reacción R33 se obtuvieron 45.768 gramos de producto. Algo así como el 29.83% de eficiencia en cuanto a la conversión.



## APENDICE A ANALISIS TERMODINAMICO DE LA REACCION.

Reacción.



Calor de formación <sup>(14)</sup>.

A partir de la reacción se puede calcular el calor de formación, de acuerdo a la siguiente formula:

$$\Delta H_T = \Delta H^0 + \int C_p dT$$

donde:

$$\Delta H_T = \Delta H^0 + \Delta C_p(\Delta T) \quad \text{Si } C_p = \text{cte.}$$

$$\Delta C_p = \sum (N_i C_{p_i})_{\text{prod}} - \sum (N_i C_{p_i})_{\text{react.}}$$

Si se conocen las capacidades caloríficas medias,  $C_{p_m}$  para los reactivos y productos en un intervalo de temperatura  $T_0$  a  $T$ , la integral es directa.

Bajo estas condiciones la relación entre  $\Delta H_T$  y  $\Delta H^0$  es:

$$\Delta H_T = \Delta H^0 + \sum (N_i C_{p_{mi}})_{\text{prod}} \cdot (T - T_0) - \sum (N_i C_{p_{mi}})_{\text{react.}} \cdot (T - T_0).$$

Donde  $C_{p_{mi}}$  es la capacidad calorífica media del componente  $i$ .

$N_i$  = número de moles de la especie  $i$

El calor de formación a 25 °C, para los productos y reactivos es: (ref. 59 y apéndice D)

$$\Delta H^0_{\text{pseudocumeno}} = -14794.1 \text{ cal/mol} = -61.9 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta H^0_{\text{ác. trimelítico}} = -281828.8 \text{ cal/mol} = -1179.2 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta H^0_{\text{agua}} = -68317 \text{ cal/mol} = -285.845 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta H^0_{\text{oxígeno}} = 0 \text{ cal/mol} = 0 \text{ kJ/mol.}$$



Las capacidades caloríficas medias para los productos y reactivos son: (referencia 59 y apéndice D)

$$C_{p,m} \text{ pseudocumeno} = 51.624 \text{ cal/mol K} = 216 \text{ J/mol K} \quad (0 \text{ a } 200^\circ \text{ C}).$$

$$C_{p,m} \text{ ác. trimelítico} = 59.487 \text{ cal/mol K} = 248.9 \text{ J/mol K} \quad (0 \text{ a } 227^\circ \text{ C}).$$

$$C_{p,m} \text{ agua} = 18 \text{ cal/mol K} = 75.31 \text{ J/mol K} \quad (0 \text{ a } 200^\circ \text{ C}).$$

$$C_{p,m} \text{ aire} = 7.008 \text{ cal/mol K} = 29.6 \text{ J/mol K} \quad (25 \text{ a } 200^\circ \text{ C}).$$

Cálculos:

Si la reacción se efectúa a  $25^\circ \text{ C}$  (298 K) calcular:

$$\Delta H^0_r = \sum (\Delta H^0_f)_{\text{prod}} - \sum (\Delta H^0_f)_{\text{react.}}$$

$$\Delta H^0_r = [-68317 \text{ cal/mol} + (-281828.8 \text{ cal/mol})] - [0 \text{ cal/mol} + (-14794.1 \text{ cal/mol})] = -335351.7 \text{ cal/mol}$$

Una vez efectuada la reacción calentar a  $180^\circ \text{ C}$  (453 K) ó a la temperatura deseada, para ello se calcula:

$$\Delta H^{180}_r = [(\nu C_{p,m})_{\text{agua}} + (\nu C_{p,m})_{\text{ác. trimelítico}}] - [(\nu C_{p,m})_{\text{aire}} + (\nu C_{p,m})_{\text{pseudocum.}}] (\Delta T) =$$

$$\Delta H^{180}_r = \{[(3)(18 \text{ cal/mol K}) + 1(59.48 \text{ cal/mol K})] - [(9/2)(7.08 \text{ cal/mol K}) + 1(51.624 \text{ cal/mol K})]\}(453 \text{ K} - 298 \text{ K}) =$$

$$\Delta H^{180}_r = (-89.85 \text{ cal/mol K})(155 \text{ K}) = -13926.75 \text{ cal/mol.}$$

Donde  $\nu$  = coeficiente estequiométrico.

El calor total será:

$$\Delta H_T = \Delta H^0_r + \Delta H^{180}_r.$$

$$\Delta H_T = -335351.7 \text{ cal/mol} + -13926.75 \text{ cal/mol} = -349278.45 \text{ cal/mol.}$$

$$\Delta H_T = -1461.416 \text{ kJ/mol a } 180^\circ \text{ C.}$$

PROPIEDADES FÍSICAS Y TERMODINÁMICAS DE LOS POLIMETIL BENCENOS <sup>(16)</sup>

PROPIEDAD	1,3,5- TRIMETIL BENCENO	1,2,4- TRIMETIL BENCENO	1,2,3- TRIMETIL BENCENO	1,2,4,5- TETRAMETIL BENCENO	1,2,3,5- TETRAMETIL BENCENO	1,2,3,4- TETRAMETIL BENCENO	PENTAMETIL BENCENO	HEXAMETIL BENCENO
CAS.	[108-67-8]	[95-63-6]	[526-73-8]	[95-93-2]	[527-53-7]	[488-23-3]	[700-12-9]	[87-85-4]
Peso molecular.	120.194	120.194	120.194	134.221	134.221	134.221	148.248	162.275
Punto de ebullición °C.	164.74	169.38	176.12	196.80	198.00	205.04	231.9	263.8
Punto flash °C	-43.0	-46.0	51.0	67.0	68.0	73.0		
Densidad g/cm <sup>3</sup>								
A 20 °C	0.8651	0.8758	0.8944	0.8875	0.8903	0.9052	0.917	solid
A 25 °C	0.8611	0.8718	0.8905	0.8837	0.8865	0.9015	0.913	solid
Punto de congelación °C en aire a 101.3 kPa	-44.694	-43.881	-25.344	79.240	-23.689	-6.229	54.35	165.7
Índice de refracción, n <sub>D</sub> a 25 °C	1.49684	1.50237	1.51150	1.5093	1.5107	1.5181	1.525	solid
Tensión superficial, mN/m (=dyn/cm), a 20 °C	28.84	29.72	31.28	Solido	33.51	35.81	solid	solid
Temperatura crítica, °C	364.20	376.02	391.32	401.85	405.85	416.55		
Presión crítica, kPa	3127	3232	3454	2940	2860	2860		
Volumen crítico, cm <sup>3</sup> /mol	427	427	427	482	482	482		
Calor de vaporización en el P. Eb. KJ/mol	39.0	39.2	40.0	45.52	43.81	45.02	45.1	48.2
Calor de formación a 25 °C, líquido, kJ/mol	-63.4	-61.8	-58.5	-119.87	-96.35	-90.20	-135.1	-171.5
Calor de combustión, kJ/mol a 25 °C	5193.1	5194.8	5198.0	5816.0	5839.6	5845.7	6490.8	
Constante dieléctrica, a 20 °C		2.383	2.636			238.3		
Calor específico, Cp, líquido, a 25 °C, J/(mol·K)	200.5	214.9	216.4		240.7			

APÉNDICE B POLIMETILBENCENOS



Facultad de Química, U.N.A.M.







PROPIEDADES DE ACIDOS BENCPOLICARBOXILICOS (29).

NOMBRE COMUN	PESO MOLECU -LAR	PUNTO DE FUSIÓN	CONSTANTES DE DISOCIACIÓN EN SOLUCIÓN ACUOSA						$\Delta H_f$ a 25 °C, KJ/mol	SOLUBILIDAD, g/100g DE AGUA	
			$pK_1$	$pK_2$	$pK_3$	$pK_4$	$pK_5$	$pK_6$		A 25 °C	A 100 °C
Ftálico	166.14	211	2.95	5.41					-782	0.7	19.0
Isoftálico	166.14	384	3.62	4.60					-803	0.012	0.32
Tereftálico	166.14	402	3.54	4.46					-816	0.0017	0.033
Hemimelitico <sup>a</sup>	210.15	197	2.80	4.20	4.87				-1160	V sol	V sol
Trimelitico	210.15	238	2.52	3.84	5.20				-1179	2.1	60
Trimesico	210.15	380	2.12	3.89	4.70				-1190	0.24	6.4
Melofanico	254.16	241	2.06	3.25	4.73	6.21			-1562	Sol	V sol
Prehnitico	254.16	238	2.38	3.51	4.44	5.81			-1549		
Piromelitico	254.16	282	1.92	2.87	4.49	5.63			-1571	1.5	>30
Bencenpentacar- boxilico	298.17	228	1.80	2.73	3.97	5.25	6.4 6		-1930	Sol	V sol
Melitico	342.18	288	1.40	2.19	3.31	4.78	5.8 9	6.96	-2299	sol	V sol

a El ácido hemimelitico usualmente es manejado como como dehidrato PM = 246 18, Punto de fusión = 191 °C

**APÉNDICE D HOJAS DE SEGURIDAD DE REACTIVOS.****1,2,4- TRIMETIL BENCENO** (40), (45), (46), (48), (49), (62), (64), (65).

**Sinónimos:** 1,2,5-Trimetilbenceno, psi-cumeno, pseudocumeno, pseudocumol, as-trimetilbenceno, trimetilbenceno asimétrico, P-357,  $C_9H_{12}$ , STCC 4913161. OHS26680, RTECS DC3325000.

**Registro CAS:** [ 95-63-6 ].

**Peso molecular:** 120.19 gramos/mol.

**Número EC (EICNES):** 231-599-9.

**Clasificación NFPA (0-4):** Salud = 2, flamabilidad = 2, reactividad = 0.

**Color:** poco colorido.

**Olor:** muy distintivo, dulce.

**Descripción física:** líquido.

**Peligros a la salud:** irritante tanto para el tracto respiratorio, piel y ojos, causa depresión del tracto respiratorio.

**Riesgos físicos:** riesgo de ignición, es un combustible tanto líquido como en fase vapor.

**Efectos potenciales a la salud.****Inhalación**

Periodos de inhalación corta: irritación del tracto respiratorio.

Periodos de inhalación larga: asma, dolor de cabeza, nauseas.

**Contacto con la piel.**

Periodos de exposición corta: irritación.

Periodos de exposición larga: irritación.

**Contacto con los ojos.**

Periodos de exposición corta: irritación.

Periodos de exposición larga: irritación.

**Ingestión**

Periodos de inhalación corta: desordenes digestivos.

**Categoría carcinogénica.**

OSHA: No.



NTP: No.  
IARC: No.

#### **Primeros auxilios y medidas.**

**Inhalación:** retirar inmediatamente de la fuente, de ser necesario usar máscara o dispositivo de respiración artificial, proporcionar atención médica.

**Contacto con la piel:** remover inmediatamente la ropa contaminada, joyería y zapatos. Lavar con jabón o detergente suave y grandes cantidades de agua hasta que no queden remanentes del químico (por 15 o 20 minutos). De ser necesario proporcionar asistencia médica.

**Contacto con los ojos:** lavarlos con gran cantidad de agua, ocasionalmente despegar los párpados, hasta que no queden remanentes del químico, continuar con salina normal hasta que se transporte al hospital. Cubrir con vendaje estéril. Proporcionar atención médica inmediata.

**Ingestión:** si la persona se encuentra inconsciente, mantener la cabeza de lado, no provocar el vómito en ese estado o dar a beber algún fluido. Si ocurre el vómito, mantener la cabeza baja hasta la cadera para ayudar a prevenir la aspiración. Contacte inmediatamente al centro de atención para brindar la atención médica. Por ingestión considere el lavado gástrico, carbón activado.

#### **Medidas de control de fuego.**

**Riesgos de fuego y explosividad:** riesgo de fuego moderado. El vapor es mas pesado que el aire, los vapores y gases pueden encender con fuentes distantes de ignición.

**medio de extinción:** espuma resistente de alcohol, dióxido de carbono polvo químico seco regular, agua, en incendios extensos: usar espuma regular o inundar con agua en espray fino.

**Combate al fuego:** mover el contenedor del área de fuego, si no se corre ningún riesgo, enfriar los contenedores con agua en espray aún y cuando el incendio este controlado, permanecer lejos de los límites de los tanques. Para fuegos en área de almacenaje, los contenedores deben ser enfriados con agua hasta después de apagar el incendio, si esto es imposible entonces tomar las siguientes precauciones: deben salir del área las personas innecesarias, aislar el área de riesgo y restringir el acceso, retirarse inmediatamente al escuchar algún sonido proveniente del venteo o cambios de color



en el tanque debido al fuego. Para tanques, carros tanque o pipas, evacuar un radio de 800 metros (1/2 milla). No intente extinguir el fuego en materiales fluidos, primero deben ser detenidos. Rociar con agua en espray fino, no rociar el material con chorros de agua a alta presión, el agua se aplica desde un área protegida o distancia segura eludir la inhalación del material o productos de combustión, colocarse en zonas bajas (agachado) y en sitios aereados.

**Clase de flamabilidad (OSHA):** clase II líquido flamable.

**Medidas de mitigación en accidentes.**

**Mitigación ocupacional:** mantener alejado del calor, flamas, chispas y demás fuentes de ignición.

Remover esas fuentes de ignición deteniéndose si existe un riesgo, reducir los vapores con un agua en espray, pequeños derrames: absorberlos con arena u otro material no combustible. Colectar el material derramado en un contenedor apropiado para su depósito, alejar fuentes de agua, y redes de alcantarillado. Retirar al personal innecesario, aislar el área de riesgo y restringir el acceso.

**Manejo y almacenamiento:** almacenar y manejar en concordancia con las regulaciones y estándares correspondientes, el material se encuentra sujeto a las regulaciones de almacenamiento: U.S. OSHA 29 CFR 1910. 106, se requiere enterrar y aseguramiento. Mantener lejos de sustancias incompatibles.

**Control de exposición y protección al personal.**

**Límites de exposición:** 1,2,4-trimetilbenceno, pseudocumeno.

25 ppm (125 mg/m<sup>3</sup>) ACGIH TWA.

25 ppm (125 mg/m<sup>3</sup>) NIOSH recomendado TWA 10 horas.

20 ppm (100 mg/m<sup>3</sup>) EC MAK TWA.

**Ventilación:** proveniente del sistema de ventilación local, el equipo debe resistir las explosiones. si el material se encuentra presente en concentración explosiva. Asegurarse de cumplir con los límites de exposición establecidos.

**Protección a los ojos:** llevar gogles de protección resistentes, proveer una fuente para el lavado de ojos de emergencia y regadera para un mojado rápido en el área de trabajo.

**Ropa:** utilizar ropa adecuada resistente a químicos.



**Respiradores:** bajo condiciones de uso frecuente o exposición severa, la protección respiratoria es necesaria. La protección respiratoria se encuentra graduada en orden de mínimo a máximo, considerar con precaución sus propiedades antes de su uso.

Cualquier respirador de cartucho químico con cartucho para vapores orgánicos.

Cualquier respirador de cartucho con protección de rostro completo y con cartucho para vapores orgánicos.

Cualquier respirador purificador de aire con protección de rostro completo y bote para vapores orgánicos.

Para concentraciones desconocidas o inmediatamente peligrosas para la salud o la vida.

Cualquier respirador con fuente de aire con protección de rostro completo y operado a la presión demanda u otros modos de presiones positivas en combinación con una fuente de escape separada.

Cualquier aparato que contenga un respirador con protección total de rostro.

#### Propiedades físicas y químicas.

Estado físico: líquido claro.

Color: poco coloreado.

Olor: a aromático.

Peso molecular 120.19 gramos/mol.

Formula molecular:  $C_9H_{12}$ .

Punto de ebullición: 168.9 - 169.3° c a 760 mm Hg.

Punto de fusión: -43.8° C.

Punto de congelación: -25° C.

Presión de vapor: 1 mm Hg a 13.3° C, 1.7 mm Hg a 20° C, 4.5 mm Hg a 37.7° C, 7 mm Hg a 44.4° C, 341 mm Hg a 140.1° C.

0.18 kPa a 20° C, 0.300 kPa a 25° C, 11.7 kPa a 100° C, 28.3 kPa a 125° C, 60.3 kPa a 150° C.

Densidad de relativa vapor (aire = 1): 4.1.

Densidad relativa de la mezcla vapor/aire (aire = 1): 1.01.

Gravedad especifica (agua = 1): 0.8758 a 20° C.

Densidad: 0.889 a 18° C, 0.8758 a 20° C.

Solubilidad en agua: insoluble 0.006%, 57 mg/L a 25° c, 0.005 g/100 mL, miscible con alcohol etílico, benceno, éter etílico, acetona.



PH: 5 a 7.  
Volatilidad: 100%.  
Índice refractivo: 1.5045 a 1.5048 a 20° C.  
Umbral de olor: 0.8 mg/m<sup>3</sup>.  
Rapidez de evaporación: 0.15 (agua = 1).  
Temperatura de autoignición: 470 - 500° C.  
Constante de la ley de Henry: 0.00616 atm\*m<sup>3</sup>/mole, a 25° C.  
Constante de velocidad atmosférica OH: 3.25\*10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup>/(molécula\*segundo) a 25° C.  
Punto de inflamación: 44 - 48° C.  
Límite inferior de flamabilidad: 0.9%.  
Límite superior de flamabilidad: 6.4%.  
Punto de autoignición: 500° C.

**Datos termoquímicos.**

$$\Delta_f H^\circ_{\text{gas}} = -13.9 \text{ +/- } 1 \text{ kJ/mol.}$$

$$S^\circ_{\text{gas, 1 bar}} = 395.76 \text{ J/mol}^\circ\text{K.}$$

$$\Delta_f H^\circ_{\text{liquido}} = -61.9 \text{ +/- } 1.1 \text{ kJ/mol.}$$

$$S^\circ_{\text{liquido, 1 bar}} = 283.83 \text{ J/mol}^\circ\text{K.}$$

**C<sub>p</sub> del gas a presión constante.**

C <sub>p,gas</sub> (J/mol* <sup>o</sup> K)	Temperatura (K)	C <sub>p,gas</sub> (J/mol* <sup>o</sup> K)	Temperatura (K)
113.1	200	324.3	800
143.3	273.15	344.8	900
154.1 +/- 0.4	298.15	362.3	1000
155.0	300	377.3	1100
198.5	400	390.2	1200
238.0	500	401.4	1300
271.7	600	411.0	1400
300.2	700	419.3	1500

**C<sub>p</sub> del liquido a presión constante.**

C <sub>p,liq</sub> (J/mol* <sup>o</sup> K)	Temperatura (K)	C <sub>p,liq</sub> (J/mol* <sup>o</sup> K)	Temperatura (K)
213.11	298.15	210.41	299.8
212.1	295.99	213.0	298
214.97	298.15	212.1	297.3

**Datos de cambio de fase.**

$$T_{\text{ebullición}} = 442.4 \text{ +/- } 0.8 \text{ K}$$

$$T_{\text{fusión}} = 226 \text{ +/- } 9 \text{ K}$$

$$T_{\text{triple}} = 228.6 - 229.33 \text{ K}$$



$T_c = 650 \pm 30 \text{ K}$

$P_c = 31 \pm 10 \text{ bar}$

$\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 39.3 - 47.94 \text{ kJ/mol}$ .

Entalpia de fusión  $\Delta_{\text{fus}}H = 12.648 \text{ kJ/mol}$  a  $228.6 \text{ K}$ .

Entropía de fusión  $\Delta_{\text{fus}}H = 55.3 \text{ kJ/mol}$  a  $228.6$ .

Entalpia de transición de fase  $\Delta H_{\text{transición}} = 13.19 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$  a  $229.33 \text{ K}$ .

Entropía de transición de fase  $\Delta S_{\text{transición}} = 55.3 \text{ kJ/mol}$  a  $229.33 \text{ K}$ .

#### Datos de reacción.

$\Delta_c H^\circ = -5190.6 - 5194.8 \pm 1.0 \text{ kJ/mol}$ .

#### Datos de la ley de Henry.

$k_H^\circ$  = constante de la ley de Henry para solubilidad en agua a  $298.15 \text{ K}$ .

$k_H^\circ$ (mol/kg*bar)	$d((k_H^\circ))/d$ (1/T)(K)	Referencia	$k_H^\circ$ (mol/kg*bar)	$d((k_H^\circ))/d$ (1/T)(K)	Referencia
0.15	4300	Hansen, Zhou, 1995	0.18		Yaws and yang, 1992
0.15	4200	Hansen, Zhou, 1993	0.17		Mackay and Shiu, 1981

$T_c = 649.2 \text{ K}$ .

$P_c = 3.23 \text{ Mpa}$ .

$V_c = 435.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$ .

Compresibilidad crítica: 0.256.

Datos energéticos del ión en fase gas.

Energía de ionización (evaluada) =  $8.27 \pm 0.01 \text{ eV}$ .

Constantes de Antoine (región:  $51 - 198^\circ \text{ C}$ ).

$A = 7.04080$ ,  $B = 1593.96$ ,  $C = 207.080$ .

#### ECUACIÓN DE ANTOINE

$$\log [P_i^\circ] = A - \frac{B}{t + C}$$

Constante dieléctrica =  $2.4$  A  $15.55^\circ \text{ C}$ .

Estabilidad y reactividad.

Reactividad: estable a temperatura y presión normales.

Condiciones a evitar: evitar el calor, flamas, chispas y otras fuentes de ignición, los contenedores podrían romperse o explotar si se exponen al calor. Evitar el contacto con materiales incompatibles.



**Incompatibilidades:** agentes oxidantes (cloratos, perclorato, peróxidos, nitratos, cloruro, bromuro y fluoruro), ácido nítrico.

**riesgos de descomposición:** productos de descomposición térmica: óxidos de carbón.

**Polimerización:** no polimeriza.

#### **Información toxicológica.**

**Datos de toxicidad:** 5 mg/Kg oral-rata LD50; 18 mg/m<sup>3</sup>/4 horas inhalación-rata LC50 = 5 mg/Kg; 1752 mg/Kg intraperitoneal -rata LDLo; 1788 mg/Kg intraperitoneal-cerdo de guinea LDLo; 10mg/Kg/ 4 semanas intermitente oral-rata TDLo; 1172 mg/Kg/26 semanas intermitentes oral-rata TDLo; 6400 mg/Kg/8 semanas intermitentes oral-rata TDLo; 20 mg/m<sup>3</sup>/24 horas, 17 semanas intermitentes inhalación-rata TCLo.

**Efectos locales:** irritante: inhalación, piel, ojos.

**Nivel agudo de toxicidad:** moderadamente toxico por ingestión, inhalación, causa dermatitis.

**Organos afectados:** sistema nervioso central.

**Condiciones medicas agravadas por exposición:** desordenes del sistema nervioso.

#### **Efectos en la salud.**

##### **Inhalación**

**Exposición aguda:** altas concentraciones pueden causar irritación en la membrana mucosa, depresión del sistema nervioso central y neumotitis química en ratas, 40 mg/L causaron su postración, mientras que de 40 – 45 mg/L causaron baja de reflejos.

**Exposición crónica:** los trabajadores expuestos a la mezcla de isómeros de trimetilbenceno se quejaron de bronquitis asmática, dolor de cabeza, fatiga, tensión, ansiedad nerviosismo y somnolencia. Las pruebas de sangre mostraron una tendencia a la anemia hipocrómica y anomalías en la coagulación con sangrado en encías y nariz. No obstante, estos efectos también podrían ser ocasionados por pequeñas cantidades de benceno en el aire, ratas expuestas a 1700 ppm de la mezcla isomérica por cuatro meses mostraron pérdida de peso, incrementando progresivamente la limfopenia y neutrofilia, marcada depresión del sistema nervioso central.

##### **Contacto con la piel.**

**Exposición aguda:** irritación, no es probable la toxicidad sistémica debido a absorción.

**Exposición crónica:** el prolongado y repetido contacto puede causar dermatitis.

##### **Ingestión**

**Exposición aguda:** puede causar irritación gastrointestinal con diarrea y nauseas.



**Información ecológica.**

Toxicidad en peces: 7720  $\mu\text{g/L}$  96 horas LC50 (mortalidad), pececillo de cabeza grasa (Pimephales promelas).

Toxicidad en invertebrados: 17000  $\mu\text{g/L}$  48 horas LC50 (mortalidad) cangrejo comestible (Cáncer magister).

pH = 7.24, el trimetil benceno pudiera tener un valor aproximado  $\text{Koc} = 720$ . Poca movilidad en la tierra. Se volatiliza de las superficies secas. Se biodegrada aeróbicamente tanto en tierra como en agua, los microorganismos anaeróbicos ejercen una insignificante acción. En el agua es absorbido en sedimentos o pequeñas partículas de material. Resulta tóxico a la vida acuática.

**ACIDO 1,2,4- BENCENTRICARBOXÍLICO.** (40), (41), (42), (43), (49), (55), (62), (64), (65)

**Sinónimos:** Ácido 4-carboxifáltico, 1,2,4-tricaboxibenceno, Ácido 1,4,5- trimetil benceno, Ácido 1,3,4- trimetil benceno, TMAC,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$ , OHS35028, DC1980000.

**Registro CAS:** [ 528-44-9 ].

**Peso molecular:** 120.19 gramos/mol.

**Número EC (EINECS):** 208-432-3.

**Clasificación NFPA (0-4):** salud = 2, flamabilidad = 1, reactividad = 0.

**Color:** poco colorido.

**Descripción física:** cristales.

**Otros usos:** en solución acuosa al 2% detección gravimétrica de HF, Th, Zr; detección de fluorescencia de Cu, V.

**Peligros a la salud:** irritante para el tracto respiratorio.

**Riesgos físicos:** las mezclas de aire y polvos tienen riesgo de ignición o explosión.

**Efectos potenciales a la salud.**

**Inhalación**

Periodos de inhalación corta: irritación del tracto respiratorio.

Periodos de inhalación larga: no hay información disponible.

**Contacto con la piel.**

Periodos de exposición corta: irritación.

**Contacto con los ojos.**



Periodos de exposición corta: irritación.

Periodos de exposición larga: no hay información disponible.

### **Ingestión**

Periodos de inhalación corta: vomito.

Periodos de inhalación larga: no se tienen datos sobre efectos adversos.

### **Categoría carcinogénica.**

OSHA: No.

NTP: No.

IARC: No.

### **Primeros auxilios y medidas.**

**Inhalación:** retirar inmediatamente de la fuente de ser necesario usar máscara o dispositivo de respiración artificial, proporcionar atención médica.

**Contacto con la piel :** remover inmediatamente la ropa contaminada, joyería, y zapatos, lavar con jabón o detergente suave y grandes cantidades de agua hasta que no queden remanentes del químico (por 15 o 20 minutos). De ser necesario proporcionar asistencia médica.

**Contacto con los ojos:** lavarlos con gran cantidad de agua, ocasionalmente despegar los párpados, hasta que no queden remanentes del químico, continuar con salina normal hasta que se transporte al hospital, cubrir con vendaje estéril. Proporcionar atención médica inmediata.

**Ingestión:** si la persona se encuentra inconsciente, mantener la cabeza de lado, no provocar el vomito en ese estado o dar a beber algún fluido. Si ocurre el vomito, mantener la cabeza baja hasta la cadera para ayudar a prevenir la aspiración. Contacte inmediatamente al centro de atención para brindar la atención médica.

### **Medidas de control de fuego.**

**Riesgos de fuego y explosividad:** riesgo de fuego ligero, las mezclas de polvo y aire pueden encenderse o explotar.

**Medio de extinción:** dióxido de carbono, polvo químico seco regular, agua, para incendios extensos: usar espuma regular o inundar con agua en espray fino.

**Combate al fuego:** mover el contenedor del área de fuego, si no se corre ningún riesgo. No rociar el material con corrientes fuertes de agua para evitar esparcirlo, no rociar el



material con chorros de agua a alta presión. Utilice los agentes extintores adecuados para fuego en los alrededores, procure tener un dique para el depósito posterior.

**Medidas de mitigación en accidentes.**

**Mitigación ocupacional:** colectar el material derramado en un contenedor apropiado para su depósito. Alejar fuentes de agua, y redes de alcantarillado. retirar al personal innecesario, aislar el área de riesgo y restringir el acceso.

**Manejo y almacenamiento:** almacenar y manejar en concordancia con las regulaciones y estándares correspondientes, mantener lejos de sustancias incompatibles.

**Control de exposición y protección al personal.**

**Límites de exposición:** ácido 1,2,4-bencentricarboxílico.

No hay límites establecidos.

**Ventilación:** proveniente del sistema de ventilación local, el equipo debe resistir las explosiones si el material se encuentra presente en concentración explosiva, asegurarse de cumplir con los límites de exposición aplicables.

**Protección a los ojos:** llevar goggles de seguridad resistentes al uso y salpicaduras. Proveer una fuente para el lavado de ojos de emergencia y regadera para un mojado rápido en el área de trabajo.

**Ropa:** utilizar ropa adecuada resistente a químicos.

**Guantes:** utilizar guantes adecuados resistentes a químicos.

**Respiradores:** bajo condiciones de uso frecuente o exposición severa, la protección respiratoria es necesaria, la protección respiratoria se encuentra graduada en orden de mínimo a máximo. Considerar con precaución sus propiedades antes de su uso.

Cualquier respirador para polvos, neblina y humos.

Cualquier respirador purificador de aire con alta eficiencia en filtrado de partículas.

Cualquier respirador potente con filtro para polvos, neblina y humos.

Cualquier respirador potente con purificador de aire con alta eficiencia en filtrado de partículas.

Para concentraciones desconocidas o inmediatamente peligrosas para la vida o la salud.



Cualquier respirador con fuente de aire con protección total de rostro y operado a presión demandada o bien en modo de presión positiva en combinación con una fuente separada de escape.

Cualquier aparato que contenga aereador y protección completa de rostro.

### Propiedades físicas y químicas.

Estado físico.	sólido.
Color:	poco coloreado, blanco.
Forma física:	cristales.
Olor:	a aromático.
Peso molecular	210.14 gramos/mol.
formula molecular:	$C_6H_3(CO_2H)_3$ .
Punto de fusión:	229 - 238° C.
Presión de vapor:	$2.88 \cdot 10^{-008}$ mm Hg a 25° C...
Densidad de relativa vapor (aire = 1):	.
Solubilidad en agua:	2.1%, $2.1 \cdot 10^4$ mg/L a 25° C, es soluble en etanol, $Et_2O$ , dimetil formaldehído, moderadamente soluble en acetato de etilo, acetona, ligeramente soluble en tetracloruro de carbono, xileno, prácticamente insoluble en cloroformo y benceno.

Rapidez de evaporación: 0.15 (agua = 1).

Constante de la ley de Henry:  $4.39 \cdot 10^{-017}$  atm $\cdot$ m<sup>3</sup>/mole, a 25° C.

Constante de velocidad atmosférica OH:  $1.63 \cdot 10^{-012}$  cm<sup>3</sup>/(molécula $\cdot$ segundo) a 25° C.

Constante de disociación pKa: 2.52.

Valores  $Pk_a = Pk_{a1} = 2.42$ ,  $Pk_{a2} = 3.71$ ,  $Pk_{a3} = 5.01$ , (a 25° C, KCl 0.1 M).

Log P (octanol-agua): 0.95

### Datos termoquímicos del ácido trimelítico.

$\Delta_f H^\circ_{sólido} = -1179.2 \pm 0.79$  kJ/mol.

### Datos termoquímicos de reacción.

$\Delta_c H^\circ = -3219.9 \pm 0.79$  kJ/mol.

### Estabilidad y reactividad.

Reactividad: estable a temperatura y presión normales.

Condiciones a evitar: evitar el calor, flamas, chispas y otras fuentes de ignición, los contenedores podrían romperse o explotar si se exponen al calor. Evitar el contacto con materiales incompatibles.



**Incompatibilidades:** agentes oxidantes.

**Riesgos de descomposición:** productos de descomposición térmica: óxidos de carbón.

**Polimerización:** no polimeriza.

**Información toxicológica.**

Datos de toxicidad: 2500 mg/Kg oral-ratón.

Efectos locales: irritante: inhalación.

Nivel agudo de toxicidad: moderadamente tóxico por ingestión.

**Efectos en la salud.**

**Inhalación**

Exposición aguda: el ácido trimelítico puede causar irritación. Las pruebas en animales mostraron evidencia de ello, incluyendo tos salivación, espasmos en la garganta y descarga de mucosidades.

Exposición crónica: la repetida exposición puede causar intoxicación.

**Contacto con la piel.**

Exposición aguda: irritación.

**Contacto con los ojos.**

Exposición aguda: irritación.

**Ingestión**

Exposición aguda: las pruebas con animales exhiben depresión de los reflejos condicionados, ansiedad vomito y completo cansancio. La búsqueda patológica revela hemorragia en el estomago, hemorragia en el intestino y el riñón, perforación del intestino delgado.

Exposición crónica: causa cambios en la sangre.

## **ANHÍDRIDO 1,2,4-BENCENTRICARBOXÍLICO.** (42), (43), (44), (48), (49), (51), (62), (64), (65), (67).

**Sinónimos:** Anhídrido trimelítico, ácido 1,3-dihidro-1,3-dioxo-5-isobenzofurancarboxílico, Anhídrido 4-carboxiftálico.

**Registro CAS:** [ 552-30-7 ].

**Peso molecular:** 192.2 gramos/mol.

**Número EC (EINECS):** 607-097-00-4.

**Clasificación NFPA (0-4):** salud = 2, flamabilidad = 1, reactividad = 1.

**Color:** blanco.

**Descripción física:** cristales higroscópicos poco coloridos, polvo blanco.



**Peligros a la salud:** irritante.

**Efectos potenciales a la salud.**

**Inhalación**

Periodos de inhalación corta: irritación del tracto respiratorio tos, mareo, vértigo, respiración dificultosa, escalofrío, daño pulmonar.

Periodos de inhalación larga: rinitis, asma, fluidos excesivos en los pulmones, anemia, edema pulmonar.

**Contacto con la piel.**

Periodos de exposición corta: irritación, enrojecimiento.

**Contacto con los ojos.**

Periodos de exposición corta: irritación, enrojecimiento.

**Categoría carcinogénica.**

OSHA: No.

NTP: No.

IARC: No.

**Primeros auxilios y medidas.**

**Inhalación:** retirar inmediatamente de la fuente. De ser necesario usar máscara o dispositivo de respiración artificial, proporcionar atención médica urgente.

**Contacto con la piel :** remover inmediatamente la ropa contaminada, joyería, y zapatos. Lavar con jabón o detergente suave y grandes cantidades de agua hasta que no queden remanentes del químico (por 15 o 20 minutos). De ser necesario proporcionar asistencia médica.

**Contacto con los ojos:** lavarlos con gran cantidad de agua, ocasionalmente despegar los párpados, hasta que no queden remanentes del químico, continuar con salina normal hasta que se transporte al hospital, cubrir con vendaje estéril. Proporcionar atención medica inmediata.

**Ingestión:** si ocurre el vómito, mantener la cabeza baja hasta la cadera para ayudar a prevenir la aspiración. De ser necesario brindar la atención medica.

**Riesgos de fuego y explosividad:** riesgo de fuego al mezclarse con el aire, prevenir la dispersión de polvos, cargas electroestáticas, fricción por transporte, deposición de polvos y evitar lugares cerrados.



**Medio de extinción:** usar agentes extintores apropiados para fuego en los alrededores, agua en spray, polvo químico seco.

**Combate al fuego:** mover el contenedor del área de fuego si no se corre ningún riesgo, eludir la inhalación del material o productos de combustión, colocarse en zonas bajas (agachado) y en sitios aereados.

**Punto de inflamación:** no flamable.

**Medidas de mitigación en accidentes.**

**Mitigación ocupacional:** coleccionar el material derramado en un contenedor apropiado para su depósito, alejar fuentes de agua, y redes de alcantarillado. Retirar al personal innecesario, aislar el área de riesgo y restringir el acceso.

**Manejo y almacenamiento.**

almacenar y manejar en concordancia con las regulaciones y estándares correspondientes. Mantener lejos de sustancias incompatibles.

**Control de exposición y protección al personal.**

**Límites de exposición:** TLV: 0.005 ppm.

ACGIH: 0.004 mg/m<sup>3</sup>.

PEL 0.005ppm 8 horas TWA

NIOSH REL: TWA 0.005 deberá ser manejado como sustancia extremadamente tóxica.

**Ventilación:** proveniente del sistema de ventilación local, asegurarse de cumplir con los límites de exposición establecidos.

**Protección a los ojos:** llevar goggles de protección resistentes. Proveer una fuente para el lavado de ojos de emergencia y regadera para un mojado rápido en el área de trabajo.

**Ropa:** utilizar ropa adecuada resistente a contacto con anhídrido trimelítico.

**Respiradores:** bajo condiciones de uso frecuente o exposición severa, la protección respiratoria es necesaria. La protección respiratoria se encuentra graduada en orden de mínimo a máximo. considerar con precaución sus propiedades antes de su uso.

**Factor de protección 50:** respirador de cartucho químico con protección a rostro completo, cartucho para vapores orgánicas y filtrado de alta eficiencia (30 CFR 11.1500 Y 11.130), cualquier máscara de gas tipo barbilla para vapores orgánicos y



filtrado de alta eficiencia (30 CFR 11.90(a) Y 11.1300), cualquier respirador abastecedor de aire con protección total de rostro de casco o con careta (30 CFR 11.110(a)), cualquier aparato que contenga un aereador con protección de rostro completa (30 CFR 11.70(a)).

**Factor de protección de 1000:** potente purificador de aire respirador de cartucho químico protección de total de rostro cartucho para vapores orgánicos, y filtrado de partículas de alta eficiencia.

**Factor de protección de 2000:** respirador abastecedor de aire tipo c con protección total de rostro y operado en presión positiva o demandada u otro modelo de protección completa al rostro operando a presión positiva, de careta, o casco y que opere en flujo continuo (30 CFR 11.110(a)).

**Factor de protección de 10000+:** aparato que contenga un ventilador de protección completa al rostro operando a presión demandada o positiva (30 CFR 11.70(a)), cualquier combinación de respirador que incluya un respirador abastecedor de aire tipo C con protección de rostro completa operando a presión demandada o positiva en modo de flujo continuo y un aparato auxiliar que contenga ventilador operado en presión positiva demandada (30 CFR 11.70(b)).

### Propiedades físicas y químicas.

Estado físico.	sólido.
Apariencia:	higroscópico.
Color:	blanco.
Forma física:	cristales, polvo.
Peso molecular	192.13 gramos/mol..
Formula molecular:	$C_9H_4O_5$ .
Punto de ebullición:	240 – 245° C.
Punto de fusión:	161 - 163° C.
Presión de vapor:	$5.3 \cdot 10^{-4}$ Pa ( $4 \cdot 10^{-4}$ mmHg) a 20° C.
Solubilidad en agua:	reacciona

### Datos termoquímicos del anhídrido trimelítico.

Capacidad calorífica a presión constante del sólido.

$C_p = 248.9 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$  A 298.15 K rango de 298 a 540 K.

Datos de cambio de fase.

$T_{\text{fusión}} = 385 \text{ K}$ .





Entalpía de fusión  $\Delta_{\text{fus}}H = 10.464 \text{ kJ/mol}$  a 385 K.

Entropía de fusión  $\Delta_{\text{fus}}S = 27.2 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$  a 385 K.

#### Estabilidad y reactividad.

Reactividad: estable a temperatura y presión normales.

Condiciones a evitar: el calor, flamas, chispas y otras fuentes de ignición, evitar el contacto con materiales incompatibles y la formación de polvos.

**Incompatibilidades:** agentes oxidantes, agua (reacciona formando el ácido trimelítico).

**polimerización:** no polimeriza.

#### Información toxicológica.

Nivel agudo de toxicidad: tóxico por ingestión.

condiciones médicas agravadas por: anemia.

#### Efectos en la salud.

##### Inhalación

Exposición aguda: el polvo causa irritación en la membrana mucosa, tos, dificultad para respirar, dolor de cabeza, náusea.

Exposición crónica: hemorragia pulmonar, hemorragia intra alveolar, anemia hemolítica, rinitis, asma.

##### Ingestión

Exposición aguda: similar a lo citado en el apartado de inhalación.

Exposición crónica: similar a lo citado en el apartado de inhalación.

#### ÁCIDO ACÉTICO. (45), (46), (48), (49), (53), (62), (63), (64), (65), (67)

**Sinónimos:** Ácido etanoico,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

**Registro CAS:** [ 64-19-7 ].

**Peso molecular:** 60.1 gramos/mol.

**Número EC (EINECS):** 607-002-00-6.

#### Efectos potenciales a la salud.

La sustancia se puede absorber por inhalación del vapor y por ingestión.



**Riesgo de inhalación.** en la evaporación de esta sustancia a 20° C se puede alcanzar bastante rápido una concentración nociva en el aire. Los síntomas del edema pulmonar a menudo no se ponen de manifiesto si no hasta prolongadas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son imprescindibles. Debe considerarse la administración inmediata de un spray adecuado por parte del médico.

**Efectos de exposición corta:** la sustancia es muy corrosiva para los ojos, la piel, y el tracto respiratorio. La inhalación origina edema pulmonar. Corrosivo por ingestión.

**Efectos de exposición larga:** el contacto prolongado o repetido con la piel produce dermatitis.

**Peligros químicos:** la sustancia es moderadamente ácida. reacciona violentamente con oxidantes tales como trióxido de cromo, permanganato de potasio. Reacciona violentamente con bases fuertes. Ataca muchos metales formando gas combustibles (hidrógeno).

#### **Medidas de primeros auxilios.**

**Inhalación:** aire limpio, reposo en posición semi incorporada, someter a atención médica.

**Contacto con la piel :** remover inmediatamente la ropa contaminada, joyería, y zapatos. Lavar con jabón o detergente suave y grandes cantidades de agua hasta que no queden remanentes del químico (por 15 o 20 minutos). De ser necesario proporcionar asistencia médica.

**Contacto con los ojos:** lavarlos con gran cantidad de agua, ocasionalmente, quitar los lentes de contacto, despegar los párpados, hasta que no queden remanentes del químico, continuar con salina normal hasta que se transporte al hospital, cubrir con vendaje estéril. Proporcionar atención médica inmediata.

**Ingestión:** enjuagar la boca, no provocar el vómito. Brindar la atención médica.

#### **Medidas de control de fuego.**

**Riesgos de fuego y explosividad:** inflamable. el calentamiento puede producir aumento de la presión con riesgo de estallido, por encima de 39° C pueden formarse mezclas explosivas vapor-aire.

**Prevención:** evitar llama abierta, no producir chispas y no fumar. Por encima de 39° C utilizar sistema cerrado, ventilación y equipo eléctrico a prueba de explosiones.

**Combate al fuego:** pulverización con agua, espuma resistente al alcohol, dióxido de carbono, además del equipo adecuado para protección los bomberos utilizaran equipo de



respiración autónoma. Deben mantenerse frías todas las instalaciones con pulverizado de agua.

**Medidas de mitigación en accidentes.**

**Mitigación ocupacional:** coleccionar el material derramado en un contenedor apropiado hermético para su depósito. Neutralizar con precaución el derrame con carbonato de sodio, sólo bajo responsabilidad de un experto o eliminar el residuo con bastante agua. Retirar al personal innecesario, aislar el área de riesgo y restringir el acceso.

**Incompatibilidad:** bases

**Productos de descomposición:** humos tóxicos, monóxido de carbono, dióxido de carbono.

**Manejo y almacenamiento:** almacenar en un lugar a prueba de incendio, separado de oxidantes, bases. Mantener en lugar frío, en una habitación bien ventilada, separado de alimentos y semillas. No transportar con los alimentos.

símbolo C.

R: 10-35.

S: 2-23-26.

Clasificación de peligros UN: 8.

Grupo de envasado UN: II.

**Control de exposición y protección al personal.**

**Límites de exposición:** TLV: 10 ppm (como TWA).  
STEL 15 ppm 85INA8 5,4,86  
37 mg/m<sup>3</sup> (como STEL) (ACGIH 1990-1991).

**ventilación:** proveniente del sistema de ventilación local, asegurarse de cumplir con los límites de exposición establecidos.

**protección a los ojos:** llevar goggles de protección resistentes. Proveer una fuente para el lavado de ojos de emergencia, y regadera para un mojado rápido en el área de trabajo.

**Ropa:** utilizar ropa adecuada resistente a contacto con anhídrido trimelítico.

**Respiradores:** bajo condiciones de uso frecuente o exposición severa, la protección respiratoria es necesaria. La protección respiratoria se encuentra graduada en orden de mínimo a máximo. considerar con precaución sus propiedades antes de su uso.

**Propiedades físicas y químicas.**



Estado físico. líquido.

Descripción física: líquido incoloro.

Olor: olor acre.

Peso molecular 60.052 gramos/mol.

Formula molecular:  $C_2H_4O_2$ .

Punto de ebullición:  $117.87^\circ C$  a 101.3 kPa

Punto de fusión:  $16 - 16.5^\circ C$ .

Presión de vapor:  $11.4 \text{ mm Hg} = 1.6 \text{ kPa}$  a  $20^\circ C$ ,  $15.5 \text{ mm Hg}$  a  $25^\circ C$ .

Gravedad específica (agua = 1): 1.05

Densidad: 1.049 a  $20^\circ C$ .

Solubilidad en agua: miscible, también en etanol, éter etílico, mezclas de solventes orgánicos, insoluble en  $CS_2$ .

Punto de inflamación:  $39 - 40^\circ C$ .

Temperatura de autoignición:  $427 - 465^\circ C$ .

Límites de explosividad, % volumen en el aire: 4.0 - 19.9.

Coefficiente de reparto octanol/agua como Log Pow: -0.31 -0.17.

Valores de  $pK_a$ :  $pK_a$  4.76 (a  $20^\circ C$ , agua),  $pK_a$  = 4.78 a  $25^\circ C$ .

Índice de refracción:  $n_D = 1.36965$  a  $25^\circ C$ .  
 $n_D = 1.3715$  a  $20^\circ C$ .

Temperatura de evaporación: encerrado =  $43^\circ C$ , abierto =  $57^\circ C$ .

Tensión superficial:  $27.57 \text{ din/cm}$  a  $20.1^\circ C$ .

Viscosidad:  $11.83 \text{ cP}$  a  $20^\circ C$ ,  $8.18 \text{ cP}$  a  $40^\circ C$ .

Propiedades termoquímicas del ácido acético.

Calor de vaporización  $\Delta H_v = 394.5 \text{ J/g}$  a  $118^\circ C$ .

Calor específico (vapor) =  $5.029 \text{ J/(g}^\circ K)$  a  $124^\circ C$ .

Temperatura crítica  $T_c = 592.71 \text{ K}$ .

Presión crítica  $P_c = 4.53 \text{ Mpa}$ .

Entalpía de formación.

Líquido =  $-484.50 \text{ kJ/mol}$   $25^\circ C$ .

Gas =  $-432.25 \text{ kJ/mol}$ .

Entropía normal.

Líquido =  $159.8 \text{ J/(mol}^\circ K)$ .

Gas =  $282.5 \text{ J/(mol}^\circ K)$ .



Energía libre de formación.

Líquido = -389.9 kJ/mol.

Gas = -374.5 kJ/mol.

Calor específico a presión constante.

$C_{p\text{líquido}} = 123.3 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$

$C_{p\text{gas}} = 66.5 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$

$T_c = 594.4 \text{ K}$ .

$P_c = 5.79 \text{ Mpa}$ .

$V_c = 171.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ .

Compresibilidad crítica: 0.201.

Constantes de la ecuación de Antoine.

$A = 7.55960$ ,  $B = 1644.048$ ,  $C = 233.524$  región 17 a 118° C.

$$\text{Log} [ P^{\circ}_i ] = A - \frac{B}{t + C}$$

$[ P^{\circ}_i ]$  = presión de vapor del componente puro en mm Hg

$t$  = temperatura en °C.

**Polimerización:** no polimeriza.

**Estabilidad y reactividad química.**

causa la polimerización exotérmica del acetaldehído, reacciona violenta o explosivamente con algunos oxidantes fuertes.

**Información toxicológica.**

LD50 3530 mg/Kg oral-rata, LC50 5620ppm/1 hr inhalado-ratón, LD50 1060 mg/Kg piel-conejo, se considera extremadamente peligrosa la ingestión de 80 a 90 g en los humanos .

**Efectos en la salud.**

**Inhalación:** dolor de garganta, tos jadeo, dificultad respiratoria.

**Contacto con la piel:** enrojecimiento, dolor, quemaduras cutáneas graves.

**Contacto con los ojos:** dolor, enrojecimiento, visión borrosa, quemaduras profundas graves.

**Ingestión:** dolor de garganta, sensación de quemazón en el tracto digestivo, dolor abdominal, vómito y diarrea.

**ACETATO DE COBALTO.** (43), (44), (46), (48), (49), (50), (55), (62), (63), (64), (65)

**Sinónimos:** Acetato de cobalto (2+), acetato de cobalto II, diacetato de cobalto, sal de cobalto (2+), bis(acetato) de cobalto,  $\text{Co}(\text{Oac})_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Co}$ .

**registro CAS:** [ 71-48-7 ] anhidro, [ 6147-53-1 ] tetra hidratado.

**peso molecular:** 249.08 gramos/mol.

**numero EC (EINECS):** 200-755-8.

**Clasificación NFPA (0-4):** salud = 1, inflamabilidad = 0, reactividad = 0.

**Color:** rosa.

**Descripción física:** cristales.

**Peligros a la salud:** irritación del tracto respiratorio, irritación de la piel, reacciones alérgicas, se sospecha riesgo de cáncer (animales).

**Riesgos físicos:** las mezclas aire/polvo pueden presentar ignición o explosión.

**Efectos potenciales a la salud.****Inhalación**

Periodos de inhalación corta: reacciones alérgicas, irritación.

Periodos de inhalación larga: desordenes digestivos, pérdida de sensibilidad del olfato, dificultad al respirar, asma, dolor de cabeza, daño pulmonar, efectos reproductivos.

**Contacto con la piel.**

Periodos de exposición corta: reacciones alérgicas, irritación.

Periodos de exposición larga: erupción cutánea.

**Ingestión**

Periodos de inhalación corta: erupción cutánea, zumbidos en los oídos, vomito, diarrea, poca audición,

Periodos de inhalación larga: desordenes digestivos, dificultad al inhalar.

**Categoría carcinogénica.**

**OSHA:** limite de exposición permisible (PRL):  $0.1\text{mg}/\text{m}^3$  (TWA) cobalto metal, polvo y humo como Co.

**ACGIH:** valor limite umbral (TLV) compuestos inorgánicos de cobalto:  $0.02\text{mg}/\text{m}^3$  (TWA) como Co.

**A3:** carcinogénico en animales.

**NTP:** No.



IARC: Si.

**Primeros auxilios y medidas.**

**Inhalación:** retirar inmediatamente de la fuente, de ser necesario usar máscara o dispositivo de respiración artificial, proporcionar atención médica.

**Contacto con la piel :** remover inmediatamente la ropa contaminada, joyería, y zapatos. lavar con jabón o detergente suave y grandes cantidades de agua hasta que no queden remanentes del químico (por 15 o 20 minutos). De ser necesario proporcionar asistencia médica.

**Contacto con los ojos:** lavarlos con gran cantidad de agua, ocasionalmente despegar los párpados, hasta que no queden remanentes del químico, continuar con salina normal hasta que se transporte al hospital, cubrir con vendaje estéril. Proporcionar atención médica inmediata.

**Ingestión:** si ocurre el vómito, mantener la cabeza baja hasta la cadera para ayudar a prevenir la aspiración. De ser necesario brindar la atención médica.

**Antídoto:** edetato calcio disódico/dextrosa, intravenoso, edetato disódico/procaína, intramuscular. brindar atención médica inmediata.

**Medidas de control de fuego.**

**Riesgos de fuego y explosividad:** riesgo ligero, las mezclas de polvo y aire ignicionan o explotan.

**Medio de extinción:** químico seco regular, dióxido de carbono, agua, espuma regular, incendios extendidos usar espuma regular o inundar con agua en espray fino.

**Combate al fuego:** mover el contenedor del área de fuego, si no se corre ningún riesgo. No dispersar el material derramado con corrientes de agua. Usar agentes apropiados para fuegos de cerco, eludir la inhalación del material o productos de combustión, colocarse en zonas bajas (agachado) y en zona ventilada.

**Mitigación ocupacional:** colectar el material derramado en un contenedor apropiado para su deposito. Alejar fuentes de agua, y redes de alcantarillado, retirar al personal innecesario, aislar el área de riesgo y restringir el acceso.



**Manejo y almacenamiento:** almacenar y manejar en concordancia con las regulaciones y estándares correspondientes. Mantener lejos de sustancias incompatibles.

**Control de exposición y protección al personal.**

**Límites de exposición:** no hay límites de exposición ocupacional establecidos.

**Ventilación:** proveniente del sistema de ventilación local, el equipo de ventilación debe ser resistente a las explosiones si el material se encuentra en cantidad explosiva, asegurarse de cumplir con los límites de exposición establecidos.

**Protección a los ojos:** llevar goggles de protección resistentes, proveer una fuente para el lavado de ojos de emergencia, y regadera para un mojado rápido en el área de trabajo.

**Ropa:** utilizar ropa adecuada resistente a químicos.

**Respiradores:** bajo condiciones de uso frecuente o exposición severa, la protección respiratoria es necesaria. la protección respiratoria se encuentra graduada en orden de mínimo a máximo. Considerar con precaución sus propiedades antes de su uso.

Cualquier respirador para polvo, neblina, y humos.

Cualquier respirador purificador de aire con filtro de partículas de alta eficiencia.

Cualquier potente respirador purificador de aire con filtro para polvo, neblina y humo.

Cualquier potente respirador purificador de aire con alta eficiencia en el filtrado de partículas.

Para concentraciones desconocidas o inmediatamente peligrosas para la salud o la vida.

Cualquier respirador fuente de aire con protección de rostro completo y operado a la presión demanda u otros modos de presiones positivas en combinación con una fuente de escape separada.

Cualquier aparato que contenga un respirador con protección de total de rostro.

**Propiedades físicas y químicas.**

Estado físico. sólido.

Color: rosa.

Forma física: cristales.

Olor: parecido al vinagre.

Peso molecular cristal: 177.03 gramos/mol, tetrahidratado: 249.08 gramos/mol.





Formula molecular:	$\text{Co}(\text{OOCCH}_3)_2$ .
Densidad:	1.705 $\text{g/cm}^3$ a 19° C.
Solubilidad en agua:	soluble.
PH:	6.8.

## Análisis del acetato de cobalto.

Sustancia	% Peso
Co	23.5
Ni	0.04 - 0.10
Fe	0.005 - 0.015
Cu	0.0005
Mn	0.001 - 0.01
Pb	
HCl, insoluble	
H <sub>2</sub> O insoluble	0.007 - 0.015
ABBD <sup>d</sup> , Kg/m <sup>3</sup>	940

<sup>d</sup> ABD = apparent bulk density.**Estabilidad y reactividad.**

Reactividad: estable a temperatura y presión normales.

Condiciones a evitar: evitar el calor, flamas, chispas y otras fuentes de ignición, evitar el contacto con materiales incompatibles.

**Incompatibilidades:** materiales oxidantes.

Acetato de cobalto: oxidantes (fuertes), riesgo de fuego y explosión.

**Riesgos de descomposición:** productos de descomposición térmica, cobalto, óxidos de carbón.**Polimerización:** no polimeriza.**Información toxicológica.****Datos de toxicidad:** 503 mg/Kg oral-rata LD50; 31 mg/Kg intravenoso-ratón LD50; 25 mg/Kg intravenoso-conejo LD50; 15  $\text{mg/m}^3$ /24 horas -17 semanas inhalación continua-rata TCLo; 135 mg/Kg/9 días subcutáneo intermitente-rata TDLo.**Categoría carcinogénica:** IARC: evidencia inadecuada en humanos, grupo 2b (cobalto y compuestos de cobalto). Fue reportado un incremento significativo en el riesgo de cáncer pulmonar entre los trabajadores de producción de cobalto, quienes también se exponen al níquel y arsénico y trabajadores de los metales con exposición documentada a polvo que contenga arsénico. Se ha visto un incremento significativo en riesgo de cáncer pulmonar en las personas que se expusieron por mas de 10 años y que previamente se expusieron por mas de 20 años. Casos particulares de tumores



malignos como sarcomas, se han reportado en los sitios con implantes ortopédicos que contienen cobalto.

<b>Efectos locales:</b>	irritante en la piel o por inhalación.
<b>Nivel agudo de toxicidad:</b>	moderadamente tóxico por ingestión.
<b>Organos afectados:</b>	sistema inmune (sensibilizante).
<b>Datos mutagénicos:</b>	transformación morfológica – embrión de hamster 200µmol/L.

#### **Efectos en la salud.**

**Inhalación:** puede causar irritación, consultar la información de los compuestos de cobalto.

**Exposición aguda:** causa irritación en el tracto respiratorio superior, rinitis, y traqueatitis. pueden ocurrir reacciones de sensibilización en personas previamente expuestas, en animales la inhalación de sales de cobalto puede causar edema pulmonar.

**Exposición crónica:** la exposición prolongada o continua puede causar irritación respiratoria, asma extrínseco y pneumotitis. Los síntomas pueden incluir respiración dificultosa, obstrucción nasal, estornudos, secreciones claras que en ocasiones contengan sangre, sensación de quemadura al tragar saliva, y disnea. Otros síntomas pueden incluir estrés gastrointestinal, anorexia y bajo peso, dolor de cabeza, debilidad, irritabilidad, anosmia o completa, problemas nerviosos auditivos, neuritis, cambios en la actividad eléctrica del cerebro, incremento en la incidencia de aborto espontáneo en trabajadores femeninos, y en las esposas de trabajadores masculinos, cambios en las fibras pulmonares se atribuyen al cobalto siempre que está asociado con metales duros. Los síntomas incluyen tos, secreciones nasales insuficientes, disnea la cual progresivamente empeora. la función pulmonar decrece y la muerte es usual debido a hipertensión pulmonar. se han reportado cardiopatías en casos de ingestión crónica

**Contacto con la piel:** causa irritación. 500mg de tetrahidrato aplicados a piel de conejo causan irritación moderada.

**Exposición aguda:** puede ocasionar irritación, sensibilidad, y dermatitis en personas previamente expuestas.

#### **Contacto con los ojos.**

**Exposición aguda:** 500 mg/24 horas en los ojos de un conejo causan irritación suave, enrojecimiento y dolor.

**Exposición crónica:** depende de la concentración y extensión de la exposición.

**Ingestión.** puede causar espasmos abdominales y náusea, experimentos en animales han demostrado que una dosis tóxica causa somnolencia, disnea y pérdida de peso.



exposición aguda: vomito, diarrea, sensación de fiebre, hipotensión moderada, erupción cutánea, manchas en la piel, ensordecimiento nervioso que puede ocurrir tras ingerir grandes cantidades.

Exposición crónica: cardiomiopatías, perturbaciones gastrointestinales, náusea, resequedad en vías aéreas, tos persistente, dolor en cuadrante superior del torax, edemas, cianosis, hipotensión, dilatación de corazón, efusión pericardiaca, anormalidad ECG, taquicardia y muerte. las secuelas incluyen fallas crónicas en corazón, deterioro mental y neurológico. ocurren cambios degenerativos en hígado, riñón y páncreas de animales.

#### Información ecológica.

Tóxicidad en invertebrados: 170000 µg/L 12 días, erizo de mar (*Anthocidaris crassispina*).

#### Consideraciones en residuos.

Siempre que no sea posible recuperar o reciclar el material, deberá administrarse fácilmente en un depósito de desechos apropiado y aprobado. El procesamiento, uso o contaminación del producto puede cambiar las opciones de administración de desecho. deberán cumplirse las disposiciones federales estatales y locales.

### BROMURO DE SODIO. <sup>(43), (44), (46), (48), (49), (50), (55), (62), (63), (64), (65)</sup>

**Sinónimos:** Sal de bromuro de sodio, sedoneural, NaBr, bromnatrium, S-255, OHS21060, RTECS VZ150000.

**Registro CAS:** cristala [7647-15-6], dihidratado [13466-08-5].

**Peso molecular:** 102.89 gramos/mol.

**Número EC (EINECS):** 231-599-9.

**Clasificación NFPA (0-4):** salud = 0, flamabilidad = 0, reactividad = 0.

**Color:** blanco.

**Descripción física:** cristales cúbicos higroscópicos poco coloridos, polvo.

**Peligros a la salud:** irritante, no hay efectos significantes reportados.

#### Efectos potenciales a la salud.

##### Inhalación

Periodos de inhalación corta: irritación del tracto respiratorio.

Periodos de inhalación larga: no hay información significativa de efectos adversos.



**Contacto con la piel.**

periodos de exposición corta: irritación.

periodos de exposición larga: no hay información significativa de efectos adversos.

**contacto con los ojos.**

Periodos de exposición corta: irritación.

Periodos de exposición larga: no hay datos disponibles.

**Ingestión**

Periodos de inhalación corta: erupción cutánea, lagrimas, vómito, desordenes digestivos, dolor de cabeza, hiperactividad o somnolencia, daño pulmonar, parálisis, coma.

Periodos de inhalación larga: los mismos efectos reportados en el periodo corto.

**Categoría carcinogénica.**

OSHA: No.

NTP: No.

IARC: No.

**Primeros auxilios y medidas.**

**Inhalación:** retirar inmediatamente de la fuente, de ser necesario usar máscara o dispositivo de respiración artificial, proporcionar atención médica.

**Contacto con la piel :** remover inmediatamente la ropa contaminada, joyería, zapatos, lavar con jabón o detergente suave y grandes cantidades de agua hasta que no queden remanentes del químico (por 15 o 20 minutos). De ser necesario proporcionar asistencia médica.

**Contacto con los ojos:** lavarlos con gran cantidad de agua, ocasionalmente despegar los párpados, hasta que no queden remanentes del químico, continuar con salina normal hasta que se transporte al hospital, cubrir con vendaje estéril. Proporcionar atención médica inmediata.

**Ingestión:** si ocurre el vómito, mantener la cabeza baja hasta la cadera para ayudar a prevenir la aspiración. de ser necesario brindar la atención médica.

**Antídoto:** cloruro de sodio, oral, intravenoso, diuréticos.

**Medidas de control de fuego.**

**Riesgos de fuego y explosividad:** riesgo de fuego insignificante.

**Medio de extinción:** usar agentes extintores apropiados para fuego en los alrededores.



**Combate al fuego:** mover el contenedor del área de fuego, si no se corre ningún riesgo, eludir la inhalación del material o productos de combustión, colocarse en zonas bajas (agachado) y en sitios aereados.

**Punto de inflamación:** no flamable.

**Medidas de mitigación en accidentes.**

**Mitigación ocupacional:** coleccionar el material derramado en un contenedor apropiado para su depósito, alejar fuentes de agua, y redes de alcantarillado. Retirar al personal innecesario, aislar el área de riesgo y restringir el acceso.

**Manejo y almacenamiento.** almacenar y manejar en concordancia con las regulaciones y estándares correspondientes. Mantener lejos de sustancias incompatibles.

**Control de exposición y protección al personal.**

**Límites de exposición:** no hay límites de exposición ocupacional establecidos.

**Ventilación:** proveniente del sistema de ventilación local, asegurarse de cumplir con los límites de exposición establecidos.

**Protección a los ojos:** llevar goggles de protección resistentes. Proveer una fuente para el lavado de ojos de emergencia, y regadera para un mojado rápido en el área de trabajo.

**Ropa:** utilizar ropa adecuada resistente a químicos.

**Respiradores:** bajo condiciones de uso frecuente o exposición severa, la protección respiratoria es necesaria. La protección respiratoria se encuentra graduada en orden de mínimo a máximo, considerar con precaución sus propiedades antes de su uso.

Cualquier respirador para polvo, neblina, y humos.

Cualquier respirador purificador de aire con filtro de partículas de alta eficiencia.

Cualquier potente respirador purificador de aire con filtro para polvo, neblina y humo.

Cualquier potente respirador purificador de aire con alta eficiencia en el filtrado de partículas.

Para concentraciones desconocidas o inmediatamente peligrosas para la salud o la vida.



Cualquier respirador fuente de aire con protección de rostro completo y operado a la presión demanda u otros modos de presiones positivas, en combinación con una fuente de escape separada.

Cualquier aparato que contenga un respirador con protección de total de rostro.

### Propiedades físicas y químicas.

Estado físico.	sólido.
Apariencia:	higroscópico.
Color:	blanco.
Forma física:	crisales, polvo.
Sabor:	amargo.
Peso molecular	102.894 gramos/mol.
Formula molecular:	NaBr.
Punto de ebullición:	1390° C.
Punto de fusión:	747° - 755° C.
Gravedad específica (agua = 1):	3.203 a 25° C
Densidad:	3.21 g/cm <sup>3</sup> .
Solubilidad en agua:	95 g/100 mL a 25° C, 116 g/100 mL a 50° C, 121 g/100cm <sup>3</sup> en 100° C.
	En el caso del dihidrato: 79 g/100cm <sup>3</sup> a 25° C.

PH: 6.5 a 8.0 (solución).

Temperatura de descomposición: 800° C.

Datos termoquímicos del bromuro [ 7647-15-6 ].

$$\Delta_r H^\circ_{\text{gas}} = -143.93 \text{ kJ/mol.}$$

$$S^\circ_{\text{gas, 1 bar}} = 241.22 \text{ J/mol}\cdot\text{K.}$$

$$\Delta_r H^\circ_{\text{liquido}} = -339.34 \text{ kJ/mol.}$$

$$S^\circ_{\text{liquido, 1 bar}} = 104.36 \text{ J/mol}\cdot\text{K.}$$

$$\Delta_r H^\circ_{\text{sólido}} = -361.41 \text{ kJ/mol.}$$

$$S^\circ_{\text{sólido}} = 86.83 \text{ J/mol}\cdot\text{K.}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{f sólido}} = -349.3 \text{ kJ/mol.}$$

Dihidratado, [ 13466-08-5 ]

$$\Delta_r H^\circ_{\text{sólido}} = -952 \text{ kJ/mol.}$$



$$\Delta G^{\circ}_{f \text{ sólido}} = -828 \text{ kJ/mol.}$$

$$S^{\circ}_{\text{sólido}} = 179 \text{ J/mol}\cdot\text{K.}$$

Calculo de capacidad calorífica para las fases gas, condensada, y sólida (ecuación Shomate).

$$C_p^{\circ} = A + B\cdot t + C\cdot t^2 + D\cdot t^3 + E/t^2;$$

$$H^{\circ} - H^{\circ}_{298.15} = A\cdot t + B\cdot t^2/2 + C\cdot t^3/3 + D\cdot t^4/4 + E/t + F - \Delta_f H^{\circ}_{f,298};$$

$$C_p = A\cdot \ln(t) + B\cdot t + C\cdot t^2/2 + D\cdot T^3/3 - E/(2\cdot t^2) + G;$$

$C_p$  = capacidad calorífica (J/mol $\cdot$ K);

$H^{\circ}$  = entalpia estandar (kJ/mol)

$\Delta_f H^{\circ}_{298.15}$  = entalpia de formación a 298.15 K (kJ/mol);

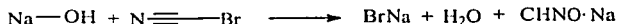
$S^{\circ}$  = entropia estandar (J/mol $\cdot$ K);

$t$  = temperatura (K) / 1000.

Datos termodinámicos del bromuro (ec. Shomate).

Fase	Fase gas	Fase condensada	Fase sólida
Temperatura (K)	2500 - 6000	1020 - 2500	298 - 1020
A	37.35684	62.34202	50.18122
B	0.829323	-8.511470 $\cdot$ 10 <sup>-10</sup>	10.12185
C	-0.013582	5.852203 $\cdot$ 10 <sup>-10</sup>	0.962764
D	0.001162	-1.246246 $\cdot$ 10 <sup>-10</sup>	-0.0248406
E	-0.114704	-1.695457 $\cdot$ 10 <sup>-11</sup>	-0.165604
F	-155.4896	-357.9312	-377.3880
G	285.5316	179.8066	143.5635
$\Delta_f H^{\circ}_{f,298}$ (kJ/mol)	-143.9300	-339.3433	-361.4143

Reacción de formación.



$$\Delta_f H^{\circ} = -234.6 \pm 0.71 \text{ kJ/mol}$$

Otra fuente de obtención es la neutralización de NaOH con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> con HBr acuoso, inicialmente como un dihidrato.

Energía de ionización (evaluada) = 8.3  $\pm$  0.1 eV

Afinidad electrónica EA (eV) = 0.788  $\pm$  0.010.

Estabilidad y reactividad.

Reactividad: estable a temperatura y presión normales.

Condiciones a evitar: evitar el calor, flamas, chispas y otras fuentes de ignición, evitar el contacto con materiales incompatibles.

Incompatibilidades: agentes oxidantes fuertes, ácidos fuertes, halógenos, sales de metales pesados.



**Polimerización:** no polimeriza.

### **Información toxicológica.**

**Datos de toxicidad:** 3500 mg/Kg oral-rata LD50; 2900 mg/Kg subcutáneo-rata LD50; 7 mg/Kg oral-ratón LD50; 5 mg/Kg intraperitoneal-ratón LD50; 5020 mg/Kg subcutáneo-ratón LD50; 580 mg/Kg oral-conejo LDLo; 104 mg/Kg/90 días continuos oral-rata TDLo; 3150mg/Kg/ 6 semanas continuas oral-rata TDLo; 1172 mg/Kg/26 semanas intermitentes oral-rata TDLo; 15960 mg/Kg/2 semanas intermitentes oral-rata TDLo; 538 mg/Kg/4 semanas continuas oral-rata TDLo; 46656 mg/Kg/36 días continuos oral-ratón TDLo; 23439 µg/Kg/26 semanas intermitente oral-conejo TDLo.

**Nivel agudo de toxicidad:** moderadamente toxico por ingestión.

**Condiciones médicas agravadas por:** desordenes hepáticos.

**Datos de efectos reproductivos:** 47520 mg/Kg/oral-rata TDLo 90 días en hombre días antes de preñar/90 días continuos; 3600 mg/Kg oral-rata TDLo 3 a 20 días continuos en mujer preñada; 720 mg/Kg oral-rata TDLo 3 a 20 días continuos en mujer preñada; 1620 mg/Kg oral-rata TDLo 90 días en hombre.

### **Efectos en la salud.**

#### **Inhalación**

**Exposición aguda:** el polvo causa irritación en la membrana mucosa.

**Exposición crónica:** efectos sistemáticos debido a la subsecuente excreción del ión bromuro a través del tracto respiratorio, puede causar rinitis e irritación bronquial.

#### **Ingestión**

**Exposición aguda:** el envenenamiento por exposición aguda es raro debido a que el bromuro irrita la mucosa gástrica cuando se ingiere en grandes cantidades y causa dolor en el abdomen inmediatamente, náusea y vomito. Sin embargo en el daño al riñón el envenenamiento sistémico puede ocurrir por una dosis simple y posiblemente causar parálisis y coma.

**Exposición crónica:** la ingestión prolongada o repetida de bromuros puede causar bromismo el cual frecuentemente afecta el sistema gastrointestinal, el sistema nervioso central y la piel, las perturbaciones gastrointestinales incluyen náuseas, vómito e irritabilidad gástrica, mal aliento, anorexia, pérdida de peso, deshidratación y constipación. Las manifestaciones neurológicas incluyen dolor de cabeza, apatía, mala articulación de palabras, pérdida de memoria, somnolencia, deterioro de la capacidad intelectual y





control emocional, timidez, y ataxia. pueden ocurrir desilusiones y alucinaciones. hiperactividad, ausencia de reflejos o retardo en ellos debilidad, ausencia de deseo sexual, también se ha reportado esquizofrenia transitoria. Otros efectos incluyen aumento en la presión intracraneal, pailedema e hipertensión, la exposición continua resulta en estupor y coma. Las manifestaciones en la piel incluyen nódulos acneiformes, salpullido eritomatoso. Las lesiones pueden incluir pústulas, placas edematosas, y úlceras. Las señales clásicas de bromismo es una pústula como placa éctima sobre las piernas. Otros efectos sistemáticos incluyen rinitis, irritación bronquial, lagrimación, conjuntivitis, blefaritis, dilatación de las pupilas, reacciones subnormales a la luz, perturbaciones en la visión de los colores, alucinaciones visuales. La exposición materna resulta en hipotonía en los neonatos.

**Información ecológica.**

Toxicidad en peces:	16000000 $\mu\text{g/L}$ 96 horas LC50 (mortalidad), olomina ( <i>Poecilia reticulata</i> ).
Toxicidad en invertebrados:	5700000 – 10800000 $\mu\text{L}$ 48 horas EC50 (inmovilización) pulga de agua ( <i>Daphnia magna</i> ).
Toxicidad en algas:	2500000 $\mu\text{L}$ 96 horas NOEC (crecimiento de población) alga verde ( <i>Scenedesmus pannonicus</i> ).
Fitotoxicidad:	2500000 $\mu\text{L}$ 7 días (crecimiento de población) hierbapato ( <i>Lemna minor</i> ).
Otras toxicidades:	25000 $\mu\text{L}$ 100 días (mortalidad) sapo araña ( <i>Xenopus laevis</i> ).



## REFERENCIAS.

## Artículos.

- 1.- Walter R. Haefaele, George W. Hearne, Lafayette, and Seaver; *Oxidation of xylene and Toluic Acid mixtures to phthalic acid*; U.S.A. Patents No. 206,116; Noviembre 15 de 1955; Shell development Co.
- 2.- Shinichi Takeda, Matsuyama Masao Nonobe, Tokyo; Kenji Ishida; *Process for producing aromatic carboxylic acids and methyl esters thereof*; Chemical Abstracts Vol. 94: 139461k, Abril 27 1981.
- 3.- Bruno J. Barone, *Process for the oxidation of aromatic compounds*, U.S. Patent Office No.3,607,919; febrero 23 de 1967; Petro-Tex chemical Co.
- 4.- William F. Brill, Meridden, Conn; *Process for the preparation of aromatic carboxylic acids*; U.S. Patent Office No.523,920; julio 22 de 1955; Olin Mathlerson chemical Co.
- 5.- Yataro Ichikawwa, Iwakuni -Shi, *Process for preparation of aromatic carboxylic acids*, U.S. Patent Office No. 3,299,125; enero 17 de 1967; Teijin Limited Japan.
- 6.- Bruno J. Barone, Houston, Louis J. Croce; *Catalytic oxidation process of mono-aryl compounds*; U.S. Patent Office No.3,562,318; febrero 9 de 1971, petro-Tex chemical Co.
- 7.- Alfred Suffer, Bayside and Robert S. Barker, *Oxidation Chemical process*, U.S. Patent Office No.3,089,006; mayo 10 de 1963; Mild Century Co. Chicago.
- 8.- Arthur William Charles, Taylor and Fred Dean, *Oxidation of organic compounds*; U.S. Patent Office No. 3,064,043; noviembre 13 de 1962; Imperial chemical Industries Limited.
- 9.- Anbrey C. Reeve, Warrenville, *Method for producing purified trimesic acid*; U.S. Patent Office No. 5,107,020; abril 21 1992; Amocco Co.
- 10.- Adrian Jr., James C., Hull, Laslie A., *The oxidation of Alkylbenzenes: using Data Pauling in the organic laboratory to illustrate*; Journal of chemical education, pagina 529, Vol. 78; Issue 4, Apr 2001



- 11.- Chilton C.H., *Developments, Process and Technology, Versatil new route to aromatic acids*, Chem Eng. Chem Eng., Vol 64, No. 2, Feb 1957, pagina 150.
- 12.- Hendries Ch. F., van Beck H. C. A., Hertjes P. M., *The kinetics of the autoxidation of aldehydes in the presence of cobalt (II) and cobalt (III) acetate in acetic acid solution*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol 17, No 1, March 1978, pagina 260.
- 13.- Kumar V., Grover P. D., *Catalyst evaluation for the vapour phase oxidation of p-xylene*, Ind. Eng. Chem. Res., Vol 30, No 6, June 1991, 30, pagina 1139.
- 14.- Yaws C. L., *Calculate liquid Heat Capacity, Hydrocarbon Processing*, Vol 70, No. 12, December 1991, pagina 73.
- 15.- Tonaka Toru, Hataya Masanori, Tanaka Kazuo; *Process for crystallizing trimellitic acid*; U.S.A. Patents No. 4490554 ;diciembre 25 de 1984; Mitsubishi Gas Chemical Co., Japan.
- 16.- Kanitkar Dileep R, darin John K; *Staged catalyst addition for catalytic Liquid Phase oxidation of pseudocumene to trimellitic acid*; U.S.A. Patents No. 3683016 ;julio 8 de 1978; Standard Oil Co.
- 17.- Fumagalli Carlo, Capitano Lorenzo, Stefani Giancarlo; *Process for the preparation of Trimellitic Acid*; European. Patents No. 513835 ;Noviembre 19 de 1992; Alusuisse Italia Spa (It).
- 18.- Bae Jae Young, Kim Jae Eum, Park Sang-Hoon; *Recovery of oxidation catalysts used for the production of trimellitic acid*; U.S.A. Patents No. 5840643 ;diciembre 24 de 1998; Yukong LTD.
- 19.- Wayne P. Schammel; *Process for the production of trimellitic acid*; U.S.A. Patents No. 4,764,639 ;agosto 16 de 1988; Amocco Co.
- 20.- KazuoTonaka, Masasha Yabumo, Hiroshi Ogawa; *Process for the production of trimellitic acid and process for the production of trimellitic anhydride*; U.S.A. Patents No. 5,895,820; abril 20 de 1999; Mitsubishi Gas Chemical Co., Japan.
- 21.- James D. Lowry, Neal R. Nowicki, *Process for manufacture of trimellitic acid*, U.S.A. Patents No. 4,816,601; marzo 28 de 1989; Amocco Co.



22.- John J. Harper, Stephen J. Pietsch, *Separation of cobalt and manganese from trimellitic acid residue by extraction, ion exchanger and magnet*, U.S.A. Patents No. 4,298,759; noviembre 3 de 1981; Standard Oil Co.

### Libros.

23.- Roger A. Sheldon, *Advances in catalysis, Metal Catalized Oxidations of organic compounds in the liquid phase: A mechanistic approach*; Volume 25, pag 272 - 317, Academic Press, 1976.

24.- Adam Bielansky, *Oxygen in catalysis*, capítulo 10, páginas 443 - 453, V. 43, Chemical Industries, 1991.

25.- H. Scott Fogler, *Elements of Chemical Reaction*, capítulo 10, pag 581 - 585, third edition, Prentice Hall.

26.- Ralph J. Fessenden, Joan S. Fessenden, *Química Orgánica*, capítulo 10, página 459, Segunda edición, Grupo Nelson Editorial Iberoamérica 1985.

27.- Robert Thornton Morrison, Robert Nielsen Boyd, *Química Orgánica*, capítulo 12, pag 394, tercera edición, Fondo Educativo Interamericano S.A., 1976.

28.- John McMurry, *Química Orgánica*, capítulo 20, página 814 - 842, capítulo 21 página 843 - 899, Quinta edición, International Thomson Editores, 2001.

29.- *Dictionary of Scientific and Technical Terms*, Editor Daniel N. Lapedes, Segunda edición McGraw Hill Book Co., 1978.

30.- *Considine, Chemical and Processes Technology Encyclopedia*, página 307, Editor Douglas Considine, McGraw Hill.

31.- *Ullmans Encyclopedia of Industrial Chemistry*, fifth edition, Completely Revised Edition, Editor Barbara Elvers, Volumen A7, página 306, Editorial VCH.

32.- *Ullmans Encyclopedia of Industrial Chemistry*, fifth edition, Completely Revised Edition, Editor Barbara Elvers, Volumen A16, página 131, Editorial VCH.

33.- *Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology*, Fourth edition, editor executive Jacqueline Krschwitz, Vol 1, John Wiley and sons.



- 34.- *Kirk-Olmer, Enciclopedia of Chemical Technology*, Fourth edition, editor executive Jacqueline Krschwitz, Vol 4, pag 106 – 107, John Willey and sons.
- 35.- *Kirk-Olmer, Enciclopedia of Chemical Technology*, Fourth edition, editor executive Jacqueline Krschwitz, Vol 6, pag 778 – 793, John Willey and sons.
- 36.- *Kirk-Olmer, Enciclopedia of Chemical Technology*, Fourth edition, editor executive Jacqueline Krschwitz, Vol 15, pag 997, 1045 – 1046, John Willey and sons.
- 37.- *Kirk-Olmer, Enciclopedia of Chemical Technology*, Vol 18, pag 991 – 995, John Willey and sons.
- 38.- *Kirk-Olmer, Enciclopedia of Chemical Technology*, Vol 18, pag 1025 – 1034, John Willey and sons.
- 39.- *Kirk-Olmer, Enciclopedia of Chemical Technology*, Fourth edition, editor executive Jacqueline Krschwitz, Vol 19, pag 1030 – 1044, John Willey and sons.
- 40.- *Kirk-Olmer, Enciclopedia of Chemical Technology*, Fourth edition, editor executive Jacqueline Krschwitz, Vol 25, pag 873 – 875, John Willey and sons.
- 41.- *Kirk-Olmer, Enciclopedia of Chemical Technology*, Supplement Fourth Edition, páginas 835-836, Wiley Interscience, 1992.
- 42.- *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Chief editor Leo A. Paquette, página 1284 – 1287, Volumen 2, Wiley.
- 43.- *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Chief editor Leo A. Paquette, página 4529 – 4530, Volumen 7, Wiley.
- 44.- *Vapour – Liquid equilibrium Data Collection*, Aliphatic Hydrocarbons  $C_7 - C_{18}$ , J. Gmehling, U. Okey Volumen 1, parte 6b, página 395 – 408, Edit CRC.
- 45.- *Industrial Chemicals*, Faith, Keyes and Clark's, Fourth edition, pagina 807 – 809, John Wiley and sons.
- 46.- *The Sigma Aldrich Library of Regulatory and Safety data*, Robert C. Lenza, Kristine L. Votoural, Volumen I, pagina 121 – 122, 447 – 448, 533 – 534, 611 - 612, Sigma Aldrich Corporation.



47.- *The Sigma Aldrich Library of Regulatory and Safety data*, Robert C. Lenza, Kristine L. Votoural, Volumen II, pagina 1135 - 1138, 1793 - 1796, Sigma Aldrich Corporation.

48.- *Aldrich's Library Standard Hand Book of Hazardous Waste Treatment and disposal*, pagina 1568, 2221, 2281, 3134, 3483, Sigma Aldrich Corporation.

49. *Hazards in the chemical laboratory 5<sup>th</sup> edition revised and expanded*, S.G. Luxon, health and safety consultant, pagina 192, 193, 309, 560 y 561, Royal Society of Chemistry.

50.- *Critical Data of pure substances*, K.H. Simmrock, Volumen II, parte 1, pagina 117, DECHEMA, Chemistry data series.

51.- *Critical Data of pure substances*, K.H. Simmrock, Volumen II, parte 2, pagina 701, DECHEMA, Chemistry data series.

52.- Clayton and clayton, *Patty's Industrial hygiene and toxicology*, Vol IIIA, IIB, IIIB, 3th edition, John Wiley and sons, USA, 1981.

53.- Budavaris, *The Merck Index*, 11<sup>th</sup> edition, Merck and Co. Inc., USA 1989.

54.- Lide D.R., *Handbook of Chemistry and Physics*, 74<sup>th</sup> edition, CRC Press, USA 1992.

55.- ASTM , Standard Test Method for Acid and Base Number by Color Titration, *Annual Book of ASTM Standard*, Section 5, Petroleum Products, Lubricants and fossil Fuels, Vol 05.01, Designation: D 974 - 87, USA, p 328., 1991.

56.- Jerry March, *Advanced organic chemistry, reactions, mechanisms and structure*, fourth edition, capitulo 19, pagina 1158 - 1163, John Wiley and sons.

#### Tesis.

57.- Roberto Salazar Flores, Tesis de licenciatura: *Estudio preliminar técnico económico para la producción de ácido benzoico a partir de la producción del tolueno*, Facultad de Química UNAM, 1981.

58.- Marcos Alvarez , Tesis de licenciatura: *Desarrollo de la Ingeniería básica para la producción de ácido benzoico*, Facultad de Química UNAM, 1996.



59.- María Almeyda Hernández, Tesis de licenciatura: *Síntesis y estudio cinético de la reacción de oxidación para la producción de ácido benzoico a partir de tolueno*. Facultad de Química UNAM, 1997.

### Web

60.- *U. S. INTERNATIONAL TRADE COMMISSION.*

<http://dataweb.usitc.gov/scripts/tariff2002.asp>.

61.- *CHEM WEB.*

<http://www.chemweb.com/databases>.

62.- *WEBBOOK.*

<http://webbook.nist.gov>.

63.- *SRC PHYSPROP DATABASE.*

<http://esc.syrres.com>.

64.- *NIOSH POCKET GUIDE TO CHEMICAL HAZARDS.*

<http://www.cdc.gov/niosh/np>.

65.- *NFPA CHEMICAL HAZARD LABELS.*

<http://www.orcbs.msu.chemical/nfpa.html>.

66.- *NATIONAL TOXICOLOGY PROGRAM.*

<http://server.niehs.nih.gov>.

67.- *THERMODYNAMIC DATA AND PROPERTY CALCULATION SITES ON THE WEB.*

<http://www.uic.edu>.